

AUTORES

AUTHORS

✉ **Valdecir LUCCAS**

Pesquisador Científico do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Chocolate, Balas, Confeitos e Panificação – CEREAL CHOCOTEC – Instituto do Tecnologia de Alimentos – ITAL C.P. 139, CEP: 13073-001, Campinas-SP – BR Fone: 55 19 3743 1959, Fax: 55 19 3743 1963 e-mail: vluccas@ital.sp.gov.br;

Theo Guenter KIECKBUSCH

Professor do Departamento de Termofluidodinâmica – DTF – Faculdade de Engenharia Química – FEQ Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP C.P. 6066, CEP: 13083-970, Campinas-SP – BR Fone: 55 19 3788 3930 e-mail: theo@feq.unicamp.br

RESUMO

Determinou-se, por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), as transições polimórficas da gordura de cupuaçu neutralizada (*Theobroma grandiflorum* Schumann), proveniente de Manaus, AM, Brasil, e de manteiga de cacau desodorizada, resultante da mistura entre manteigas de cacau do Brasil (30%), da África do Sul (30%) e da Indonésia (40%). Os resultados das análises térmicas mostraram que o comportamento polimórfico da gordura de cupuaçu é muito próximo ao da manteiga de cacau. Ambas as gorduras apresentaram preferência de cristalização nas Formas IV e V, quando submetidas ao mesmo tratamento térmico: rápido resfriamento de 80°C até a temperatura de -45°C, seguido por aquecimento lento e gradual até a temperatura de 40°C (taxa de 5°C/min de -45°C até -10°C; taxa de 0,3°C/min de -10°C até 40°C). A forma V, ou β , foi a forma cristalina mais estável das duas gorduras. Essa semelhança nas características polimórficas sugere que o uso do processo tradicional de temperagem para chocolates com manteiga de cacau pura pode também ser usado em chocolates e *compounds*, produzidos com substituição parcial ou total da manteiga de cacau pela gordura de cupuaçu, respectivamente.

SUMMARY

The polymorphic transitions of neutralized cupuassu (*Theobroma grandiflorum* Schumann) fat produced in Manaus, AM, Brazil and a deodorised cocoa butter derived from a mixture of cocoa butter from Brazil (30%), South Africa (30%) and Indonesia (40%), were determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC). The results of the thermal analysis showed that the polymorphic behaviour of the cupuassu fat was very similar to that of the cocoa butter. Both fats showed a preference for crystallization in Forms IV and V when submitted to the same thermal treatment: fast cooling from 80°C to -45°C followed by slow warming to 40°C (rate of 5°C/min from -45°C to -10°C and 0.3°C/min from -10°C to 40°C). The form V or β , was the most stable crystal form obtained from the two fats. The similarity in the polymorphic characteristics of the two fats suggests that the use of the traditional tempering process used for chocolate made from pure cocoa butter, could also be valid for the tempering of chocolates and compounds produced with total or partial substitution of the cocoa butter with cupuassu fat.

PALAVRAS-CHAVE

KEY WORDS

Cupuaçu; *Theobroma grandiflorum* Schumann; manteiga de cacau; polimorfismo; DSC; chocolate.

Cupuassu; *Theobroma grandiflorum* Schumann; cocoa butter; polymorphism; DSC; chocolate.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Gordura de cupuaçu

No Brasil, algumas indústrias vêm pesquisando o uso da gordura de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schumann) em cosméticos. No entanto, devido ao alto teor lipídico presente nas sementes, cerca de 60%, uma grande parte ainda encontra-se sem aplicação em grande escala, gerando excedentes de produção.

Diversas pesquisas divulgadas na literatura apresentam as características físicas e químicas da gordura de cupuaçu, algumas comparando com as da manteiga de cacau (Bray e Slip, citados por JAMIELSON, 1943; COUTINHO, 1969; VASCONCELOS, 1975; CHAAR, 1980; BERBERT, 1981; SILVA, 1988; LANNES *et al.*, 2000; LANNES *et al.*, 2003; LANNES *et al.*, 2004). Por outro lado, nada foi encontrado sobre o polimorfismo da gordura de cupuaçu.

