



**INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolate - Cereal Chocotec**

**ALINE CÁSSIA FIGUEIRA**

**ESTRUTURAÇÃO DA MANTEIGA DE CACAU COM MONOGLICERÍDEOS E  
FITOESTERÓIS LIVRES**

**CAMPINAS**

**2021**



**ALINE CÁSSIA FIGUEIRA**

**ESTRUTURAÇÃO DA MANTEIGA DE CACAU COM MONOGLICERÍDEOS E  
FITOESTERÓIS LIVRES**

*Dissertação apresentada ao Instituto de  
Tecnologia de Alimentos para obtenção do  
título de Mestre em Ciência e Tecnologia de  
Alimentos.*

Aluna: Aline Cássia Figueira

Orientador: Dr. Valdecir Luccas

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação defendida pela aluna  
Aline Cássia Figueira e orientada pelo Prof. Dr. Valdecir Luccas.

**CAMPINAS**

**2021**

**Agência:** Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo  
**Nº do proc.:** O trabalho foi realizado com apoio da Fapesp pelo projeto PDIP (2017/50349-0) e pela bolsa (2019/09376-0).

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Bibliotecária Lucilene Paulina da Silva CRB/8 - 8507  
Biblioteca Central do ITAL - Instituto de Tecnologia de Alimentos

F475e Figueira, Aline Cássia.

Estruturação da manteiga de cacau com monoglicéridos e fitoesteróis livres. Aline Cássia Figueira / Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, SP: Itai, 2021.

60 f.

Orientador: Dr. Valdecir Luccas

1. Chocolate. 2. Microestrutura. 3. Polifenóis. 4. Comportamento térmico. 5. Saudabilidade. I. Instituto de Tecnologia de Alimentos (Ital) - Centro de Tecnologia de Cereais e chocolates (Cereal Chocotec). II. Figueira, Aline Cássia. III. Título.

**Título em inglês: Cocoa butter structuring with monoglycerides and free phytosterol**

**Key-words: Chocolate; microstructure; polyphenols; thermal behavior; healthiness.**

**Titulação: Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos**

**Banca Examinadora: Valdecir Luccas, Ana Paula Badan Ribeiro, Izabela Dutra Alvim e Roseli Aparecida Ferrari.**

**Data da Defesa: 17/12/2021**

**Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos**

## **BANCA EXAMINADORA**

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Aline Cássia Figueira, aprovada pela Comissão Julgadora em 17 de dezembro de 2021.

---

Prof. Dr. Valdecir Luccas  
Cereal Chocotec / ITAL - (Presidente)

---

Dra. Ana Paula Badan Ribeiro  
Unicamp (titular)

---

Dra. Izabela Dutra Alvim  
Cereal Chocotec / ITAL (titular)

---

Dra. Roseli Aparecida Ferrari  
CCQA / ITAL (suplente)

A ata de defesa de dissertação de mestrado com as respectivas assinaturas dos membros da banca encontra-se arquivada junto à documentação do aluno.

## DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a minha família e a todos que me ajudaram durante o projeto ou me motivaram de alguma forma para não desanimar, mesmo com todos os desafios e adversidades enfrentados devido a pandemia.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes”. (Marthin Luther King)*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida, minha saúde, pela minha família e por ter conseguido chegar até aqui.

Aos meus amados pais, Rita e Adilson e minha querida irmã Luana por sempre estarem ao meu lado, por todo apoio, sempre torcerem por mim e serem meu porto seguro! Amo vocês!

Ao meu querido namorado, amigo, companheiro de viagens, ajudante de análises, Felipe. Eu não poderia ter ninguém melhor ao meu lado. Obrigada por sempre acreditar em mim, me ajudar e apoiar minhas decisões. Te amo!

Ao meu orientador, Valdecir Luccas, por acreditar em mim e aceitar ser meu orientador. Agradeço toda paciência, apoio, conhecimento compartilhado, oportunidade e por toda ajuda durante o mestrado. Muito obrigada por tudo, Luccas!

À minha querida amiga Izabela Dutra Alvim, Iza, por acreditar em mim, por toda motivação durante meu mestrado, pela ajuda no laboratório e com as análises, pelos momentos de descontração, conhecimento compartilhado, ensinamentos e por ser uma pessoa maravilhosa com quem eu sempre soube que podia contar, desde o primeiro dia que cheguei no ITAL. Você tem um lugar especial no meu coração. Muito obrigada por tudo, Iza!

Às minhas queridas amigas e companheiras de laboratório Vanessa, Ana Laís, Fernanda, Angélica e Leili. Agradeço muito por toda ajuda e pela amizade de vocês, que tornou tudo mais leve, mais gostoso e doce igual chocolate! Vocês são muito especiais!

À querida Grazieli Marangoni pela ajuda durante o mestrado e todo conhecimento compartilhado!

A todos do laboratório de óleos e gorduras (LOG) da FEA/Unicamp, em especial Dra. Ana Paula Badan, Renato Grimaldi, Marcela, Kamila, Mayanny e Thais por todo conhecimento compartilhado, pela ajuda com as análises e pela amizade! Muito obrigada mesmo!

À FAPESP pela bolsa concedida para realização deste estudo (processo nº 2019/09376-0).

A todos (as) que me ajudaram e contribuíram para realização deste trabalho, o meu muito obrigada!

## RESUMO

Devido às particularidades em sua composição química, sobretudo maior teor de triacilgliceróis diinsaturados, a manteiga de cacau proveniente do sul da Bahia possui baixa resistência ao calor quando comparada às manteigas de frutos cultivados na África e Ásia, o que a torna pouco adequada para a fabricação de chocolates visando a comercialização e consumo em climas tropicais. O objetivo central desta pesquisa foi promover a estruturação da manteiga de cacau brasileira por meio da incorporação de agentes estruturantes, monoglicerídeos (mono) e fitoesteróis livres de soja (fito), em diferentes proporções. Adicionalmente, 1% de extrato seco de chá mate, rico em polifenóis, foi adicionado ao chocolate produzido com a manteiga estruturada, aumentando suas propriedades antioxidantes. Foi feita a caracterização da manteiga de cacau nacional e de uma manteiga comercial, composta por uma mistura de manteigas de diferentes origens, a qual serviu como padrão de comparação. Em todas as temperaturas avaliadas, a manteiga de cacau nacional apresentou conteúdo de gordura sólida inferior em relação à manteiga de cacau comercial. Por outro lado, a isoterma de cristalização ( $17,5^{\circ}\text{C}$ ) mostrou que a manteiga nacional atingiu equilíbrio com teor de sólidos maior (74%) quando comparada com a manteiga de cacau comercial (59%). O teor de estruturante foi fixado em 5% sobre o peso da manteiga de cacau. As amostras 50F:50M (50% fito e 50% mono) e 40F:60M (40% fito e 60% mono) se destacaram, com valores superiores de  $S_{25^{\circ}\text{C}}$  e  $\Delta S_{25-35^{\circ}\text{C}}$ , quando comparados com a manteiga de cacau pura. A amostra 0F:100M (100% mono) foi a amostra que apresentou o maior teor de sólidos a  $35^{\circ}\text{C}$ , com valor próximo de 3%. Pela isoterma de cristalização ( $17,5^{\circ}\text{C}$ ), verificou-se que as amostras que continham maiores teores de mono foram as que apresentaram menores tempos de indução, sendo que a amostra contendo apenas monoglicerídeos apresentou o menor tempo (3 min). De modo geral, não houve alterações significativas nas temperaturas de fusão e cristalização das amostras com os estruturantes. Os chocolates produzidos apresentaram teor de umidade inferior a 2%, dentro do esperado. O estudo mostrou a viabilidade técnica da incorporação de fitoesteróis livres, monoglicerídeos e polifenóis microencapsulados em manteiga de cacau e chocolate, visando a obtenção de produtos mais

saudáveis e mais estáveis termicamente, sem alterar as propriedades físicas desejadas no chocolate, sobretudo suas características de fusão.

**Palavras-chave:** Chocolate; microestrutura; polifenóis; comportamento térmico; saudabilidade.

## ABSTRACT

Due to the particularities in its chemical composition, especially the higher content of diunsaturated triacylglycerols, cocoa butter from the south of Bahia has low heat resistance when compared to fruit butters grown in Africa and Asia, which makes it unsuitable for manufacturing of chocolates for commercialization and consumption in tropical climates. The main objective of this research was to promote the structuring of Brazilian cocoa butter through the incorporation of structuring agents, monoglycerides (mono) and soy-free phytosterols (phyto), in different proportions. Additionally, 1% of dry mate tea extract, rich in polyphenols, was added to the chocolate produced with structured butter, increasing its antioxidant properties. The characterization of the national cocoa butter and of a commercial butter, composed by a mixture of butters of different origins, which served as a standard of comparison, was made. At all temperatures evaluated, national cocoa butter had a lower solid fat content than commercial cocoa butter. On the other hand, the crystallization isotherm (17.5°C) showed that national butter reached equilibrium with a higher solids content (74%) when compared to commercial cocoa butter (59%). The structuring content was set at 5% of the cocoa butter weight. The 50F:50M (50% phyto and 50% mono) and 40F:60M (40% phyto and 60% mono) samples stood out, with higher values of  $S_{25^{\circ}\text{C}}$  and  $\Delta S_{25-35^{\circ}\text{C}}$ , when compared with butter of pure cocoa. Sample 0F:100M (100% mono) was the sample that presented the highest solids content at 35°C, with a value close to 3%. By the crystallization isotherm (17.5°C), it was found that the samples that contained the highest levels of mono were the ones that presented the shortest induction times, and the sample containing only monoglycerides presented the shortest time (3 min). In general, there were no significant changes in the melting and crystallization temperatures of the samples with the structurants. The chocolates produced had a moisture content of less than 2%, as expected. The study showed the technical feasibility of incorporating free phytosterols, monoglycerides and microencapsulated polyphenols in cocoa butter and chocolate, aiming to obtain healthier and more thermally stable products, without altering the physical properties desired in chocolate, especially its melting characteristics.

**Key words:** Chocolate; microstructure; polyphenols; thermal behavior; healthiness.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT .....	viii
SUMÁRIO DE TABELAS.....	xii
SUMÁRIO DE FIGURAS.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xv
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
Objetivo principal.....	3
Objetivos específicos .....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
CACAU E CHOCOLATE .....	4
MANTEIGA DE CACAU .....	4
POLIMORFISMO DA MANTEIGA DE CACAU .....	7
FITOESTERÓIS .....	8
MONOGLICERÍDEOS.....	9
CHOCOLATES COM MAIOR RESISTENCIA AO CALOR .....	10
POLIFENÓIS EM CHOCOLATES.....	11
4. MATERIAL E MÉTODOS .....	13
MATERIAL .....	13
MÉTODOS .....	13
<i>Caracterização das manteigas de cacau .....</i>	<i>13</i>
<i>Composição em ácidos graxos.....</i>	<i>13</i>
<i>Composição em triacilgliceróis (TAGs).....</i>	<i>14</i>
<i>Curva de sólidos (%SFC) e ponto de fusão.....</i>	<i>15</i>
<i>Isoterma de cristalização .....</i>	<i>15</i>

<i>Curva de resfriamento</i> .....	15
<i>Viscosidade aparente</i> .....	16
<i>Tensão de ruptura (snap test)</i> .....	16
<i>Análise estatística</i> .....	17
<i>Procedimento experimental</i> .....	17
<i>Estruturação da manteiga de cacau</i> .....	17
<i>Análises das manteigas estruturadas</i> .....	18
<i>Produção dos chocolates</i> .....	18
<i>Análises de caracterização dos chocolates produzidos</i> .....	20
<i>Propriedades reológicas (viscosidade e limite de escoamento de Casson)</i> .....	20
<i>Tamanho máximo de partículas</i> .....	21
<i>Teor de umidade</i> .....	21
<i>Tensão de ruptura (snap test)</i> .....	21
<i>Análise estatística</i> .....	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
ANÁLISE DAS MANTEIGAS DE CACAU .....	22
<i>Composição em ácidos graxos</i> .....	22
<i>Composição em triacilgliceróis</i> .....	23
<i>Curva de sólidos (%SFC)</i> .....	24
<i>Curva de resfriamento – índice BCI</i> .....	30
ANÁLISES NAS MANTEIGAS ESTRUTURADAS .....	31
<i>Curva de sólidos (% SFC)</i> .....	32
<i>Isoterma de cristalização</i> .....	34
<i>Curva de resfriamento – índice BCI</i> .....	35
<i>Viscosidade aparente</i> .....	36
<i>Tensão de ruptura (Snap test)</i> .....	37

ANÁLISES NOS CHOCOLATES .....	38
6. CONCLUSÕES .....	41
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	42
8. REFERÊNCIAS .....	43
ANEXO I .....	48

## SUMÁRIO DE TABELAS

<b>Tabela 1 - Composição de ácidos graxos (%) e de triacilgliceróis (%) de manteigas de cacau de diferentes origens. ....</b>	<b>6</b>
<b>Tabela 2- Temperatura de fusão e configuração de empacotamento das formas polimórficas da manteiga de cacau. ....</b>	<b>8</b>
<b>Tabela 3- Proporções de fitoesteróis (fito) e monoglicerídeos (mono) estudados na estruturação da manteiga de cacau nacional. ....</b>	<b>18</b>
<b>Tabela 4 - Formulações dos chocolates produzidos. ....</b>	<b>19</b>
<b>Tabela 5 - Programação desenvolvida por Vissotto et al., 1999 para análise reológica de chocolates utilizando reômetro Brookfields modelo RVDIII. ....</b>	<b>20</b>
<b>Tabela 6 - Composição em ácidos graxos (%) presentes nas manteigas de cacau nacional e comercial. ....</b>	<b>22</b>
<b>Tabela 7 - Composição em triacilgliceróis presentes nas manteigas de cacau nacional e comercial. ....</b>	<b>24</b>
<b>Tabela 8 - Comparação entre as características físicas das manteigas de cacau nacional e comercial. ....</b>	<b>27</b>
<b>Tabela 9 - Temperatura de fusão das manteigas de cacau nacional e comercial. ....</b>	<b>28</b>
<b>Tabela 10 - Períodos de indução e <math>SFC_{máx}</math> obtidos para as manteigas de cacau nacional e comercial. ....</b>	<b>30</b>
<b>Tabela 11 - Resultados obtidos pela análise de curva de resfriamento das manteigas de cacau nacional e comercial. ....</b>	<b>31</b>
<b>Tabela 12 - Comparação entre as características físicas das manteigas estruturadas e da manteiga de cacau nacional pura, proveniente do sul da Bahia. ....</b>	<b>33</b>
<b>Tabela 13 - Tempo de indução e teor máximo de sólidos das manteigas estruturadas e da manteiga de cacau pura, obtidos a partir da isoterma de cristalização. ....</b>	<b>35</b>
<b>Tabela 14 - Resultados obtidos pela análise de curva de resfriamento das amostras estruturadas e para a manteiga de cacau pura. ....</b>	<b>36</b>

<b>Tabela 15 - Viscosidade aparente das manteigas de cacau estruturadas e da manteiga de cacau pura, na temperatura de 40°C. ....</b>	<b>37</b>
<b>Tabela 16 - Resultados de umidade, viscosidade, limite de escoamento, tamanho máximo de partícula e tensão de ruptura (snap test) dos chocolates F1, F2 e F3. ....</b>	<b>39</b>
<b>Tabela 17 - Classificação por meio da avaliação visual dos géis. ....</b>	<b>50</b>
<b>Tabela 18 - Resultados obtidos dos testes dos hidrogéis. ....</b>	<b>51</b>
<b>Tabela 19 - Parâmetros para elaboração dos bigéis nos testes realizados. ....</b>	<b>55</b>

## SUMÁRIO DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Conteúdo de gordura sólida, em diferentes temperaturas, da manteiga de cacau da Malásia, Gana e Brasil, determinado por Ressonância Magnética Nuclear (RMN). .....	6
<b>Figura 2</b> - Configurações de empacotamento duplo e triplo durante a cristalização de gorduras.....	7
<b>Figura 3</b> - Processo de fabricação do chocolate .....	20
<b>Figura 4</b> - Curvas de sólidos das manteigas de cacau nacional e comercial. ....	26
<b>Figura 5</b> - Isotermas de cristalização a 17,5°C das manteigas de cacau nacional e comercial.....	28
<b>Figura 6</b> - Curvas de sólidos das manteigas de cacau pura e das manteigas de cacau estruturadas. ....	32
<b>Figura 7</b> - Isotermas de cristalização a 17,5°C das manteigas de cacau estruturadas e da manteiga de cacau pura, proveniente do sul da Bahia. ....	35
<b>Figura 8</b> - Tensão de ruptura das amostras estruturadas produzidas e da manteiga de cacau nacional pura.....	38
<b>Figura 9</b> - Tensão de ruptura das amostras de chocolate ao leite padrão, com manteiga de cacau estruturada e com manteiga de cacau estruturada e 1% de polifenóis. ....	41
<b>Figura 10</b> - Esquema ilustrando as etapas para produção do bigel sem o homogeneizador a alta pressão. ....	54
<b>Figura 11</b> - Imagens do bigel obtido no teste 1, sem a lecitina de soja... ..	56
<b>Figura 12</b> - Imagens do bigel obtido no teste 2, com a lecitina de soja e sem o extrato, (a) logo após elaboração e (b) após cristalização a 5°C por 24h e 25°C por 24h. ....	56
<b>Figura 13</b> - Bigel obtido no teste 3 (a) logo após sua produção, (b) após cristalização a 5°C por 24h e 25°C por 24h e (c) recristalização após aquecimento .....	58
<b>Figura 14</b> - Bigéis produzidos com agitação a (a) 7.500 rpm e (b) 15.500 rpm. ....	59

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

MC Nacional – Manteiga de cacau nacional

MC Comercial – Manteiga de cacau comercial

CIC – Centro de Inovação do Cacau

Fito – Fitoesteróis livres de óleo de soja

Mono – Monoglicerídeos de ácidos graxos

PGPR – Polirricinoleato de poliglicerol

TAG – Triacilglicerol

## 1. INTRODUÇÃO

Chocolate consiste em uma dispersão de partículas sólidas derivadas do cacau (massa ou líquido, cacau em pó e manteiga de cacau) com outros ingredientes utilizados na formulação (açúcar, leite em pó, emulsificantes e aromatizantes), formando uma fase gordurosa contínua (BECKETT, 2008). Dentre as matérias-primas utilizadas na formulação do chocolate, a manteiga de cacau é uma das mais importantes, sendo responsável por diversos parâmetros de qualidade obtidos no produto final, como por exemplo quebra à temperatura ambiente (*snap*), brilho e facilidade no desmolde.

