

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES TÉRMICAS DE MANTEIGA DE CACAU E GORDURAS ALTERNATIVAS

EVALUATION OF THERMAL PROPERTIES OF COCOA BUTTER AND ALTERNATIVE FATS

Leda Battestin Quast¹; Valdecir Luccas²; Ivo Mottin Demiate¹;
Renata Dinnies Santos¹; Ernesto Quast¹; Theo Guenter Kieckbusch³

¹Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG – Ponta Grossa – Brasil lbquast@uepg.br

²Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL – Campinas – Brasil vluccas@ital.sp.gov.br

³Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – Campinas – Brasil theo@feq.unicamp.br

Resumo

As recentes mudanças na Legislação Brasileira para chocolates abrem novas perspectivas para os fabricantes de gorduras e chocolates, já que permite a substituição parcial da manteiga de cacau por gorduras alternativas. Este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades térmicas (temperatura de fusão e entalpia) de amostras cristalizadas de manteiga de cacau com gorduras alternativas para futuras aplicações em chocolates. Os resultados mostraram que o maior decréscimo no ponto de fusão das misturas ocorreu a partir da incorporação de 10% de cupuaçu ou CBS na manteiga de cacau. Já para as misturas com gordura CBS, a diminuição no seu ponto de fusão é evidente desde 5% de CBS na manteiga de cacau. A metodologia para determinação do ponto de fusão via DSC se mostrou mais precisa do que a metodologia via RMN. O valor de entalpia da manteiga de cacau pura foi de 92,7 J/g.

Palavras-chave: cupuaçu, calorimetria diferencial de varredura, ressonância magnética nuclear.

1 Introdução

O chocolate é um produto muito energético e apreciado desde o século XVII. É composto basicamente por manteiga de cacau, *liquor*, açúcar, aromas e aditivos, podendo ter ou não a presença de leite em pó. Conforme a legislação brasileira, até 2003, só podia ser denominado de chocolate o produto composto unicamente por manteiga de cacau como fase gordurosa, além da gordura do leite, presente nos chocolates ao leite e branco. Quando se acrescentavam outras gorduras vegetais o produto era denominado de “chocolate composto” ou “chocolate fantasia”, ou ainda “*compounds*”. Com as mudanças na legislação e a recente entrada em vigor da Resolução RDC n^o 264, de 22 de setembro de 2005, da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária),

hoje chocolate é definido como “produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao* L.), massa (ou pasta, ou *liquor*) de cacau, cacau em pó e/ou manteiga de cacau, com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 25 % em massa de sólidos totais de cacau. O produto pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variadas” (BRASIL, 2005).

Essa mudança abriu novas perspectivas para os fabricantes de gorduras e de chocolates, já que permite a substituição parcial da manteiga de cacau por outras gorduras vegetais alternativas. No entanto, diferentemente da legislação aplicada em países da Ásia, Europa e Estados Unidos, que estabelece critérios bem definidos determinando o tipo de gordura alternativa a ser utilizada, no Brasil qualquer tipo de gordura vegetal pode ser empregada e, como consequência, o custo e a funcionalidade passaram a ser os critérios de escolha.

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

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

Os triacilgliceróis apresentam complexo polimorfismo, fortemente influenciado pela transferência de calor, de massa e de quantidade de movimento durante as condições de cristalização. Dependendo da taxa de resfriamento e da agitação, o empacotamento dos triacilgliceróis pode ocorrer em três principais formas cristalinas que são a alfa (*α -hexagonal sub-cell*), beta prima (*β' -orthorhombic sub-cell*) e beta (*β -triclinic sub-cell*). O comportamento de cristalização dos triacilgliceróis é um fator muito importante pois determina algumas propriedades físicas como consistência e plasticidade das gorduras (MAZZANTI et al., 2003; CZERNIAK et al.,

2005). Em função das características de polimorfismo dos triglicerídeos presentes na manteiga de cacau, o chocolate fabricado com ela precisa ser pré cristalizado ou temperado antes das etapas de moldagem ou recobrimento.

