

COMPORTAMENTO TÉRMICO DE GORDURAS EXTRAÍDAS DE CASCAS DE AMÊNDOAS DE CACAU COM SOLVENTES ALCOÓLICOS

SOARES¹, I. D.; ANDRADE², S. S.; MAXIMO³, G. J.; RODRIGUES⁴, C. E. C.

^{1,4}Laboratório de Engenharia de Separações (LES), Departamento de Engenharia de Alimentos (ZEA), Universidade de São Paulo (USP) – Pirassununga, SP, Brasil, ingrid.soares@usp.br, chrisrodrigues@usp.br

^{2,3}Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio de Fases (ExTraE), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – Campinas, SP, Brasil, sabrina.sarkis.a@gmail.com, maximo@unicamp.br

RESUMO

Visando a valorização das cascas das amêndoas de cacau (CS), um coproduto da indústria cacaeira tratado como resíduo, o presente estudo objetivou avaliar gorduras extraídas de CS utilizando hexano, isopropanol ou etanol a 60, 75 ou 90 °C, em comparação à manteiga de cacau (MC). As gorduras foram caracterizadas em termos do comportamento térmico por calorimetria exploratória diferencial (DSC). De forma geral, o comportamento térmico das gorduras obtidas das CS com os diferentes solventes foi semelhante ao da MC, com temperatura de pico de cristalização variando entre 9 e 13 °C e pico de fusão variando entre 17 e 22 °C. No entanto, algumas diferenças foram notadas, principalmente em relação à presença de alguns picos sobrepostos para as gorduras das CS, que podem estar relacionados à variedade de triacilgliceróis (TAGs). Nota-se que o solvente utilizado na extração pode influenciar propriedades físicas das gorduras, sendo que gorduras de CS extraídas com solventes menos polares, como hexano e isopropanol, apresentaram comportamento térmico mais próximo ao da MC.

INTRODUÇÃO

A busca por substitutos para a manteiga de cacau (MC) tem ganhado cada vez mais destaque [1]. Para entender sobre as possibilidades de utilização e aplicação de uma gordura, além de sua composição em ácidos graxos e triacilgliceróis, o conhecimento de suas propriedades físicas também é de extrema importância. Esse estudo é realizado principalmente através da avaliação do comportamento térmico, para conhecimento do perfil de fusão e cristalização [2].

O comportamento térmico de óleos e gorduras é avaliado pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês differential scanning calorimetry). Este é um método termoanalítico que mede a energia necessária para manter a temperatura de uma amostra igual a de uma referência. O DSC é usado para medir a cristalização e a fusão das formas puras dos triacilgliceróis (TAGs) presentes em gorduras [3].

As propriedades térmicas de diversos óleos e gorduras e suas misturas vêm sendo estudadas para a proposta dos mesmos como substitutos para a MC. Alguns exemplos de estudos são os de Tan e Che Man [4] que avaliaram o comportamento térmico do óleo de coco e óleo de palma. Zzaman et al. [5] avaliaram as propriedades da gordura de Rambutan, da MC e de misturas entre duas gorduras. Biswas et al. [6] avaliaram misturas ternárias de fração média de óleo de palma (pontos de fusão de 9,8 a 32,8 °C), óleo de

palmiste e estearina de palma. Pereira et al. [2] avaliaram propriedades de gorduras/óleos amazônicos como murumuru, bacuri, pracaxi, patawa e castanha do Brasil.

A extração de gordura de cascas de amêndoas de cacau (CS) com solventes alcoólicos foi estudada por Okiyama et al. [7] e Soares et al. [8] como forma de valorização desse coproduto da indústria cacaujeira. Sendo assim, o presente estudo propõe a avaliação do comportamento térmico de gorduras de CS obtidas com os solventes hexano, etanol e isopropanol em comparação à MC comercial.

OBJETIVO

Avaliar o comportamento térmico de gorduras de CS obtidas com os solventes hexano, etanol e isopropanol em comparação à MC comercial a fim de valorizar um coproduto da indústria cacaujeira.

