

PESQUISA POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA DA ADULTERAÇÃO DE CHOCOLATES *

Elza S. G. BADOLATO **

Maria Elisa W. de ALMEIDA **

RIALAG/436

BADOLATO, E.S.G. & ALMEIDA, M.E.W. — Pesquisa por cromatografia em fase gasosa da adulteração de chocolates. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 37:47-56, 1977.

RESUMO: Existem gorduras que pelas suas características físico-químicas são adequadas a substituir total ou parcialmente a manteiga de cacau em chocolates. As gorduras mais apropriadas para essa finalidade podem ser as seguintes: gorduras naturais ou óleos naturais que sofreram uma transformação industrial (hidrogenação, interesterificação ou fracionamento) a partir de óleos extraídos de coco, palma ou babaçu, e também de outras espécies vegetais não comuns na América Latina. A presença dessas gorduras no chocolate foi detectada pela identificação através da cromatografia em fase gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos: caprílico, cáprico e láurico, ausentes na manteiga de cacau. Foram analisadas amostras de manteiga de cacau pura, gorduras de coco babaçu (*Orbignya speciosa*), de palma (*Palmaceae*), gorduras previamente industrializadas, misturas destas gorduras com manteiga de cacau, e gorduras extraídas de chocolate. Os resultados foram satisfatórios e evidenciaram a presença de fraude em chocolate pela adição desses produtos, mesmo em amostras contendo leite, dentro das condições estabelecidas pelo esquema de trabalho.

DESCRITORES: chocolate, determinação de ácidos graxos e gorduras estranhas; adulterantes, gorduras estranhas em chocolate; ácidos graxos em chocolate, determinação por cromatografia em fase gasosa; cromatografia em fase gasosa na determinação de ácidos graxos e gorduras estranhas no chocolate.

INTRODUÇÃO

A legislação sobre produtos alimentícios da maioria dos países, inclusive o Brasil, proíbe a adição de gorduras estranhas ao chocolate, no seu preparo, com finalidade de substituir, parcial ou mesmo totalmente, a manteiga de cacau.

Há alguns anos atrás, as gorduras empregadas com esse objetivo apresentavam algu-

mas características indesejáveis, tanto na tecnologia de obtenção do chocolate, como pela fácil percepção destas gorduras através de testes físico-químicos clássicos e dos caracteres organolépticos do produto final. Atualmente o desenvolvimento tecnológico já permite a obtenção de produtos mais adequados.

As gorduras cujas características físico-químicas são próprias para tal finalidade podem ser agrupadas em três classes:

* Realizado na Divisão de Bromatologia e Química do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP. Apresentado ao 12.º Congresso Latino-Americano de Química, realizado em Quito, Equador, de 19 a 24 de setembro de 1976.

** Do Instituto Adolfo Lutz.

a) *Gorduras e óleos provenientes da transformação industrial de produtos naturais* — Existe no mercado internacional uma grande variedade de sucedâneos preparados a partir dos processos de hidrogenação, de interesterificação e de cristalização de gorduras do tipo "láurico", como as de coco, palma, coco babaçu e murumuru.

b) *Gorduras sintéticas* — São produtos obtidos a partir de: interesterificação seletiva de duas gorduras naturais não pertencentes ao tipo "láurico"; esterificação direta de ácidos graxos e glicerol e, ainda, esterificação de ácido oléico e diglicerídeos.

c) *Gorduras naturais* — São lipídios que por suas propriedades e composição química podem substituir a manteiga de cacau sem necessidade de sofrer qualquer transformação industrial ou rearranjo molecular; uma substância que preenche esses requisitos é a gordura extraída de *Shorea stenoptera* L., citada por BRACCO *et alii*⁵ e conhecida como "manteiga de Illipe".

Um dos inconvenientes da adição de qualquer um desses produtos é a atenuação dos aromas naturais do cacau que conferem ao chocolate seu sabor característico.

A substituição da manteiga de cacau por essas gorduras traz somente vantagens econômicas aos fabricantes de chocolate, evidenciadas pelo fato de que a adição está sempre na dependência do preço da manteiga de cacau no mercado internacional.