As gorduras alternativas à manteiga de cacau, também denominadas de CBA (*Cocoa butter alternative*), estão disponíveis no mercado e podem ser produzidas para serem duras ou de média consistência, dependendo do tipo de produto final a que se destina. Uma gordura alternativa pode ser derivada de um único óleo ou gordura ou de combinação de vários óleos e gorduras (MINIM, 1996; FACIOLI, 1996). As gorduras alternativas à manteiga de cacau podem ser definidas como gorduras que necessitam de temperagem e as que não necessitam do processo de temperagem. As gorduras que precisam de temperagem possuem composição em triacilglicerídeos semelhante à da manteiga de cacau. Por sua vez, as gorduras que não precisam de temperagem se cristalizam diretamente na forma polimórfica beta prima (β') quando resfriadas. Dependendo da proporção de mistura com a manteiga de cacau, pode ocorrer a formação de efeitos eutéticos. As gorduras que não necessitam de temperagem podem ser classificadas em CBR (*Cocoa Butter Replacer*) e CBS (*Cocoa Butter Substitute*).

O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades térmicas de misturas de gorduras contendo manteiga de cacau e gorduras alternativas para aplicações na fabricação de chocolates.

2 Material e Métodos

Material

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

um nível de acidez alto (0,902 %), sendo necessário proceder a uma neutralização química. Após a neutralização o nível de acidez foi de 0,040 %.

Metodologia

Para o preparo das amostras para determinação das propriedades térmicas via DSC, foram utilizadas misturas binárias de manteiga de cacau com as três gorduras alternativas, gordura de cupuaçu neutralizada, CBS e CBR *low trans*. Para a formação das misturas, as gorduras foram previamente derretidas em forno micro-ondas a 40 °C e em seguida misturadas manualmente.

A Tabela 1 apresenta as nomenclaturas utilizadas e as composições das misturas binárias.

Tabela 1 - Composição e denominação das misturas de manteiga de cacau com as gorduras alternativas

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

A pré-cristalização das misturas com as gorduras alternativas foi realizada na temperatura de 24 °C por 8 minutos, conforme descrito por Quast et al. (2007). Nessa condição, as amostras com 20, 25 e 30 % de CBR e CBS apresentaram dificuldade de desmoldagem e rápido derretimento nas mãos. Por isso, elas foram pré-cristalizadas na temperatura de 23 °C por 10 minutos, sendo essa condição denominada de *.

Os ensaios de pré-cristalização foram conduzidos em um reator de vidro encamisado, com capacidade para 700 mL, acoplado a dois banhos termostatizados (Poly Science 9101 e Lauda RC6 CP) para controle das rampas de aquecimento e resfriamento, juntamente com válvulas de fecho rápido. A gordura foi agitada utilizando-se um agitador mecânico digital a uma rotação média de 96 rpm. A pré-cristalização foi realizada em sala climatizada a 21 ± 1 °C. As amostras pré-cristalizadas foram vertidas em moldes de polietileno com divisões no formato de barras retangulares de 8,2 x 2,5 x 0,7 cm. No momento da moldagem, a temperatura dos moldes foi a ambiente. A temperatura das gorduras depositadas no molde foi a do final do processo de pré-cristalização (31 °C). Os moldes contendo a gordura foram resfriados em um túnel com circulação forçada de ar, marca SIAHT, Brasil, com 8 m de extensão. O túnel operou com velocidade da esteira de 0,71 m min⁻¹ e velocidades médias do ar de entrada e saída de 54,4 m min⁻¹ e 14,9 m min⁻¹, respectivamente, medidas por um anemômetro GEORG ROSENMÜLLER DRESDEN N6

(Getec, Alemanha). A temperatura de resfriamento programada no centro do túnel foi de 10 °C. Após passagem pelo túnel, as barras foram desmoldadas manualmente, embaladas em papel alumínio e armazenadas em câmara a $24 \pm 0,5$ °C durante 15 dias para promover uma maior estabilização da fase cristalina.