1.2 Polimorfismo da manteiga de cacau

A existência de duas ou mais formas cristalinas distintas em uma mesma substância, ou polimorfismo, é reconhecida desde o ano de 1820 (NARINE *et al.*, 1999). Os estados polimórficos conferem propriedades físicas distintas e estão relacionados com os diferentes arranjos de empacotamento das cadeias carbônicas presentes nas moléculas dos triglicerídios, durante a cristalização (MALSSSEN *et al.*, 1996 a, b, c).

O polimorfismo da manteiga de cacau é muito discutido na literatura técnica devido à sua grande influência nas propriedades físicas e sensoriais do chocolate. No chocolate, a manteiga de cacau representa a fase contínua, responsável pela dispersão das partículas sólidas de cacau, açúcar e leite. Pode constituir até mais de 1/3 da formulação, sendo responsável por diversas características de qualidade como dureza e quebra à temperatura ambiente (*snap*), rápida e completa fusão na boca, brilho, contração durante o desmolde e rápido desprendimento de aroma e sabor na degustação. Sua natureza polimórfica define as condições de processamento e está diretamente relacionada à estabilidade do produto, durante o armazenamento (GUNNERDAL, 1994; LIPP e ANKLAM, 1998).

Existe grande discrepância nos dados apresentados na literatura com relação ao número de formas cristalinas presentes e seus respectivos pontos ou faixas de fusão. As diferentes nomenclaturas sistemáticas atribuídas às formas cristalinas também são objetos de confusão.

Enquanto alguns autores indicam a presença de seis formas cristalinas distintas, outros consideram a existência de apenas três, sendo as demais consideradas fases metaestáveis, ou estados de transição em que coexistem duas formas cristalinas (DUCK, 1964; WILLE e LUTTON, 1966; RINER, 1970; CHAPMAN, 1971; KEIL e HETTICH, 1953, GIDDEY e CLERC, 1961 e WITZEL e BECKER, 1969, citados por HUYGHEBAERT e HENDRICKX, 1971; LOVEGREN *et al.*, 1976; MERKEN e VAECK, 1980; DAVIS e DIMICK, 1986, citados por LOISEL *et al.*, 1998; SCHLICHTER-ARONHIME e GARTI, 1988; SCHLICHTER *et al.*, 1988; MINIFIE, 1989; BECKETT, 1994; MALSEN *et al.*, 1996 a, b, c; HINDLE *et al.*, 2002; DEWETTINCK *et al.*, 2004; FOUBERT *et al.*, 2004; RUSCHEINSKY, 2005; FOUBERT *et al.*, 2005). Nesses estudos, as técnicas utilizadas para a identificação das formas polimórficas foram Calorimetria Diferencial de Varredura e Difração de Raio-X.

LOISEL *et al.* (1998) utilizaram simultaneamente a Calorimetria Diferencial de Varredura e a Difração de Raio-X e confirmaram a existência das seis formas cristalinas na manteiga de cacau, denominadas de I a VI. De acordo com os autores, a existência das seis formas cristalinas está essencialmente relacionada à cristalização dos triglicerídios monoinsaturados, predominantes na manteiga de cacau.

A Tabela 1 apresenta as formas cristalinas da manteiga de cacau com suas respectivas nomenclaturas sistemáticas e seus pontos de fusão, segundo vários autores.

A Figura 1 apresenta um esquema das possíveis transformações de fase da manteiga de cacau.

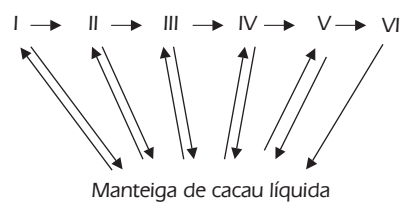


FIGURA 1. Possíveis transformações de fase da manteiga de cacau (CHAPMAN, 1971).

TABELA 1. Formas cristalinas da manteiga de cacau com suas respectivas nomenclaturas sistemáticas e suas temperaturas de ponto de fusão (°C).