Os processos clássicos para a identificação tanto da manteiga de cacau pura como da manteiga de cacau extraída do chocolate não são suscetíveis de indicar a adição de gorduras estranhas.

PURR *et alii*⁶ usou a espectrofotometria no infravermelho para determinação do teor de ácido iso-oléico (sob a forma trans), formado durante a hidrogenação de óleos e gorduras insaturados.

A aplicação da cromatografia em fase gasosa tem sido usada por vários pesquisadores, como BELLAVITA & DAMIANI², IVERSON⁴, para a pesquisa da adição de diferentes gorduras à manteiga de cacau.

No presente trabalho aplicamos, também, a técnica da cromatografia em fase gasosa baseada no fato de que manteiga de cacau não contém ácido láurico ou, então, ele está presente em quantidades mínimas (ALMEIDA

*et alii*⁵), enquanto que no óleos de coco de babaçu, de palma e nas gorduras industrializadas, ácido láurico está presente em grande quantidade, ao redor de 50%.

MATERIAL

Trabalhamos com as seguintes amostras:

- a) óleo de coco de babaçu (*Orbignya speciosa* L.);
- b) óleo de palma "palm-kernel" (*Palmaceae*);
- c) gorduras industrializadas (hard-butter) de origem nacional;
- d) gorduras industrializadas de origem estrangeira;
- e) misturas, preparadas no laboratório, de manteiga de cacau às quais foram adicionadas 10, 30 e 50%, respectivamente, de gordura industrializada;
- f) amostras de chocolate, por nós preparadas, com adição de 5 e 10% de óleo de coco de babaçu;
- g) amostras de chocolate normalmente encontradas no comércio.

MÉTODOS

Os lipídios das amostras de chocolate foram previamente extraídos com éter etílico de acordo com o processo indicado nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz⁶.

Todas as amostras foram submetidas a um processo de metilação antes de serem analisadas por cromatografia em fase gasosa. O processo de metilação empregado foi o de transesterificação adaptado por CONACHER*, que consiste no seguinte: adicione, em frasco especial para transesterificação (fig. 1), cerca de 25 mg da amostra, 15 ml de uma solução de H₂SO₄, a 2%, em metanol, 3 ml de hexana e algumas pérolas de vidro. Aqueça em refluxo durante uma hora. Esfrie. Adicione 40 ml de uma solução saturada de NaCl e agite por um minuto. Adicione mais solução de NaCl até a hexana atingir a parte afunilada do frasco. Todos os ésteres metílicos formados encontram-se dissolvidos na hexana.

* CONACHER, H.B.S., Health Protection Branch Food Research Division. Ottawa, Canadá. Comunicação pessoal.

Para análise dos ésteres foi usado um cromatógrafo a gás **, com detector de ionização de chama.

Os componentes foram separados em uma coluna de 6 pés de comprimento e 1/8 de polegada de diâmetro interno, tendo como fase estacionária DEGS (succinato de dietileno glicol) a 10% em Chromosorb W, como suporte sólido. Foram observadas as seguintes condições de operação:

Temperatura do injetor: 220°C

Temperatura do detector: 220°C

Temperatura da coluna: programada de 150 a 200°C, sendo $\beta = 4^\circ\text{C}/\text{min}$

Gás de arraste: nitrogênio

Fluxo: 30 ml/min

Sensibilidade: 16×10^{-10}

Velocidade do papel: 0,5 cm/min

Identificação dos ácidos graxos

A identificação dos ácidos graxos foi feita por comparação entre os tempos de retenção obtidos nas amostras e os tempos de retenção dos padrões injetados. Para confirmação foi adicionado, à amostra, padrão do ácido graxo suposto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na composição dos ácidos graxos do óleo de coco de babaçu encontramos os seguintes ácidos: caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico e linoléico (fig. 2).

No óleo de palma (*palm-kernel*) foram encontrados os seguintes ácidos: caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, e esteárico e oléico em pequenas quantidades somente detectadas trabalhando com sensibilidade maior (1×10^{-10}).