Para a determinação das curvas de fusão e entalpia, utilizou-se um calorímetro diferencial de varredura (Differential Scanning Calorimeter – DSC-7 Perkin Elmer - Alemanha), do tipo fluxo de calor, com *software* acoplado. Seguiu-se a metodologia de Bolliger et al. (1998). Cerca de 6 mg das amostras sólidas foram seladas em “panelinhas” de alumínio próprias para uso no equipamento de DSC e submetidas a um aquecimento a uma taxa de 2,0 °C/min partindo de 20 °C até 40 °C. Foram determinadas a Temperatura de conclusão do fenômeno térmico ou Temperatura de Fusão (*Tendset*). A Entalpia de Fusão (ΔH) foi determinada pela integração da área sob a curva selecionada a partir das Temperaturas de Início da Fusão (*Tonset*) e da Temperatura de Fusão (*Tendset*). As determinações foram realizadas em ambiente climatizado, com temperatura de $23,0 \pm 0,5$ °C e os resultados apresentados são a média de duas repetições.

A temperatura de fusão também foi determinada por ressonância magnética nuclear (RMN) por meio do teor de gordura sólida, sendo que para a amostra ser considerada fundida, ela precisa apresentar teor de sólidos inferior ou igual a 4% (KARABULUT et al., 2004). O teor de gordura sólida foi determinado de acordo com metodologia descrita pela AOCS (Cd16b-93) (2002), utilizando um espectrômetro de ressonância magnética nuclear, Minispec mq20 (ND 1607 – Bruker, Alemanha). As gorduras foram previamente submetidas a um tratamento térmico sequencial: fusão da gordura a 100 °C; permanência a 100 °C por 15 minutos; 5 minutos a 60 °C; 90 ± 5 minutos a 0 °C; $40 \pm 0,5$ horas a 26 °C e 90 ± 5 minutos a 0 °C. O teor de gordura sólida foi determinado nas temperaturas de 30,0 °C, 33,3 °C e 35 °C. Antes de cada determinação, foi realizada uma estabilização da gordura na temperatura de ensaio por 60 minutos. As análises foram feitas em duplicata.

3 Resultados e Discussão

As Figuras 1, 2 e 3 mostram os pontos de fusão (*Tendset*) das misturas de gorduras obtidas através da análise de calorimetria diferencial de varredura.

Constata-se pelas Figuras 1, 2 e 3 que a temperatura de fusão da manteiga de cacau foi de 35,3 °C. As amostras CUP5, CUP10 e CBR5 apresentaram pontos de fusão muito próximos aos da manteiga de cacau. Acima de 10 % de gordura de cupuaçu na manteiga de cacau, observa-se que ocorre uma diminuição do ponto de fusão das misturas e o menor valor determinado foi 34,3 °C para CUP30, sendo a diferença de temperatura em relação à manteiga de cacau de apenas 0,9 °C.

Figura 1 – Ponto de fusão para as misturas de manteiga de cacau com gordura de cupuaçu

