

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS



UNICAMP

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE GORDURAS *LOW TRANS* EM MARGARINA E BOLO TIPO INGLÊS

Denise Fabiana Silvestre Becker de Almeida
Farmacêutica-Bioquímica

Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Orientadora

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de
Doutor em Tecnologia de Alimentos

Campinas - SP – Brasil
2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

AL64d Becker-Almeida, Denise Fabiana Silvestre
Desenvolvimento e aplicação de gorduras low trans em margarina e
bolo tipo inglês / Denise Fabiana Silvestre Becker de Almeida. --
Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade
de Engenharia de Alimentos

1. Interesterificação química. 2. Margarina. 3. Bolo. 4.
Propriedades reológicas. 5. Propriedades sensoriais. I. Gonçalves,
Lireny Aparecida Guaraldo. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Development and application of low trans fat in margarine and plain cake

Palavras-chave em inglês (Keywords): Chemical interesterification, Margarine, Cake,
Rheological properties, Sensory properties

Titulação: Doutor em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

Helena Maria Andre Bolini

Jane Gonçalves Menegaldo Snow

Thais Maria Ferreira de Souza Vieira

Luiz Antonio Gioielli

Renato Grimaldi

Programa de Pós Graduação: Programa em Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Professora Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
(Orientadora)

Dra. Helena Maria Andre Bolini
(Membro)

Dra. Jane Gonçalves Menegaldo Snow
(Membro)

Dra. Thais Maria Ferreira de Souza Vieira
(Membro)

Dr. Luiz Antonio Gioielli
(Membro)

Dr. Renato Grimaldi
(Membro)

*Dedico ao meu marido Mauricio
e minha mãe Maria Helena,
pelo amor e incentivo constantes
e à memória de meus avós Maria Conceição e
Victor, por todos os ensinamentos e momentos
de verdadeira felicidade compartilhados nesta vida.*

Senhor,

*Permita-me ensinar o pouco que sei e aprender o muito que não sei.
Traduzir o que os mestres ensinaram e compreender a alegria com que os simples
traduzem suas experiências. Respeitar incondicionalmente o ser humano, o ser
por si só, por mais nada que possa ter além de sua essência.*

Oswaldo Antônio Begiato

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida, pelas pessoas e oportunidades abençoadas que sempre colocou em meus caminhos.

Agradeço...

À minha orientadora, Profa. Dra. Lireny Ap. G. Gonçalves, pela compreensão, ensinamentos e confiança que sempre depositou em mim.

Aos membros desta banca examinadora, pelas correções e sugestões feitas neste trabalho.

Ao Dr. Renato Grimaldi, pelos ensinamentos e oportunidades de crescimento profissional que me proporcionou durante todo meu período de UNICAMP.

Aos meus amigos Juliana Modolo e Dr. Chiu Ming, pelo carinho e dedicação demonstrados principalmente na etapa final dos meus experimentos.

À Rosana, pela ajuda técnica e pela amizade.

À Alaíde, aos técnicos e estagiários do Laboratório de Óleos e Gorduras.

Às ex-alunas Cláudia, Joeni, Joyce, Andréa, Carlinha, Miluska e Juliana Moura pela amizade e bons momentos compartilhados.

Às amigas e colegas de pós-graduação Ana Paula, Cibele, Kelly e Luciene.

Ao Prof. Dr. Walter Esteves, ao Prof. Dr. Ulf e Camila do Instituto de Química da UNICAMP, pessoas que em determinados momentos do doutorado foram muito importantes para a realização de trabalhos práticos.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli e a sua aluna Roberta, pela atenção e colaboração nos testes de microscopia realizados na Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP-SP.

À técnica e pesquisadora Dra. Renata Celeghini, pela disponibilidade e atenção na realização dos testes instrumentais feitos no DTA/ FEA.

À Fernanda Davoli e à Cristina Nucci, pelo carinho e oportunidades concedidas em suas empresas e unidades de trabalho.

Aos funcionários do DTA, DEPAN, Padaria, Biblioteca e Secretaria de Pós-Graduação.

A todos os alunos e funcionários da Faculdade de Engenharia de Alimentos e outros institutos da UNICAMP que participaram voluntariamente dos testes sensoriais aplicados neste trabalho.

Às empresas Nestlé, Agropalma, Bunge, Cargill, Triângulo Alimentos e Danisco, pelo fornecimento de matéria-prima e recursos para a realização deste trabalho.

À CAPES, pela concessão da bolsa; à FAPESP, pelo financiamento do projeto.

À Universidade Estadual de Campinas, pela oportunidade e fornecimento de recursos para que este trabalho fosse realizado e o meu esforço e dedicação reconhecidos.

À minha mãe, ao Mauricio e a todos que compartilharam comigo as angústias e as alegrias desta conquista, acreditando e torcendo por mim.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 JUSTIFICATIVA.....	19
3 OBJETIVOS.....	19
3.1 Objetivos gerais.....	19
3.2 Objetivos específicos.....	19
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
4.1 Oleaginosas de interesse para a indústria alimentícia.....	19
4.2 Tecnologias de modificação de óleos e gorduras.....	23
4.2.1 Mistura e fracionamento.....	24
4.2.2 Hidrogenação.....	25
4.2.3 Interesterificação	26
4.2.3.1 Interesterificação química.....	28
4.2.3.2 Interesterificação enzimática.....	29
4.3 Óleos e gorduras e suas implicações na saúde.....	31
4.3.1 Principais fontes e ocorrência de ácidos graxos <i>trans</i> na dieta.....	34
4.4 Propriedades físico-químicas e reológicas das gorduras.....	39
4.5 Técnicas analíticas aplicadas a lipídios.....	42
4.6 Análise sensorial	53
4.7 Aplicação das gorduras na indústria de alimentos.....	54
4.7.1 Aspectos gerais.....	54
4.7.2 Bolos.....	56
4.7.3 Sorvetes.....	59
4.7.4 Margarinas.....	61
4.7.5 Chocolates.....	63
4.7.6 Gorduras para fins diversos (<i>shortenings</i>).....	64
5 MATERIAL E MÉTODOS.....	67
5.1 Matérias-primas.....	67
5.2 Instrumentos e Equipamentos.....	68
5.2.1 Interesterificação química em escala de bancada.....	68
5.2.2 Interesterificação química em escala piloto.....	68
5.2.3 Planta piloto de margarinas.....	68
5.2.4 Planta de produção dos bolos.....	68
5.2.5 Instrumentos e equipamentos analíticos.....	69
5.3 Métodos analíticos.....	69
5.3.1 Composição em ácidos graxos- Ce 1-62.....	69
5.3.2 Teor de ácidos graxos livres- Ca 5a -40.....	69
5.3.3 Índice de peróxidos- Cd 8b -90.....	69
5.3.4 Índice de iodo- Cd 1c-85.....	69
5.3.5 Índice de saponificação- Cd 3a-94.....	70
5.3.6 Teor de sabões- Cc 17-79.....	70
5.3.7 Ponto de fusão (tubo capilar aberto)- Cc 3- 25.....	70
5.3.8 Conteúdo de gordura sólida (RMN) - Cd 16b-93.....	70
5.3.9 Composição em triacilgliceróis- Ce 5b-89.....	70
5.3.10 Isoterma de cristalização- RMN.....	70
5.3.11 Análise térmica por DSC- Cj 1-94.....	70
5.3.12 Consistência (textura) das gorduras e margarinas.....	70
5.3.13 Análise microscópica dos cristais	71