Na gordura vegetal industrializada (*hard-butter*) de origem nacional foram identificados os seguintes ácidos: caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico (fig. 3).

Os mesmos resultados foram obtidos com as gorduras industrializadas provenientes da Argentina e da Suíça.

Das misturas preparadas com manteiga de cacau e gordura industrializada foi possível comprovar a presença dos ácidos caprílico,

cáprico e láurico (ausentes na manteiga de cacau pura) até a adição de 10% de gordura (fig. 4).

Nas amostras de chocolate, por nós preparadas, com a adição de óleo de coco babaçu foi evidenciada a presença de gordura estranha até a proporção de 5% (fig. 5).

Quanto a chocolates expostos à venda, conseguimos detectar a adição de gordura estranha pela presença dos ácidos caprílico, cáprico e láurico, nos lipídios extraídos. Dentre 12 amostras de chocolate, proveniente de diferentes fabricantes, duas amostras se apresentaram adulteradas (fig. 6 e 7).

Apresentamos o cromatograma (fig. 8) de lipídios extraídos de uma amostra de chocolate, com a sensibilidade do aparelho ajustada a um grau maior (1×10^{-10}) para poder detectar com segurança todos os ácidos presentes; entretanto, somente identificamos os ácidos correspondentes à manteiga de cacau pura.

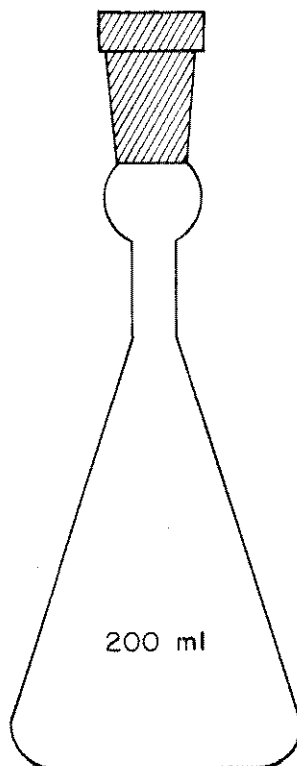


Fig. 1 — Frasco de transesterificação.
Transesterification flask.