Estudos ressaltam que a manteiga de cacau brasileira, quando comparada com as manteigas obtidas de frutos cultivados na África ou Ásia, apresenta menor teor de triacilgliceróis monoinsaturados e maior teor de triacilgliceróis diinsaturados (RIBEIRO et al., 2012). Essa particularidade na sua composição faz com que a manteiga brasileira apresente uma textura mais macia, com curva de sólidos mais baixa, o que interfere na estabilidade térmica de chocolates produzidos com esta matéria-prima e, conseqüentemente, contribui para redução no seu valor comercial (RIBEIRO et al., 2012). Por esta razão, embora com custo mais elevado, a maior parte da manteiga de cacau utilizada pelas indústrias brasileiras na fabricação de chocolate é importada, já que estas apresentam maior resistência ao calor, conferindo aos chocolates uma maior estabilidade frente às oscilações de temperatura e, conseqüentemente, ao surgimento do *fat bloom*, esbranquiçamento superficial, seguido de alteração da textura do chocolate. Como alternativa a essa questão, muitas processadoras de cacau no Brasil comercializam um *blend* de manteigas de cacau de diferentes origens, contendo normalmente de 20 a 30% de manteiga nacional, considerado um valor baixo, contribuindo pouco no consumo da matéria-prima brasileira (LUCCAS, 2001).

Por outro lado, a tecnologia de estruturação de óleos, conhecida como oleogel ou organogel, tem sido alvo de pesquisas a fim de melhorar as propriedades físicas de alimentos e/ou substituir gorduras saturadas e/ou *trans* (PATEL e DEWETTINCK, 2016). Dentre os compostos utilizados como agentes estruturantes durante o preparo do oleogel estão os fitoesteróis, que são esteróis de origem

vegetal que auxiliam na redução da absorção do colesterol pelo organismo, auxiliando na prevenção de doenças cardiovasculares (KATAN et al., 2003). Além disso, sistemas híbridos de estruturação, onde envolvem mais de um tipo de estruturante, estão sendo cada vez mais alvo de pesquisas, já que eles apresentam diversas vantagens em relação ao uso de um único estruturante. Dentre elas: maior resistência térmica, maior estabilidade da rede, maior eficiência de estruturação, melhor perfil sensorial da gordura obtida, dentre outros (GODOI et al., 2017).

Estudos revelam que os polifenóis presentes nos sólidos de cacau, além de contribuírem para o sabor característico de amargo, possuem diversos benefícios para a saúde, como capacidade anti-inflamatória, anticarcinogênica, analgésica e vasodilatadora (QUIDEAU et al., 2011). No Brasil, sabe-se que os chocolates da categoria “alto teor de cacau”, também denominados de chocolates intensos, são mais apreciados por adultos, enquanto que o chocolate ao leite, além de ser a categoria de chocolate com maior consumo no país, é consumido, sobretudo, por crianças e adolescentes. Desta forma, devido ao teor de sólidos de cacau reduzido ou inexistente em chocolates ao leite e branco, respectivamente, essas duas categorias de chocolate acabam apresentando menos benefícios para a saúde dos consumidores.

O objetivo deste projeto de pesquisa foi promover a estruturação da manteiga de cacau nacional, proveniente do sul da Bahia, empregando-se como estruturantes fitoesteróis livres e monoglicérides, a fim de melhorar suas propriedades físicas e térmicas e possibilitar a obtenção de chocolates com maior estabilidade térmica. Adicionalmente, buscou-se aumentar o valor nutricional de chocolate ao leite, por meio da incorporação de polifenóis microencapsulados, obtidos por processo de *spray drying*.

## 2. OBJETIVOS

### OBJETIVO PRINCIPAL

- Aumentar a estabilidade térmica de manteiga de cacau nacional por meio da estruturação com monoglicérido e fitoesteróis livres, bem como melhorar a saudabilidade de chocolate ao leite por meio da incorporação de polifenóis microencapsulados em sua composição.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar duas manteigas de cacau, uma de origem nacional, proveniente do sul da Bahia, e outra comercial (mistura de manteigas de diferentes origens), utilizada por indústrias brasileiras de chocolate, quanto às suas propriedades físicas, térmicas e químicas: análises de composição de ácidos graxos e triacilgliceróis, conteúdo de gordura sólida (% SFC), isoterma de cristalização a 17,5 °C e curva de resfriamento (BCI);
- Estruturar a manteiga de cacau nacional, empregando diferentes proporções de fitoesteróis livres de soja e monoglicéridos de ácidos graxos como agentes estruturantes;
- Caracterizar as manteigas estruturadas produzidos por meio das análises de conteúdo de gordura sólida (% SFC), isoterma de cristalização a 17,5°C, curva de resfriamento (BCI) e tensão de ruptura (*snap*);
- Desenvolver e caracterizar três diferentes formulações de chocolate ao leite, sendo um deles produzido com a manteiga de cacau nacional (padrão), o segundo utilizando a melhor combinação de fitoesteróis e monoglicéridos obtida nos ensaios e o terceiro contendo a gordura estruturada, adicionado de polifenóis microencapsulados. Os chocolates foram caracterizados quanto ao seu teor de umidade, tamanho máximo de partículas, comportamento reológico (viscosidade e limite de escoamento de Casson), diâmetro médio e tensão de ruptura (*snap test*).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### CACAU E CHOCOLATE

O cacauéiro é uma planta pertencente à família *Malvaceae*, com cultivo predominante em regiões equatoriais. No Brasil, tem-se que as principais regiões produtoras de cacau são o sul da Bahia e o Pará, responsáveis por até 90% da produção nacional (MERCADO DO CACAU, 2019). O cacau é a principal matéria-prima utilizada na fabricação de chocolate, considerado um produto de grande importância econômica.

De acordo com a RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005, chocolate é definido como sendo o “produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao* L.), massa (ou pasta ou líquido) 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”. Dados da Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados (ABICAB) revelam que o Brasil ocupa a terceira posição mundial na produção e a quarta posição no consumo de chocolate. Além disso, em relação ao consumo, o chocolate ao leite é o preferido pelos brasileiros, apresentando 42% da preferência, seguido pelo chocolate meio amargo (31%) e chocolate branco (18%) (ABICAB, 2018).

#### MANTEIGA DE CACAU

Dentre as matérias-primas utilizadas na fabricação de chocolate, a manteiga de cacau é um dos ingredientes de maior valor agregado, podendo corresponder de 25 a 36%, ou mais, do valor do produto final. Além disso, também é um dos ingredientes de maior importância, onde representa a fase contínua do chocolate e atua como uma matriz dispersante para os sólidos de cacau, leite e açúcar. A importância deste ingrediente está ainda relacionada com a qualidade global do produto final, uma vez que ela é responsável pelas características de dureza, *snap* (quebra à temperatura ambiente), fusão completa na boca, contração durante a desmoldagem e brilho do chocolate, além da estabilidade do produto ao *fat bloom* (RICHTER e LANNES, 2007).

A manteiga de cacau é composta por três moléculas de ácidos graxos ligados ao glicerol. Dentre os ácidos graxos mais predominantes em sua estrutura, destacam-se o ácido oleico (C18:1), o ácido esteárico (C18:0) e o ácido palmítico (C16:0) (BECKETT, 2008). A literatura mostra que fatores como a área geográfica e as condições climáticas onde o cacau é cultivado influenciam diretamente na composição dos triacilgliceróis (TAGs) e no perfil de ácidos graxos da manteiga de cacau, modificando seu ponto de fusão e perfil de sólidos. De acordo com Beckett (2008), quanto mais perto do equador o cacau for cultivado, mais dura será a manteiga. Além disso, tem-se que a manteiga de cacau de frutos cultivados na América do Sul contém maior teor de ácido oleico em relação às provenientes de frutos cultivados na África e na Ásia (BECKETT, 2008).

Estudos ressaltam que a manteiga de cacau brasileira apresenta menor teor de triacilgliceróis monoinsaturados e maior teor de triacilgliceróis di e poli-insaturados, como apresentado na Tabela 1 (OLIVEIRA, 2016; RIBEIRO et al., 2012). Dessa forma, ela possui textura mais macia, o que interfere na estabilidade térmica de chocolates produzidos com esta matéria-prima e, conseqüentemente, contribui para redução no seu valor comercial. Tal fato pode ser observado no gráfico apresentado na Figura 1, onde é possível verificar que a 20°C, enquanto a manteiga de cacau proveniente da Malásia apresenta um conteúdo de gordura sólida de 81%, a brasileira apresenta apenas 65% aproximadamente. Por esta razão, a maior parte da manteiga de cacau utilizada pelas indústrias brasileiras na fabricação de chocolate é importada, já que estas apresentam maior resistência ao calor, porém são mais caras. Como alternativa a essa questão, muitas processadoras de cacau no Brasil comercializam um *blend* de manteigas de cacau de diferentes origens, porém esse *blend* possui um percentual de apenas 20 a 30% de manteiga nacional na mistura, considerado um valor baixo.

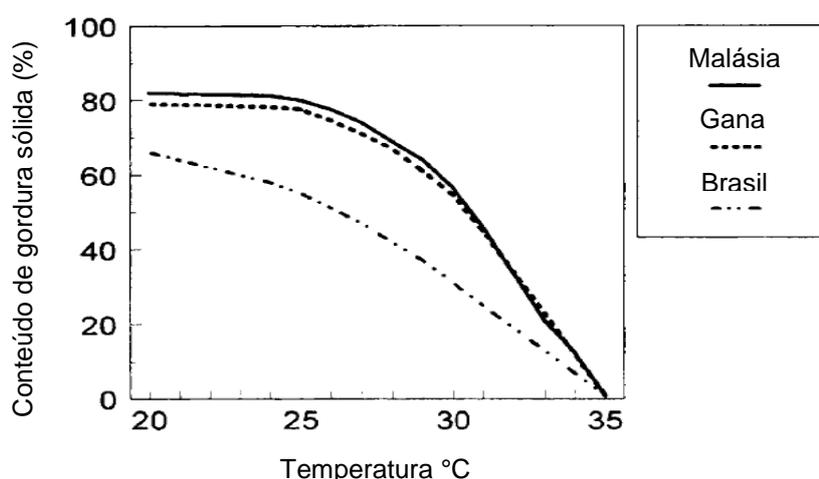
**Tabela 1 - Composição de ácidos graxos (%) e de triacilgliceróis (%) de manteigas de cacau de diferentes origens.**

Composição de Ácidos Graxos (%)	Gana	Costa do Marfim	Brasil	Malásia
C16:0	25,3	25,8	25,1	24,9
C18:0	37,6	36,9	33,3	37,4
C18:1	32,7	32,9	36,5	33,5
C18:2	2,8	2,8	3,5	2,6
C18:3	0,2	0,2	0,2	0,2
C20:0	1,2	1,2	1,2	1,2
C22:0	0,2	1,0	0,2	0,2
Composição de TAGs (%)				
POS	37,3	36,6	34,6	36,6
SOS	26,8	23,8	23,7	28,4
POP	15,2	15,9	14,0	13,8
SOO	4,5	6,0	8,4	3,8
PLS	3,2	3,6	3,4	2,8
POO	2,6	4,4	5,5	2,7
SOA	2,2	1,6	1,6	2,5
PLP	1,9	1,9	1,7	1,5
SLS	2,1	1,8	2,1	2,0

C16:0 - ácido palmítico; C18:0 - ácido esteárico; C18:1 - ácido oleico; C18:2 - ácido linoleico; C20:0 - ácido araquídico. P: ácido palmítico (saturado); S: ácido esteárico (saturado); O: ácido oleico (monoinsaturado); A: ácido araquídico (saturado); L: ácido linoleico (diinsaturado).

Fontes: LUCAS, 2001; OLIVEIRA, 2016.

Conteúdo de gordura sólida (%) (RMN – IUPAC 2.150)

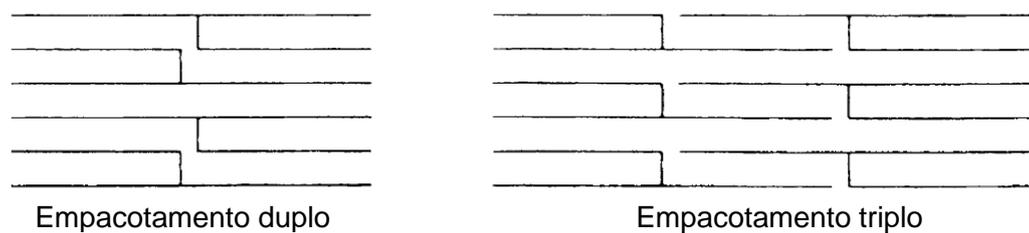


**Figura 1 - Conteúdo de gordura sólida, em diferentes temperaturas, da manteiga de cacau da Malásia, Gana e Brasil, determinado por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).**

Fonte: adaptado de BECKETT, 2008.

## POLIMORFISMO DA MANTEIGA DE CACAU

A manteiga de cacau pode cristalizar-se de diferentes formas, propriedade conhecida como polimorfismo. Desse modo, a medida que sua estrutura se torna mais densa e mais baixa em energia, torna-se mais estável e mais difícil de derreter. As propriedades físicas da gordura estão relacionadas com o estado polimórfico em que a mesma se encontra, o qual está relacionado com os diferentes arranjos de empacotamento das cadeias carbônicas presentes nas moléculas dos triacilgliceróis, durante a cristalização. Tais arranjos podem estar na forma de empacotamento duplo ou triplo, conforme apresentado na Figura 2 (BECKETT, 2008).



**Figura 2** - Configurações de empacotamento duplo e triplo durante a cristalização de gorduras.

Fonte: BECKETT, 2008.

Apesar de haver certa discrepância na literatura em relação ao número de formas cristalinas presentes na manteiga de cacau, diversos autores reportam que esta manteiga apresenta 6 formas distintas, as quais podem ser representadas por meio de algarismos romanos (I, II, III, IV, V e VI) ou por meio de letras do alfabeto grego ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) (AFOAKWA, 2010). Cada forma possui uma faixa de temperatura de fusão diferente, conforme apresentado na Tabela 2. De modo geral, as formas V e VI são as que apresentam maior estabilidade e possuem empacotamento triplo, enquanto que as demais formas são menos estáveis e possuem configuração de empacotamento duplo. A forma polimórfica V é a mais estável e desejada durante a etapa de pré-cristalização ou temperagem do chocolate, podendo se transformar em forma VI durante o armazenamento do produto (transição sólido-sólido) (LUCCAS, 2001).

**Tabela 2- Temperatura de fusão e configuração de empacotamento das formas polimórficas da manteiga de cacau.**

<b>Formas polimórficas da manteiga de cacau</b>	<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	<b>Configuração do empacotamento</b>
I / $\gamma$ / sub- $\alpha$	16-18	Duplo
II / $\alpha$	21-24	Duplo
III / $\beta_2'$	26	Duplo
IV / $\beta_1'$	27-29	Duplo
V / $\beta_2$	32-34	Triplo
VI / $\beta_1$	36-37	Triplo

Fonte: Adaptado de AFOAKWA, 2010.

## **FITOESTERÓIS**

Fitoesteróis são substâncias naturalmente produzidas por plantas, cuja estrutura é semelhante ao colesterol. Fitoesteróis e fitoestanóis (forma hidrogenada dos fitoesteróis), possuem um papel importante na redução do colesterol sanguíneo, já que são agentes anti-colesterolêmico. Katan et al. (2003) reportaram que os fitoesteróis são responsáveis por reduzir até 10% do LDL (Lipoproteína de baixa densidade - *Low Density Lipoproteins*) sanguíneo a partir de uma ingestão diária de 2 g de fitoesteróis. Apesar do mecanismo da atuação dos fitoesteróis sobre o colesterol não ser bem entendido, Rozner e Garti (2006) propõe três hipóteses para esse mecanismo: (1) efeitos físico-químicos (como solubilização micelar e co-cristalização), (2) efeitos no local de absorção (como inibição de lipases, esterases e outras enzimas envolvidas na absorção do colesterol no organismo) e (3) efeito no tráfego) intracelular dos esteróis (ROZNER e GARTI, 2006).

Os fitoesteróis podem ser utilizados na forma livre ou esterificada. Essa última consiste em modificar sua estrutura química por meio do processo de esterificação, onde ocorre incorporação de ácidos graxos na estrutura (BUSCATO et al., 2018). Desse modo, os fitoesteróis na forma esterificada possuem maior solubilidade em matrizes lipídicas, devido à porção de ácidos graxos em sua estrutura química (BUSCATO et al., 2018). É possível encontrar alguns produtos no mercado, como margarinas e iogurtes, contendo fitoesteróis esterificados com o objetivo de enriquecimento nutricional.

Além do valor nutricional, os fitoesteróis também podem ser utilizados com o objetivo de modificar a cristalização e estruturação de lipídeos para obter matrizes lipídicas com propriedades físicas específicas (GODOI et al., 2017). Desse modo, é possível encontrar diversos estudos na literatura empregando misturas de fitoesteróis específicos, como  $\beta$ -sitosterol (um tipo de fitoesterol) e  $\gamma$ -oryzanol (forma esterificada do  $\beta$ -sitosterol), sendo este um dos sistemas de oleogéis mais estudado (OKURO et al., 2018; BOT e AGTEROF, 2006; DASSANAYAKE; KODALI; UENO, 2011; PANAGIOTOPOULOU; MOSCHAKIS; KATSANIDIS, 2016). No entanto, para possuir a capacidade de estruturação, além da possibilidade de se empregar misturas de fitoesteróis isolados (como as misturas de  $\beta$ -sitosterol +  $\gamma$ -oryzanol), também há possibilidade em se obter estruturação por meio do emprego de fitoesteróis na forma livre.

Em estudos realizados por Godoi et al. (2017) e Buscato et al. (2018), os autores verificaram que o uso de fitoesteróis na forma livre também é capaz de estruturar lipídeos. Além disso, o uso desses compostos na forma livre é interessante pelo fato de que é possível se obter o efeito funcional desejado dos fitoesteróis utilizando-se uma quantidade menor em relação aos fitoesteróis esterificados. Por outro lado, conforme estudo realizado por Buscato et al. (2018), os autores afirmam que fitoesteróis na forma esterificada não são capazes de estruturar lipídeos, devido ao seu baixo ponto de fusão (em torno de 30 °C).