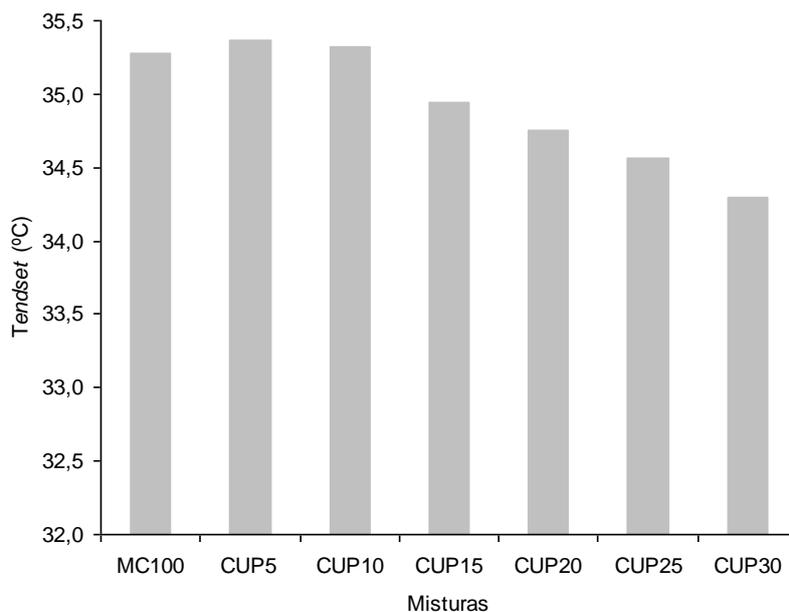
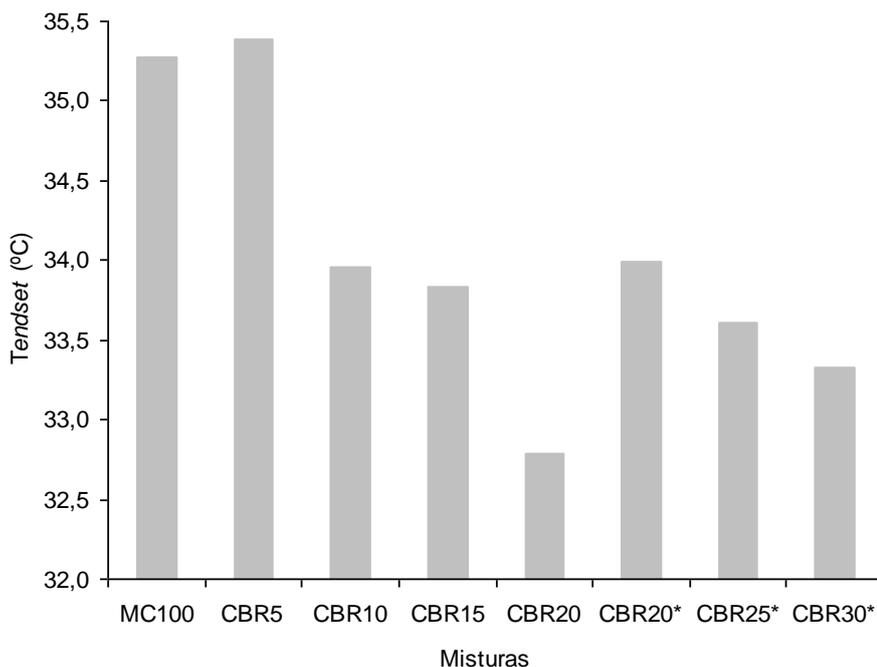


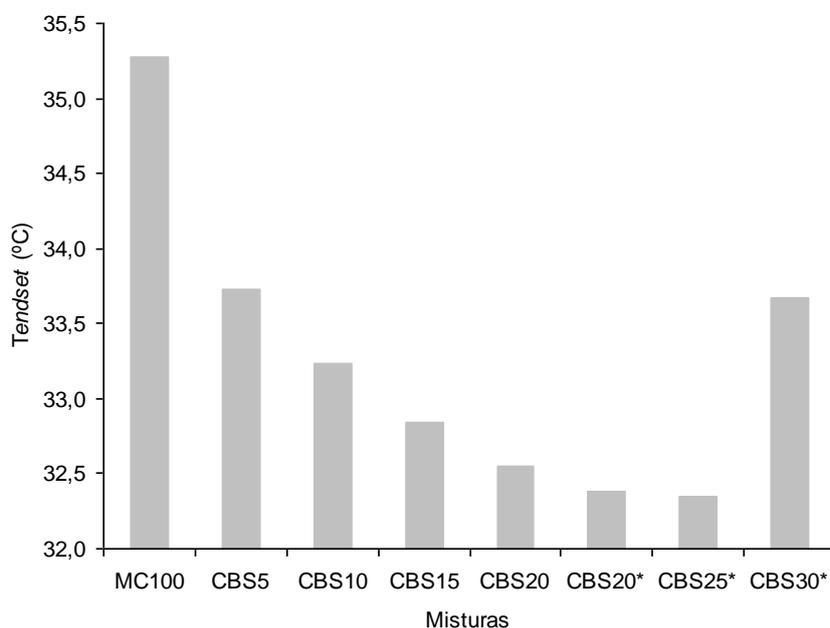
Figura 2 – Ponto de fusão para as misturas de manteiga de cacau com a gordura CBR