DUCK (1964)	WILLE e LUTTON (1966)	CHAPMAN (1971)	HUYGHEBAERT e HENDRICKX (1971)	MERKENS e VAECK (1980)	DAVIS e DIMICK (1986), citados por LOISEL <i>et al.</i> (1998)
γ 18,0	I 17,3		I 14,9–16,1	γ 16,0 – 18,0	I 13,1
α 23,5	II 23,3		II 17,0–23,2	α 20,7 – 24,2	II 17,7
β'' 28,0	III 25,5	III 20,7	III 22,8–27,1		III 22,4
β' 33,0	IV 27,5	IV 25,6	IV 25,1–27,4	β' 26,0 – 28,0	IV 26,4
β 34,4	V 33,9	V 30,8	V 31,3 – 33,2	β 33,7 – 34,9	V 30,7
	VI 36,3	VI 32,3	VI 34,9		VI 33,8

Fontes: HUYGHEBAERT e HENDRICKX (1971); LOISEL *et al.* (1998)

A Forma Cristalina I ou γ , também conhecida como sub α , é a menos estável e de menor ponto de fusão. É a primeira forma cristalina que se forma quando a gordura é submetida a rápido resfriamento até baixas temperaturas. Após reaquecimento lento, rapidamente transforma-se para a Forma V, passando antes pelas Formas II, III e IV (CHAPMAN, 1971). Segundo WILLE e LUTTON (1966), a transição da Forma V para a VI é muito lenta comparada com as demais, podendo levar até 4 meses para a completa transformação, sendo acelerada por flutuações de temperatura. De acordo com os autores, ao contrário das demais transições que ocorrem no estado líquido, a transição da Forma V para a Forma VI ocorre no estado sólido.

A estabilidade termodinâmica e o ponto de fusão das formas polimórficas aumentam com as transições da Forma I para a Forma VI. Na manteiga de cacau, a Forma Cristalina VI é a mais estável, com o ponto de fusão mais alto. Assim, o chocolate deve ser pré-cristalizado ou temperado antes das etapas de moldagem/recobrimento e resfriamento.

De acordo com diversos autores (NESARETNAN, 1992; ROSSEL, 1992; GUNNERDAL, 1994; LIPP & ANKLAM, 1998; LUCCAS, 2001; RUSCHEINSKY, 2005) gorduras com grande quantidade de triglicerídios simétricos tendem a cristalizar-se em uma alta ordem estrutural, com propriedades de fusão e cristalização bem definidas, como é o caso da Forma V ou β . As composições triglicéridicas da manteiga de cacau desodorizada e da gordura de cupuaçu neutralizada, baseadas no percentual da área do cromatograma, são apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2. Composições triglicéridicas da manteiga de cacau desodorizada (LUCCAS, 2001) e da gordura de cupuaçu neutralizada (RUSCHEINSKY, 2005).

Triglicerídios	Manteiga de Cacao Desodorizada (% em área)	Gordura de Cupuaçu Neutralizada (% em área)
PIIP	1,80	1,56
OOO	-	3,63
POO	3,51	7,40
POP	20,37	2,29
SOO	3,98	18,09
POS	41,43	13,19
OOA	-	8,63
SOS	26,96	27,48
PSS	-	1,33
SOA	1,95	12,43
OAA	-	-
Outros		3,97
SUS	92,51	56,95
SSS	-	1,33
SUU	7,49	34,12
UUU	-	3,63

(-) não identificado; S = saturado; U = insaturado

Observa-se que a manteiga de cacau apresenta 92,51% de triglicerídios simétricos (SUS; SSS; UUU), enquanto que a gordura de cupuaçu apresenta 61,91%, o que confirma que a Forma β ou V é a forma mais estável obtida durante a cristalização destas gorduras em condições de temperatura controladas.