## **MONOGLICERÍDEOS**

Monoglicerídeos consistem em estruturas lipídicas que possui uma única molécula de ácidos graxo esterificada em uma molécula de glicerol, podendo variar com relação ao tamanho de cadeia e grau de insaturação. Dependendo da posição que o ácido graxo está esterificado no glicerol, podem ser classificados como 1-monoacilglicerol ou 2-monoacilglicerol. Os monoglicerídeos, assim como os diglicerídeos) fosfolipídeos, ceras, álcoois graxos, vitaminas lipossolúveis, estão presentes em óleos e gorduras em menores quantidades. São muito utilizados na indústria de alimentos com a função emulsificante e, atualmente, estão ganhando interesse também pela função de estruturante de óleos vegetais.

Os óleos estruturados (oleogéis) à base de monoglicerídeos possuem consistência mais macia em relação aos obtidos utilizando ceras ou *hard fats*, sendo que quanto maior o comprimento da cadeia do ácido graxo, mais firme é o gel. As características físicas dos oleogéis de monoglicerídeos dependem da concentração, da taxa de cisalhamento e resfriamento, as quais são controladas durante a formação do oleogel (OJIJO et al., 2004). Valoppi et al. (2017) avaliaram a estruturação de diferentes tipos de óleos (castor, fígado de bacalhau, milho, azeite extra virgem, linhaça, amendoim, girassol e mistura de triacilgliceróis de cadeia média) utilizando 10% de monoglicerídeos. Os autores verificaram uma diferença nas propriedades dos oleogéis obtidos pela adição de 10% de monoglicerídeos. Porém, em todos os casos, os organogéis obtidos apresentaram polimorfismo do tipo  $\beta$  (VALOPPI et al., 2017).

Um dos primeiros trabalhos a estudar a combinação de monoglicerídeos e fitoesteróis para estruturação de óleos foi realizado em 2017 por Sintang e colaboradores (SINTANG et al., 2017). Os autores verificaram que a complexação de mono e fito ocorre por meio de ligações de hidrogênio. Além disso, os estudos de cristalização e microestrutura indicaram que o fitoesterol auxiliou na desintegração de aglomerados cristalinos de monoglicerídeos, resultando em géis com melhores propriedades reológicas, sendo a proporção de 8:2 (mono:fito) a melhor combinação verificada no estudo.

Em trabalho realizado por Kouzounis, Lazaridou e Katsanidis (2017), os autores estudaram a estruturação de óleo de girassol utilizando monoglicerídeos de ácidos graxos e fitoesteróis livres. Os autores conseguiram estruturar o óleo utilizando uma concentração de 20% de estruturantes, em uma proporção de mono:fito de 3:1. Além disso, concluíram que a interação entre monoglicerídeos e fitoesteróis resultaram em redes de géis fortes, porém, com temperaturas de derretimento menores quando comparado com oleogéis de monoglicerídeos.

## **CHOCOLATES COM MAIOR RESISTENCIA AO CALOR**

É possível encontrar alguns trabalhos na literatura utilizando a tecnologia de géis para aumentar a resistência térmica de chocolates. Stortz e Marangoni (2013) estudaram o aumento da estabilidade térmica de chocolates (branco, ao leite e com

alto teor de cacau) e de *compounds* de chocolate ao leite, utilizando hidrogel de etilcelulose solubilizada em etanol. No entanto, neste estudo, os autores apenas fundiram chocolates comerciais e adicionaram o hidrogel, não havendo as etapas de preparo dos mesmos. Os resultados de resistência ao calor mostraram que os chocolates contendo o hidrogel apresentaram uma resistência à fusão que variou de 40°C a 80°C. É importante ressaltar que, uma das características desejáveis na qualidade dos chocolates durante o seu consumo é a fusão na boca. Desse modo, apesar dos autores conseguirem aumentar a resistência térmica dos chocolates produzidos, as temperaturas alcançadas para fusão dos chocolates foram muito altas e indesejáveis, descaracterizando sensorialmente o produto.

Francis e Chidambaram (2019) avaliaram a estabilidade térmica de chocolates reduzidos em gordura elaborados com géis à base de alginato de sódio (15%), pectina (10%) e ácido cítrico (1%). Os autores verificaram que as amostras de chocolate contendo 25 e 50% (v/v) de hidrogel em substituição à manteiga de cacau alcançaram uma resistência térmica de 50 e 80°C, respectivamente, o que, novamente, são temperaturas consideradas muito altas, descaracterizando o produto. Além disso, as amostras contendo 75 e 100% de substituição da manteiga de cacau, com o aumento da temperatura, apresentaram textura granulosa o que, segundo os autores, foi ocasionada pela desidratação das moléculas de água, já que a porcentagem de hidrogel nas amostras era muito superior em relação à manteiga de cacau.

Apesar da literatura apresentar alguns trabalhos com o objetivo de aumentar a resistência térmica de chocolates empregando a tecnologia de géis, há poucos estudos de estruturação da manteiga de cacau para melhorar suas propriedades térmicas, bem como de chocolates produzidos com manteiga de cacau estruturada, sendo este um assunto que ainda tem muito a ser explorado.

## **POLIFENÓIS EM CHOCOLATES**

Dentre os compostos presentes na composição química do cacau estão os polifenóis, também denominados compostos fenólicos, que são substâncias produzidas pelo metabolismo secundário de plantas. Estes compostos possuem alta atividade antioxidante, além de diversos efeitos benéficos à saúde, como

capacidade anti-inflamatória, anticarcinogênica, antimicrobiana, analgésica e vasodilatadora, comprovadas cientificamente em pesquisas (GOTTI et al., 2006; QUIDEAU et al., 2011). Dados de um estudo realizado por Faller e Fialho (2009) mostraram que o consumo de polifenóis pelos brasileiros (48,3 mg/dia) está muito abaixo do recomendado, levando em consideração o consumo sugerido pelo “Guia Alimentar para a População Brasileira” (759 mg/dia) no que diz respeito à ingestão de frutas e hortaliças.

De acordo com Brito (2000), o teor de compostos fenólicos presentes nas sementes de cacau varia de 6 a 8% (em peso seco), sendo 60% (+)-catequina, (-)-epicatequina e procianidinas. Diversos estudos mostram que há uma relação entre o consumo de derivados do cacau, em especial o chocolate amargo, com efeitos benéficos à saúde no que diz respeito a doenças cardiovasculares e degenerativas, que estão relacionadas à atividade antioxidante das procianidinas (PAS-YÉPEZ et al., 2019). No entanto, para possuir esse efeito benéfico, é necessário que o chocolate apresente um alto teor de sólidos de cacau (líquor e/ou cacau em pó) em sua formulação de forma a se enquadrar na categoria “chocolate com alto teor de cacau”, onde possuem um teor de cacau igual ou maior que 70%. De acordo com os dados disponíveis na base de dados online *Phenol-Explorer database*, sobre o conteúdo de polifenóis nos alimentos, tem-se que chocolates amargos contém um teor médio de polifenóis equivalente a 416 mg/ 25 g, enquanto que o chocolate ao leite possui uma média de 59 mg/ 25 g (PÉREZ-JIMÉNEZ et al., 2010).

Sabe-se que os chocolates da categoria “alto teor de cacau” são mais apreciados por adultos, enquanto que o chocolate ao leite, além de ser a categoria de chocolate com maior consumo, é consumido, sobretudo, por crianças e adolescentes. Não obstante, o chocolate ao leite possui baixo conteúdo de polifenóis em sua composição, sendo esta insuficiente para se obter os benefícios desejados. Além disso, pelo fato de não haver sólidos de cacau em sua formulação, apenas a manteiga de cacau, o chocolate branco também não apresenta tais benefícios para a saúde.

A presença de fitoesteróis livres atuando como estruturantes da manteiga de cacau, bem como a incorporação de polifenóis no sistema, podem trazer benefícios à saúde e melhorar o comportamento térmico da manteiga de cacau

nacional e de chocolates produzidos com esta matérias-primas, contribuindo com toda a cadeia produtiva neste setor.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### MATERIAL

Para a fabricação dos chocolates, o líquido de cacau utilizado foi da Barry Callebaut, Brasil; o açúcar foi proveniente da empresa Açucareira Boa Vista, Brasil e os leites em pó, integral e desnatado, foram obtidos da empresa Piracanjuba, Brasil. A manteiga de cacau nacional foi doada pelo Centro de Inovação do Cacau (CIC), extraída de amêndoas de cacau da espécie Forasteiro amelonado, provenientes de diversas fazendas localizadas no sul da Bahia. A manteiga de cacau comercial foi obtida da empresa Olam Cocoa, Brasil, e era composta por uma mistura de manteigas de diferentes países (percentual e procedência não informados pelo fabricante).

Os fitoesteróis livres de óleo de soja (95% de pureza) foi doado pela empresa ADM, Brasil, sendo sua composição: 40 – 58% de  $\beta$ -sitosterol, 20 – 30% de campesterol, 14 – 22% de stigmasterol, 0 – 6% de brassicasterol, 0 – 5% de sitostanol e 0 – 15% de tocoferóis. A lecitina de girassol, o polirricinoleato de poliglicerol - PGPR e os monoglicerídeos de ácidos graxos (composição: 44,06  $\pm$  0,18% de ácido palmítico e 53,30  $\pm$  0,29% de ácido esteárico) foram doados pela empresa Lasenor, Brasil. A amostra de polifenóis de erva mate, na forma microencapsulada, contendo um teor de polifenóis totais de 98,59  $\pm$  1,74 mg/g de ácido gálico, foi doada pela empresa Heide Extratos Vegetais.

### MÉTODOS

#### **Caracterização das manteigas de cacau**

#### ***Composição em ácidos graxos***

A composição em ácidos graxos das manteigas de cacau foi determinada de acordo com o método AOCS Ce 2-66 (AOCS, 2009). Utilizou-se um cromatógrafo

gasoso capilar, modelo CGC Agilent 6850, Series Gc System e coluna capilar DB-23 Agilent (50% cyanopropil) - methylpolysiloxane, com dimensões de 60 m, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 µm de espessura de filme. A identificação dos ácidos graxos foi realizada por meio de comparação do tempo de retenção obtido com os respectivos padrões. As condições utilizadas para operação do cromatógrafo foram: fluxo da coluna = 1,0 mL/min.; velocidade linear = 24 cm/seg; temperatura do detector: 280 °C; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do forno: 110 °C por 5 min, 110 – 215 °C (5 °C/min), 215 °C por 24 min.; gás de arraste: Hélio; volume injetado: 1,0 µL. A identificação dos ácidos graxos presentes na amostra foi realizada comparando os tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões dos ácidos graxos. A quantificação dos ácidos graxos foi determinada por meio da normalização das áreas dos picos obtidos pelo cromatograma, expressa em porcentagem de massa. A análise foi realizada em triplicata.

### ***Composição em triacilgliceróis (TAGs)***

A composição em TAGs das manteigas de cacau foi determinada de acordo com a metodologia AOCS Ce 5-86 (AOCS, 2009). Utilizou-se um cromatógrafo gasoso capilar, modelo CGC Agilent 6850, Series Gc System e coluna capilar DB-17 HT Agilent Catalog: 122-1811 (50% phenyl – ethylpolysiloxane) com dimensões de 10 m, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,15 µm filme. As condições de operação do cromatógrafo foram: fluxo da coluna = 1,0 mL/min.; velocidade linear = 40 cm/seg; temperatura do detector: 375 °C; temperatura do injetor: 360 °C; temperatura Forno: 250 – 350 °C (5 °C/min), 350 °C por 20 minutos; gás de arraste: Hélio; volume injetado: 1,0 µL, split 1:100; concentração amostra: 10 mg/mL tetrahydrofurano. Os triacilgliceróis foram identificados por meio da comparação dos tempos de retenção, segundo os procedimentos de Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995). A quantificação foi determinada por normalização da área dos picos. A análise foi realizada em triplicata.

### ***Curva de sólidos (%SFC) e ponto de fusão***

O conteúdo de gordura sólida das manteigas de cacau foi determinado conforme o método AOCS Cd 16b-93, utilizando Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) Bruker pc120 Minispec (Silberstreifen, Rheinstetten, Germany) (AOCS, 2009). Primeiramente foi realizada a temperagem da amostra utilizando banhos secos Duratech Tcon 2000 (Carmel, EUA), onde a mesma foi submetida a 0 °C por 90 min, 26 °C por 40 h e, novamente, 0 °C por 90 min. Após essa preparação, a amostra foi mantida durante 1 h nas temperaturas analisadas (10, 20, 25, 30 e 35 °C) antes de realizar a leitura. A análise foi realizada em triplicata. O ponto de fusão das amostras foi obtido por meio da curva de sólidos, sendo correspondente a temperatura em que a amostra apresentou 4% de sólidos (KARABULUT, TURAN e ERGIN, 2004).

### ***Isoterma de cristalização***

A metodologia utilizada para a análise de isoterma de cristalização foi a proposta por Ribeiro et al. (2009). Inicialmente, a amostra foi fundida e mantida a 70 °C durante 1 h em banho seco TCON 2000, com faixa de temperatura de 0 a 70 °C (Duratech, EUA), para apagar seu histórico cristalino. Após esse período, a amostra foi mantida em banho térmico a 17,5 °C ( $\pm 0,5$  °C) e as leituras foram realizadas a cada 1 min em Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) Bruker pc120 Minispec (Rheinstetten, Germany), até atingir o equilíbrio (250 min). A cinética de cristalização foi caracterizada de acordo com os dados do período de indução, que corresponde ao tempo necessário para o início da formação de um núcleo estável, tempo de meia-vida e teor máximo de sólidos (SFC<sub>máx</sub>). A análise foi realizada em duplicata.

### ***Curva de resfriamento***

As curvas de resfriamento das amostras de manteiga de cacau foram obtidas em temperímetro Multitherm TC (Buhler, Suíça). A amostra foi aquecida até 70°C e acondicionada em cápsulas de alumínio, próprias do equipamento. O compartimento de resfriamento do equipamento foi mantido a temperatura de

17,6°C para realização da análise. O resultado foi avaliado por meio do índice BCI (*Buhler Crystallization Index*).

### ***Viscosidade aparente***

A viscosidade aparente das amostras de manteiga de cacau nacional foi determinada em reômetro digital programável, marca Brookfield, modelo RVDIII (EUA), com adaptador para pequenas amostras, utilizando-se o *Spindle S15*. A temperatura do sistema foi controlada por meio de um banho termostático marca Brookfield, modelo TC500, sendo a análise realizada a 40 °C. Utilizou-se a metodologia proposta por Vissotto et al. (1997). A análise foi feita em triplicata.

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

A manteiga de cacau nacional foi temperada manualmente, moldada em moldes de polipropileno no formato de barras retangulares com dimensão de 8,2 x 2,4 x 0,7 cm, os quais foram resfriados em túnel com perfil de temperatura de 15 a 17 °C na entrada e na saída e de 10 a 12 °C em seu interior. Posteriormente, foram acondicionados em estufa BOD a 20 °C por 7 dias para completar a formação da rede cristalina. Após esse período, foi realizada a análise de tensão de ruptura das amostras. Para isso, utilizou-se um texturômetro Universal TA-XT2i, da Stable Micro Systems (Inglaterra), com probe HDP/3PB – three point bend rig. Para realização da análise, utilizou-se a metodologia de Quast (2008), onde o parâmetro avaliado foi a força máxima de ruptura aplicado no centro das barras, expressa em kg<sub>f</sub>, obtido por meio de curvas de força versus deformação. Os valores da força máxima de ruptura obtidos em cada ensaio foram divididos pela área de secção transversal de cada barra (a fim de evitar a influência de possíveis diferenças de espessura das barras, que variou de 0,73 cm a 0,91 cm) e a tensão de ruptura foi expressa em kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>. As condições de análise utilizadas foram: distância entre o suporte das barras de 6 cm; velocidade de pré-teste: 3 mm/s; velocidade de teste: 1,7 mm/s; velocidade de pós-teste: 10 mm/s. Foram realizadas 10 repetições para cada amostra e a análise foi conduzida em ambiente climatizado a 20 °C ± 1 °C.

## ***Análise estatística***

Os resultados obtidos foram submetidos ao Teste t para duas amostras para determinar diferenças significativas das médias a um nível de significância de 5% ( $p \leq 0,05$ ), utilizando o software Minitab 19.

## ***Procedimento experimental***

### ***Estruturação da manteiga de cacau***

Seguiu-se as proporções de monoglicerídeos (mono) e fitoesteróis livres (fito) apresentadas na Tabela 3. A concentração total utilizada de agentes estruturantes na manteiga de cacau nacional foi fixada em 5% (p/p). Inicialmente, a manteiga de cacau foi aquecida em becker de plástico até a temperatura de 80 °C, utilizando forno de micro-ondas. Posteriormente, a gordura fundida foi mantida na mesma temperatura em uma chapa de aquecimento, com agitação magnética, onde foi feita a incorporação dos estruturantes. Em seguida, a amostra foi armazenada em estufa BOD a 5 °C por 24 h, para a formação e consolidação da rede cristalina, e na sequência permaneceu a 25 °C por 24 h para estabilização da rede formada.

A quantidade de estruturantes utilizada nesta pesquisa foi baseada em estudos realizados por Buscato et al. (2018) para oleogéis, onde, no primeiro trabalho, os autores conseguiram estruturar um sistema líquido, composto por óleo de soja e óleo de canola (50:50) utilizando um teor mínimo de 6% de fitoesteróis livres.

**Tabela 3- Proporções de fitoesteróis (fito) e monoglicerídeos (mono) estudados na estruturação da manteiga de cacau nacional.**

<b>Proporção fito:mono</b>
100F:0M
80F:20M
60F:40M
50F:50M
40F:60M
20F:80M
0F:100M

### ***Análises das manteigas estruturadas***

Todas as amostras foram caracterizadas quanto à curva de sólidos, ponto de fusão, isoterma de cristalização, curva de resfriamento, viscosidade aparente e tensão de ruptura (*snap test*). As metodologias empregadas foram as mesmas já apresentadas para a manteiga de cacau.

### ***Produção dos chocolates***

Foram produzidos três tipos de chocolate ao leite: o primeiro deles, com manteiga de cacau pura, foi denominado de Formulação padrão (F1); na Formulação (F2) foi adicionada a manteiga estruturada com a melhor proporção de fito e mono obtida nos experimentos. Nesta última formulação, ainda, foi adicionado 1% de polifenóis microencapsulados, obtendo-se, assim, a Formulação (F3). A Tabela 4 apresenta as três Formulações estudadas.