5.3.14	Volume específico dos bolos.....	72
5.3.15	Consistência (textura) dos bolos.....	72
5.3.16	Análise de cor por diagrama de cromaticidade.....	73
5.3.17	Estabilidade oxidativa dos bolos.....	73
5.3.18	Análise sensorial dos bolos.....	74
5.3.18.1	Teste de Diferença do Controle.....	74
5.3.18.2	Testes de Aceitação e Intenção de Compra.....	74
5.4	Procedimento Experimental.....	75
5.4.1	Caracterização das matérias-primas.....	75
5.4.2	Frações estudadas e propriedades físico-químicas.....	75
5.4.3	Interesterificação química e caracterização das novas gorduras.....	75
5.4.4	Clarificação, Desodorização e Caracterização das Frações.....	77
5.4.5	Aplicação das gorduras interesterificadas em formulação alimentícia.....	77
5.4.5.1	Produção de margarina.....	77
5.4.5.2	Produção de bolo tipo inglês.....	79
5.4.5.3	Análise sensorial dos bolos.....	80
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
6.1	Caracterização das matérias-primas.	82
6.2	Teste preliminar em escala laboratorial.....	84
6.2.1	Elaboração das frações gordurosas e caracterização físico- química.....	84
6.2.2	Avaliação das propriedades físico-químicas de gorduras obtidas de produtos comerciais e pré-seleção das gorduras interesterificadas para aplicação.....	87
6.3	Teste em escala piloto.....	91
6.4	Avaliação das propriedades físico-químicas das gorduras produzidas em escala piloto.....	93
6.4.1	Avaliação das frações de Algodão/PTH.....	100
6.4.2	Avaliação das frações de Soja/PTH.....	111
6.5	Refino das gorduras selecionadas.....	121
6.6	Caracterização das gorduras parcialmente hidrogenadas (controle) e comparação com as gorduras selecionadas para aplicação alimentícia (teste).....	122
6.7	Produção de margarinas de mesa.....	126
6.7.1	Comparação com margarinas comerciais.....	126
6.8	Produção de bolos tipo inglês.....	133
6.8.1	Avaliação das propriedades reológicas dos bolos.....	134
6.8.2	Rotulagem nutricional.....	140
6.8.3	Avaliação sensorial.....	142
7	CONCLUSÕES.....	154
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	156
9	ANEXOS.....	171

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Produção mundial de óleos e gorduras: 2000-2006 (mil toneladas)	20
Tabela 2- Concentração de AGT (% no alimento) identificada em tabelas de composição (alimentos referência).....	35
Tabela 3- Teores médios da composição em lipídios, AGS e AGT (% no alimento) em amostras de biscoitos.....	37
Tabela 4- Teores médios de AGT (% no alimento) em gorduras hidrogenadas e alimentos industrializados.....	38
Tabela 5- Classificação de óleos e gorduras de acordo com o hábito de cristalização.....	41
Tabela 6- Classificação de produtos gordurosos segundo “Yield Value” (consistência- gf/cm ²).....	51
Tabela 7- Formulação da fase aquosa e percentual dos ingredientes comuns em todas as margarinas desenvolvidas.....	78
Tabela 8- Formulação da fase oleosa e percentual dos ingredientes em cada margarina desenvolvida.....	78
Tabela 9 - Percentual dos ingredientes nas formulações de bolo tipo inglês feitos com gordura vegetal e com margarina.....	80
Tabela 10. Caracterização das matérias-primas.....	82
Tabela 11- Proporções estudadas e pontos de fusão (°C) determinados pela técnica de capilar aberto, antes e depois da interesterificação.....	84
Tabela 12- Pontos de fusão (°C) das frações antes e depois da interesterificação, com base em 4% de SFC (RMN).....	84
Tabela 13- Composição em ácidos graxos (%) e classificação segundo grau de saturação das gorduras de amostras obtidas de produtos comerciais.....	88
Tabela 14- Composição em AG (teórica) das gorduras interesterificadas em planta piloto.....	94
Tabela 15- Composição em TAG (%) das amostras antes (a) e depois (d) da interesterificação química.....	96
Tabela 16- Composição em TAG (%) das matérias-primas e das frações antes (A) e depois (D) da interesterificação, segundo grau de saturação dos AG.....	99
Tabela 17- Comportamento térmico (DSC) durante a cristalização das gorduras de Algodão/PTH antes e depois da interesterificação.....	101
Tabela 18- Comportamento térmico (DSC) durante a fusão das gorduras de Algodão/PTH antes e depois da interesterificação.....	103
Tabela 19- Parâmetros dos cristais para as frações de Algodão/PTH antes e depois da interesterificação (30°C/ 24 h).....	105
Tabela 20- Parâmetros dos cristais para as frações de Algodão/PTH antes e depois da interesterificação (37°C/ 24 h).....	105
Tabela 21 – Parâmetros de cristalização das gorduras de Algodão/PTH a 25°C.....	110
Tabela 22- Comportamento térmico (DSC) durante a cristalização das gorduras de Soja/PTH antes e depois da interesterificação.....	111
Tabela 23- Comportamento térmico (DSC) durante a fusão das gorduras de Soja/PTH antes e depois da interesterificação.....	113
Tabela 24- Parâmetros dos cristais para as frações de Soja/PTH antes e	

depois da interesterificação (30°C/ 24 h).....	116
Tabela 25- Parâmetros dos cristais para as frações de Soja/PTH antes e depois da interesterificação (37°C/ 24 h).....	116
Tabela 26 – Parâmetros de cristalização das gorduras de Soja/PTH a 25°C.....	120
Tabela 27- Caracterização das matérias-primas parcialmente hidrogenadas..	122
Tabela 28- Características de cor e volume específico (VE) dos bolos produzidos com gorduras e margarinas.....	135
Tabela 29- Características de cor e volume específico (VE) para cada par de amostras de bolo (controle x teste).....	136
Tabela 30- Atributos de textura instrumental para os bolos com gorduras (G) e margarinas (M) após o processamento.....	137
Tabela 31- Características de textura para cada par de amostras de bolo (controle x teste) nos períodos avaliados após o processamento (0, 3 e 8 dias), quanto à dureza (D) e à mastigabilidade (M).....	138
Tabela 32- Tempo de indução oxidativa dos bolos segundo teste de aceleração oxidativa OXIPRES™ (110°C).....	140
Tabela 33- Informação nutricional dos bolos produzidos com as gorduras (Ice-Plus e Algodão/ PTH) e bolo comercial “zero <i>trans</i> ”.....	141
Tabela 34- Informação nutricional dos bolos produzidos com margarina (Fry-P 100% e Soja/PTH 100%) e bolo comercial “zero <i>trans</i> ”.....	141
Tabela 35- Informação nutricional dos bolos produzidos com margarina (Fry-P 50% e Soja/PTH 50%) e bolo comercial “zero <i>trans</i> ”.....	142
Tabela 36- Teste de diferença (ANOVA) para os bolos segundo a opinião dos provadores discriminados pelo sexo.....	143
Tabela 37- Valores médios da intensidade de aceitação de cada atributo para as amostras de bolo (controle x teste), segundo opinião das mulheres...	145
Tabela 38- Valores médios da intensidade de aceitação de cada atributo para as amostras de bolo (controle x teste), segundo opinião dos homens.....	145
Tabela 39- Valores médios da intensidade de aceitação de cada atributo para as amostras de bolo (controle x teste), segundo opinião dos provadores.....	145