RESULTADO E DISCUSSÃO

O comportamento de fusão e cristalização de lipídios tem implicações muito importantes no processamento industrial de produtos cujas características físicas dependem majoritariamente da fração de gordura, como chocolates e margarinas [9].

Os perfis de cristalização e fusão foram obtidos utilizando a técnica de DSC, conforme metodologia proposta por Pereira et al. [2], para a MC e gorduras extraídas das CS com os solventes hexano, a 60 e 90 °C, etanol e isopropanol a 75 e 90 °C, sob pressão atmosférica [8]. Os termogramas obtidos estão apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

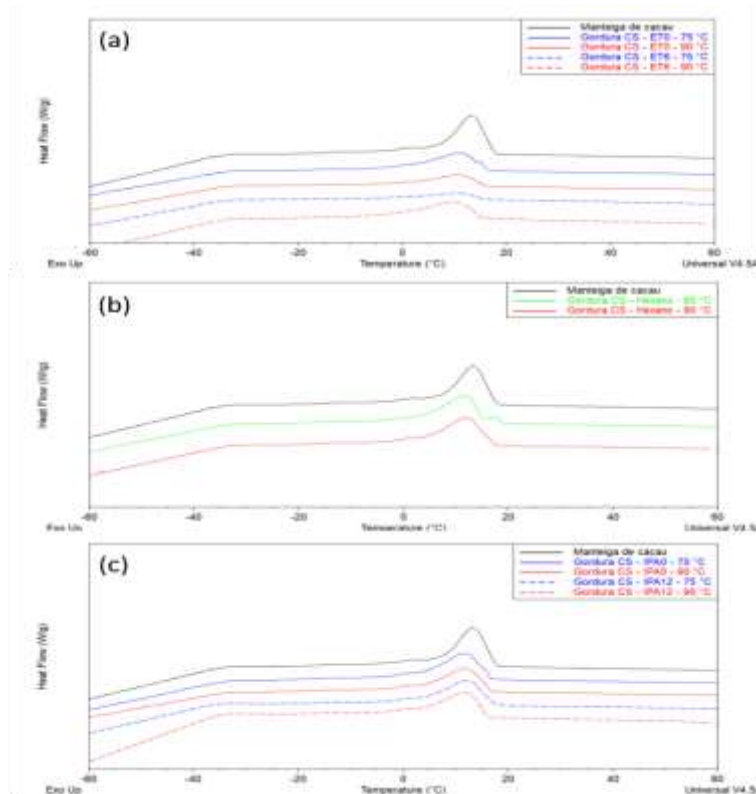


Figura 1. Perfis de cristalização para manteiga de cacau e gorduras de CS obtidas com os solventes (a) hexano, (b) etanol e (c) isopropanol em diferentes temperaturas.