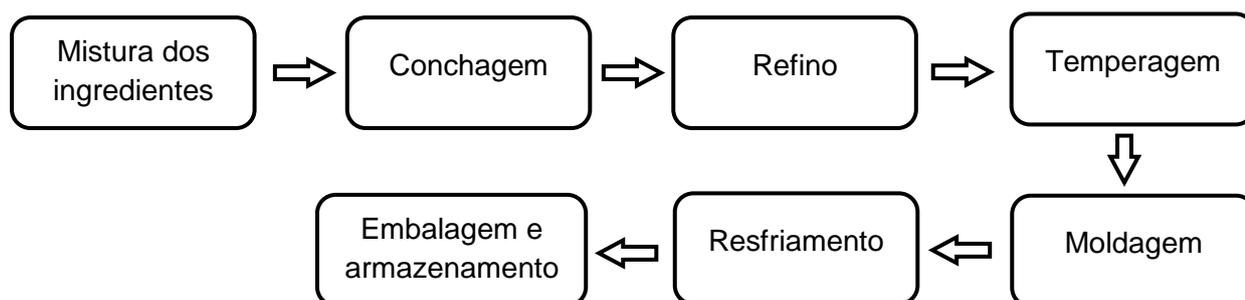
Os chocolates foram produzidos com sistema invertido de conchagem e refino, utilizando moinho de esferas na etapa de refino (Figura 3). Os ingredientes necessários foram misturados diretamente na concha até a obtenção de uma massa homogênea, a qual foi submetida à conchagem em três etapas, sendo elas: conchagem seca, plástica e líquida. As etapas de conchagem seca e plástica foram realizadas a uma temperatura de 60 °C enquanto que a etapa de conchagem líquida foi realizada a 50 °C, durante 30 minutos, totalizando 24 horas de conchagem. Após conchado, o chocolate foi submetido a etapa de refino, realizado

em moinho de esferas, até atingir tamanho de partícula máximo variando de 20 a 25  $\mu\text{m}$ , medido em micrômetro digital. Em seguida, foi realizada a temperagem, onde o chocolate foi aquecido a 40 °C, resfriado até 28 °C e reaquecido até 30 °C. Pelo fato da quantidade de amostra ser pequena, a temperagem foi realizada manualmente em mesa de granito, sendo que a mesa foi aquecida inicialmente para possibilitar um resfriamento mais lento, com taxa próxima de 2 °C/min (ideal para formação dos cristais  $\beta$ ). Após a temperagem e moldagem, promoveu-se a remoção de bolhas de ar em mesa vibratória e resfriamento em túnel com ventilação forçada, com perfil de temperatura de 15 a 17 °C na entrada e na saída e de 10 a 12 °C em seu interior. Após o desmolde, os chocolates foram embalados em papel alumínio e acondicionados em câmaras climatizadas a  $20 \pm 0,5$  °C, durante 7 dias para avanço da rede cristalina (LUCCAS, 2001). Os polifenóis da F3 foram adicionados manualmente no chocolate já pronto, após o refino.

**Tabela 4 - Formulações dos chocolates produzidos.**

<b>Ingrediente</b>	<b>Chocolate ao leite padrão – F1 (%)</b>	<b>Chocolate ao leite com MC estruturada - F2 (%)</b>	<b>Chocolate ao leite com MC estruturada e polifenóis - F3 (%)</b>
Açúcar	43,65	43,65	43,65
Manteiga de cacau	20,55	15,55	15,55
Líquor de cacau	16,00	16,00	16,00
Leite em pó integral	13,00	13,00	13,00
Leite em pó desnatado	6,00	6,00	6,00
Lecitina de soja	0,40	0,40	0,40
PGPR	0,30	0,30	0,30
Aroma de baunilha	0,10	0,10	0,10
Monoglicérides	-	3,00	3,00
Fitoesteróis livres	-	2,00	2,00
Polifenóis			1,00*

\*Sobre o peso total.



**Figura 3** - Processo de fabricação do chocolate

### ***Análises de caracterização dos chocolates produzidos***

#### ***Propriedades reológicas (viscosidade e limite de escoamento de Casson)***

As medidas reológicas foram realizadas usando um Reômetro digital programável, marca Brookfield, modelo RVDVIII\*, com adaptador para pequenas amostras para acondicionar o chocolate previamente fundido. A análise foi realizada a  $40 \pm 0,5$  °C, e a temperatura do sistema foi controlada por meio de um banho termostatizado marca Brookfield, modelo TC500. Foi utilizado o *spindle* do tipo cilíndrico S15 (torque máximo de 90), cuja relação de raios dos cilindros interno e externo era de 0,75. As medidas foram realizadas seguindo as rotações estabelecidas conforme programação desenvolvida por Vissotto et al., 1999, apresentada na Tabela 5. Foram utilizados apenas valores de taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento que apresentaram torque entre 10 e 95% (LUCCAS, 2001). A análise foi realizada em triplicata.

**Tabela 5** - Programação desenvolvida por Vissotto et al., 1999 para análise reológica de chocolates utilizando reômetro Brookfields modelo RVDIII.

Tempo (s)	Rotação (rpm)	Shear rate (s <sup>-1</sup> )
120	5	2,4
120	50	24,0
3	100	48,0
6	50	24,0
15	20	9,6
30	10	4,8
60	50	2,4
30	10	4,8

15	20	9,6
6	50	24,0
3	100	48,0

---

### ***Tamanho máximo de partículas***

O tamanho máximo das partículas foi determinado de acordo com metodologia proposta por Luccas (2001). Aproximadamente 0,15 gramas de chocolate foi dispersa em óleo mineral puro em proporção aproximada de 1:1 (p:p) em peso. As medições foram realizadas utilizando um micrômetro digital (Mitutuyo, Japão), com escala de 0 a 250  $\mu\text{m}$ , calibrado antes de cada medida. Foram realizadas 10 leituras para cada amostra (LUCCAS, 2001).

### ***Teor de umidade***

O teor de umidade dos chocolates foi determinado pelo método de Karl Fischer. Pesou-se uma massa entre 0,05 a 0,1 g de chocolate, a qual foi dissolvida em uma solução de clorofórmio:metanol, na proporção de (1:1 p/p). A determinação foi realizada utilizando o equipamento Karl Fischer (Metrohm, modelo 901 titulando com dosador automático 800 Dosino), de acordo com metodologia ASTM E 203-96 (BRUTTEL e SCHLINK, 2003). A análise foi realizada em triplicata.

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

A análise de tensão de ruptura dos chocolates produzidos foi realizada após as amostras ficarem 7 dias acondicionadas em temperatura controlada de 20°C, visando avanço maior na cristalização da fase lipídica. Utilizou-se a mesma metodologia descrita anteriormente.

### ***Análise estatística***

Os resultados obtidos foram submetidos a Análise de Variância (ANOVA) e Teste de Médias de Tukey para determinar diferenças significativas das médias a um nível de significância de 5% ( $p \leq 0,05$ ), utilizando o software Minitab 19.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### ANÁLISE DAS MANTEIGAS DE CACAU

#### *Composição em ácidos graxos*

Os resultados da composição em ácidos graxos estão apresentados na Tabela 6, de modo que expressam a média de três determinações realizadas para cada amostra (MC nacional e MC comercial). Os ácidos graxos presentes em maior quantidade são o ácido palmítico (C16:0), o ácido esteárico (C18:0) e o ácido oleico (C18:1), os quais representam quase 95% dos ácidos graxos presentes. Os teores obtidos para esses ácidos graxos estão próximos aos valores encontrados na literatura, os quais variam de 24 a 27% para o ácido palmítico, 33 a 36% para o ácido esteárico e 32 a 35% para o ácido oleico (RIBEIRO et al., 2012). De acordo com Beckett (2008), o fato da manteiga de cacau apresentar composição relativamente simples em relação aos principais ácidos graxos, faz com que essa gordura tenha propriedades físicas muito interessante, como o fato de fundir rapidamente na boca, em uma pequena faixa de temperatura, além de ser responsável pelo brilho e *snap* de chocolates.

**Tabela 6 - Composição em ácidos graxos (%) presentes nas manteigas de cacau nacional e comercial.**

<b>Ácidos graxos</b>	<b>MC Nacional</b>	<b>MC Comercial</b>
C14:0 – mirístico	0,1 ± 0,00	0,1 ± 0,02
C16:0 – palmítico	26,7 ± 0,02	25,1 ± 0,01
C16:1 – palmitoleico	0,3 ± 0,03	0,3 ± 0,01
C17:0 – margarico	0,3 ± 0,00	0,3 ± 0,00
C18:0 – esteárico	33,6 ± 0,03	33,3 ± 0,24
C18:1 – oleico	34,3 ± 0,03	35,1 ± 0,10
C18:2 – linoleico	2,9 ± 0,02	4,1 ± 0,26
C18:3 – linolênico	0,2 ± 0,00	0,3 ± 0,02
C20:0 – araquídico	1,2 ± 0,00	1,1 ± 0,01
C20:1 – gadoleico	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,00
C22:0 – behenico	0,2 ± 0,00	0,2 ± 0,00
C24:0 – lignocérico	0,1 ± 0,00	0,0 ± 0,02

$\Sigma$ Saturados	62,2 $\pm$ 0,05	60,2 $\pm$ 0,21
$\Sigma$ Insaturados	37,8 $\pm$ 0,09	39,8 $\pm$ 0,14

A literatura mostra que fatores como a área geográfica e as condições climáticas onde o cacau é cultivado influenciam diretamente na composição dos triacilgliceróis (TAGs) e no perfil de ácidos graxos da manteiga de cacau, modificando seu ponto de fusão e perfil de sólidos (BECKETT, 2008). De acordo com Beckett (2008), quanto mais perto do equador o cacau for cultivado, mais dura será a manteiga. Além disso, tem-se que a manteiga de cacau de frutos cultivados na América do Sul contém maior teor de ácido oleico em relação às provenientes de frutos cultivados na África e na Ásia (BECKETT, 2008).

De modo geral, comparando os teores totais de ácidos graxos saturados e insaturados das duas manteigas, tem-se que as diferenças entre elas foram pequenas, com leve predominância de ácidos graxos saturados na manteiga de cacau nacional, a qual apresentou também um teor de ácidos graxos insaturados um pouco inferior.

### ***Composição em triacilgliceróis***

Os triacilgliceróis são os componentes majoritários em óleos e gorduras, responsáveis pelas propriedades físicas e tecnológicas dos lipídeos, como espalhabilidade, derretimento na boca, perfil de fusão e cristalização, e tipo de polimorfo. A Tabela 7 apresenta a composição em triacilgliceróis da manteiga de cacau nacional e comercial. Para ambas as manteigas, foi possível obter 14 tipos de TAGs. Os triacilgliceróis simétricos (S<sub>2</sub>U) POP, POSt e StOSt foram os predominantes nas duas manteigas, onde apresentaram um total de 84,5% na manteiga nacional e 78,5% para a manteiga comercial. Esses valores estão de acordo com a faixa desses triacilgliceróis relatada pela literatura, sendo que ela varia de 72 a 87% (GUNSTONE e HARWOOD, 2007). A manteiga de cacau comercial apresentou maior teor (9,8%) de triacilgliceróis POO e StOO em relação à manteiga nacional (6,6%). Em trabalho realizado por Ribeiro et al. (2012), os autores verificaram uma maior porcentagem de POO e StOO na manteiga Bahia

(8,5%) e Espírito Santo (9,3%) em relação às manteigas comerciais avaliadas (em torno de 5%).

Constata-se ainda que a manteiga de cacau nacional apresentou menor teor de triacilgliceróis trisaturados e maior teor de TAGs simétricos (S<sub>2</sub>U) em relação a amostra comercial.

**Tabela 7 - Composição em triacilgliceróis presentes nas manteigas de cacau nacional e comercial.**

TAG (%)	MC nacional	MC comercial
PPP	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,1
PPSt	0,4 ± 0,2	0,5 ± 0,1
POP	20,6 ± 0,2	17,6 ± 0,2
PLP	1,9 ± 0,2	2,1 ± 0,0
POSt	40,6 ± 0,8	37,4 ± 0,9
POO	3,3 ± 0,3	4,5 ± 0,0
PLSt	2,7 ± 0,2	3,5 ± 0,4
PLO	0,4 ± 0,1	0,7 ± 0,4
PStSt	0,3 ± 0,5	0,6 ± 0,3
StOSt	23,3 ± 0,2	23,5 ± 0,4
StOO	3,3 ± 0,4	5,3 ± 0,1
StLO	1,5 ± 0,0	2,0 ± 0,0
OOO	0,2 ± 0,3	0,9 ± 0,2
StOA	1,3 ± 0,0	1,3 ± 0,4
ΣS <sub>3</sub>	0,9 ± 0,7	1,3 ± 0,5
ΣS <sub>2</sub> U	90,4 ± 1,5	85,3 ± 2,3
ΣU <sub>2</sub> S	8,5 ± 0,8	12,5 ± 0,4

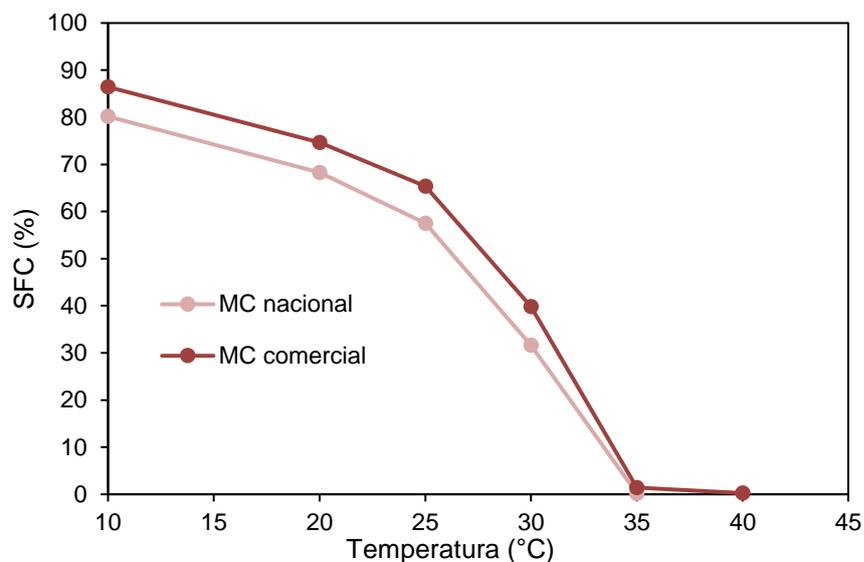
P: ácido palmítico (saturado); St ácido esteárico (saturado); O: ácido oleico (monoinsaturado); A: ácido araquídico (saturado); L: ácido linoleico (di-insaturado). S<sub>3</sub> = triacilgliceróis trisaturados, S<sub>2</sub>U = disaturado – insaturado e U<sub>2</sub>S = di-insaturado – saturado.

### **Curva de sólidos (%SFC)**

Uma das indicações do perfil de fusão de gorduras é por meio da curva de sólidos, onde relaciona-se a fração sólida de gordura em relação à sua massa total (*Solid Fat Content* – SFC) quando a amostra é submetida a diferentes

temperaturas. As curvas de sólidos obtidas para a MC nacional e MC comercial estão apresentadas na Figura 4. Constatou-se que em todas as temperaturas avaliadas, a manteiga de cacau nacional apresentou um conteúdo de gordura sólida inferior em relação à manteiga de cacau comercial, apresentando um comportamento similar ao obtido por Ribeiro et al. (2012). Os autores avaliaram o conteúdo de gordura sólida de diferentes manteigas de cacau comerciais, onde, a 10 °C, esse conteúdo variou de 83,9 a 85,4%, enquanto que para a manteiga da Bahia, o valor obtido pelos autores foi de 77,4%. No presente trabalho, à essa mesma temperatura, foi possível obter um valor de 80% para a manteiga nacional, proveniente do sul da Bahia, e 86,4% para a manteiga comercial.

Em estudo realizado por Shukla (2006), os autores obtiveram uma variação no conteúdo de gordura sólida de 74,8 a 83,7%, à temperatura de 25 °C, para manteigas de Gana, Índia, Nigéria, Malásia e Sri Lanka. No presente trabalho, à 25 °C, foi obtido um valor de 57,5% para a manteiga Bahia e 65,4 % para a comercial, valores inferiores em relação às manteigas importadas. Ribeiro et al. (2012) também obtiveram valores similares ao obtido nesse estudo para a manteiga da Bahia e comercial. Os autores afirmaram que as manteigas de cacau nacionais, em especial as obtidas no Espírito Santo, possuem maior maciez em relação às manteigas de cacau importadas e, portanto, para serem utilizadas em regiões de clima tropical, necessitam da mistura com manteigas de outras nacionalidades a fim de se obter maiores teores de SFC a várias temperaturas. É importante ressaltar que outras análises, como isoterma de cristalização, também devem ser levadas em consideração antes de determinar se uma manteiga de cacau é mais dura que a outra, bem como para definir a sua aplicação e nível de uso em formulações de produtos alimentícios.



**Figura 4** - Curvas de sólidos das manteigas de cacau nacional e comercial.

Por meio da curva de sólidos é possível quantificar diversos parâmetros físicos das gorduras. Um parâmetro bastante importante que pode ser extraído da curva de sólidos é a variação do conteúdo de gordura sólida de 25 a 35 °C, denominado  $\Delta S$ . Tal parâmetro é muito utilizado na indústria de alimentos para avaliar a qualidade da manteiga de cacau (LUCCAS, 2001). É desejável que gorduras utilizadas para fabricação de chocolates possuam elevados valores de  $\Delta S$ , indicando que a gordura possui boas propriedades de fusão na boca, associado com o desprendimento de sabor e sensação de frescor. O conteúdo de gordura sólida a 25°C representa a dureza da gordura. Gorduras com maiores valores de  $S_{25\text{ °C}}$  e maiores  $\Delta S_{25\text{ °C}-35\text{ °C}}$  caracterizam-se por serem mais duras e possuírem fusão mais rápida na boca, respectivamente, sendo este último parâmetro associado ao desprendimento de sabor e sensação de frio. Já a presença de gordura sólida a temperaturas acima de 35 °C é indesejável, uma vez que causa uma percepção sensorial de gordura cerosa, e é facilmente perceptível durante a degustação (LUCCAS, 2001). Para que a manteiga de cacau possa ser utilizada na fabricação de chocolates e recomendável que ela apresente um teor de gordura sólida acima de 50% a 25 °C (quanto maior, melhor), e possua valores de conteúdo de sólidos a 35 °C próximo de zero (LUCCAS, 2001).