** Marca Varian, modelo 1.400.

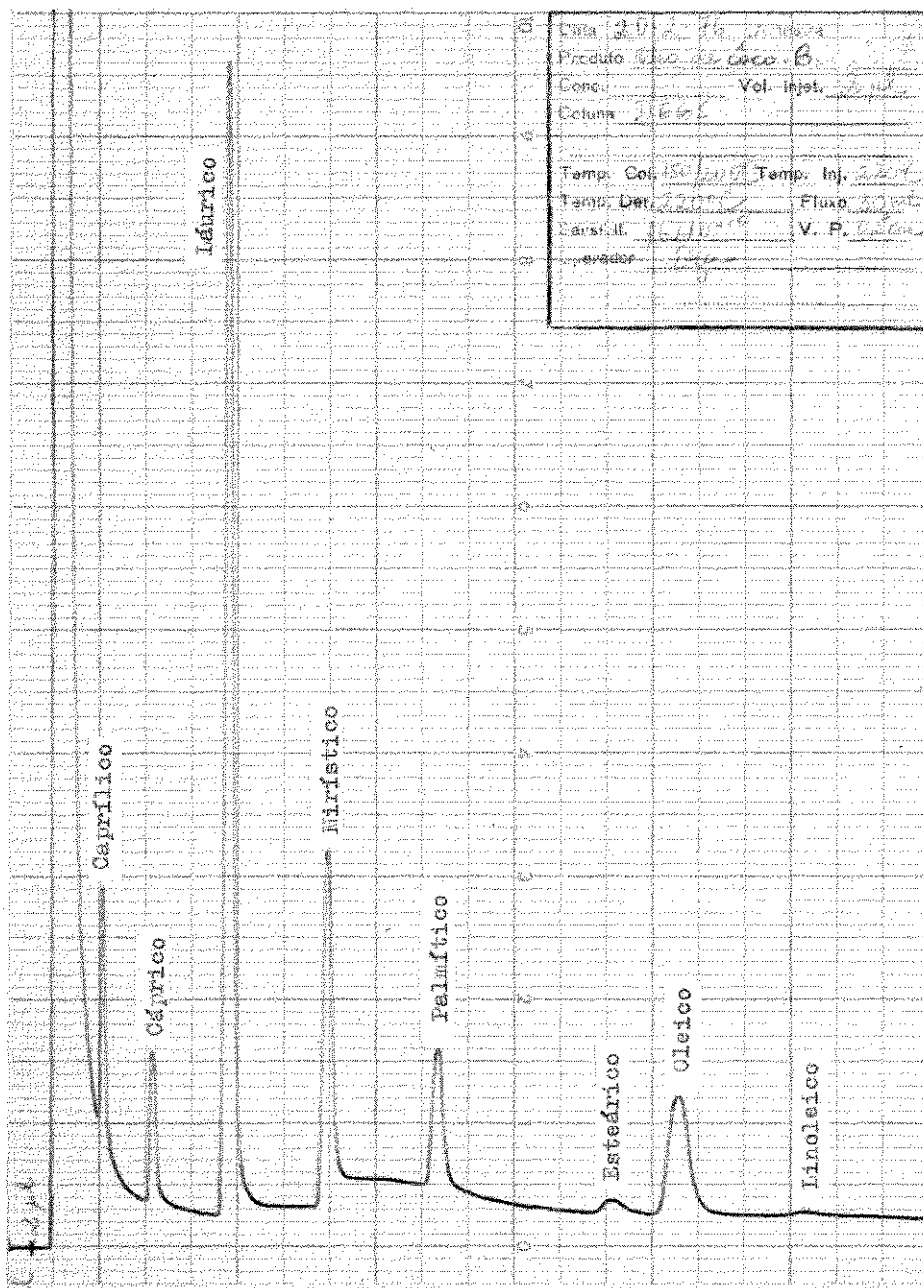


Fig. 2 — Cromatograma de ácidos graxos de óleo de coco babaçu.
Chromatogram of fatty acids in babassu oil.