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Tipos de cristais de gordura.....	48
Figura 2- Curva do OXIPRES para determinação do tempo de indução oxidativa.....	74
Figura 3- Condições experimentais para a interesterificação química em planta piloto.....	76
Figura 4- Equipamentos da empresa GERSTENBERG SCHRÖDER S/A para processamento de margarinas. www.gs-as.com	79
Figura 5- Curvas de sólidos das frações de Algodão/PTH antes (a) e depois (d) da interesterificação química.....	85
Figura 6- Curvas de sólidos das frações de Soja/PTH antes (a) e depois (d) da interesterificação química.....	86
Figura 7- Curvas de sólidos das frações interesterificadas de Algodão/PTH e das gorduras dos produtos comerciais.....	88
Figura 8- Curvas de sólidos das frações interesterificadas de Soja/PTH e das gorduras dos produtos comerciais.....	89
Figura 9- Curvas de sólidos das frações interesterificadas de Algodão/ PTH e das margarinas comerciais.....	90
Figura 10- Curvas de sólidos das frações interesterificadas de Soja/PTH e das margarinas comerciais.....	90
Figura 11- Curvas de sólidos das gorduras <i>low trans</i> de Algodão/ PTH e Soja/ PTH produzidas em planta piloto.....	91
Figura 12- Curvas de sólidos das frações de óleo de Algodão/PTH (60/40) produzidas em bancada e escala piloto.....	92
Figura 13- Curvas de sólidos das frações de óleo de Soja/PTH (55/45) produzidas em bancada e escala piloto.....	92
Figura 14- Classificação das matérias-primas, dos produtos comerciais e das frações desenvolvidas <i>low trans</i> segundo grau de saturação dos ácidos graxos.....	95
Figura 15- Composição em TAG por tamanho de cadeia das frações de Algodão/ PTH antes e depois da interesterificação em planta piloto.....	97
Figura 16- Composição em TAG por tamanho de cadeia das frações de Soja/ PTH antes e depois da interesterificação em planta piloto.....	97
Figura 17- Curvas de cristalização das frações de Algodão/ PTH antes e depois da interesterificação.....	102
Figura 18- Curvas de fusão das frações de Algodão/ PTH antes e depois da interesterificação.....	104
Figura 19- Imagens das frações de Algodão/PTH antes e depois da interesterificação (30°C/ 24 h, com aumento de 40 vezes). A barra de escala representa 200 µm.....	107
Figura 20- Imagens das frações de Algodão/PTH antes e depois da interesterificação (37°C/ 24 h, com aumento de 40 vezes). A barra de escala representa 200 µm.....	107
Figura 21- Consistência das frações de Algodão /PTH antes (a) e depois (d) da interesterificação.....	108

Figura 22- Curvas de cristalização isotérmica (25°C) das frações de Algodão/ PTH antes (a) e depois (d) da interesterificação.....	110
Figura 23- Curvas de cristalização das frações de Soja/ PTH antes e depois da interesterificação.....	112
Figura 24- Curvas de fusão das frações de Soja/ PTH antes e depois da interesterificação.....	114
Figura 25- Imagens das frações de Soja/PTH antes e depois da interesterificação (30°C/ 24 h, com aumento de 40 vezes). A barra de escala representa 200 µm.....	117
Figura 26- Imagens das frações de Soja/PTH antes e depois da interesterificação (37°C/ 24 h, com aumento de 40 vezes). A barra de escala representa 200 µm.....	117
Figura 27- Consistência das frações de Soja /PTH antes (a) e depois (d) da interesterificação.....	118
Figura 28- Curvas de cristalização isotérmica (25°C) das frações de Soja/ PTH antes (a) e depois (d) da interesterificação.....	120
Figura 29- Classificação das gorduras comerciais e das gorduras <i>low trans</i> selecionadas para aplicação segundo grau de saturação dos ácidos graxos e teor de AGT.....	123
Figura 30- Curvas de sólidos das gorduras interesterificadas escolhidas para aplicação e das margarinas comerciais.....	124
Figura 31- Curvas de sólidos das gorduras comerciais e das gorduras interesterificadas escolhidas para aplicação.....	125
Figura 32- Curvas de sólidos das gorduras obtidas das margarinas comercializadas em Belém-PA e das margarinas produzidas neste estudo.....	126
Figura 33- Consistência sob temperatura de refrigeração (10°C) das margarinas comercializadas em Belém- PA e das margarinas produzidas neste estudo.....	127
Figura 34- Consistência sob temperatura ambiente (25°C) das margarinas comercializadas em Belém- PA e das margarinas produzidas neste estudo.....	129
Figura 35- Exsudação do óleo das margarinas Fry-P 50% e Soja/PTH 50% em temperatura ambiente.....	131
Figura 36- Incorporação da gordura na massa de bolo.....	134
Figura 37- Atributos sensoriais MAIS e MENOS apreciados pelos provadores em relação aos bolos produzidos com as gorduras Ice-Plus e Algodão/PTH...	147
Figura 38- Atributos sensoriais MAIS e MENOS apreciados pelos provadores em relação aos bolos produzidos com as margarinas Fry-P 100% e Soja/PTH 100%.....	148
Figura 39- Atributos sensoriais MAIS e MENOS apreciados pelos provadores em relação aos bolos produzidos com as margarinas Fry-P 50% e Soja/PTH 50%.....	149
Figura 40- Intenção de compra para os bolos produzidos com as gorduras Ice-Plus e Algodão/PTH segundo a opinião dos provadores.....	150
Figura 41- Intenção de compra para os bolos produzidos com as margarinas Fry-P 100% e Soja/PTH 100% segundo a opinião dos provadores.....	151
Figura 42- Intenção de compra para os bolos produzidos com as margarinas Fry-P 50% e Soja/PTH 50% segundo a opinião dos provadores.....	152