Os valores obtidos para  $S_{25\text{ °C}}$ ,  $\Delta S_{25\text{ °C}-35\text{ °C}}$  e  $S_{35\text{ °C}}$  estão apresentados na Tabela 8. Verifica-se que as manteigas de cacau apresentaram diferenças

significativas ( $p < 0,05$ ) em relação ao conteúdo de gordura sólida a 25 °C e 35 °C, onde a manteiga comercial apresentou valores de SFC superiores em relação à manteiga de cacau nacional, proveniente do sul da Bahia. Analisando os valores de  $\Delta S$ , verificou-se que a manteiga de cacau comercial apresentou um valor maior em relação à nacional, havendo diferença significativa entre as amostras a um nível de significância de 5%. Ambas as manteigas apresentaram baixo conteúdo de sólidos a 35 °C, como já era esperado para amostras de manteiga de cacau.

**Tabela 8 - Comparação entre as características físicas das manteigas de cacau nacional e comercial.**

<b>Amostra</b>	<b>S<sub>25 °C</sub></b>	<b><math>\Delta S_{25 °C - 35 °C}</math></b>	<b>S<sub>35 °C</sub></b>
MC nacional	57,51 ± 0,04 <sup>b</sup>	57,30 ± 0,16 <sup>b</sup>	0,21 ± 0,17 <sup>b</sup>
MC comercial	65,38 ± 0,19 <sup>a</sup>	63,96 ± 0,34 <sup>a</sup>	1,42 ± 0,15 <sup>a</sup>

Letras diferentes na mesma coluna indicam médias estatisticamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

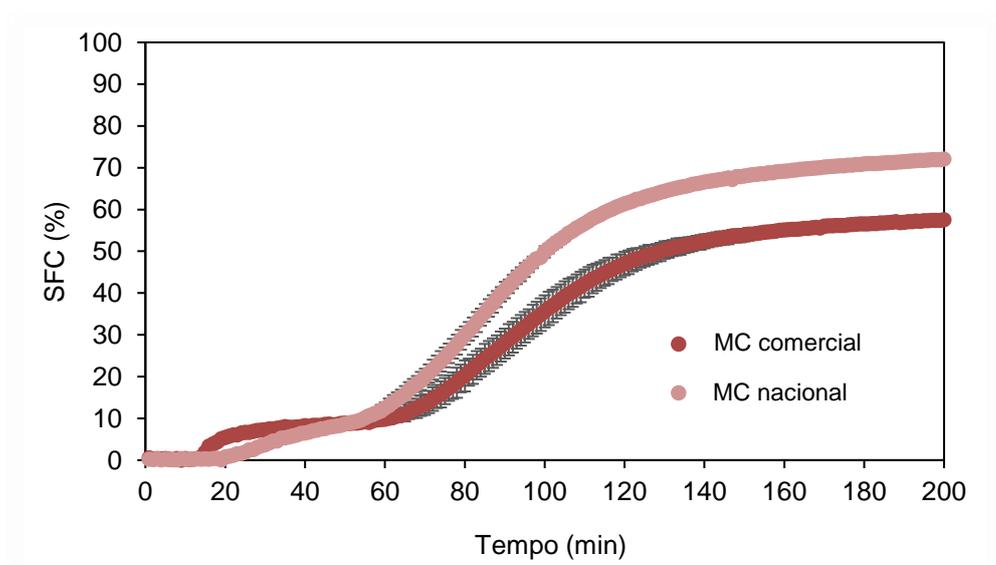
A partir das curvas de sólidos, foi possível obter também os valores das temperaturas de fusão das amostras, que correspondem à temperatura na qual o conteúdo de gordura sólida da amostra é equivalente a 4%. Considera-se que nesse valor a gordura se encontra totalmente no estado líquido, não havendo fração residual de sólidos (RIBEIRO et al., 2012). A temperatura de fusão obtida para cada uma das manteigas avaliadas está apresentada na Tabela 9. De acordo com Shukla (2006), a temperatura de fusão da manteiga de cacau varia em uma faixa de 32 a 35 °C. Essa variação na temperatura é pequena pelo fato da manteiga de cacau possuir composição química relativamente uniforme, já que os triacilgliceróis predominantes na manteiga de cacau (POP, POSt e StOSt) possuem estruturas químicas uniformes, onde o ácido oleico ocupa a posição sn-2 (SHUKLA, 2006). Observa-se que os valores determinados para a MC nacional e MC comercial até apresentaram diferença estatística ao nível de 5%, porém, essa diferença foi muito pequena (0,2 °C), o que não representa uma variação importante em termos práticos para chocolates.

**Tabela 9 - Temperatura de fusão das manteigas de cacau nacional e comercial.**

Amostra	T <sub>fusão</sub> (°C)
MC nacional	34,40 ± 0,04 <sup>b</sup>
MC comercial	34,66 ± 0,02 <sup>a</sup>

### **Isoterma de cristalização**

O gráfico da Figura 5 mostra as curvas das isotermas de cristalização das manteigas de cacau analisadas, realizadas na temperatura de 17,5 °C, conforme Marangoni e McGauley (2003). É possível verificar em ambas as manteigas de cacau, que as curvas de cristalização apresentaram uma forma sigmoïdal, com dois períodos distintos de cristalização, sendo um primeiro período de cristalização, denominado de período de indução “ $\tau_1$ ”, seguido de um segundo período de cristalização, denominada “ $\tau_2$ ”. Esse comportamento da manteiga de cacau também foi observado por Ribeiro et al. (2013) e Oliveira (2013). Tem-se que o primeiro tempo de indução ( $\tau_1$ ) está relacionado ao tempo necessário para formação de um núcleo de cristal. Já a presença desse *plateau* na isoterma de cristalização da manteiga de cacau está relacionada com sua transição polimórfica, onde ocorre a transição de uma Forma menos estável para outra mais estável.



**Figura 5 - Isotermas de cristalização a 17,5°C das manteigas de cacau nacional e comercial.**

A Tabela 10 apresenta os resultados para os dois períodos de indução ( $\tau_1$  e  $\tau_2$ ) e o teor máximo de sólidos ( $SFC_{m\acute{a}x}$ ) obtidos para ambas as manteigas. Verifica-se que a manteiga de cacau nacional, proveniente do sul da Bahia apresentou um valor de  $\tau_1$  maior em relação à manteiga comercial. Esse comportamento pode estar relacionado com a composição de triacilgliceróis da gordura. De acordo com Chaiseri e Dimick (1995), diferentes tipos de manteigas de cacau submetidas a mesma condição de cristalização, podem possuir diferentes taxas de cristalização. Tal fato pode ser atribuído aos componentes minoritários presentes na manteiga de cacau, como glicolípídeos, fosfolípídeos e triacilgliceróis trisaturados, os quais podem atuar como “sementes” ou núcleos de cristalização e acelerar a cristalização da gordura (CHASERI E DIMICK, 1995). Pelos dados da composição de triacilgliceróis das manteigas de cacau deste estudo, já apresentados na Tabela 8, é possível notar que a manteiga de cacau comercial apresenta um teor de triacilgliceróis trisaturados ( $S_3$ ) de aproximadamente 40% a mais em relação à manteiga de cacau nacional. Tais triacilgliceróis possuem ponto de fusão mais alto, sendo os primeiros a cristalizar, fazendo com que a manteiga comercial comece a cristalizar primeiro.

Já com relação aos valores de  $\tau_2$ , verifica-se que a manteiga de cacau nacional apresentou transição polimórfica mais rápida em relação à comercial. Este fato pode estar atribuído à composição de triacilgliceróis das manteigas de cacau, já que a manteiga de cacau nacional apresenta maior teor de triacilgliceróis simétricos (90,4%) em relação a manteiga comercial (85,3%), sendo que esses triacilgliceróis são responsáveis por acelerar a transição polimórfica dessas gorduras. Com relação ao teor máximo de sólidos, tem-se que, embora a manteiga de cacau nacional tenha se apresentado como mais macia pela análise de curva de sólidos, quando avaliada na temperatura de 17,5 °C ela atinge equilíbrio com teor de sólidos maior quando comparada com a manteiga de cacau comercial.

**Tabela 10 - Períodos de indução e SFC<sub>máx</sub> obtidos para as manteigas de cacau nacional e comercial.**

<b>Amostras</b>	<b><math>\tau_1</math> (min)</b>	<b><math>\tau_2</math> (min)</b>	<b>SFC<sub>máx</sub> (%)</b>
MC nacional	22,00 ± 0,71 <sup>a</sup>	55,00 ± 1,41 <sup>a</sup>	73,77 ± 0,42 <sup>a</sup>
MC comercial	14,75 ± 0,35 <sup>b</sup>	62,00 ± 5,60 <sup>a</sup>	59,00 ± 0,71 <sup>b</sup>

Letras diferentes na mesma coluna indicam médias estatisticamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

### **Curva de resfriamento – índice BCI**

A curva de resfriamento fornece informações sobre a cristalização da manteiga de cacau, sendo possível presumir se a mesma possui dureza necessária ou desejada para elaboração de chocolates. A análise se baseia em um princípio calorimétrico, onde há liberação de calor da manteiga de cacau durante o resfriamento. A análise é realizada a uma temperatura de 17,6 °C a fim de maximizar a expansão da reação exotérmica de cristalização da manteiga de cacau.

O índice BCI foi criado pela *Buhler* (fabricante do Temperímetro utilizado), e avalia a curva de resfriamento da manteiga de cacau como um todo, levando em consideração as etapas de nucleação e crescimento dos cristais. Por meio do índice BCI é possível saber se a cristalização da gordura utilizada está adequada para elaboração de chocolates. Neste procedimento, gorduras com índice acima de 4,0 é recomendada para fabricação de chocolates, já que apresentam alta dureza e rápida cristalização. No entanto, na prática industrial, sabe-se que algumas empresas utilizam manteiga de cacau para fabricação de chocolates com valores de BCI de até 3,5. A Tabela 11 apresenta os valores determinados para as manteigas de cacau em estudo. Verifica-se que a manteiga de cacau nacional apresentou um valor de BCI de 5,4, o que é caracterizada como uma gordura muito dura, com rápida cristalização. Já a manteiga de cacau comercial avaliada, apresentou um índice de 3,5, caracterizando uma manteiga com capacidade de cristalização moderada (ZENG et al., 2021).

**Tabela 11 - Resultados obtidos pela análise de curva de resfriamento das manteigas de cacau nacional e comercial.**

<b>Amostra</b>	<b>Tn (°C)</b>	<b>tn (min)</b>	<b>Q (°C/min)</b>	<b>BCI</b>
MC nacional	18,8	16,7	0,22	5,4
MC comercial	20,2	9,2	0,12	3,5

Tn corresponde à temperatura do início da cristalização; tn corresponde ao tempo do início da cristalização; Q corresponde à taxa de cristalização.

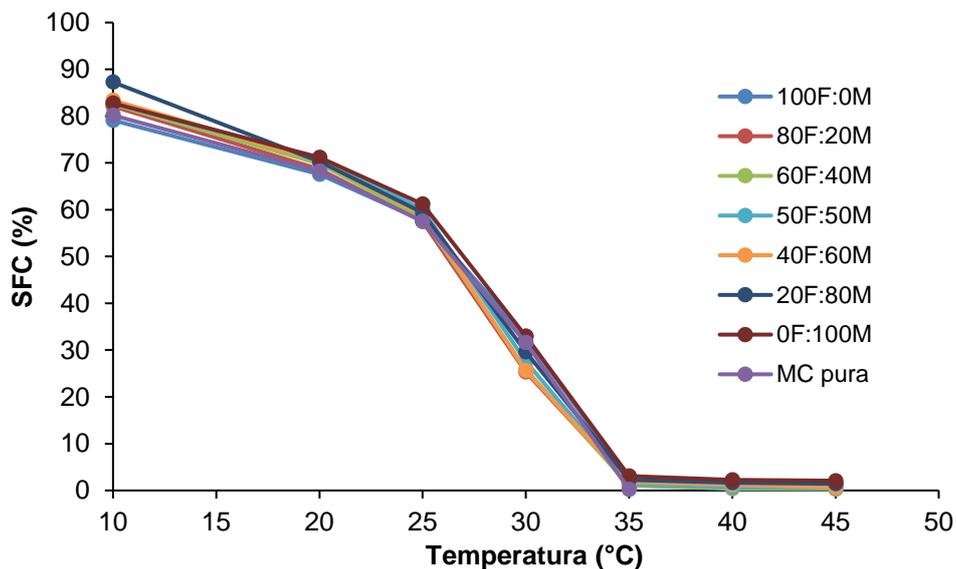
O objetivo central deste trabalho foi avaliar a manteiga de cacau nacional, proveniente do sul da Bahia, visando aumentar sua estabilidade térmica. Além disso, também pretendeu-se aumentar a saudabilidade de chocolate ao leite por meio da incorporação de extrato de chá mate microencapsulado, o qual é rico em polifenóis. Dessa forma, é importante ressaltar que as diferenças encontradas entre as duas manteigas de cacau (comercial e nacional) não pautou o propósito do estudo, já que a análise da manteiga comercial foi realizada apenas para fins de conhecimento de uma manteiga de cacau utilizada por indústrias de chocolate no mercado brasileiro.

### **ANÁLISES NAS MANTEIGAS ESTRUTURADAS**

A seguir serão apresentados os resultados de caracterização das amostras de manteiga de cacau estruturadas, produzidas neste estudo. Cabe ressaltar que o objetivo inicial do trabalho era aumentar a estabilidade térmica e valor nutricional da manteiga de cacau nacional empregando a tecnologia de bigéis, em escala nanométrica, utilizando homogeneizador de altas pressões. Embora o uso de bigéis na estruturação de lipídios seja promissor, em virtude de atrasos ocasionados pela pandemia do COVID-19, bem como pela impossibilidade do uso das instalações onde o equipamento encontrava-se instalado, partiu-se para a estruturação da manteiga de cacau utilizando a incorporação direta de monoglicerídeos e fitoesteróis livres na manteiga de cacau. Os resultados parciais obtidos com bigéis estão apresentados no Anexo1 deste trabalho.

### Curva de sólidos (% SFC)

As curvas de sólidos obtidas para a manteiga de cacau nacional pura e para as amostras estruturadas produzidas estão apresentadas na Figura 6. É possível verificar que, exceto para a amostra 60F:40M, os demais sistemas apresentaram curvas de sólidos superiores à manteiga de cacau nacional em temperaturas inferiores a 25°C, com destaque para a condição 20F:80M, entre as temperaturas de 10 a 15°C. Em temperaturas superiores a 25°C, apenas a amostra 0F:100M apresentou curva levemente superior, sendo que todos eles mostraram teores de sólidos próximos a zero em temperaturas próximas a 37°C, temperatura corpórea.



**Figura 6** - Curvas de sólidos das manteigas de cacau pura e das manteigas de cacau estruturadas.

Por meio da curva de sólidos é possível quantificar diversos parâmetros físicos das gorduras, muito importantes para uso industrial. Tem-se que um dos parâmetros avaliados é o conteúdo de gordura sólida a 25°C ( $S_{25^{\circ}\text{C}}$ ), o qual representa a dureza da gordura, ou caráter quebradiço. Outro parâmetro importante que pode ser extraído da curva de sólidos é a variação do conteúdo de gordura sólida de 25 a 35°C, denominado  $\Delta S$ . Tal parâmetro é muito utilizado na indústria de alimentos para avaliar a qualidade da manteiga de cacau em relação à velocidade de fusão (LUCCAS, 2001). Tem-se que para possuir boas propriedades para fabricação de chocolates, como derretimento na boca, desprendimento de

sabor e sensação de frescor, é necessário que a gordura apresente um alto valor de  $\Delta S$ . Já a presença de gordura sólida a temperaturas acima de 35 °C é indesejável, já que causa uma percepção ruim na boca de gordura cerosa, e é facilmente perceptível durante a degustação (LUCCAS, 2001). Para que a manteiga de cacau possa ser utilizada na fabricação de chocolates, é desejável que ela apresente um teor de gordura sólida acima de 50% a 25°C, e possua valores de conteúdo de sólidos a 35° próximo a zero (LUCCAS, 2001).

Os valores obtidos para as manteigas estruturadas e para a MC pura estão apresentados na Tabela 12. Apesar da diferença estatística na temperatura de fusão, tem-se que os valores estão muito próximos, não havendo uma variação considerada importante da temperatura de fusão das gorduras estruturadas, conforme era esperado. Por outro lado, todas as amostras apresentaram teor de  $S_{25^{\circ}\text{C}}$  acima de 50%, sendo que a amostra contendo apenas monoglicerídeos foi a que apresentou o maior teor de sólidos, além de apresentar alto  $\Delta S$ . No entanto, a amostra 0F:100M também apresentou o maior teor de sólidos a 35°C, com valor próximo de 3%. A amostra 50F:50M também se destacou, com valores superiores de  $S_{25^{\circ}\text{C}}$  e  $\Delta S_{25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C}}$ , quando comparado com a manteiga de cacau, porém com menor  $S_{35^{\circ}\text{C}}$  quando comparado com a amostra 0F:100M.