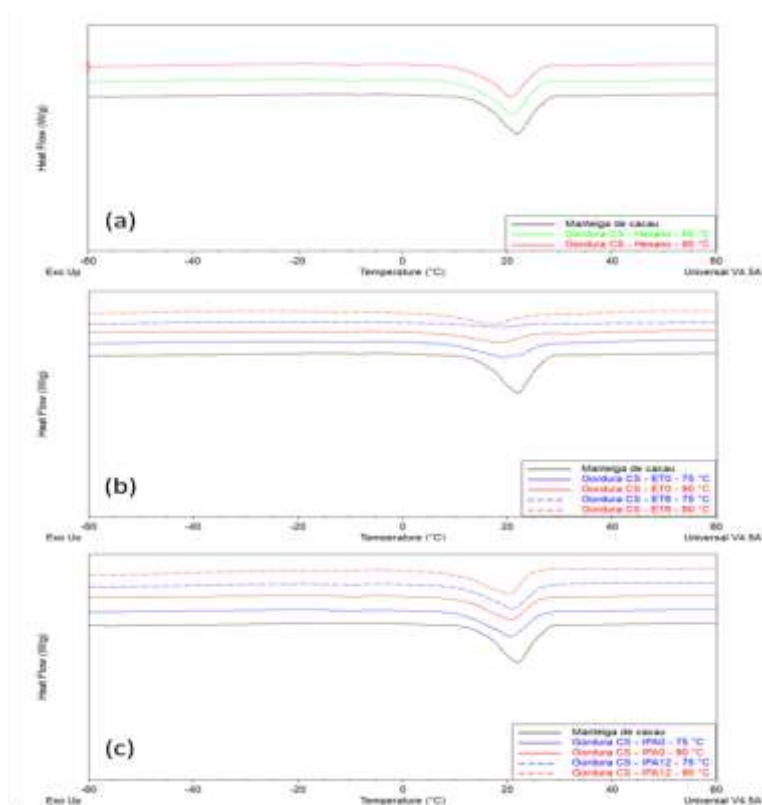


Figura 2. Perfis de fusão para manteiga de cacau e gorduras de CS obtidas com os solventes (a) hexano, (b) etanol e (c) isopropanol em diferentes temperaturas.

Pode-se observar que, de forma geral, o comportamento térmico das gorduras obtidas das CS com os diferentes solventes é semelhante ao da MC, com temperatura de pico de cristalização variando entre 9 e 13 °C e pico de fusão variando entre 17 e 22 °C. No entanto, algumas diferenças foram notadas, principalmente em relação à presença de alguns picos sobrepostos para as gorduras das CS, que podem estar relacionados à variedade de TAGs [2].

Os valores das temperaturas de pico de cristalização e fusão e as respectivas entalpias podem ser mais bem observados na Tabela 1, na qual são apresentados os resultados numéricos, juntamente com análise estatística pelo Teste de Duncan ao nível de 95% de confiança.

Ao observar na Tabela 1 as diferenças na temperatura de pico de fusão e cristalização para a MC e as gorduras de CS obtidas com diferentes solventes e temperaturas, nota-se que para todos os solventes houve redução das temperaturas de fusão e cristalização em relação a MC. Dentre os solventes utilizados, o etanol foi que o proporcionou maior redução dessas temperaturas. O hexano e o isopropanol causaram menores impactos nas temperaturas de fusão e cristalização. Ademais, não se observa efeito da temperatura empregada no processo de extração.

As diferenças observadas nas temperaturas de fusão e cristalização podem ser relacionadas com as composições em ácidos graxos (AGs) e TAGs. Okiyama et al. [7] e Soares et al. [8] relatam que as gorduras obtidas das CS apresentam maior teor de AGs insaturados que a MC, como o linoleico (C18:2), o que pode ocasionar a redução da temperatura de fusão.

Tabela 1. Temperaturas de pico de fusão e cristalização e entalpias de fusão e cristalização para manteiga de cacau e gorduras de CS obtidas com os solventes hexano, etanol absoluto (ET0), etanol azeotrópico (ET6), isopropanol absoluto (IPA0) ou isopropanol azeotrópico (IPA12) à 60, 75 e 90 °C.

Manteiga de cacau	Hexano		ET0		ET6		IPA0		IPA12		
	60	90	75	90	75	90	75	90	75	90	
TC (°C)	13,41 ± 0,01a	11,9 ± 0,4 Bcd	12,3 ± 0,3 b	11,4 ± 0,5 cd	11,2 ± 0,5 de	10,5 ± 0,8 ef	9,95 ± 0,01 f	12,1 ± 0,4 bcd	12,2 ± 0,4 bc	12,17 ± 0,03 bc	11,8 ± 0,2 bcd
TF (°C)	21,8 ± 0,2a	21,0 ± 0,2 B	20,70 ± 0,06 b	18,93 ± 0,03 e	18,9 ± 0,2 ef	18,5 ± 0,2 fg	16,87 ± 0,08 h	20,63 ± 0,01 bc	20,9 ± 0,3 b	20,8 ± 0,2 b	20,33 ± 0,07 c
EC (J/g)	174 ± 22a	161 ± 2 Ab	160 ± 11 ab	117 ± 1 c	74 ± 7 d	33 ± 5 e	106 ± 5 c	149 ± 2 b	141 ± 16 b	146 ± 2 b	141 ± 5 b
EF (J/g)	189 ± 9ab	178 ± 6 Abc	167 ± 4 bcd	108 ± 9 e	77,4 ± 0,6 f	22 ± 11 g	73 ± 11 f	154 ± 17 d	150 ± 26 d	150 ± 5 d	158 ± 3 cd

TC (°C) = temperatura de pico de cristalização;

TF (°C) = temperatura de pico de fusão;

EC (J/g) = entalpia de cristalização;

EF (J/g) = entalpia de fusão.