Os pontos de fusão das misturas CBR10, CBR15 e CBR20* foram muito próximos entre si, em torno de 33,9 °C. As amostras CBR25* e CBR30* apresentam pontos de fusão ligeiramente inferiores, 33,6 e 33,3 °C, respectivamente. Com algumas exceções, observa-se que há uma tendência para a diminuição do ponto de fusão com o aumento das proporções de gordura na manteiga de cacau. Esse comportamento se torna mais evidente ao se analisar a Figura 3. Observa-se que há um decréscimo acentuado no valor do ponto de fusão na medida em que ocorre o aumento da incorporação da gordura CBS na manteiga de cacau. A exceção foi para o ponto CBS30* que

precisa ser avaliado mais cuidadosamente. Observa-se também que, com apenas 5 % da gordura CBS, o ponto de fusão foi 33,7 °C, menor que a mistura CUP30 e CBR20*.

Figura 3 – Ponto de fusão para as misturas de manteiga de cacau com a gordura CBS



De acordo com Ali et al. (2001), o derretimento da manteiga de cacau ocorre numa faixa estreita, de 27 a 33 °C e está essencialmente completo a 35 °C. Valores semelhantes na faixa de fusão da manteiga de cacau foram obtidos por Undurraga et al. (2001), entre 24 e 35 °C. Em estudo realizado por Dhonsi e Stapley (2005), observou-se que a fusão da manteiga de cacau submetida a diferentes taxas de resfriamento durante o processo de temperagem, foi de aproximadamente 34 °C, sendo este o valor também determinado para ponto de fusão da manteiga de cacau por Himawan et al. (2006). Cabe ressaltar que a faixa de fusão de uma gordura depende da sua composição química, do seu comportamento polimórfico e das condições de cristalização às quais as amostras foram submetidas. De acordo com Nassu (1994), os resultados obtidos do DSC dependem da influência de velocidade de aquecimento e resfriamento das amostras e por isso deve-se ter o cuidado de padronizar essa condição de operação. No presente estudo, a taxa de aquecimento das amostras foi de 2 °C/min. O valor determinado para o ponto de fusão da manteiga de cacau neste trabalho (35,3 °C) está muito próximo aos valores da literatura. Diferentes formas cristalinas possuem diferentes pontos de fusão. De acordo com dados da literatura, a forma polimórfica V em manteiga de cacau tem pontos de fusão que podem variar de 29 a 33,8 °C. Baseado nesses dados pode-se considerar que o protocolo de cristalização utilizado nas misturas foi adequado para a indução da forma cristalina V, que é uma das mais estáveis. De acordo com Stapley et al. (1999), em estudos realizados com a temperagem de chocolates, os maiores pontos de fusão estão associados às formas polimórficas mais estáveis para chocolates adequadamente temperados. De uma maneira geral,

pode-se observar que as misturas com gordura de cupuaçu apresentam os maiores valores de ponto de fusão, seguidos pela gordura CBR e pela gordura CBS.

A Tabela 2 apresenta um comparativo entre as temperaturas de fusão das amostras obtidas por calorimetria diferencial de varredura, T_{end} , e por ressonância magnética nuclear (RMN), $T_{\leq 4\%}$. A temperatura de fusão por RMN foi estimada através dos dados do teor de gordura sólida nas temperaturas avaliadas, considerando como fundidas as amostras que apresentaram teor de sólidos inferior ou igual a 4 %.