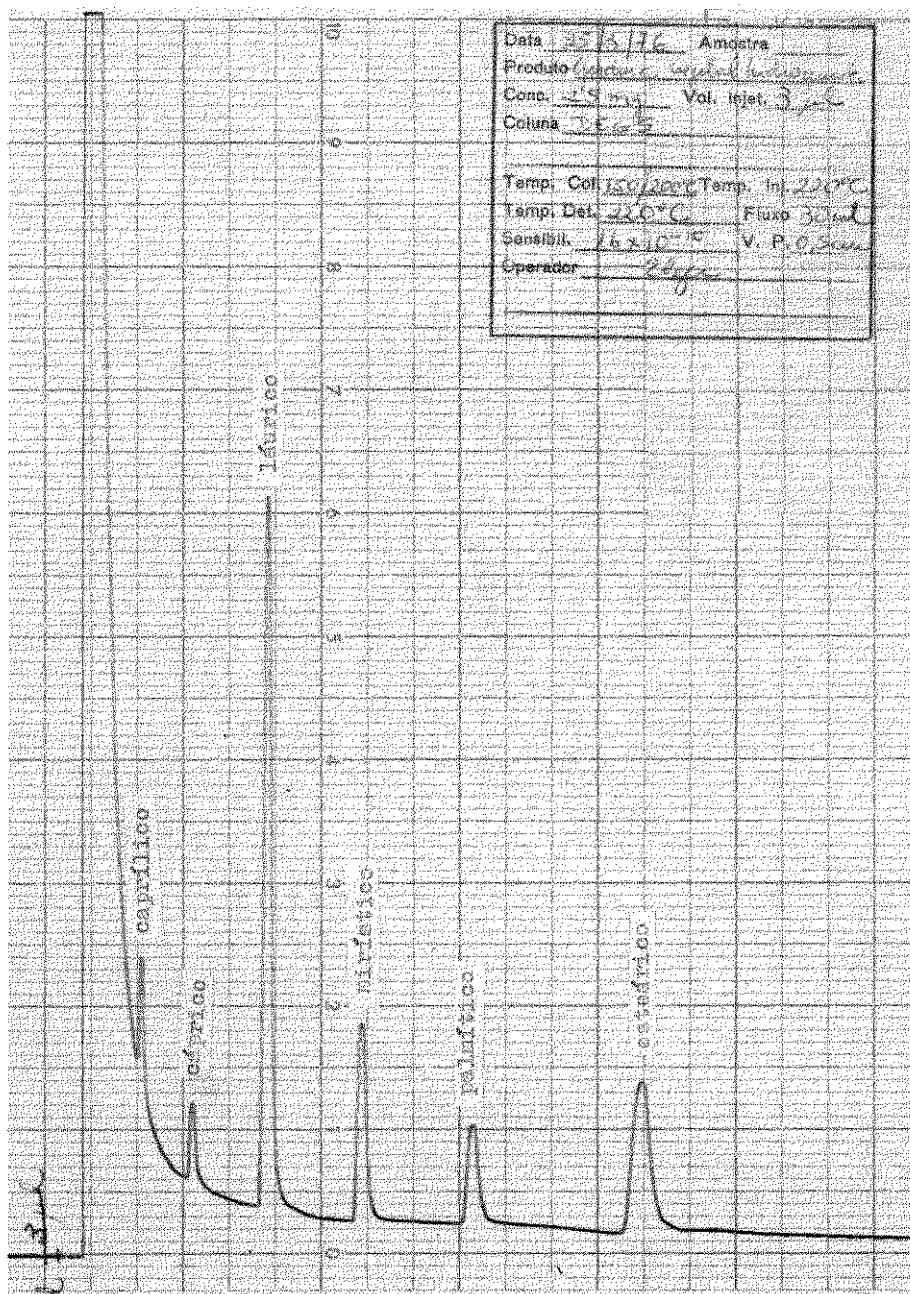