**Tabela 12 - Comparação entre as características físicas das manteigas estruturadas e da manteiga de cacau nacional pura, proveniente do sul da Bahia.**

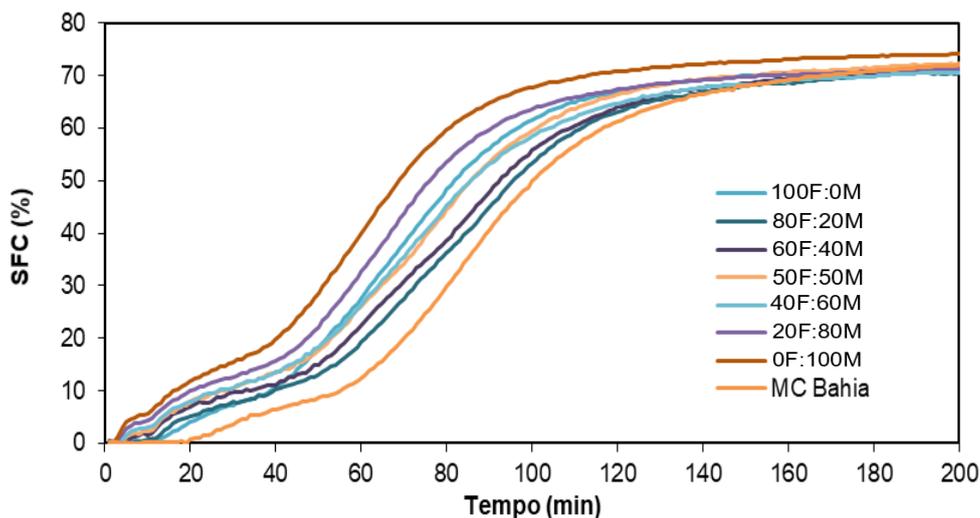
Amostra	$T_{\text{fusão}}(^{\circ}\text{C})$	$S_{25^{\circ}\text{C}}$	$\Delta S_{25^{\circ}\text{C} - 35^{\circ}\text{C}}$	$S_{35^{\circ}\text{C}}$
100F:0M	34,71 ± 0,03 <sup>b</sup>	57,64 ± 0,01 <sup>ef</sup>	55,41 ± 0,20 <sup>d</sup>	2,23 ± 0,19 <sup>b</sup>
80F:20M	34,45 ± 0,01 <sup>cd</sup>	57,46 ± 0,21 <sup>f</sup>	56,07 ± 0,18 <sup>d</sup>	1,39 ± 0,02 <sup>cd</sup>
60F:40M	34,40 ± 0,01 <sup>d</sup>	58,30 ± 0,07 <sup>de</sup>	57,27 ± 0,08 <sup>bc</sup>	1,03 ± 0,08 <sup>d</sup>
50F:50M	34,49 ± 0,00 <sup>cd</sup>	60,12 ± 0,30 <sup>b</sup>	58,82 ± 0,32 <sup>a</sup>	1,30 ± 0,01 <sup>cd</sup>
40F:60M	34,54 ± 0,04 <sup>c</sup>	58,96 ± 0,03 <sup>cd</sup>	57,15 ± 0,19 <sup>c</sup>	1,82 ± 0,22 <sup>bc</sup>
20F:80M	34,68 ± 0,02 <sup>b</sup>	59,37 ± 0,37 <sup>bc</sup>	57,12 ± 0,30 <sup>c</sup>	2,25 ± 0,10 <sup>b</sup>
0F:100M	34,84 ± 0,02 <sup>a</sup>	61,23 ± 0,13 <sup>a</sup>	58,16 ± 0,01 <sup>ab</sup>	3,07 ± 0,14 <sup>a</sup>
MC pura	34,40 ± 0,04 <sup>d</sup>	57,50 ± 0,04 <sup>f</sup>	57,30 ± 0,16 <sup>bc</sup>	0,21 ± 0,17 <sup>e</sup>

Letras diferentes na mesma coluna indicam médias estatisticamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

### ***Isoterma de cristalização***

A Figura 7 apresenta as isotermas de cristalização e a Tabela 13 apresenta os valores do tempo de indução e teor máximo de sólidos obtidos para a manteiga de cacau nacional e para as manteigas estruturadas produzidas no estudo. Em um processo de cristalização, o tempo de indução corresponde ao tempo necessário para formação de um núcleo estável. Verifica-se que as amostras que continha maiores teores de monoglicerídeos foram as que apresentaram menores tempos de indução, sendo que a amostra contendo apenas monoglicerídeos foi a que apresentou menor tempo de indução (3 minutos). De acordo com Basso et al. (2010), monoglicerídeos possuem um papel importante no processo de cristalização. Quando presentes em alta quantidade ou baixas temperaturas, tais compostos aumentam a quantidade de cristais formados e aceleram a taxa de cristalização. Dessa forma, os monoglicerídeos atuam como núcleos ou aceleradores de cristalização, reduzindo o tempo de cristalização (BASSO et al., 2010). O tempo de cristalização da manteiga de cacau é um importante parâmetro de controle de processo, pois está relacionado ao tempo de permanência do chocolate dentro do túnel de resfriamento e, portanto, está associado a fatores como produtividade, demanda energética e, conseqüentemente, custo final do produto.

Com relação ao teor máximo de sólidos, verificou-se que a proporção 0F:100M foi o que apresentou maior teor de sólidos a 17,5°C (74,1%). Já as demais amostras apresentaram teores similares de conteúdo máximo de sólidos, em torno de 71%, estando próximo do  $SFC_{máx}$  da manteiga de cacau (72%). Observa-se ainda na Figura 7 que todas as proporções apresentaram curvas de cristalização mais altas à da manteiga de cacau pura entre as temperaturas de 20 e 120°C, indicando a influência positiva dos agentes na estruturação da gordura.



**Figura 7** - Isotermas de cristalização a 17,5°C das manteigas de cacau estruturadas e da manteiga de cacau pura, proveniente do sul da Bahia.

**Tabela 13** - Tempo de indução e teor máximo de sólidos das manteigas estruturadas e da manteiga de cacau pura, obtidos a partir da isoterma de cristalização.

Amostra	Tempo de indução ( $\tau_{SFC}$ ) (min)	SFC máx (%)
100F:0M	13,50 ± 0,70	71,93 ± 0,51
80F:20M	12,00 ± 0,00	71,21 ± 0,88
60F:40M	7,00 ± 0,00	71,21 ± 0,23
50F:50M	5,00 ± 0,00	71,85 ± 0,57
40F:60M	5,00 ± 0,00	71,76 ± 0,15
20F:80M	4,00 ± 0,00	71,36 ± 0,18
0F:100M	3,00 ± 0,00	74,10 ± 0,39
MC pura	22,00 ± 0,71	72,02 ± 0,79

### **Curva de resfriamento – índice BCI**

Os valores obtidos do índice BCI para cada amostra estão apresentados na Tabela 14. Verifica-se que a manteiga de cacau pura, proveniente do sul da Bahia, apresentou um valor acima de 5, o que a caracteriza como uma gordura bastante dura. Já com relação aos valores obtidos para as manteigas de cacau estruturadas, não foi possível verificar uma linearidade dos resultados à medida em que o teor de mono ou fito aumentou ou diminuiu, sendo os valores bastante variáveis. No

entanto, na maioria dos casos, os valores ficaram abaixo de 5, porém, acima de 3,5, levando às manteigas possíveis de serem utilizadas na fabricação de chocolates, com destaques para as proporções 100F:0M e 50F:50M, que apresentaram valores de BCI superiores a 4, sendo de 4,6 e 4,1, respectivamente.

**Tabela 14 - Resultados obtidos pela análise de curva de resfriamento das amostras estruturadas e para a manteiga de cacau pura.**

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>n</sub> (°C)</b>	<b>t<sub>n</sub> (min)</b>	<b>Q (°C/min)</b>	<b>BCI</b>
100F:0M	19,6	10,9	0,17	4,6
80F:20M	21,0	8,2	0,08	3,2
60F:40M	21,3	8,6	0,10	3,9
50F:50M	20,9	9,5	0,13	4,1
40F:60M	21,0	8,7	0,12	3,6
20F:80M	21,2	8,1	0,16	3,3
0F:100M	21,3	7,8	0,17	3,8
MC pura	18,8	16,7	0,22	5,4

### ***Viscosidade aparente***

Os resultados obtidos da viscosidade aparente das amostras estruturadas e da manteiga de cacau pura, obtidos na temperatura de 40°C, estão apresentados na Tabela 15. Verifica-se que, quanto maior o teor de monoglicérides na amostra, maior o valor da viscosidade aparente, sendo que a amostra 7, que continha 100% de monoglicérido, apresentou o maior valor, de 0,75 Pa.s. Já as amostras que continham maiores teores de fitoesteróis, apresentaram pouca ou nenhuma mudança de viscosidade quando comparado com o valor da viscosidade aparente da manteiga de cacau pura.

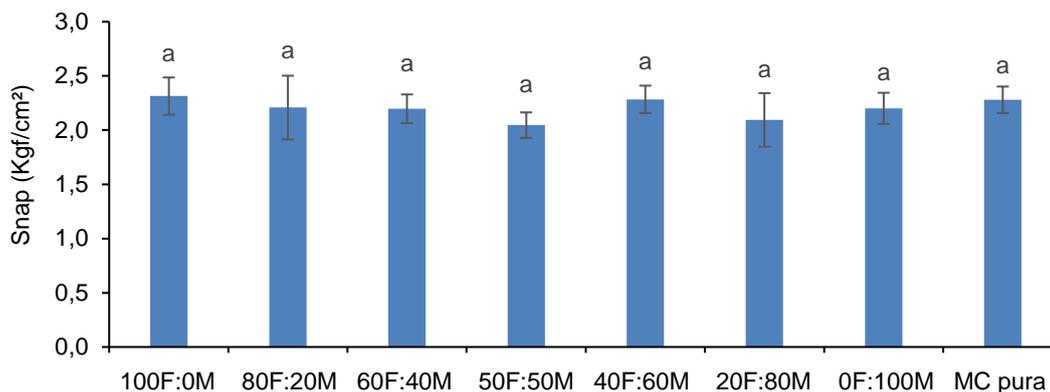
**Tabela 15 - Viscosidade aparente das manteigas de cacau estruturadas e da manteiga de cacau pura, na temperatura de 40°C.**

<b>Amostra</b>	<b>Viscosidade aparente (Pa.s)</b>
100F:0M	0,05 ± 0,00
80F:20M	0,05 ± 0,00
60F:40M	0,10 ± 0,00
50F:50M	0,18 ± 0,03
40F:60M	0,32 ± 0,04
20F:80M	0,53 ± 0,04
0F:100M	0,75 ± 0,09
MC pura	0,05 ± 0,00

### ***Tensão de ruptura (Snap test)***

Para a análise de tensão de ruptura, as amostras de manteiga de cacau estruturada e manteiga de cacau pura foram temperadas manualmente, em mesa de granito, já que, devido à quantidade de amostra produzida, não foi possível utilizar a temperadeira. O índice de temperagem foi monitorado por meio do termómetro Multitherm TC (Buhler, Suíça), de modo que todos os índices encontrados neste trabalho ficaram na faixa de 4 a 6. As amostras foram aquecidas até 40 °C, resfriadas até 28 °C e aquecidas novamente até 30 °C, utilizando-se um soprador térmico. Posteriormente, foram colocadas em moldes de forma retangulares, com dimensão de 8,2 x 2,4 x 0,7 cm, resfriadas em túnel de resfriamento e acondicionadas a 20 °C por 7 dias para a formação da rede cristalina.

Os resultados obtidos da análise de tensão de ruptura (*snap test*) das barras de MC estruturada e da MC pura estão apresentados na Figura 8. É possível verificar que não houve diferença estatística entre as amostras, sendo que todas elas ficaram com um valor de *snap* variando de 2,0 a 2,5 Kgf/cm<sup>2</sup>. Tem-se que o valor obtido para manteiga de cacau pura está muito próximo do valor obtido em estudo realizado por Quast (2008).



**Figura 8** - Tensão de ruptura das amostras estruturadas produzidas e da manteiga de cacau nacional pura.

## **ANÁLISES NOS CHOCOLATES**

Após avaliar os resultados obtidos das MC estruturadas, foi escolhida uma condição/amostra para aplicar em formulação de chocolate ao leite, a fim de verificar o comportamento da gordura estruturada no produto final. Dessa forma, escolheu-se a proporção 40F:60M para essa aplicação. Cabe ressaltar que, inicialmente, pretendia-se escolher a proporção 50F:50M para seguir com a aplicação em chocolates, pois foi a amostra que apresentou os melhores resultados globais nas análises realizadas. No entanto, observou-se que os resultados obtidos da amostra 40F:60M ficaram muito próximos aos da amostra 50F:50M. Um argumento que suportou essa decisão é que o fitoesterol é uma matéria-prima importada, de alto custo, enquanto que o monoglicerídeo utilizado é produzido no Brasil, com custo bem inferior comparado ao fito. Além disso, apresenta maiores facilidades de logística, como pontos de venda e distribuição e quantidades mínimas comercializadas. Desse modo, optou-se por escolher proporção 40F:60M para seguir com a aplicação em chocolates, pelo fato de que a proporção de monoglicerídeo nessa formulação ser maior.

Nessa etapa do trabalho, foram produzidas 3 amostras de chocolate ao leite, sendo uma amostra padrão (F1), uma contendo a manteiga de cacau estruturada com 5% de estruturante (F2), sendo 40% fitoesteróis livres e 60% monoglicerídeos, e uma terceira amostra (F3) contendo a manteiga de cacau estruturada adicionada de 1% de extrato de chá mate microencapsulado em pó, rico em polifenóis. O teor

de 1% de extrato adicionado nos chocolates foi determinado com base em testes preliminares realizados, onde foi determinada uma concentração em que o sabor residual do polifenol era minimizado.

Cabe ressaltar que 1% de micropartículas deste extrato de erva mate no chocolate representam a adição de 24,7 mg de polifenóis para cada 25 gramas de chocolate, que corresponde a uma porção de chocolate. Considerando que o consumo diário médio de polifenóis dos brasileiros é de 48,3 mg/dia (FALLER E FIALHO, 2009), esse teor de polifenóis adicionado em uma porção de chocolate já representa metade desse consumo diário, o que é algo bastante relevante. Esse valor é muito importante, já que o consumo de uma porção de chocolate por dia é viável (não é algo exagerado) e já ajudaria a aumentar em 50% a ingestão diária de polifenóis na dieta. Lembrando que o consumo diário total de polifenóis sugerido pelo “Guia Alimentar para a População Brasileira”, já levando em consideração a ingestão de frutas e hortaliças, é de 759 mg/dia.

A Tabela 17 mostra os valores obtidos nas análises de umidade, reologia (viscosidade plástica e limite de escoamento de Casson) e tamanho máximo de partículas dos chocolates ao leite produzidos.

**Tabela 16 - Resultados de umidade, viscosidade, limite de escoamento, tamanho máximo de partícula e tensão de ruptura (snap test) dos chocolates F1, F2 e F3.**

	F1	F2	F3
Umidade (%)	0,98 ± 0,07 <sup>b</sup>	1,16 ± 0,07 <sup>b</sup>	1,71 ± 0,16 <sup>a</sup>
Viscosidade plástica de Casson (Pa.s)	9,21 ± 0,34 <sup>a</sup>	4,58 ± 0,09 <sup>b</sup>	4,40 ± 0,57 <sup>b</sup>
Limite de escoamento de Casson (Pa)	1,82 ± 0,27 <sup>c</sup>	6,69 ± 0,32 <sup>b</sup>	12,44 ± 1,20 <sup>a</sup>
Tamanho máximo de partícula (µm)	19,0 ± 1,0 <sup>b</sup>	25,0 ± 1,5 <sup>a</sup>	25,0 ± 1,5 <sup>a</sup>

Letras diferentes na mesma linha indicam médias estatisticamente diferentes (p < 0,05).

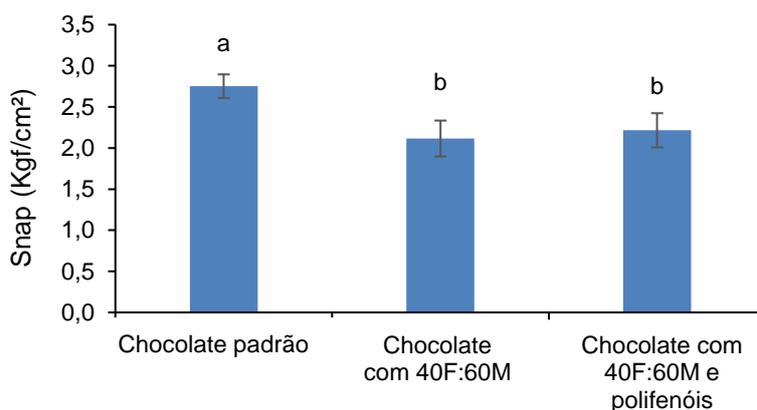
Para os chocolates contendo a manteiga de cacau estruturada (e também contendo polifenóis) foi necessário fazer alguns ajustes na formulação, com a adição de mais 0,1% de lecitina e de mais 0,1% de PGPR no final da etapa de

refino, 15 minutos antes de retirar o produto do moinho de esferas, visando melhorar ainda mais a fluidez e facilitar o descarregamento do produto no equipamento. É importante salientar que a necessidade de ajustes dessa natureza ou nas condições de processamento deverá ser revista em escala industrial, durante escalonamento, em função dos equipamentos utilizados na produção do chocolate. Todas as amostras apresentaram baixos valores de umidade, menores do que 2%, estando dentro do esperado para chocolates. A amostra contendo polifenóis foi a que apresentou o maior teor de umidade (1,71%) em relação às demais amostras. Provavelmente, isso pode ter ocorrido devido à incorporação do extrato de chá mate em pó, que, apesar de apresentar baixa umidade, apresenta natureza higroscópica.

De acordo com Beckett (2008), o limite de escoamento e a viscosidade plástica estão relacionados, respectivamente, com a energia necessária para o chocolate começar a fluir e a energia requerida para o chocolate continuar fluindo. Essa é uma característica particularmente importante para chocolates utilizados em produtos recobertos, onde é necessário que a cobertura de chocolate apresente um baixo valor de limite de escoamento, a fim de se obter uma camada mais fina de cobertura sobre o produto a ser coberto (BECKETT, 2008). Chocolates com maior valor de limite de escoamento não são adequados para utilizar como cobertura, mas sim para utilizar como gotas, como por exemplo, em *cookies* ou outros biscoitos assados (BECKETT, 2008).

Em estudo realizado por VISSOTTO et al. (1997), os autores avaliaram a reologia de chocolates ao leite, branco e meio amargo de 4 marcas diferentes. No caso dos chocolates ao leite, os valores de limite de escoamento variaram de 5,35 a 10,33 Pa, enquanto que para viscosidade de Casson a variação foi de 1,39 a 2,72. Considerando os três tipos de chocolate avaliados no estudo, o valor mais alto de viscosidade encontrado foi de 9,21 Pa.s. Já o limite de escoamento variou de 1,82 a 12,44 Pa. Schantz e Rohm (2005) avaliaram o efeito da adição de diferentes proporções de lecitina e PGPR em chocolates ao leite e meio amargo. Os autores obtiveram valores variando de 1,09 até 19,5 Pa no limite de escoamento e de 2,71 a 7,20 Pa.s na viscosidade de chocolates ao leite, estando próximo dos valores obtidos no presente trabalho.

O gráfico da Figura 9 apresenta os valores da tensão de ruptura de cada amostra de chocolate. Os valores de *snap* variaram de 2,1 a 2,8 Kgf/cm<sup>2</sup>. Tem-se que os chocolates produzidos com a manteiga de cacau estruturada, adicionados ou não de polifenóis, apresentaram menores valores de *snap*. Além disso, também apresentaram um barulho mais baixo (*snap*) durante a quebra das barrinhas no equipamento. Em trabalho realizado por Miyasaki (2013), também foi feita a divisão da força pela área da secção transversal no ponto de quebra da barrinha. Os resultados obtidos do *snap* para amostrar de chocolate meio amargo variaram de 2,6 a 3,4 Kgf/cm<sup>2</sup>



**Figura 9** - Tensão de ruptura das amostras de chocolate ao leite padrão, com manteiga de cacau estruturada e com manteiga de cacau estruturada e 1% de polifenóis.