O objetivo do trabalho é estudar o comportamento polimórfico da gordura de cupuaçu em Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) e comparar as suas propriedades térmicas com as da manteiga de cacau.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Matérias-primas

A gordura de cupuaçu utilizada nesse estudo foi recebida na forma bruta, proveniente de Manaus, AM. A gordura foi neutralizada quimicamente, segundo a metodologia proposta por TANGO *et al.* (1981) para óleo de palma, adaptada para escala laboratorial. O sistema utilizado consistia de um bequer de 5 litros apoiado sobre uma placa de aquecimento com controle de temperatura. Um agitador mecânico com velocidade variável promovia a mistura e homogeneização da gordura durante os ensaios. A quantidade de gordura bruta de cupuaçu utilizada para cada ensaio foi de 3 kg. Utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 20°Bé, com um excesso de 20% para auxiliar na remoção de gomas e outras impurezas, garantindo-se, assim, uma neutralização eficiente. A solução de NaOH foi introduzida lentamente na gordura derretida (35°C) sob agitação de 75 rpm, mantendo-se essa agitação por 35 minutos. Em seguida, a rotação foi reduzida para 34 rpm e a gordura foi aquecida lentamente até a temperatura de 65°C. Após atingir essa temperatura, a gordura foi mantida em repouso durante 15 minutos sendo, posteriormente, separada da borra através de sucção e filtração. A lavagem da gordura neutralizada foi realizada com água destilada a 90°C contendo 0,5% de ácido cítrico. Este procedimento foi realizado em triplicata, com 10% de água em cada etapa. A gordura lavada foi, então, seca em kitassato apropriado, sob vácuo, durante 30 minutos a 100°C e, em seguida, filtrada em estufa a 45°C, utilizando-se sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄).

A manteiga de cacau foi recebida na forma desodorizada, e era composta de uma mistura entre manteigas de cacau do Brasil (30%), da África do Sul (30%) e da Indonésia (40%). As gorduras foram adquiridas diretamente junto à fornecedores nacionais, sendo armazenadas em sacos de polietileno atóxico dentro de caixas de papelão, e mantidas em câmara fria a 10°C até o momento do uso.

2.2 Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)

O equipamento utilizado nos ensaios foi um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), do tipo fluxo de calor, marca SHIMADZU, modelo DSC-50, com *software* acoplado. Nitrogênio puro (99%), em fluxo de 50 mL/min, foi utilizado como gás de arraste. Foram utilizadas cápsulas de alumínio,

sendo a referência uma capsula vazia, contendo apenas ar. O calorímetro foi calibrado com *n*-decano (ponto de fusão: $-29,66^{\circ}\text{C}$; ΔH_f : 202,09 J/g) e índio (ponto de fusão: $156,60^{\circ}\text{C}$; ΔH_f : 28,45 J/g).

2.3 Metodologia

Utilizou-se a metodologia de LOISEL *et al.* (1998), com modificações. As amostras, já dentro das cápsulas de alumínio, foram aquecidas em estufa a 80°C durante 10 minutos para garantir o completo derretimento dos cristais de gordura presentes. Como o calorímetro utilizado não possibilitava a obtenção de altas taxas de resfriamento, necessário para induzir a formação de cristais do tipo gama, as cápsulas foram então previamente imersas em nitrogênio líquido. Não foi possível medir a taxa de resfriamento das amostras nessa etapa. Em seguida, as cápsulas eram mantidas dentro do calorímetro a -45°C , durante 30 minutos. O aquecimento foi realizado em duas etapas distintas: primeiro a temperatura foi elevada a -10°C a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Em seguida, promoveu-se um aquecimento lento até 40°C a uma taxa de $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Através do *software* do equipamento, foram determinados os seguintes parâmetros: temperatura de início de fusão: Tonset ($^{\circ}\text{C}$), temperatura de término de fusão: Tendset ($^{\circ}\text{C}$), temperatura máxima de fusão: Tmáx ($^{\circ}\text{C}$) e entalpia de fusão: ΔH (J/g). As massas das amostras variaram de 7,8 mg a 13,2 mg. Os resultados apresentados são a média de 3 determinações para cada amostra.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 e a Tabela 3 apresentam as transições polimórficas da manteiga de cacau, obtidas em DSC.