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG	Ácido graxo
AGL	Ácido graxo livre
AGS	Ácido graxo saturado
AGT	Ácido graxo <i>trans</i>
CLA	Ácido linoléico conjugado
M	Ácido graxo mirístico
P	Ácido graxo palmítico
S	Ácido graxo esteárico
O	Ácido graxo oléico
L	Ácido graxo linoléico
Ln	Ácido graxo linolênico
DSC	Calorimetria de varredura diferencial
PTH	Palma totalmente hidrogenada
RMN	Ressonância magnética nuclear
SFC	Conteúdo de gordura sólida
TAG	Triacilglicerol
FDA	Food and Drug Administration
HDL	High Density Lipoprotein
LDL	Low Density Lipoprotein

RESUMO

Os ácidos graxos *trans* (AGT) presentes na dieta são oriundos principalmente das gorduras parcialmente hidrogenadas e em menor quantidade dos óleos refinados, da carne e do leite de animais ruminantes. Estudos comprovam que o consumo de AGT ocasiona o aumento da lipoproteína de baixa densidade (LDL) em grau similar ao causado pelos ácidos graxos saturados e a diminuição da lipoproteína de alta densidade (HDL). Mediante a necessidade de substituir gorduras contendo AGT em alimentos por gorduras sem *trans* este trabalho teve como objetivo produzir e avaliar gorduras interesterificadas quimicamente partindo-se de misturas binárias contendo óleos líquidos de algodão e de soja com óleo de palma totalmente hidrogenado (PTH). Misturas com diferentes teores destas matérias-primas foram avaliadas quanto às propriedades físico-químicas, características microscópicas dos cristais e tendência de cristalização, antes e após a reação química. Frações de algodão/PTH e soja/PTH foram testadas em escala de bancada e reproduzidas em escala piloto até desodorização para aplicação alimentícia. O conteúdo de gordura sólida, a composição triacilglicerólica, o comportamento de fusão e cristalização, bem como a consistência instrumental foram os parâmetros que permitiram a seleção das frações para aplicação. A gordura de algodão/PTH (65/35 p/p) foi aplicada em bolo tipo inglês e a gordura de soja/PTH (65/35 p/p) na produção de margarina de mesa (80% de lipídios). Os produtos desenvolvidos com as gorduras *low trans* foram comparados com produtos elaborados com gordura parcialmente hidrogenada. As margarinas tiveram aplicação mais apropriada como *shortenings* e foram utilizadas na elaboração de bolo. As propriedades reológicas e a avaliação sensorial dos bolos foram comparadas e permitiram considerar que a consistência, o volume e o sabor dos bolos preparados com as gorduras *low trans* foram os atributos menos apreciados pelos consumidores. A substituição da gordura parcialmente hidrogenada por gorduras *low trans* promoveu a obtenção de produtos com diferença significativa ($p \leq 0,05$) em relação à aceitação e não garantiu a mesma qualidade estabelecida pelos consumidores. Alterações na formulação, nas condições de processo e o uso de aditivos específicos são necessários para atender a demanda e as novas exigências do mercado.

ABSTRACT

Trans fatty acids (TFA) present in diet come mainly from the partially hydrogenated fats and a lower amount from the refined oils, meat and ruminant animals' milk. Some studies show that TFA consumption leads to an increase in low-density lipoprotein (LDL) as much as that caused by saturated fatty acids and decrease in high-density lipoprotein (HDL). Hence, this study aimed to produce and evaluate chemically interesterified fats based on binary blends containing cottonseed and soybean oils with fully hydrogenated palm oil (FHPO). Mixtures with different contents of these raw materials were evaluated before and after chemical reaction, regarding to their physical-chemical properties, microscopic characteristics and tendency to crystallization. Fractions of cottonseed/FHPO and soybean/FHPO were tested in laboratory and reproduced in pilot scale until desodorization for food application. The solid fat content, triacylglycerol composition, melting and crystallization behaviors and instrumental consistency were the parameters studied for selecting fractions for application. The cottonseed/FHPO fat (65/35 w/w) was used in plain cake and the soybean/FHPO fat (65/35 w/w) in table margarine (80% lipids). Low *trans* products were compared to the ones with partially hydrogenated fat. Margarines showed better properties for cake preparation since they were suitable shortenings. Rheological properties and sensory evaluation of the cakes were also compared and allowed to consider that the product consistency, volume and flavor of the cakes made with low *trans* fats were the attributes less appreciated by consumers. The replacement of partially hydrogenated fat by low *trans* fats led to achieve significant different products ($p \leq 0,05$), but did not ensure the same quality established by consumers. Changes in formulation, in process conditions and the use of specific additives are necessary to attend the market demand and its new requirements.

1 INTRODUÇÃO

A função dos óleos e gorduras na nutrição humana tem sido intensamente pesquisada e discutida nas últimas décadas. Tem-se enfatizada a importância da ingestão de ácidos graxos ω -3, a redução de ácidos graxos saturados (AGS) e, mais recentemente, o controle da ingestão de ácidos graxos *trans* (AGT).

O alto consumo de alimentos gordurosos está associado com o aumento da gordura corporal, obesidade e ao maior risco de se desenvolver doenças cardiovasculares. Na indústria alimentícia, cerca de 20% de todos os novos produtos estão com baixo teor lipídico e com suas calorias reduzidas. Com o crescente interesse pelos AGT e saúde, a interesterificação de óleos e gorduras tem se tornado mais popular no preparo de gorduras plásticas com baixo ou zero *trans* e ricas em AG essenciais (DOGAN; JAVIDIPOUR; AKAN, 2007).

Como principal fonte de AGT na alimentação temos os óleos vegetais parcialmente hidrogenados, que contribuem com cerca de 80 a 90% de todos os isômeros *trans* provenientes da dieta. O teor de AGT nos produtos que contêm gordura parcialmente hidrogenada é bastante variável, até mesmo dentro de uma mesma categoria. A quantidade de AGT em muitos alimentos processados e/ou industrializados tais como chocolates, bolos, *snaks*, *fast Food* (*hambúrguer e milk shake*) entre outros, varia muito e origina-se do leite, da carne, bem como de gorduras parcialmente hidrogenadas (margarinas e gorduras para fritura) (PADOVESE; MANCINI FILHO, 2002).

Muitos países têm mostrado preocupação no que diz respeito às informações nutricionais presentes nos rótulos das embalagens de alimentos processados ou industrializados. No Brasil, a RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003, determinou que a partir de 31 de julho de 2006 todos os alimentos comercializados deveriam expressar em sua rotulagem nutricional a declaração dos AGT em relação à porção harmonizada para um determinado alimento, em conjunto com as declarações para gorduras totais e saturadas. São considerados como zero *trans* os alimentos que apresentarem teor de gorduras *trans* menor ou igual a 0,2 g/porção (ANVISA, 2004; RIBEIRO et al., 2007).