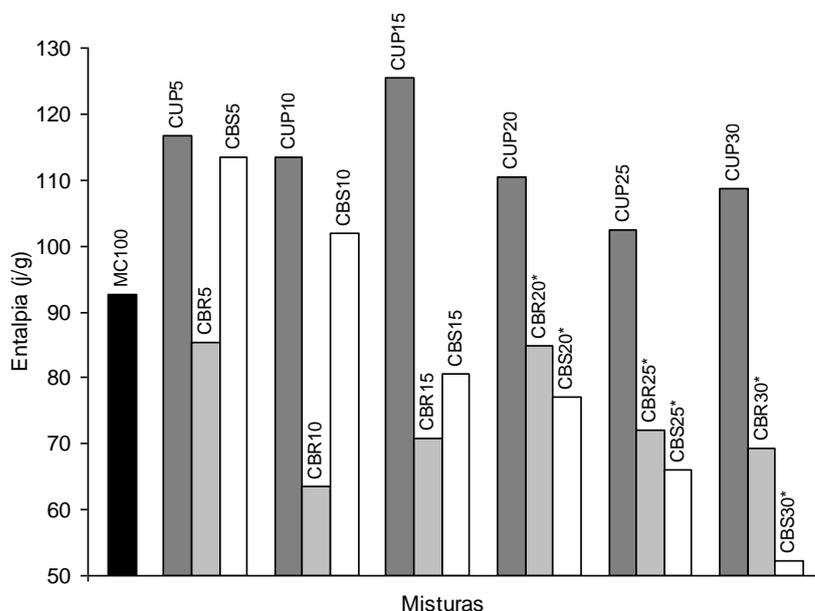
Tabela 2 – Comparação entre as temperaturas de fusão obtidas por DSC e por RMN para as misturas avaliadas

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

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

A entalpia de fusão corresponde ao calor latente, isto é, a energia que deve ser fornecida para a amostra para que ocorra a fusão completa. A Figura 4 apresenta a variação de entalpia para as misturas avaliadas.

Figura 4 – Entalpia de fusão da manteiga de cacau e das misturas avaliadas



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

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

não conformidade nos resultados obtidos pelo índice de temperagem, já que essa análise leva em consideração o calor latente de cristalização das amostras.

4 Conclusão

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

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

A temperatura de fusão determinada para a manteiga de cacau sugere que o protocolo de cristalização utilizado foi adequado.

A temperatura de fusão pode ser determinada tanto pela calorimetria diferencial de varredura quanto pelo método de ressonância magnética nuclear, porém a primeira metodologia fornece resultados mais precisos.

Abstract

Recent changes in Brazilian law for chocolates leading to new opportunities for manufacturers of fats and chocolate, as it allows partial replacement of cocoa butter by alternative fats. This study aimed to evaluate the thermal properties (melting point and enthalpy) of cocoa butter and crystallized mixtures with alternative fats for future applications in chocolates. The results showed that the largest decrease in melting point of the mixtures occurred by the incorporation of 10% CBR or Cupuassu in cocoa butter. As for CBS with fat mixtures, the decrease in its melting point is evident from the 5% CBS in cocoa butter. The methodology for determining the melting point via DSC was more accurate than the methodology via NMR. The value of enthalpy of pure cocoa butter was 92.7 J/g.

Key-words: cupuassu, differential scanning calorimetry, nuclear magnetic resonance.

Referências

ALI, A.; SELAMAT, J.; CHE MAN, Y. B.; SURIA, A. M. Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate. **Food Chemistry**, v. 72, p. 491-497, 2001. DOI: 10.1016/S0308-8146(00)00271-5

BRASIL. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005. Aprova o Regulamento Técnico para Chocolate e Produtos de Cacau. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 03/02/2006.

AOCS – **Official Methods and Recommended Practices of The American Oil Chemists Society**, 5 ed., v. 2, Chicago: 2002.