No termograma apresentado na Figura 2, os vários picos detectados representam as transições polimórficas da manteiga de cacau. O primeiro pico endotérmico, de menor magnitude (a), provavelmente representa a fusão da Forma Cristalina I, de baixo ponto de fusão (temperatura máxima do pico de $13,6^{\circ}\text{C}$). Esta forma é caracterizada por ser muito instável e difícil de ser detectada em DSC, e foi obtida devido ao rápido resfriamento até a temperatura de -45°C , com taxa média de resfriamento de $20^{\circ}\text{C}/\text{seg}$. Ensaios preliminares mostraram que a permanência da amostra a -45°C , durante 30 minutos, foi fundamental para a estabilização da amostra na Forma I. O aquecimento lento de -10°C até 40°C , a uma taxa de $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, também foi determinante para a obtenção dessa forma cristalina. A Forma I se transformou rapidamente na Forma II, de maior ponto de fusão e maior estabilidade termodinâmica. O segundo pico endotérmico (b) representa a fusão da Forma II. Logo em seguida, a gordura líquida na Forma II se cristaliza na Forma III, como pode ser observado pelo pico exotérmico formado. O terceiro pico endotérmico (c) representa a fusão da Forma III. Observa-se que os picos endotérmicos (c) e (d) novamente estão separados por um pico exotérmico, o qual representa a cristalização da gordura líquida na Forma IV, cuja

fusão é apresentada no pico (d). O pico (e) foi a última transição detectada e corresponde a fusão da Forma V. Segundo WILLE e LUTTON (1966), ao contrário das demais transições que ocorrem no estado líquido, a transformação da Forma V para a Forma Cristalina VI somente ocorre no estado sólido. Além disso, é uma transição lenta comparada com as demais, podendo levar até 4 meses para a completa transformação e, portanto, não foi detectada nos ensaios com DSC.

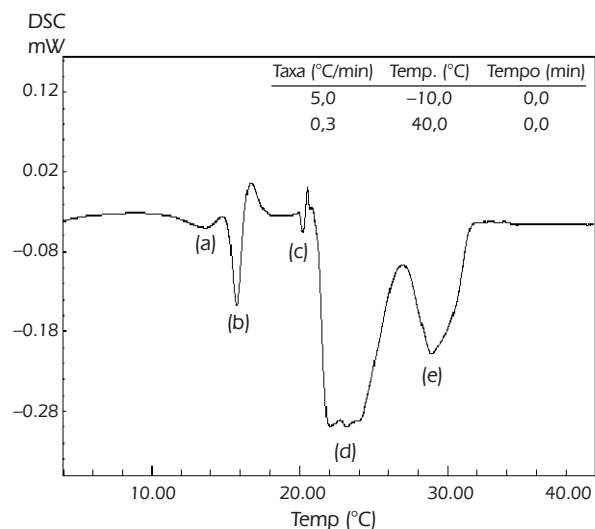


FIGURA 2. Transições polimórficas da manteiga de cacau obtidas em DSC (Legenda: amostras submetidas ao aquecimento de -45 até -10°C a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seguido de aquecimento contínuo de -10°C até 40°C a uma taxa de $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O tempo 0,0 indica que o aquecimento foi contínuo).

TABELA 3. Formas cristalinas da manteiga de cacau com suas respectivas nomenclaturas sistemáticas e temperaturas de ponto de fusão

Picos	Formas (transições)	T _{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T _{máxima} ($^{\circ}\text{C}$)	T _{endset} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (J/g) (absoluto)
(a)	I – II	11,3	13,6	14,7	1,0
(b)	II – III	15,1	15,8	16,4	4,3
(c)	III – IV	20,4	20,6	–	0,8
(d)	IV – V	21,1	23,3	26,5	33,3
(e)	V	27,4	29,0	31,5	12,2

(–) não detectado pelo software.

Se compararmos os resultados obtidos aos da Tabela 1, observa-se que eles se aproximam mais dos valores encontrados por DAVIS e DIMICK (1986), citados por LOISEL *et al.* (1998), porém com valores um pouco inferiores para as Formas II, III, IV e V.

É possível ainda que os picos endotérmicos da Figura 2 representem a fusão não de apenas uma Forma cristalina, separadamente, mas de uma mistura de cristais de diferentes Formas. No entanto, estudos adicionais são necessários para identificar as variações de entalpia das prováveis misturas e compará-las aos dados da literatura.