A demanda por gorduras isentas de isômeros *trans* tem levado os pesquisadores a testarem diferentes matérias-primas e processos que permitam disponibilizar à indústria alimentícia gorduras para diferentes finalidades. Vários

métodos de modificação lipídica há décadas estão disponíveis para a redução dos AGT nos óleos e gorduras comestíveis, incluindo a interesterificação química ou enzimática, o fracionamento, a hidrogenação, as misturas de diferentes fontes oleosas, bem como a combinação destas técnicas.

A tendência atual é a interesterificação de gordura totalmente hidrogenada com óleos líquidos por meio de catalisadores químicos. Ao contrário da hidrogenação a interesterificação não afeta o grau de saturação nem causa isomerização nas duplas ligações dos AG. Assim, esta não altera o perfil em AG do material de partida. Porém, a retirada dos AGT pode gerar propriedades funcionais diferentes no produto e na aplicação final (WASELL; YOUNG, 2007).

Vários tipos de óleos vegetais podem ser utilizados na produção de *shortenings*, dentre eles os de algodão, soja, milho, girassol, palma e palmiste são os mais freqüentes. A escolha da fonte oleosa que irá compor a mistura é dependente de diversos fatores, sendo que a disponibilidade do óleo, a viabilidade econômica e suas propriedades de fusão e cristalização são os critérios mais relevantes.

A disponibilidade e custo da matéria-prima, o custo do processamento e a capacidade do processo envolvido são os principais fatores que afetam o preço de um óleo ou ingrediente à base de óleo ou gordura. O custo de processos tais como a interesterificação e o fracionamento não são mais altos que os de uma hidrogenação tradicional (NIELSEN, 2006). Embora o mercado fornecedor de matéria-prima esteja se mostrando capaz de absorver estas mudanças e demanda de insumos, a indústria alimentícia tem feito a substituição dos produtos tradicionais com alto teor de AGT sem grandes investimentos em pesquisa, o que pode comprometer a qualidade de produtos já consagrados no mercado.

Funcionalmente a gordura tem influência no ponto de fusão, na viscosidade, na formação de cristais e na espalhabilidade de muitos alimentos. É responsável pelo aroma, sabor, textura, agente de corpo, lubrificação, aparência, processabilidade, estabilidade e em produtos assados a gordura inibe a formação de redes de glúten duras, amolece a casca e retarda o envelhecimento (CLARK, 1994; ADA, 2005).

2 JUSTIFICATIVA

O estudo e desenvolvimento de gorduras *low trans* a partir de óleos vegetais disponíveis e economicamente viáveis no Brasil faz-se necessário, considerando o interesse da indústria alimentícia em substituir suas gorduras alto *trans*, juntamente com a busca por alimentos mais saudáveis e a manutenção da funcionalidade das novas gorduras utilizadas nos alimentos. Além disso, o estudo das alterações nas propriedades físicas e sensoriais dos novos produtos decorrentes desta substituição é de grande importância para o setor, bem como para o consumidor, uma vez que a qualidade sensorial é de extrema relevância para o êxito comercial de um produto.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

Este trabalho teve como objetivo a produção de gorduras interesterificadas quimicamente para aplicação como *shortenings* em margarina e bolo com reduzido teor de isômeros *trans*, bem como a avaliação sensorial dos produtos desenvolvidos.

3.2 Objetivos específicos

- Desenvolver gorduras *low trans* a partir de fontes vegetais economicamente viáveis no Brasil, como os óleos de algodão e de soja interesterificados com o óleo de palma totalmente hidrogenado;
- Reproduzir em escala piloto os resultados obtidos em escala laboratorial utilizando as mesmas condições da reação química;
- Caracterizar e comparar as propriedades físico-químicas, microscópicas e reológicas das gorduras *low trans* desenvolvidas e de suas frações originais não interesterificadas;
- Comparar as gorduras *low trans* com gorduras parcialmente hidrogenadas alto *trans* obtidas de produtos comerciais a fim de selecionar as frações para aplicação alimentícia mais apropriada;
- Avaliar a influência das gorduras *low trans* e alto *trans* nos produtos desenvolvidos (margarina e bolo), considerando as propriedades reológicas e sensoriais dos mesmos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Oleaginosas de interesse para a indústria alimentícia

Considerando o volume de produção mundial os óleos mais importantes são: soja, palma, canola e girassol. A maior parte é consumida como alimento humano (81%) e o restante é utilizado na alimentação animal (5%) ou na produção de oleoquímicos (14%) (GUNSTONE, 2001).

Segundo dados da Malaysian Palm Oil Board (2007), a Tabela 1 apresenta a produção mundial dos principais óleos e gorduras de diversas fontes, considerando o período de 2000 a 2006.

Tabela 1- Produção mundial de óleos e gorduras: 2000- 2006 (mil toneladas).

Óleos e Gorduras	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Óleo de palma	21.867	23.984	25.392	28.111	30.909	33.732	36.733
Óleo de palmiste	2.698	2.947	3.042	3.339	3.568	3.978	4.308
Óleo de soja	25.563	27.828	29.861	31.288	30.713	33.596	35.187
Óleo de algodão	3.850	4.052	4.234	3.995	4.417	5.001	4.917
Óleo de girassol	9.745	8.200	7.624	8.962	9.402	9.711	11.094
Óleo de canola	14.502	13.730	13.307	12.660	14.904	16.203	18.340
Óleo de milho	1.966	1.962	2.016	2.015	2.015	2.133	2.252
Gordura de coco	3.261	3.499	3.145	3.286	3.037	3.257	3.166
Óleo de oliva	2.540	2.761	2.718	2.903	3.055	2.965	2.746
Óleo de gergelim	705	747	822	782	828	858	871
Óleo de linhaça	705	648	585	597	623	625	710
Total (vegetais)	92.438	96.014	98.365	102.879	108.709	117.128	125.345
Manteiga	5.967	6.010	6.188	6.274	6.351	6.667	6.790
Sebo	8.202	7.693	8.073	8.029	8.239	8.404	8.446
Óleo de peixe	1.411	1.131	934	989	1.077	976	988
Banha	6.739	6.780	7.006	7.210	7.363	7.568	7.877
Total (animais)	22.319	21.614	22.201	22.502	23.030	23.615	24.101
TOTAL	114.757	117.628	120.566	125.381	131.739	140.743	149.446

Fonte: Oil World Annual (2000 - 2006) & Oil World Weekly (15 December, 2006). MPOB - For data on Malaysian palm oil and palm kernel oil.

Vários tipos de óleos vegetais tais como de algodão, soja, milho, girassol e palma podem ser utilizados na produção de shortenings. Devido à composição em AG os óleos de canola e soja tendem a se cristalizar na forma β , enquanto o óleo de palma cristaliza na forma β' . O óleo de algodão tem aroma de nozes e boa estabilidade à oxidação e é utilizado como fase líquida no processo de interesterificação. O alto conteúdo em ácido palmítico do óleo de algodão (22%) provavelmente o torna viável para a interesterificação (DOGAN; JAVIDIPOUR; AKAN, 2007).