Por conta de algumas dificuldades enfrentadas durante este trabalho, não foi possível realizar a análise de polimorfismo por meio da análise de difração de raios-X nas amostras, cujos resultados poderiam garantir se a Forma polimórfica  $\beta$  foi formada na manteiga de cacau contendo os estruturantes. No entanto, ressalta-se a importância da realização dessa análise, a fim de verificar o efeito dos agentes de estruturação no polimorfismo na manteiga de cacau.

## 6. CONCLUSÕES

Embora manteigas de cacau brasileiras são caracterizadas por serem mais macias quando comparadas com manteigas provenientes de países como Gana e Malásia, a amostra estudada, da espécie Forasteiro amelonado, provenientes de diversas fazendas localizadas no sul da Bahia, apresentou características físico-

químicas próximas à amostra comercial, utilizada por indústrias nacionais de chocolate;

Os resultados obtidos neste estudo sugerem que não é recomendável utilizar a curva de sólidos como único critério de escolha/seleção de manteigas de cacau para aplicação em chocolates;

A proporção de fito e mono que apresentou os melhores resultados na estruturação da manteiga de cacau é composto por 50F:50M (monoglicerídeo:fitoesterol). No entanto, devido ao menor custo e facilidades de logística do monoglicerídeo (pontos de venda e distribuição e quantidades mínimas comercializadas), optou-se para aplicação em chocolates a proporção 40F:60M, composto por 40% fito e 60% mono;

Os monoglicerídeos atuam como núcleos de cristalização e aceleram a cristalização da manteiga de cacau, trazendo benefícios estruturais em chocolates e vantagens econômicos em linhas de produção;

A adição dos estruturantes não alterou significativamente os valores de temperatura de fusão e cristalização da manteiga de cacau. Além disso, também não houve diferença estatística com relação à tensão de ruptura (*snap*) da manteiga de cacau;

A adição de 1% de extrato de chá mate microencapsulado, rico em polifenóis, não alterou de forma significativa a distribuição de tamanho de partícula do chocolate. Além disso, os chocolates produzidos com ou sem polifenóis apresentaram teores de umidade, viscosidade e limite de escoamento dentro de valores considerados adequados para chocolate ao leite;

O estudo mostrou a viabilidade técnica da estruturação da manteiga de cacau utilizando monoglicerídeos e fitoesteróis livres, bem como a incorporação de polifenóis microencapsulados em chocolates, visando a obtenção de produtos mais saudáveis e mais estáveis termicamente, sem alterar as propriedades físicas desejadas no chocolate, sobretudo suas características de fusão.

## **7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

-Estudar a estabilidade acelerada da manteiga de cacau contendo os estruturantes, utilizando ciclização de temperatura, visando conhecer a estabilidade

da rede formada. Repetir o estudo com o chocolate produzido com a manteiga de cacau estruturada para verificar a estabilidade ao *fat bloom*.

-Realizar estudo de viabilidade econômica dos produtos, bem como avaliar o escalonamento visando futura comercialização da manteiga de cacau estruturada e do chocolate contendo a manteiga adicionada de monoglicerídeo e fitoesterol;

-Dar continuidade aos estudos com bigéis, utilizando homogeneizador em altas pressões, visando a obtenção de partículas com tamanhos em escala nanométrica, que possam levar a sistemas mais estáveis, possibilitando a maior incorporação dos compostos bioativos e, provavelmente, melhorando a percepção sensorial;

-Considerando que não é viável industrialmente o armazenamento de gorduras sob refrigeração, realizar um estudo da estabilidade microbiológica e oxidativa dos bigéis, tendo em vista que se tratam de misturas constituídas por água/ óleo/gordura, podendo necessitar requisitos especiais para conservação em temperatura ambiente (como por exemplo, embalagens).

## 8. REFERÊNCIAS

ABICAB. Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados. 2018. Disponível em: <http://www.abicab.org.br/noticias/setor-de-chocolates-fecha-2017-com-volume-de-producao-praticamente-estavel-21-07-18/> Acesso em: 20 abr. 2019.

AFOAKWA, E. O. **Chocolate Science and Technology**. UK: Wiley Blackwell, 2010.

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

AOCS. American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 6ed, Champaign, 2009.

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

BECKETT, S. T. **The science of chocolate**. Cambridge: RSC Paperbacks, 2000.

BOT, A.; AGTEROF, W. G. M. Structuring of Edible Oils by Mixtures of  $\gamma$ -oryzanol with  $\beta$ -sitosterol or Related Phytosterols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, p. 513-521, 2006.

BRUTTEL, P.; SCHLINK, R., **Water Determination by Karl Fischer Titration**. Metrohm Ltd., CH-9101 Herisau, Switzerland, 2003.

BUSCATO, M. H. M. *et al.* Delaying fat bloom formation in dark chocolate by adding sorbitan monostearate or cocoa butter stearin. **Food Chemistry**, v. 256, n. February, p. 390–396, 2018.

CHAISERI, S.; DIMICK, P. S. Dynamic crystallization of cocoa butter. Characterization of simple lipids in rapid- and slow-nucleating cocoa butters and their seed crystals. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, p.1491-1496, 1995.

DASSANAYAKE, L. S. K.; KODALI, D. R.; UENO, S. Formation of oleogels based on edible lipid materials. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 16, p. 432-439, 2011.

FALLER, A. L. K.; FIALHO, E. Disponibilidade de polifenóis de frutas e hortaliças consumidas no Brasil. **Revista Saúde Pública**, v. 43, p. 211-218, 2009.

FRANCIS, F. P.; CHIDANBARAM, R. Hybrid hydrogel dispersed low fat and heat resistant chocolate. **Journal of Food Engineering**, v. 256, p. 9-17, 2019.

GODOI, K. R. R. *et al.* Dispersed free phytosterols as structuring agents in lipid systems with reduced saturated fat. **Grasas y Aceites**, v. 68, p. 1-15, 2017.

GOTTI, R.; FURLANETTO, S.; PINZAUTI, S.; CAVRINI, V. Analysis of catechins in *Theobroma cacao* beans by cyclodextrin-modified micellar electrokinetic chromatography. **Journal of Chromatography A**, New York, v. 1112, p. 345-352, 2006.

GUSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L. Occurrence and characterization of oils and fats. **The Lipid Handbook**. CRC Press, Boca Raton, p. 37-141, 2007.

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

KATAN, M. B.; GRUNDY, S. M.; JONES, P.; LAW, M.; MIETTINEN, T.;

PAOLETTI, R. Efficacy and safety of plant stanols and sterols in the management of blood cholesterol levels. **Mayo Clin Proc**, v. 78, p. 965-978, 2003.

KOUZOUNIS, D.; LAZARIDOU, A.; KATSANIDIS, E. Partial replacement of animal fat by oleogels structured with monoglycerides and phytosterols in frankfurter sausages. **Meat Science**, v. 130, 2017.

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

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

MERCADO DO CACAU. Rota do Cacau promove desenvolvimento econômico e sustentável na Bahia e no Pará. 2019. Disponível em: <http://mercadodocacau.com/artigo/rotadocacaupromove-desenvolvimento-economico-esustentavel-na-bahia-e-no-para> Acesso em: 30 set. 2019.

MIYASAKI, E. K. **Avaliação de emulsificantes do tipo lecitinas modificadas na cristalização da manteiga de cacau e de chocolate amargo**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2013.

OJJO, N. K. O. *et al.* **Changes in microstructural, thermal, and rheological properties of olive oil/monoglyceride networks during storage**. *Food Research International*, v. 37, p. 385-393, 2004.

OLIVEIRA, G. M. **Obtenção e caracterização de bases lipídicas destinadas à estabilização do polimorfismo de lipídios com ênfase na manteiga de cacau**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2016.

OKURO, P. K. *et al.* Lecithin and phytosterols-based mixtures as hybrid structuring agents in different organic phases. **Food Research International**, v. 111, p. 168–177, 2018.

PATEL, A. R.; DEWETTINCK, K. Edible oil structuring: an overview and recent updates Review. **Food and Function**, v. 7, p. 20-29, 2016.

PANAGIOTOPOULOU, E.; MOSCHAKIS, T.; KATSANIDIS, E. Sunflower oil

organogels and organogel-in-water emulsions (part II): Implementation in frankfurter sausages. **LWT - Food Science and Technology**, v. 73, p. 351–356, 2016.

PAZ-YÉPEZ, C.; PEINADO, I.; HEREDIA, A.; ANDRÉS, A. Lipids digestibility and polyphenols release under *in vitro* digestion of dark, milk and white chocolate. **Journal of functional foods**, v. 52, p. 196-203, 2019.

PÉREZ-JIMÉNEZ, J. *et al.* Identification of the 100 richest dietary sources of polyphenols: An application of the Phenol-Explorer database. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 64, p. 112–120, 2010.

QUAST, L. **Estudo da adição de gorduras alternativas na cristalização da manteiga de cacau**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2008.

QUIDEAU, S.; DEFFIEUX, D.; DOUAT-CASASSUS, C.; POUYSEGU, L. Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis. **Angew. Chem. Int.** v. 50, p. 586-621, 2011.

RICHTER, M.; LANNES, S. C. S. Ingredientes usados na indústria de chocolates. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, p. 358-369, 2007.

RIBEIRO, A. P. B. *et al.* 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.

RIBEIRO, A. P. B. *et al.* Physico-chemical properties of Brazilian cocoa butter and industrial blends. Part I - Chemical composition, solid fat content and consistency. **Grasas y Aceites**, v. 63, p. 79–88, 2012.

ROZNER, S.; GARTI, N. The activity and absorption relationship of cholesterol and phytosterols. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 283-283, p. 435-456, 2006.

SCHANTZ, B.; ROHM, H. Influence of lecithin-PGPR blends on the rheological properties of chocolate. **LWT - Food Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 41–45, 2005.

SHUKLA, Vijai. Cocoa Butter, Cocoa Butter Equivalents, and Cocoa Butter Substitutes. In: AKOH, Casimir. **Handbook of Functional Lipids**. Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 279-307.

SINTANG, M. D. B. *et al.* Phytosterols-induced viscoelasticity of oleogels prepared by using monoglycerides. **Food Research International**, v.100, p. 832-840, 2017.

STORTZ, T. A.; MARANGONI, A. G. Ethylcellulose solvent substitution method of preparing heat resistant chocolate. **Food Research International**, v.51, p. 797-803, 2013.

VALOPPI, F.; CALLIGARIS, S.; BARBA, L.; ŠEGATIN, N.; ULRIH, N. P.; NICOLI, M. C. Influence of oil type on formation, structure, thermal, and physical properties of monoglyceride-based organogel. **European Journal of lipid science and technology**, v. 119, p. 1-10, 2017.

VISSOTTO, F. Z.; SOLER, M. P.; VITALLI, A. A.; LUCCAS, V.; BRAGAGNOLO, N.; TURATTI, J. M.; SZUSTER, R. Propriedades reológicas de chocolates comerciais tipo cobertura. *Coletânea do ITAL*. v. 27, n. 1/2, p. 129-137, 1997.

VISSOTTO, F.Z.; LUCCAS, V.; BRAGAGNOLO, N.; TURATTI, J.M.; GRIMALDI, R.; FIGUEIREDO, M.S. Características físico-química e reológica de chocolates tipo cobertura elaborado com gorduras alternativas. **Brazilian Journal of Food Technology**, n.20, p.139-148, 1999.

ZENG, Y.; BRAUN, P.; KELLER, J. P.; PAGGIOS, K.; JACOB, J.; PIRHALLA, S. Exothermal analysis of cocoa butter, cocoa liquor, and chocolate mass with MultiTherm TC™. **Inform Magazine**, February, p. 1-15, 2021.

## ANEXO I

### TESTES PRELIMINARES UTILIZANDO BIGÉIS

Inicialmente, o objetivo deste trabalho era aumentar a estabilidade térmica da manteiga de cacau nacional empregando-se a tecnologia de bigéis, produzidos em alta pressão. O uso do homogeneizador de alta pressão tinha a finalidade de produzir um bigel em escala nanométrica, com maior estabilidade, auxiliando na estruturação da manteiga de cacau. Além disso, o menor tamanho das partículas poderia promover uma maior incorporação dos compostos fenólicos (bioativos), devido a maior superfície de contato obtida nessa escala quando comparada com a escala micrométrica.

Para um melhor entendimento do que é um bigel e do que era proposto no trabalho, tem-se que géis são estruturas baseadas em uma rede tridimensional composta por dois componentes, sendo um líquido, que atua como solvente, geralmente em altas concentrações, e um agente estruturante, em concentrações menores. O agente estruturante é responsável pela estruturação do sistema, no qual atua envolvendo a fase líquida através da formação de uma rede tridimensional, obtendo-se assim um gel com propriedades rígidas e ao mesmo tempo com características elásticas (semissólidas). Baseado no tipo de solvente, os géis podem ser classificados em hidrogéis, quando são formulados à base de água, ou organogéis, quando se utiliza um solvente orgânico (SHAKEEL et al., 2019). Além disso, o organogel pode ser denominado oleogel quando o solvente utilizado for um óleo comestível (MARANGONI e GARTI, 2011).

Os bigéis são sistemas bifásicos obtidos pela mistura de hidrogel (fase aquosa gelificada) com oleogel (fase oleosa gelificada), em diferentes proporções, sob agitação contínua em altas taxas de cisalhamento, a fim de se obter um sistema homogêneo (SINGH et al., 2014). Os bigéis se diferem de outros sistemas bifásicos pelo fato de que as duas fases (polar e apolar) são estruturadas, o que garante maior estabilidade ao sistema. Além de serem sistemas mais estáveis, comparados com emulsões, cremes e emulgéis, uma grande vantagem dos bigéis é a possibilidade de veicularem compostos de natureza hidrofílica e lipofílica simultaneamente, serem de fácil preparo e a possibilidade de manipular as

propriedades do sistema modificando as frações dos estruturantes e proporções de cada fase.

Dessa forma, no início deste trabalho, pretendia-se produzir um oleogel composto por manteiga de cacau e fitoesteróis livres (estruturante da fase oleosa) e um hidrogel composto por água, proteína de soro de leite (estruturante da fase aquosa) e polifenóis, com objetivo também de aumentar a saudabilidade dos chocolates produzidos com essa matéria-prima. Dessa forma, seria possível a elaboração de chocolates brancos com polifenóis (já que esta categoria de chocolates não contém polifenóis por não terem cacau na formulação), além de aumentar o teor desses compostos no chocolate ao leite (categoria de chocolate mais consumida, principalmente por crianças e adolescentes).

Ressalta-se que é possível obter o bigel de duas maneiras: uma delas é fazendo a gelificação das duas fases inicialmente e depois fazer a mistura para formação do bigel; ou ainda, é possível fazer a mistura do oleogel e hidrogel antes de serem submetidos à gelificação, e depois colocar o sistema para gelificar. Para produção do bigel proposto neste trabalho, seria feita a mistura do hidrogel e do oleogel, antes de serem submetidos à gelificação, utilizando um agitador mecânico (Ultra Turrax), obtendo-se uma emulsão primária. Em seguida, a mesma seria submetida a homogeneização em alta pressão e, posteriormente, acondicionada em BOD a 5°C por 24h e 25°C por 24h para permitir a formação da rede estruturada.

Para elaboração do oleogel, a manteiga de cacau foi aquecida até uma temperatura de aproximadamente 130°C, pois o fitoesterol livre apresenta uma faixa de temperatura de fusão de 130 a 140°C. Para a elaboração do hidrogel, não seria necessário utilizar aquecimento, já que o isolado proteico de soro de leite (WPI) e os polifenóis apresentam alta solubilidade em água. No entanto, para permitir uma mistura efetiva de ambas as fases, sem ocorrer solidificação da manteiga de cacau ou dos fitoesteróis, foi necessário o aquecimento da água até uma temperatura de aproximadamente 60°C, a fim de não desnaturar a proteína e permitir uma melhor mistura com o oleogel.

No início do estudo foram feitos pré-testes para produção dos hidrogéis e oleogéis separadamente, a fim de entender a estruturação isolada desses sistemas.

Para o preparo dos hidrogéis, foram utilizadas as metodologias proposta por Betz e Kulozik (2011) e De Vries et al. (2015), com algumas modificações. De modo geral, foram preparadas soluções contendo WPI nas concentrações de 4, 6, 10 e 12% de proteína (em base seca – b.s.) e água destilada. As soluções foram agitadas durante 2 h em agitador magnético e armazenadas a 5 °C por 12 h para completa hidratação da proteína. Posteriormente, foi realizado o aquecimento das soluções (em banho térmico) a 80°C durante 30 minutos, para indução da formação do gel. As amostras foram avaliadas visualmente em relação à formação ou não de gel, bem como ocorrência de separação de fases ou presença de sinérese. Para isso, utilizou-se a classificação visual proposta por Godoi et al. (2019), apresentada na Tabela 19. As amostras foram colocadas em béqueres de vidro de 50 mL e armazenadas em BOD a 5 °C por 24 horas e 25 °C por 24 horas. A análise visual da amostra foi realizada logo após a amostra permanecer 24 horas a 25 °C.

**Tabela 17 - Classificação por meio da avaliação visual dos géis.**

<b>Avaliação visual do gel</b>	<b>Classificação</b>
Totalmente firme	5
Firme	4
Médio	3
Fraco	2
Totalmente líquido	1

Fonte: GODOI *et al.*, 2019.

Para ser classificado como um gel totalmente líquido (1), a amostra deve escoar com facilidade, semelhante a uma solução aquosa; um gel fraco (2) é caracterizado quando a amostra apresenta certa viscosidade, com escoamento mais lento em relação ao totalmente líquido; um gel médio (3) é caracterizado quando a amostra se apresenta visualmente como um gel, mas com fácil escoamento quando é vertida ou submetida à força; um gel firme (4) é obtido quando a amostra se apresenta visualmente como um gel, não há escoamento quando o béquer é vertido, mas o escoamento ocorre lentamente quando a amostra é submetida à força (que corresponde a 5 pequenas batidas no béquer vertido, em direção à superfície de apoio); já para ser classificado como um gel totalmente firme

(5), a amostra deve apresentar visualmente como um gel e sem escoamento quando o béquer é vertido ou submetido à força (GODOI et al., 2017). A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos nos testes dos hidrogéis.