Observa-se na Tabela 3 que a variação de entalpia do pico (c) (0,8 J/g) é menor que a do pico (b) (4,3 J/g), o mesmo acontecendo entre os picos (e) (12,2 J/g) e (d) (33,3 J/g). Como a estabilidade termodinâmica das formas polimórficas aumenta com as transições da Forma I para a Forma VI, era de se esperar que as entalpias fossem sempre crescentes nas transições, o que não aconteceu. Testes complementares, como a determinação do ponto de fusão das diferentes formas cristalinas, que também deveria ser crescente, poderão auxiliar no entendimento do caso.

Testes similares foram realizados com a gordura de cupuaçu, com o objetivo de se estudar a sua natureza polimórfica. Os resultados são apresentados na Figura 3 e na Tabela 4.

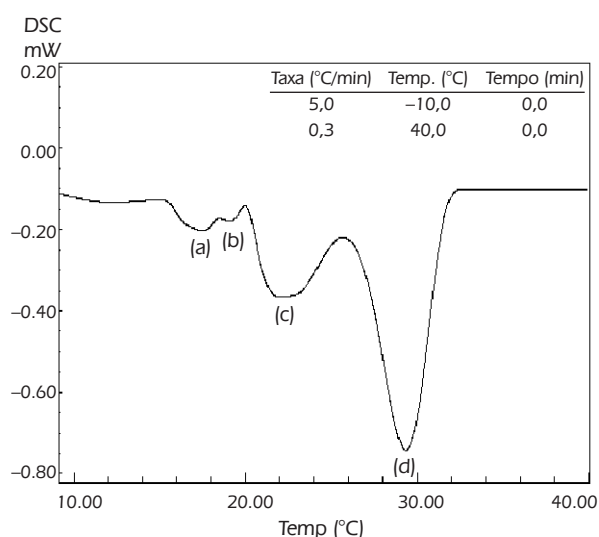


FIGURA 3. Transições polimórficas da gordura de cupuaçu obtidas em DSC (Legenda: amostras submetidas ao aquecimento de -45 até -10°C a uma taxa de 5°C/min, seguido de aquecimento contínuo de -10°C até 40°C a uma taxa de 0,3°C/min. O tempo 0,0 indica que o aquecimento foi contínuo).

TABELA 4. Formas Cristalinas da gordura de cupuaçu com suas respectivas temperaturas de ponto de fusão.

Picos	Formas (transições)	T _{onset} (°C)	T _{máxima} (°C)	T _{endset} (°C)	ΔH (J/g) (absoluto)
(a)	II – III	15,6	17,5	18,4	2,1
(b)	III – IV	-	19,1	19,9	0,4
(c)	IV – V	20,2	21,8	25,4	10,7
(d)	V	26,8	29,4	31,7	26,9

(-) não detectado pelo software.

Na Figura 3, observam-se quatro picos endotérmicos. O pico de maior magnitude (d), com temperatura máxima de 29,4°C e faixa de fusão entre 26,8°C e 31,7°C, apresentou valores muito próximos aos da manteiga de cacau para a fusão da Forma V (Tabela 3).

Com a estabilidade termodinâmica crescente das formas polimórficas, é provável que o pico (c) represente a fusão da

Forma Cristalina IV. Além disso, os valores de T_{onset}, T_{máxima} e T_{endset} também foram próximos aos obtidos para a manteiga de cacau nessa mesma transição (Tabela 3).

Como na manteiga de cacau, os picos (a) e (b) apresentam menores magnitudes. Novamente, se forem comparados esses valores aos resultados obtidos para a manteiga de cacau, pode-se supor que os dois picos representam as fusões das Formas II e III, respectivamente. A possível Forma I não foi detectada para a gordura de cupuaçu.