O caroço de algodão é um dos principais cultivos mundiais de grãos oleaginosos e é o único entre as principais oleaginosas que não se cultiva

unicamente para produzir óleo ou farelo vegetal. Sua finalidade essencial é a produção de algodão. O óleo de algodão é apreciado pelo seu sabor suave que não altera o sabor de outros alimentos. Não emite odores durante a fritura e tem boa estabilidade ao armazenamento. Sua estrutura cristalina β' confere cremosidade aos produtos hidrogenados tais como margarinas e gorduras para fins culinários, e devido a estas características específicas é frequentemente misturado com outros óleos (BASTIN, 1990a).

O óleo de algodão é utilizado na fabricação de óleo de cozinha, *shortenings* e margarinas. Contém proporção de 2:1 de AG poliinsaturados / saturados. Embora o ácido linoléico seja um AG essencial e esteja em alto percentual no óleo de algodão, isto resulta em instabilidade oxidativa, o que encurta a vida de prateleira do óleo, causando rancidez e odor desagradável (LUKONGE; LABUSCHAGNE; HUGO, 2007).

O óleo de soja é obtido dos grãos da soja (*Glycine max*). Seu uso apresenta muitas vantagens, tais como: alto conteúdo de AG essenciais, formação de cristais grandes que são facilmente filtráveis quando o óleo é hidrogenado e fracionado; alto índice de iodo que permite a sua hidrogenação produzindo grande variedade de gorduras plásticas, e refino com baixas perdas (POUZET, 1996; SILVA; GIOIELLI, 2006).

O uso generalizado do óleo de soja e sua aceitação para aplicações comestíveis se atribuem a três fatores: oferta abundante, preço competitivo e estabilidade do sabor dos produtos não hidrogenados, bem como dos parcialmente hidrogenados. Alguns dos principais usos finais para o óleo de soja comestível são: *shortenings*, maionese, molhos para salada, culinária, margarinas e outras (BASTIN, 1990b).

Obtido do mesocarpo do fruto da *Elaeis guineensis*, o óleo de palma é o mais amplamente produzido. Sua cristalização é muito importante sob o ponto de vista de aplicação em alimentos, devido a sua natureza semi-sólida em temperatura ambiente, desejável em margarinas, *spreads*, *shortenings*, coberturas em confeitos e outros (CHONG et al., 2007).

O óleo de palma e suas frações são importantes fontes de óleos comestíveis para a indústria de alimentos, devido suas propriedades de elevada estabilidade térmica e oxidativa, além da plasticidade (KARABULUT; TURAN;

ERGIN, 2004). O óleo de palma consiste na mistura de TAG, alguns dos quais estão líquidos a temperatura ambiente e outros são sólidos. Dentre estes TAG, os mais importantes são: PPP (ponto de fusão 65° C), PSP (63° C), POP (34,5° C), POS (31° C), POO (18° C) e LOO (15° C). A distribuição destes glicerídios no óleo varia de acordo com sua origem, considerando a região e o continente. O conhecimento de sua fonte de origem é essencial para que o óleo seja processado para fins comestíveis ou como produto industrial.

O óleo totalmente hidrogenado é obtido quando todas as duplas ligações são saturadas no processo, portanto os isômeros *trans* inexistem (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002). Todas as gorduras totalmente hidrogenadas têm o ácido esteárico como o principal AG na sua composição. Na palma totalmente hidrogenada há quantidades quase equivalentes de ácido palmítico (56%) e esteárico (44%). Pode-se observar que o conteúdo de ácido palmítico aumenta nas gorduras totalmente hidrogenadas nesta ordem: canola, soja, algodão, banha, sebo e palma. Enquanto isso, o conteúdo de ácido esteárico diminui na mesma ordem em que o palmítico aumenta. A composição em TAG da palma totalmente hidrogenada é diferente da composição das outras gorduras, tendo como principais TAG os PSS e PSP e não SSS e PSS como nas demais gorduras estudadas (HUMPHREY; NARINE, 2004).

Segundo Nielsen (2006), a disponibilidade e custo da matéria-prima, o custo do processamento e a capacidade do processo envolvido são os principais fatores que afetam o preço de um óleo ou ingrediente à base de óleo ou gordura. O custo de processos tais como a interesterificação e o fracionamento não são mais altos que os custos de uma hidrogenação tradicional, mas em alguns casos há mais diferenças envolvidas no processo, o que pode aumentar o seu custo. Deste modo, a conclusão é que a substituição dos produtos tradicionais com alto conteúdo de gorduras *trans* tem sido feita sem grandes efeitos adversos para o consumidor e o mercado fornecedor de matéria-prima tem se mostrado capaz de absorver estas mudanças e demanda de insumos.

4.2 Tecnologias de modificação de óleos e gorduras

A grande maioria dos óleos vegetais naturais apresenta aplicações limitadas devido suas composições químicas específicas. Para ampliar o seu uso, os óleos são modificados quimicamente pela hidrogenação ou interesterificação, ou fisicamente pelo fracionamento (KARABULUT; TURAN; ERGIN, 2004).

Com a exigência de mencionar nos rótulos dos alimentos o teor de ácidos graxos trans (AGT) e as implicações em saúde as indústrias de óleos comestíveis e alimentos têm se mobilizado na busca por alternativas de controle destes isômeros em seus produtos. Numerosas tecnologias têm sido desenvolvidas buscando produtos com conteúdo mínimo a zero de AGT, e isto inclui modificar o processo de hidrogenação química para a produção de gorduras parcialmente hidrogenadas com baixos teores de AGT; produção de sementes oleaginosas com a composição em ácidos graxos (AG) modificada por técnicas de engenharia genética; uso de óleos tropicais (por exemplo, óleos de palma, palmiste e babaçu) e óleos fracionados; interesterificação de gorduras mistas; e mistura de óleos totalmente hidrogenados, sem nenhum isômero *trans*, com óleos líquidos não hidrogenados naturalmente sem isômeros *trans* (TARRAGO-TRANI et al., 2006; VALENZUELA; KING; NIETO, 1995).

Uma estratégia para reduzir ou eliminar o conteúdo de *trans* nas gorduras para margarinas e *shortenings* é a mistura de óleos totalmente hidrogenados, sem nenhum isômero *trans*, com óleos líquidos não hidrogenados, naturalmente sem isômeros *trans*. A dureza e espalhabilidade dos produtos devem ser ajustadas variando a proporção de sólidos e líquidos na mistura. Uma outra tendência é a interesterificação de gordura totalmente hidrogenada com óleos líquidos por meio de catalisadores químicos ou enzimas. Ao contrário da hidrogenação, a interesterificação não afeta o grau de saturação nem causa isomerização nas duplas ligações dos AG. Assim, esta tecnologia não altera o perfil em AG do material de partida (VALENZUELA; KING; NIETO, 1995; PETRAUSKAITE et al., 1998).