Fonte: Própria autoria.

Ademais, a presença de compostos minoritários e/ou impurezas também pode influenciar as temperaturas e, conseqüentemente, o processo de cristalização das gorduras. De forma geral, as gorduras são compostas principalmente de TAGs, aproximadamente 98%, mas podem apresentar componentes minoritários mais polares como diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfolipídios, glicolipídios e esteróis. Sendo essa a principal diferença entre um material refinado e não refinado [10].

A presença de compostos minoritários, como fosfolipídeos, deve ser avaliada uma vez que nota-se que os menores valores de temperatura e entalpia de fusão estão associados ao uso do etanol, um solvente que apresenta maior potencial de extração desses compostos, conforme avaliado por Scharlack et al. [11] e Capellini et al. [12].

CONCLUSÃO

Gorduras de CS obtidas com solventes menos polares, como hexano e isopropanol apresentaram temperaturas e entalpias e fusão e cristalização semelhantes à da MC. No entanto, as gorduras obtidas com solventes mais polares, principalmente com etanol hidratado (ET6) apresentaram redução significativa desses valores, o que pode ser associado à composição em TAGs dessas gorduras e a presença de compostos minoritários.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (2019/02251-7, 2014/21252-0), CAPES (código de financiamento 001) e CNPq (302225/2019-6).

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. AZIR, M. et al. Detection of Lard in Cocoa Butter – Its Fatty Acid Composition, Triacylglycerol Profiles, and Thermal Characteristics. **Foods**, v. 6, 98, 2017.
2. PEREIRA, E. et al. Physical properties of Amazonian fats and oils and their blends. **Food Chemistry**, v. 278, p. 208-215, 2019.
3. MAGALHÃES, A. M. S. et al. Proposing blends for improving the cold flow properties of ethylic biodiesel. **Fuel**, v.253, p. 50-59, 2019.
4. TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B. Differential scanning calorimetric analysis of palm oil, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation. **Food Chemistry**, v.76, p. 89-102, 2002.
5. ZZAMAN, W. et al. Exploration on the thermal behavior, solid fat content and hardness of rambutan fat extracted from rambutan seeds as cocoa butter replacer. **International Food Research Journal**, 24(6), p.2408-2413, 2017.
6. BISWAS, N. et al. Cocoa Butter Substitute (CBS) Produced from Palm Mid-fraction/Palm Kernel Oil/Palm Stearin for Confectionery Fillings. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 94, n. 2, p. 235– 245, 2017.
7. OKIYAMA, D. C. G. et al. Effect of the temperature on the kinetics of cocoa bean shell fat extraction using pressurized ethanol and evaluation of the lipid fraction and defatted meal. **Industrial Crops & Products**, v.130, p.96-103, 2019.
8. SOARES, I. D. et al. Simultaneous green extraction of fat and bioactive compounds of cocoa shell and protein fraction functionalities evaluation. **Food Research International**, v. 137, p. 109622, 2020.
9. SATO, K. Crystallization behaviour of fats and lipids - a review. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 2255-2265, 2001.
10. METIN, S.; HARTEL, R.W. Crystallization of Fats and Oils. In: Shahidi F. (ed) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, vol 2, 6th edn. Wiley, New Jersey, pp 43–76, 2005.
11. SCHARLACK, N. K. et al. Effect of the type and level of hydration of alcoholic solvents on the simultaneous extraction of oil and chlorogenic acids from sunflower seed press cake. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, p. 4612– 4620, 2017.
12. CAPELLINI, M. C. et al. Rice bran oil extraction using alcoholic solvents: physicochemical characterization of oil and protein fraction functionality. **Industrial Crops and Products**, v. 104, p. 133–143, 2017.