De forma geral, para chocolates e *compounds* com substituição parcial ou total da manteiga de cacau pela gordura de cupuaçu, a semelhança nas características polimórficas das duas gorduras sugere o uso do processo tradicional de temperagem utilizado para chocolates com manteiga de cacau pura (TALBOT, 1994). No entanto, ajustes na temperatura e no tempo de cristalização podem ser necessários durante a temperagem, dependendo do teor e da composição da fase gordurosa presente na formulação (LUCCAS, 2001; COHEN, 2003).

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que a gordura de cupuaçu apresenta tendência de cristalização semelhante à da manteiga de cacau. Em ambos os casos, os maiores valores obtidos de entalpia de fusão são para as prováveis Formas IV e V, revelando a preferência de cristalização das duas gorduras nessas formas cristalinas quando submetidas ao mesmo tratamento térmico.

À semelhança da manteiga de cacau, a provável forma cristalina estável da gordura de cupuaçu também é a Forma V (ou β). Esses resultados são particularmente importantes na definição das condições de temperagem de chocolates ou *compounds*.

AGRADECIMENTOS

Projeto financiado pela FAPESP – Proc. 00/07868-6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BECKETT, S. T. **Industrial chocolate manufacture and use**. 2. ed. London: Chapman and Hall, 1994. 408 p.
- BERBERT, P. R. F. Determinação do teor, ácidos graxos e características físicas das gorduras das sementes do *Theobroma grandiflora* L. e do *Theobroma bicolor* L. e comparação com a gordura do *Theobroma cacao* L. **Revista Theobroma**, Itabuna, v. 11, n. 2, p. 91-98, 1981.
- CHAAR, J. M. **Composição do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum) e conservação do seu néctar por meios físicos e químicos**. 1980. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