- BOLLIGER, S.; BREITSCHUH, B.; STRANZINGER, M.; WAGNER, T.; WINDHAB, E.J. Comparison of precrystallization of chocolate. **Journal of Food Engineering**, v. 35, p. 281-297, 1998.DOI: 10.1016/S0260-8774(98)00046-6
- CZERNIAK, A.S.; KARLOVITS, G.; LACH, M.; SZLYK, E. X-ray diffraction and differential scanning calorimetry studies of β' → β transitions in fat mixtures. **Food Chemistry**, v. 92, p. 133-141, 2005.
- DHONSI, D.; STAPLEY, A. G. F. The effect of shear rate, temperature, sugar and emulsifier on the tempering of cocoa butter. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 936-942, 2005.DOI: 10.1016/j.foodeng.2005.08.022
- FACIOLI, N. L. **Modificação via enzimática da composição triglicéridica do óleo de piqui (*Caryocar brasiliense camb*)**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1996. 79p. Tese (Mestrado).
- HIMAWAN, C.; STAROV, V. M.; STAPLEY, A. G. F. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 122, p. 3-33, 2006.DOI: 10.1016/j.cis.2006.06.016
- KARABULUT, I.; TURAN, S.; ERGIN, G. Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. **European Food Research and Technology**, v. 218, p. 224-229, 2004.DOI: 10.1007/s00217-003-0847-4
- LANNES, S. C. S.; MEDEIROS, M. L.; GIOIELLI, L. A. Physical interactions between cupuassu and cocoa fats. **Grasas y Aceites**, v. 54, n. 3, p. 253-258, 2003.DOI: 10.3989/gya.2003.v54.i3.239
- LIPP, M.; ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate – Part A. Compositional data. **Food Chemistry**, v. 62, n. 1, p. 73-97, 1998.DOI: 10.1016/S0308-8146(97)00160-X
- LOISEL, C.; KELLER, G.; LECQ, G.; LAUNAY, B.; OLLIVON, M. Tempering of chocolate in a scraped surface heat exchanger. **Journal of Food Science**, v. 62, n. 4, p. 773-780, 1997.DOI: 10.1111/j.1365-2621.1997.tb15454.x
- MARTÍNEZ, D. P.; SALAS, C. A.; ALONSO, M. C.; ALVARADO, E. D.; VAZQUEZ, J. F. T. The cooling rate effect on the microstructure and rheological properties of blends of cocoa butter with vegetable oils. **Food Research International**, v. 40, p. 47-62, 2007.DOI: 10.1016/j.foodres.2006.07.016
- MAZZANTI, G.; GUTHRIE, S. E.; SIROTA, E. B.; MARANGONI, A. G.; IDZIAK, S. H. J. Orientation and phase transitions of fat crystals under shear. **Crystal Growth & Design**, v. 3, n. 5, p. 721-725, 2003. DOI: 10.1021/cg034048a
- MIQUEL, M. E.; CARLI, S.; COUZENS, P. J.; WILLE, H. J.; HALL, L. D. Kinetics of the migration of lipids in composite chocolate measured by magnetic resonance imaging. **Food Research International**, v. 34, p. 773-781, 2001. DOI: 10.1016/S0963-9969(00)00162-9
- QUAST, L.B.; LUCCAS, V.; ROTH, T. C. W.; KIECKBUSCH, T. G. Influência da incorporação de gordura de cupuaçu na temperagem da manteiga de cacau. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 10, n. 2, p. 130-136, 2007.
- SIMONEAU, C.; NAUDIN, C.; HANNAERT, P.; ANKLAM, E. Comparison of classical and alternative extraction methods for the quantitative extraction of fat from plain chocolate and the subsequent application to the detection of added foreign fats to plain chocolate formulations. **Food Research International**, v. 33, p. 733-741, 2000.DOI: 10.1016/S0963-9969(00)00063-6
- STAPLEY, A. G. F.; TEWKESBURY, H.; FRYER, P. The effects of shear and temperature history on the crystallization of chocolate. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 76, n. 6, p. 677-685, 1999.DOI: 10.1007/s11746-999-0159-3
- UNDURRAGA, D.; MARKOVITS, A.; ERAZO, S. Cocoa butter equivalent through enzymic interesterification of palm oil midfraction. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 933-939, 2001.DOI: 10.1016/S0032-9592(00)00260-0
- VAZQUEZ, J. F. T.; MARTÍNEZ, D. P.; ALVARADO, E. D.; ALONSO, M. C.; HERNÁNDEZ, J. R. Rheometry and polymorphism of cocoa butter during crystallization under static and stirring conditions. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 81, n. 2, p. 195-202, 2004.DOI: 10.1007/s11746-004-0881-z