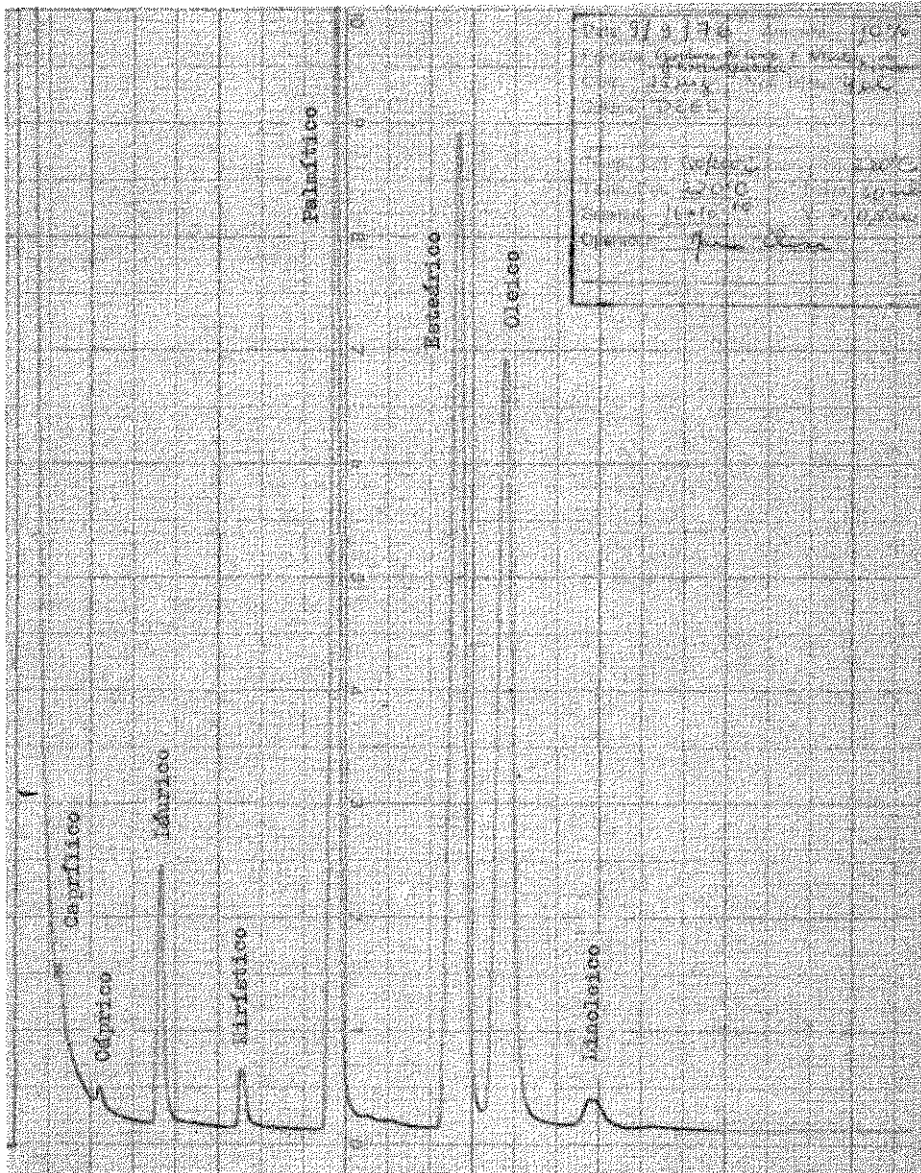