- CHAPMAN, G. M. Cocoa butter and confectionery fats studies using programmed temperature x-ray diffraction and differential scanning calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 48, p. 824-830, 1971.
- COHEN, K. O.; JACKIX, M. N. H. **Estudo do processo de temperagem do chocolate ao leite e de produtos análogos elaborados com líquido e gordura de cupuaçu**. 2003 Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- COUTINHO, R. B. S. Industrialização das sementes de cupuaçu. **Revista de Farmácia e Bioquímica da Amazônia**, Belém, p. 283-286, jul./set. 1969.
- DEWETTINCK, K.; FOUBERT, I.; BASIURA, M. **Phase behavior of cocoa butter in a two-step isothermal crystallization**. *Cryst. Growth Des.*, v. 4, n. 6, p. 1295-1302, 2004.
- DUCK, W. The measurement of unstable fat in finished chocolate. **Manufacturing Confectioner**, Chicago, v. 35, n. 6, p. 67-72, 1964.
- FOUBERT, I.; VANROLLEGHEM, P. A.; DEWETTINCK, K. Insight in model parameters by studying temperature influence on isothermal cocoa butter crystallization. **Eur. Journal Lipid Science Technology**, v. 109, n. 9, p. 660-672, 2005.
- FOUBERT, I.; VANROLLEGHEM, P. A.; THAS, O.; DEWETTINCK, K. Influence of chemical composition on the isothermal cocoa butter crystallization. **Journal Food Science**, v. 69, n. 9, p. E478-E487, 2004.
- GUNNERDAL, J. Cocoa butter alternatives in confectionary production. **Agro-Food-Industry**, Milano, v. 3/4, p. 28-32, 1994.
- HINDLE, S. A.; POVEY, M. J. W.; SMITH, K. W. Characterizing cocoa-butter seed crystal by the oil-in-water emulsion crystallization method. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 10, p. 993-1002, 2002.
- HUYGHEBAERT, A.; HENDRICKX, H. Polymorphism of cocoa butter, shown by differential scanning calorimetry. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, London, v. 4, n. 2, p. 59-63, 1971.
- JAMIELSON, S. **Vegetables fats and oils**. 2.ed. New York: Reinhold, 1943. 500p.
- 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.
- LANNES, S. C. S.; MEDEIROS, M. L.; GIOIELLI, L. A. Interações físicas entre gorduras de cupuaçu e de cacau. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 17., 2000, Fortaleza. **Resumos...** Fortaleza: SBCTA, 2000. v. 2, p. 6-150.
- LANNES, S. C. S.; MEDEIROS, M. L.; GIOIELLI, L. A. Rheological properties of cupuassu and cocoa fats. **Grasas Y Aceites**, v. 55, n. 2, p. 115-121, 2004.
- LIPP, M.; ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternatives fats for use in chocolate – part A. compositional data. **Food Chemistry**, Oxford, v. 62, n. 1, p. 73-97, 1998.
- LOISEL, C.; KELLER, G.; LECOQ, G.; BOURGAUX, C.; OLLIVONS, M. Phase transitions and polymorphism of cocoa butter. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 75, n. 4, p. 425-439, 1998.
- LOVGREN, N. V.; GRAY, M. S.; FEUGE, R. O. Polymorphic changes in mixtures of confectionery fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 53, p. 83-88, 1976.
- LUCAS, V. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate**. 2001, 195 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- MALSSSEN, K. V.; PESCHAR, R.; SCHENK, H. Real-time x-ray powder diffraction investigations on cocoa butter. I. Temperature dependent crystallization behavior. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 73, n. 10, p. 1209-1215, 1996(a).
- MALSSSEN, K. V.; PESCHAR, R.; SCHENK, H. Real-time x-ray powder diffraction investigations on cocoa butter. II. The relationship between melting behavior and composition of β -cocoa butter. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 73, n. 10, p. 1217-1223, 1996(b).
- MALSSSEN, K. V.; PESCHAR, R.; SCHENK, H. Real-time x-ray powder diffraction investigations on cocoa butter. III. Direct β -crystallization of cocoa butter: occurrence of a memory effect. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 73, n. 10, p. 1225-1230, 1996(c).
- MERKEN, G. V.; VAECK, S. V. Etude du polymorphisme du beurre de cacao par calorimétrie DSC. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, London, v. 13, p. 314-317, 1980.
- MINIFIE, B. W. **Chocolate, cocoa and confectionery science and technology**. 3.ed. New York: Chapman & Hall, 1989. 904p.
- NARINE, S. S.; MARANGONI, A. G. Relating structure of fat crystal networks to mechanical properties: a review. **Food Research International**, Oxford, v. 32, p. 227-248, 1999.
- NESARETNAN, K. Engkabang (Illipe) – an excellent component for cocoa butter equivalent fat. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 60, p. 15 – 20, 1992.
- RINNER, U. Investigation of the polymorphism of fats and oils by temperature programmed x-ray diffraction. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, London, v. 3, n. 6, p. 101-106, 1970.
- ROSSEL, B. Features: Vegetable fats for chocolate, couvertures and coatings. **Lipid Technology**. September/October 1992. p. 106-113.
- RUSCHEINSKY, N. **Estudo da cristalização e fracionamento térmico a seco da gordura de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Shumann)**. 2005. 98p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- SCHLICHTER-ARONHIME, J.; GARTI, N. In: GARTI, N. e SATO, K. **Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids**. Surfactant Science Series, v. 31, New York: Marcel Dekker Inc., 1988. p. 363-393.
- SCHLICHTER-ARONHIME, J.; SARIG, S.; GARTI, N. Reconsideration of polymorphic transformations in cocoa butter using the DSC. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 65, n. 7, p. 1140-1144, 1988.
- SILVA, W. G. **Gordura de cupuaçu – “sucadêneo de manteiga de cacau”**. 1988. 120p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- TANGO, J. S.; SANTOS, L. C.; LACAZ, P. A.; TURATTI, J. M.; SILVA, M. T. C.; FIGUEIREDO, I. B.; MANTOVANI, D. M. B.; CAMPOS, S. D. S. Características físico-químicas do óleo de dendê. **Boletim do ITAL**, Campinas, v. 18, n. 4, p. 509-542, 1981.
- VASCONCELOS, M. N. L.; SILVA, M. L.; MAIA, J. G. S.; GOTTLIEB, O. R. Estudo químico das sementes do cupuaçu. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 5, n. 3, p. 293-295, 1975.
- WILLE, R. L.; LUTTON, E. S. Polymorphism of cocoa butter. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 43, n. 8, p. 491-496, 1966.