**Tabela 18 - Resultados obtidos dos testes dos hidrogéis.**

Teste	Teor de proteína (%b.s.)	Processo de preparo do hidrogel	Classificação visual do gel	Resultado visual
1	4	-Tratamento térmico em banho de água a 80°C (temperatura medida na solução de proteína).	1	
2	6	-Tratamento térmico em banho de água a 80°C (temperatura medida na solução de proteína).	2	
3	10	-Tratamento térmico em banho de água a 80°C (temperatura medida na solução de proteína).	3	
4	10	-Tratamento térmico em banho de água a 80°C (temperatura do banho) seguido de banho de gelo por 5 min;	5	

5            12            -Tratamento térmico em  
banho de água a 80°C  
(temperatura do banho)  
seguido de banho de gelo  
por 5 min;



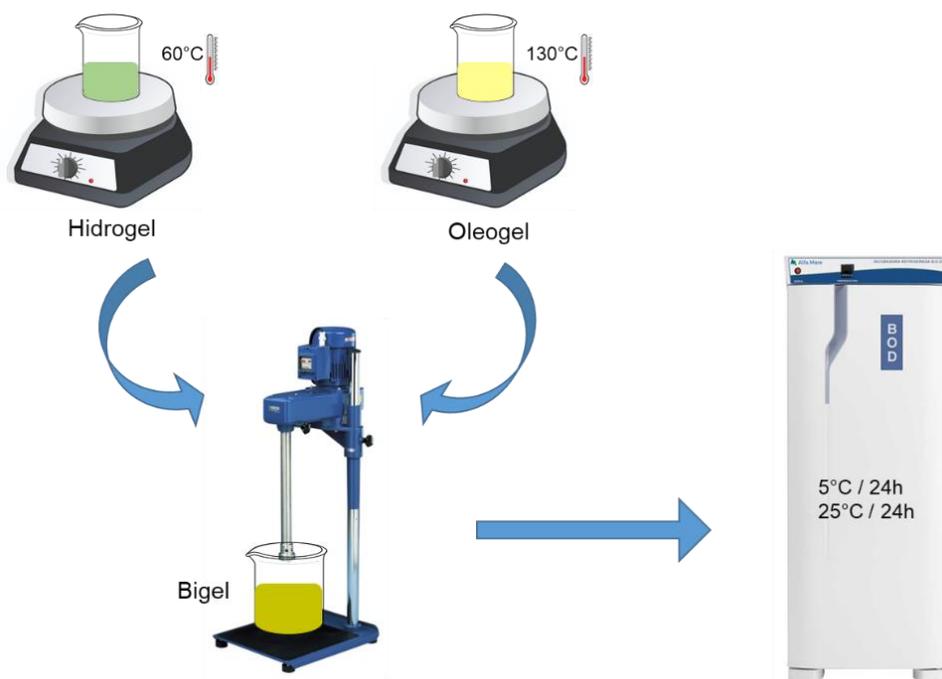
O tipo de tratamento térmico empregado influenciou muito na textura do gel obtido, sendo que os testes 4 e 5 foram os que apresentaram melhores resultados para formação visual do gel. Isso porque a solução foi aquecida em banho-maria e alcançou uma temperatura máxima de 60 °C. Já nos testes 1, 2 e 3, a temperatura da solução proteica chegou a 80 °C, provavelmente causando a desnaturação das proteínas, dificultando a formação de gel. Além disso, verificou-se que a concentração de proteína na solução também é um fator a ser levado em consideração para obtenção dos géis. Avaliando os testes 1, 2 e 3, apesar de não ter sido formado uma rede estruturada nos três testes, verificou-se que, o teste 3 (10% WPI) apresentou uma classificação visual igual a 3, enquanto que nos testes 1 (4% WPI) e 2 (6% WPI) a solução permaneceu líquida, e foi classificada como um gel tipo 1 e 2, respectivamente.

Com esses testes, foi possível verificar que o hidrogel obtido não apresentou termoreversibilidade após reaquecimento e, ainda, o WPI poderia formar grumos quando submetido ao aquecimento. Isso poderia ser um problema, já que a mistura (hidrogel e oleogel) deveria ser passada a quente (aproximadamente 60°C) no homogeneizador a alta pressão para não solidificar a manteiga de cacau e entupir o equipamento. No entanto, dependendo da temperatura, a proteína poderia desnaturar e causar grumos, podendo entupir o equipamento também.

Para os testes de formação do bigel, preparou-se um hidrogel composto por água, isolado proteico de soro de leite (10%), e acrescentou-se extrato de chá verde em pó (15%), rico em polifenóis. O oleogel foi composto por manteiga de cacau, fitoesteróis livres (3%) e lecitina de girassol (0,5%). Os géis foram passados separadamente no homogeneizador em alta pressão, a 3 ciclos de 800 bar, conforme trabalho de Santos et al. (2019), sendo que o hidrogel estava em temperatura ambiente e o oleogel estava aquecido a 130°C. Após passar no

homogeneizador, os géis foram misturados em agitador mecânico (Ultra Turrax), de forma que o bigel formado era composto por 50% hidrogel e 50% oleogel. No entanto, logo após a homogeneização, o sistema começou a apresentar separação de fase, indicando que o sistema não estava estável. Desse modo, verificou-se que era mesmo necessário passar a mistura no equipamento a alta pressão para a estabilidade desejada no sistema e que o mesmo seria fundamental para garantir a estabilidade do sistema desejado.

É importante ressaltar que, dias após esse último teste, deu-se início à pandemia do Covid-19 no Brasil e houve o fechamento de todos os laboratórios de pesquisa no país. Ressalta-se que, para realização deste trabalho, foi firmada uma parceria com o laboratório de óleos e gorduras da Unicamp, o qual possui diversos equipamentos fundamentais para o projeto, incluindo o homogeneizador a alta pressão. No entanto, o laboratório da Unicamp permaneceu fechado para alunos externos por mais de 1 ano e, durante esse tempo, buscou-se alternativas para continuidade do trabalho, como busca por empresas ou outras Universidades que tivessem esse equipamento e que fosse possível de ser utilizado com segurança, considerando as condições da pandemia. No entanto, após diversos esforços, não foi possível conseguir esse equipamento e o projeto teve que continuar sem o uso do equipamento a alta pressão. Assim, foram realizados diversos testes a fim de verificar a possibilidade em se produzir um sistema estável apenas em equipamento Ultra Turrax. Os bigéis foram preparados conforme ilustração da Figura 10.



**Figura 10** - Esquema ilustrando as etapas para produção do bigel sem o homogeneizador a alta pressão.

Nestes testes realizados, foram produzidos bigéis contendo 50% de fase aquosa (hidrogel) e 50% de fase oleosa (oleogel), sendo que os parâmetros utilizados em cada teste estão apresentados na Tabela 21.

**Tabela 19 - Parâmetros para elaboração dos bigéis nos testes realizados.**

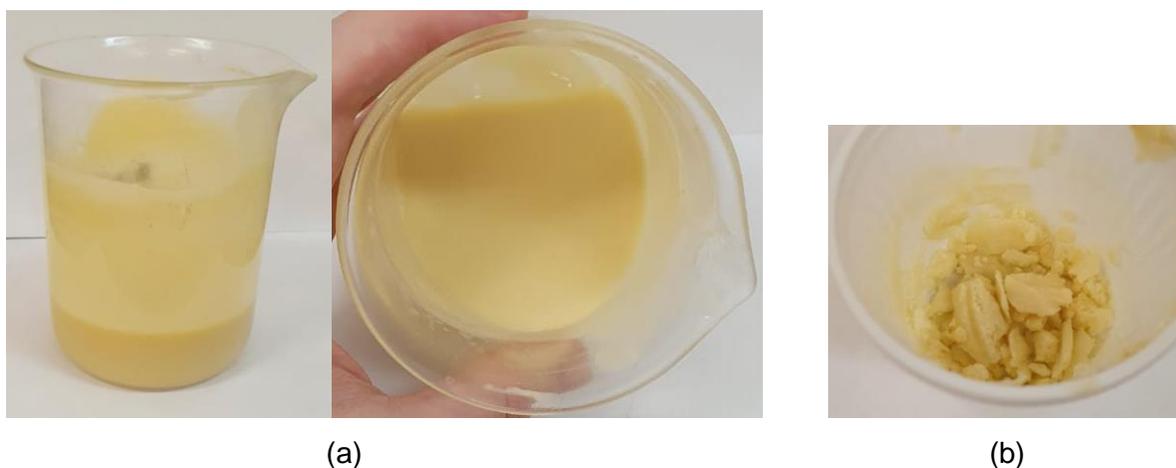
	<b>Preparo do hidrogel</b>	<b>Preparo do oleogel</b>	<b>Preparo do bigel</b>	<b>Comentários</b>
<b>Teste 1</b>	Mistura da água e proteína do soro de leite (6%). Aquecimento a 60°C.	Mistura de fitoesteróis livres (3%) com a manteiga de cacau derretida a 130°C, a fim de permitir a solubilização dos fitoesteróis.	Mistura do hidrogel com oleogel, em proporção 50:50 sob agitação em Ultra Turrax a 7500 rpm durante 1 minuto	Como o sistema apresentou separação de fase, o mesmo não seguiu para a etapa de cristalização. O objetivo deste teste foi avaliar a possibilidade da retirada da lecitina.
<b>Teste 2</b>	Mistura da água e proteína do soro de leite (6%). Aquecimento a 60°C.	Mistura de 3% de fitoesteróis livres, 2% de lecitina de girassol e 45% de manteiga de cacau (130°C).	Mistura em agitador Ultra Turrax a 7500 rpm por 1 minuto e o bigel obtido foi submetido à cristalização a 5°C por 24h e 25°C por 24h.	-
<b>Teste 3</b>	Mistura da água, proteína do soro de leite (6%) e extrato de chá verde em pó (14%). Aquecimento a 60°C.	Mistura de fitoesteróis livres (3%), de lecitina de girassol (2%) e de manteiga de cacau (45%) a 130°C.	Mistura das duas fases em agitador Ultra Turrax a 7500 rpm por 1 minuto e o bigel obtido foi submetido à cristalização a 5°C por 24h e 25°C por 24h.	Nesse terceiro teste, após a cristalização, o sistema foi submetido novamente ao aquecimento em micro-ondas e posterior cristalização, com objetivo de verificar se o sistema era termorreversível.

As imagens dos bigéis obtidos em cada um dos 3 testes estão apresentadas nas Figuras 11, 12 e 13. Na Figura 11, pode-se verificar que o bigel sem a lecitina não apresentou uma solução homogênea, onde é possível visualizar a separação

das duas fases no sistema. Esse teste foi realizado para verificar se a lecitina pudesse ser retirada do sistema, já que a proteína de soro de leite também possui propriedades emulsificantes, como já apresentada em diversos trabalhos na literatura. No entanto, foi possível verificar que nas condições destes teste apenas a proteína não foi suficiente para estabilizar o sistema. Desse modo, foi realizado um segundo teste empregando a lecitina de girassol na elaboração do bigel. Pelas imagens da Figura 12, é possível observar que, com a lecitina, foi possível obter um bigel com aspecto mais homogêneo. Após cristalização de uma parte desse bigel, verificou-se que o mesmo solidificou, com um aspecto visual mais parecido com a manteiga de cacau pura. No entanto, o mesmo apresentou muitos pontos brancos que, posteriormente, verificou-se ser devido à presença de proteína e água na amostra.



**Figura 11** - Imagens do bigel obtido no teste 1, sem a lecitina de soja.

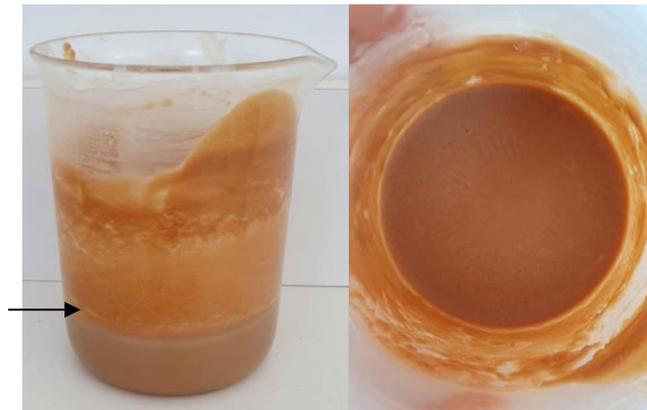


**Figura 12** - Imagens do bigel obtido no teste 2, com a lecitina de soja e sem o extrato, (a) logo após elaboração e (b) após cristalização a 5°C por 24h e 25°C por 24h.

No teste 3 foi elaborado um bigel apresentando todos os componentes que se desejava adicionar neste projeto. O teor de 14% de extrato de chá verde foi determinado com base na quantidade de polifenóis presentes nos chocolates ao leite. Além disso, tem-se que uma quantidade superior a essa dificulta a elaboração do hidrogel, já que o extrato é um pó bastante higroscópico e absorve grande quantidade de água. Pelas imagens apresentadas na Figura 13, é possível observar que o sistema ficou com uma coloração marrom escuro. O sistema apresentou pequenas partículas perceptíveis na mão e uma viscosidade superior em relação aos demais testes apresentados (Figura 13 (a)). Após ser submetido às condições de cristalização, pode-se verificar que o bigel apresentou uma textura bastante firme e uma separação de fase, indicada pela seta preta na Figura 13 (b). O sistema não ficou estável, o que pode ter sido ocasionado pelo baixo tempo de agitação das fases, ou ainda, a velocidade utilizada na agitação pode não ter sido suficiente. Após ser reaquecido em micro-ondas até completa fusão, verificou-se que o mesmo desestabilizou, onde foi possível sentir a presença dos cristais de fitoesteróis. Após ser submetido novamente às condições de cristalização, observou-se uma nítida separação de fase e desestabilização do sistema (Figura 13 (c)).



(a)



(b)

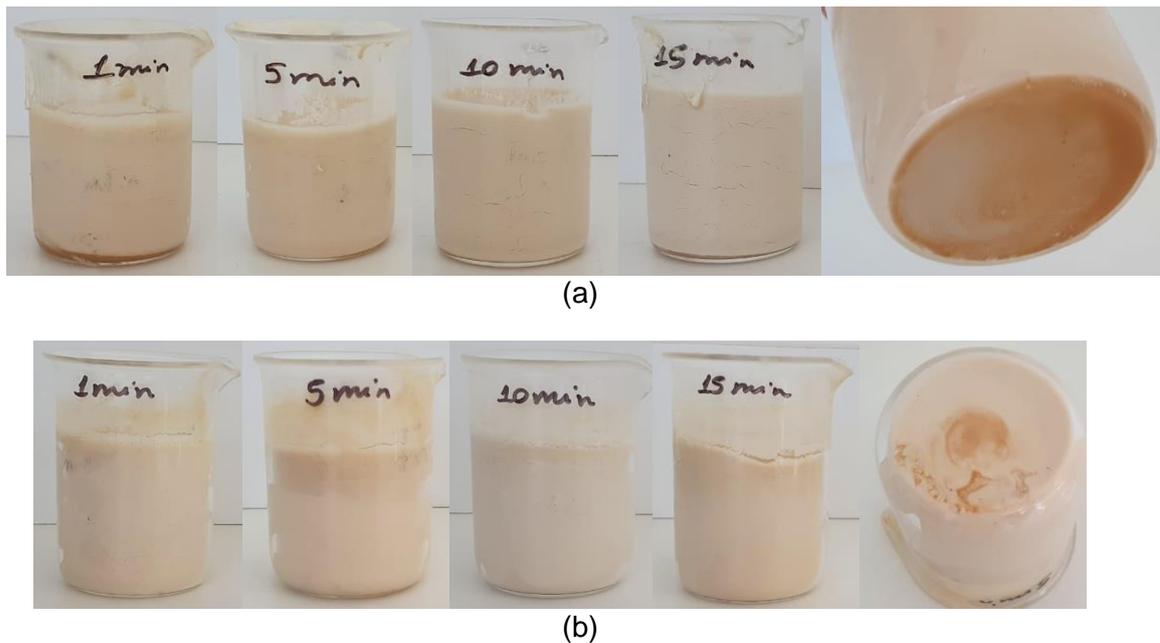


(c)

**Figura 13** - Bigel obtido no teste 3 (a) logo após sua produção, (b) após cristalização a 5°C por 24h e 25°C por 24h e (c) recristalização após aquecimento

Pelo fato do sistema não ter ficado estável e ter apresentado separação de fase após a cristalização, foi feito um estudo para verificar se o tempo de homogeneização e a velocidade de agitação poderiam influenciar essa estabilidade e se a mesma poderia ser melhorada. Dessa forma, foi preparada uma outra formulação de bigel, onde optou-se por diminuir o teor de extrato de chá verde para 5%, a fim de tentar melhorar a cor da gordura e também a estabilidade do bigel. Os

tempos de agitação avaliados foram: 1, 5, 10 e 15 minutos e as velocidades avaliadas foram 7.500 rpm e 15.500 rpm. O bigel elaborado era composto por 39% de água, 6% de proteína de soro de leite, 5% de extrato de chá verde, 3% de fitoesteróis livres, 2% de lecitina de girassol e 45% de manteiga de cacau. As imagens apresentadas na Figura 14 correspondem aos bigéis após serem submetidos a cristalização a 5°C por 24h e 25°C por 24h.



**Figura 14** - Bigéis produzidos com agitação a (a) 7.500 rpm e (b) 15.500 rpm.

Verificou-se que os bigéis submetidos a agitação de 15.500 rpm apresentaram maior estabilidade com relação aos submetidos a 7.500 rpm. No entanto, em ambos os casos foi observada uma separação de fase no fundo do béquer (bem menor na agitação de 15.500 rpm), sendo possível verificar uma solução de água com extrato de chá verde. Além disso, o sistema apresentou muitas “fissuras” com água e ficou bem macio ao apertar, sendo visível a separação da água na parte superior.

Além dos testes descritos acima, também foram realizados outros testes produzindo bigéis como por exemplo, substituindo a proteína por alginato de sódio (polissacarídeo mimético de gordura) com objetivo de tentar melhorar a estabilidade do sistema. No entanto, após diversos testes e diversas tentativas de se obter bigéis estáveis sem o uso do equipamento de alta pressão, concluiu-se que não

seria possível seguir o trabalho com essa tecnologia e que o homogeneizador seria um equipamento fundamental neste projeto para se obter a quebra dos glóbulos de gordura a tamanhos nanométricos e, conseqüentemente, obter uma estabilidade efetiva do sistema.

Desse modo, optou-se por realizar um estudo incorporando diferentes proporções de mono e fito na manteiga de cacau, com concentração de estruturantes de 5%, e as misturas foram caracterizadas por meio das análises de curva de sólidos, isoterma de cristalização, comportamento térmico em DSC, textura (*snap test*) e curva de resfriamento em temperímetro. Ao final do estudo, foram produzidas 3 amostras de chocolates ao leite, sendo: padrão, com uma formulação de oleogel e com oleogel e 1% de polifenóis microencapsulados. Os resultados estão apresentados no capítulo 4 desta dissertação.