Fig. 3 — Cromatograma de ácidos graxos de gordura industrializada.
Chromatogram of fatty acids in hard-butter.



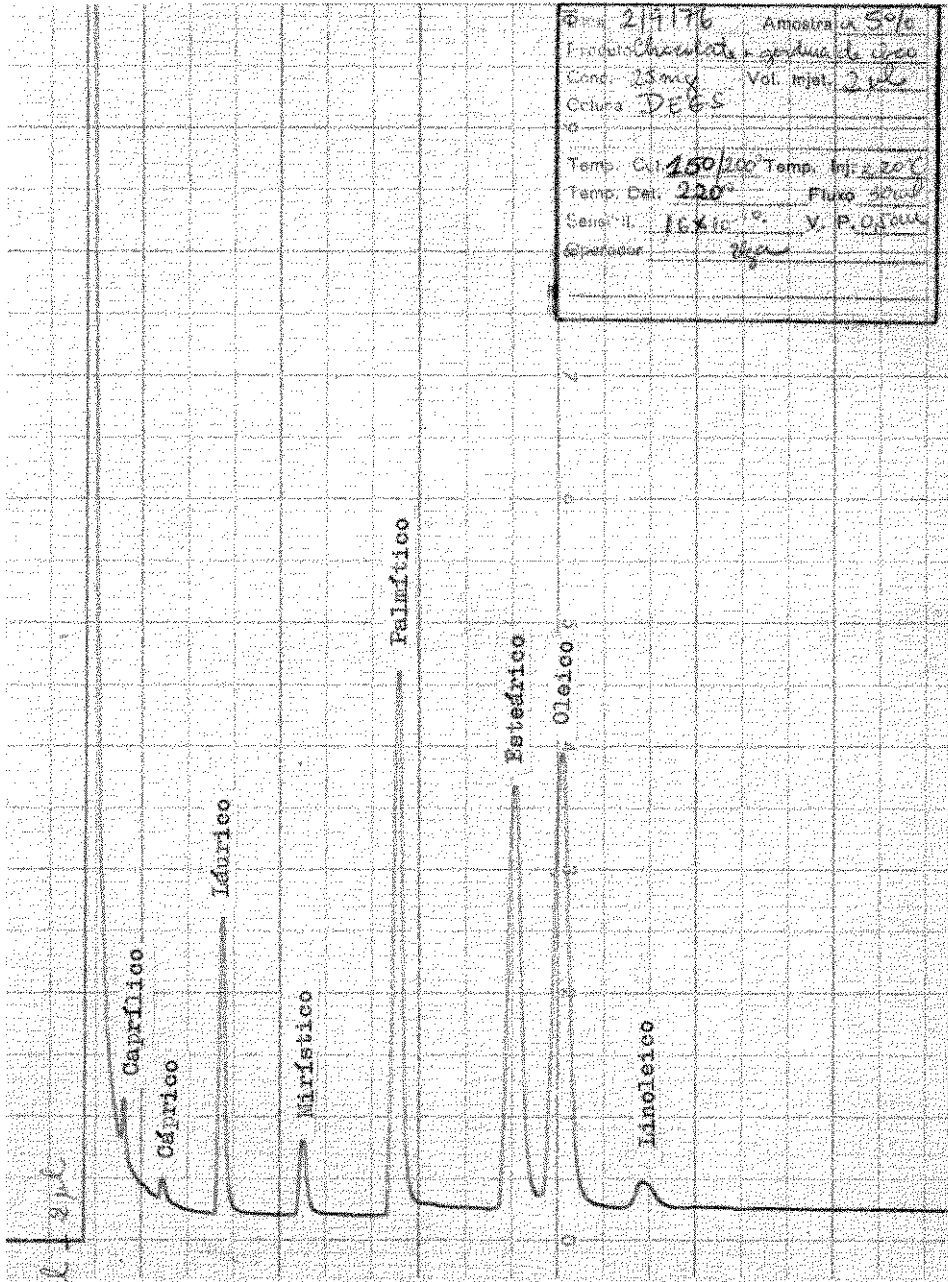


Fig. 5 — Cromatograma de ácidos graxos extraídos de chocolate ao qual foi adicionado óleo de coco babaçu.
Chromatogram of fatty acids in chocolate with 5% of babassu oil.