A substituição bem sucedida dos AGT não é facilmente atingida pela simples retirada dos isômeros *trans*, devido às características funcionais benéficas atribuídas a estes compostos. A presença dos AGT influencia na fusão, nas propriedades de textura e na estabilidade oxidativa. A produção de misturas que

apresentem baixo teor de *trans* ou sua total substituição requer modificações nas bases lipídicas e isso pode ser obtido por várias técnicas: hidrogenação total, interesterificação e fracionamento (MORIN, 2006; WASSELL; YOUNG, 2007).

4.2.1 Mistura e fracionamento

As interações que ocorrem entre triacilgliceróis (TAG) nas misturas promovem alterações nas propriedades físicas das gorduras resultantes. Portanto, a mistura pode ser considerada como um método de modificação de óleos e gorduras, em um nível de intensidade menor que o fracionamento (CHIU, 2006).

O fracionamento é uma alternativa ao processo de hidrogenação, no qual ocorre uma cristalização parcial seguida da separação por filtração das frações sólidas e líquidas. As diferenças resultantes nas frações dependem das características e dos parâmetros de ajuste do processo, enquanto que a eficiência da separação do líquido (oleína) da fase cristalina (estearina) influencia a qualidade da fração sólida (BREITSCHUH; WINDHAB, 1998; CHIU; GIOIELLI; SOTERO SOLIS, 2002).

Segundo Deffense (1987), os fatores que afetam a formação e o crescimento dos cristais durante o fracionamento são: composição do óleo, polimorfismo, velocidade de resfriamento, velocidade de agitação, gradiente de temperatura e a intersolubilidade dos cristais.

O fracionamento a seco é uma técnica de separação baseada principalmente na propriedade dos óleos e gorduras de formar cristais. Este tipo de fracionamento é o processo mais simples e barato de cristalização fracionada, conhecido como tecnologia “limpa” (não utiliza produtos químicos, não produz efluente e não oferece perdas). Ao contrário de processos tais como a hidrogenação, a interesterificação e o fracionamento por solvente ou detergente, o fracionamento a seco não utiliza nenhum composto químico adicional. Este último consiste simplesmente na cristalização controlada da gordura fundida, conduzida por resfriamento controlado. A gordura cristalizada é filtrada, dando origem a duas frações denominadas de estearina e oleína (ARNAUD et al., 2004; GIBON; TIRTIAUX, 2002).

O fracionamento da gordura do leite tem sido usado há muito tempo na produção de manteigas modificadas para produtos de panificação. As frações duras com alto ponto de fusão são de especial interesse para a indústria de

panificação na produção de massa folhada, para a elaboração de manteigas especiais para uso em países de clima quente e para uso em biscoitos e queijos (DEFENSE, 1987). O fracionamento da gordura do leite pode ser ainda interessante para a produção de chocolate e sorvete (SHUKLA, 1994).

O fracionamento a seco tem como base as diferenças no ponto de fusão de TAG, os quais cristalizam seletivamente durante o processo de resfriamento. Braipson-Danthine e Gibon (2007) avaliaram a relação entre as propriedades polimórficas, ponto de fusão e composição em TAG de 24 amostras de óleo de palma de diferentes origens e de várias frações. Diante dos resultados obtidos concluiu-se que há nítida relação entre estes parâmetros para o óleo de palma e suas frações.

Durante o fracionamento do óleo de palma, os AG insaturados estão preferencialmente distribuídos na oleína de palma, enquanto os ácidos graxos saturados (AGS) irão compor principalmente a fração de estearina de palma. Diacilgliceróis, esqualeno, carotenóides, tocoferóis e tocotrienóis estão também distribuídos na oleína. Por outro lado, monoacilgliceróis, esteróis e fosfolipídios estão distribuídos na estearina de palma (GEE, 2007).

4.2.2 Hidrogenação

A hidrogenação é um processo exotérmico, no qual as duplas ligações dos AG podem ser total ou parcialmente saturadas pela adição de hidrogênio na presença de catalisadores apropriados tais como níquel, platina, cobre ou paládio. A hidrogenação sempre leva a um aumento no ponto de fusão e melhora as propriedades funcionais, com aumento na estabilidade oxidativa (THOMAS, 1987).

Em países industrializados como os Estados Unidos, onde doenças crônicas relacionadas à dieta são atribuídas às causas de morte, tem sido incentivada a redução no consumo de gordura saturada. Em função disso, a indústria alimentícia, há bastante tempo, substitui a gordura animal por óleos vegetais hidrogenados (INDEC, 1992, apud TAVELLA et al., 2000).

O grande interesse em utilizar gorduras hidrogenadas na produção de alimentos deve-se ao desenvolvimento de gorduras cada vez mais específicas, com o objetivo de melhorar as características físicas e sensoriais dos alimentos. No Brasil, a utilização de gorduras hidrogenadas é ampla, envolvendo a produção

de margarinas, cremes vegetais, pães, biscoitos, batatas fritas, massas, sorvetes, pastéis e bolos, entre outros alimentos (MARTIN; MATSHUSHITA; SOUZA, 2004).

Durante o processo de hidrogenação as duplas ligações *cis* podem se transformar em ligações *trans*, bem como mudar de posição ao longo da cadeia carbônica do AG. Com o ajuste dos parâmetros da reação, concentração do catalisador, pressão do hidrogênio, temperatura e agitação a produção de duplas ligações *trans* pode ser controlada (ERICKSON, 1995; TARRAGO-TRANI et al., 2006).

No passado, a formação de isômeros *trans* foi considerada uma vantagem tecnológica, uma vez que, devido a seu maior ponto de fusão em relação aos correspondentes isômeros *cis*, favorece a formação dos níveis de sólidos desejáveis das gorduras hidrogenadas (KARABULUT; KAYAHAN; YAPRAK, 2003; PETRAUSKAITE et al., 1998).

A hidrogenação tem como desvantagens a formação de AGT e a diminuição de AG essenciais. Com o crescente interesse pelos AGT e saúde, a interesterificação de óleos e gorduras tem se tornado mais popular no preparo de gorduras plásticas com baixo ou zero *trans* e ricos em AG essenciais (DOGAN; JAVIDIPOUR; AKAN, 2007).

4.2.3 Interesterificação

A interesterificação altera as características de fusão e cristalização das gorduras e o produto da reação encontra aplicação no campo dos *shortenings*, margarinas e substitutos da manteiga de cacau, onde estas propriedades são importantes (GIOIELLI, 1998). A interesterificação é especialmente útil quando se deseja combinar gordura sólida e líquida. Muitos trabalhos apresentam gorduras ou margarinas contendo altos teores de AG polinsaturados (por ex., linoléico). Nestes produtos a fração de gordura sólida utilizada pode ser de origem animal, gordura hidrogenada, óleo de palma ou triestearina (HUSTEDT, 1976).