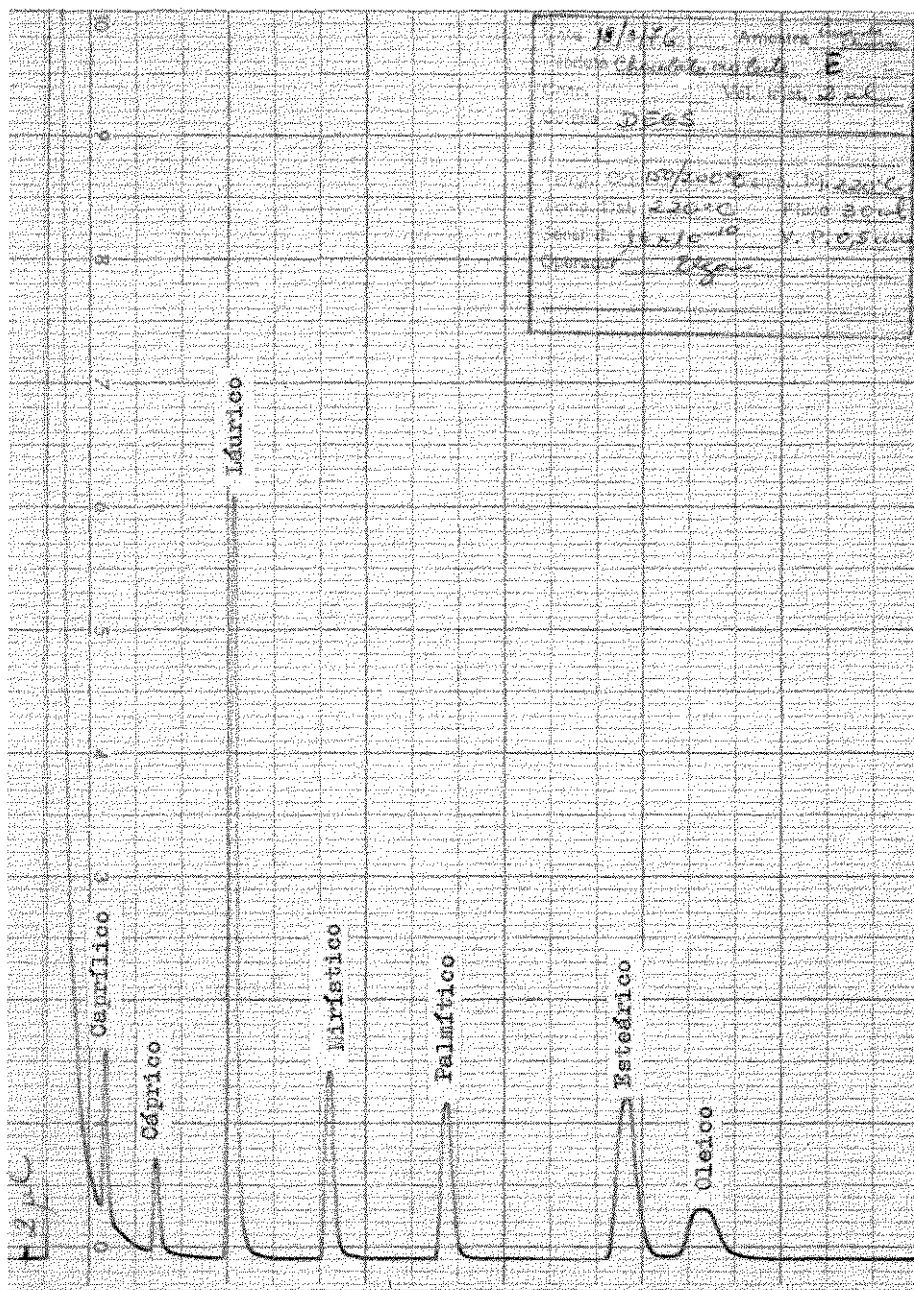


Fig. 6 — Cromatograma de ácidos graxos extraídos de chocolate adulterado.
Chromatogram of fatty acids in adulterated chocolate.

RIALA6/436

BADOLATO, E.S.G. & ALMEIDA, M.E.W. — A gas-liquid chromatographic method for the detection of adulterants in chocolate. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 37:47-56, 1977.

SUMMARY: A gas-liquid chromatographic method for the detection of hard-butter and "babaçu" (*Orbignya speciosa* L.) oil in chocolate is presented. Pure cocoa butter contains myristic, palmitic, palmitoleic, stearic, oleic, linoleic, arachidic, linolenic and behenic acids. Very small amounts of lauric acid were found in a few samples of cocoa butter. Detection of adulteration is based on the programmed temperature gas chromatographic analysis of fatty acids by the identification of caprylic, capric and lauric acids.

DESCRIPTORS: chocolate, fatty acids and foreign fats determination; adulterants, foreign fats in chocolate; fatty acids in chocolate, determination by gas-liquid chromatography; gas-liquid chromatography, determination of fatty acids in foreign fats.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, M.E.W.; NAKANO, C. & BADOLATO, E.G. — Cromatografia em fase gasosa de ácidos graxos de manteiga de cacau do Brasil. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 35/36, 1975/76. No prelo.
2. BELLAVITA, N.C. & DAMIANI, P. — Indagini gas-cromatografiche su grasse di cocco rettificato impiegato per la sofisticazione del burro di cacao. *Chimica (Milano)*, 45: 10-5, 1969.
3. BRACCO, V.; ROSTAGNO, W. & EGLI, R.H. — A study of cocoa butter — Illipe butter mixtures (*Shorea stenoptera* L.) *Int. Choc. Rev.*, 25: 38-43, 1970.
4. IVERSON, J.L. — Gas-liquid chromatographic detection of palm kernel and coconut oils in cacao butter. *J. Ass. off. agric. Chem.*, 55: 1319-22, 1972.
5. PURR, A.; LUCK, H. & KONHN, R. — The determination of foreign fats in cocoa products: detection of small additions of hydrogenated fats in cocoa butter or fat from chocolate by determining the iso-oleic acid (trans-fatty acid) content, using infra-red spectrophotometry. *Int. Choc. Rev.*, 14: 383-91, 1959.
6. SÃO PAULO. Instituto Adolfo Lutz. *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1 Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 2.ª ed.* São Paulo, Melhoramentos, 1976.

Recebido para publicação em 30 de novembro de 1976.