Considerada como uma alternativa do processo de hidrogenação parcial, a interesterificação pode ser utilizada para conferir aos óleos e gorduras a funcionalidade desejada. Recentemente, o uso da interesterificação química está crescendo na indústria de margarinas pelo benefício de evitar a formação de AGT, proporcionando a elaboração de margarina zero *trans*, a qual pode ser obtida pela

interesterificação de gorduras totalmente hidrogenadas com óleos líquidos (PISKA et al., 2006; PETRAUSKAITE et al., 1998).

Humphrey e Narine (2004) utilizaram gorduras totalmente hidrogenadas (canola, algodão, palma, banha, soja e sebo) em mistura com óleo de soja não hidrogenado em proporções de 10% a 25% (p/p), variando em 5%. Observou-se um aumento no teor de SSS e aumento na temperatura inicial de cristalização para todas as amostras, exceto àquelas constituídas de algodão em óleo de soja ou banha em óleo de soja.

Piska e colaboradores (2006) prepararam uma mistura de gordura estruturada a partir da interesterificação química de estearina de palma totalmente hidrogenada ou óleo de canola zero erúcido totalmente hidrogenado com gordura de coco totalmente hidrogenada. Estas gorduras estruturadas foram misturadas com estearina de palma na proporção de 66/34 (p/p) e foram avaliadas quanto às suas propriedades físicas e químicas. Observou-se que os pontos de fusão e solidificação aumentaram quando se aumentava o teor da gordura estruturada na mistura, assim como o % SFC.

Estudos recentes na área médica associam o consumo exagerado de produtos ricos em isômeros *trans* ao aumento do colesterol de baixa densidade (LDL) no organismo humano. Vale ressaltar que os AGT podem ser encontrados em óleos não hidrogenados, devido às altas temperaturas utilizadas na desodorização dos óleos (CASTRO et al., 2004).

Os óleos e gorduras vegetais naturais apresentam uma distribuição específica de seus AG. Na maioria, a posição sn-2 das moléculas de TAG é preferencialmente ocupada por um AG insaturado, tal como ácido linoléico ou linolênico. Durante a interesterificação química, a distribuição dos AG é randomizada nos triacilgliceróis, o que altera a composição triacilglicérica do novo produto e aumenta as espécies de TAG. Conseqüentemente, isso afetará as características físicas do óleo ou gordura, incluindo sua fusão e cristalização (IDRIS; DIAN, 2005).

A reação de interesterificação se aplica aos óleos e gorduras obtidos de maneira natural ou sobre as gorduras hidrogenadas ou fracionadas. O processo de interesterificação pode ocorrer mediante utilização de um catalisador químico ou biocatalisador (KELLENS, 1997). O óleo a ser modificado deve estar seco e

bem refinado (baixos índices de acidez e de peróxidos), visto que a água, ácidos graxos livres (AGL) e peróxidos atuam como venenos dos catalisadores. A interesterificação envolve três etapas importantes: pré-tratamento do óleo, reação com o catalisador e inativação do catalisador (GIOIELLI, 2002).

4.2.3.1 Interesterificação química

Godoy (2001) reportou a interesterificação química de misturas de óleos de palma e palmiste, utilizando 0,4% de metóxido de sódio a 100°C/ 20 minutos, sob vácuo e agitação, conforme procedimento proposto por Grimaldi (1999). Os produtos interesterificados foram misturados com óleo de soja totalmente hidrogenado para produzir bases para aplicações variadas. As frações estudadas demonstraram bom desempenho como ingredientes de sorvetes e bolos.

A coloração marrom que aparece no óleo algum tempo após a adição do catalisador metóxido de sódio geralmente está associada com a formação de uma mistura complexa entre o óleo e catalisador ativo (OCH_3^-). Há duas linhas para explicar este mecanismo, uma delas admite a formação de um íon enolato como intermediário do TAG ionizado logo após a adição do catalisador e a outra, de se formar um complexo entre o catalisador e o grupo carbonila do TAG. Em ambos os mecanismos um produto intermediário do tipo cetoéster será formado. A carbonila polarizada produz um diglicerinato intermediário, o qual reage com outro diglicerinato pela retirada de um AG e com isso se forma um TAG novo. A repetição deste processo através de uma série de reações em cadeia continuará até que todos os grupos de AG tenham mudado de posição e a randomização seja completa. Aparentemente a formação do intermediário ativo de cor marrom representa uma reação lenta de ativação iônica e a troca entre os AG catalisada pelos intermediários representa a reação rápida. Períodos de reação de 3 a 5 minutos foram relatados (WEISS; JACOBSON; WIEDERMANN, 1961; COENEN, 1974; SONNTAG, 1982).

A interesterificação química já vem sendo utilizada há muitos anos para melhorar as propriedades físicas da banha de porco. A banha original tem aparência translúcida e também baixa espalhabilidade em temperatura de refrigerador, assim como na temperatura ambiente. Com a interesterificação a banha melhora sua plasticidade e prevenção de desenvolvimento de grânulos durante a estocagem (MARANGONI; ROUSSEAU, 1995).

Na interesterificação química a redistribuição dos AG pode ser aleatória ou de um modo dirigido. No primeiro caso, os AG são distribuídos de maneira não seletiva nos diferentes ésteres. Na reação dirigida os ésteres de maior ponto de fusão são levados à cristalização ou formam aglomerados enquanto a reação prossegue. Mediante a remoção gradual da fração dura existente na solução de reação, a composição da fase oleosa restante alterna de maneira contínua, o que resulta em uma composição de TAG final diferente e, conseqüentemente, com comportamento físico-químico diferente, comparada a uma interesterificação realizada aleatoriamente (KELLENS, 1997). Deste modo, pode-se considerar que a interesterificação dirigida pode ser uma combinação de interesterificação e fracionamento (MARANGONI; ROUSSEAU, 1995).

A proposta da interesterificação não é apenas obter propriedades de fusão satisfatórias, mas também obter um comportamento cristalino desejável (mais cristais β'), de modo a produzir margarinas de alta qualidade sem exsudação de óleo ou sensação de arenosidade na boca (ZHANG; SMITH; ADLER-NISSEN, 2004).

4.2.3.2 Interesterificação enzimática

Ao contrário do processo químico, a interesterificação enzimática é geralmente mais seletiva, devido à seletividade e regioespecificidade das lipases (por exemplo, a lipase sn-1,3 atua apenas sobre as ligações éster 1 e 3 da cadeia dos TAG). Este tipo de reação se aplica especialmente nos casos em que se deseja uma composição triacilglicérica definida (por exemplo, nas gorduras substitutas de manteiga de cacau). A maior desvantagem deste processo é a menor velocidade de reação e sensibilidade mais alta às impurezas e condições de reação (pH, temperatura e conteúdo de água) (KELLENS, 1997; IDRIS; DIAN, 2005).

Uma importante característica dos produtos gordurosos obtidos por interesterificação enzimática é que estes mantêm os AG quase que intactos na posição sn-2 do glicerol, que geralmente é rica em AG insaturados essenciais. Os produtos interesterificados quimicamente têm os AG distribuídos randomicamente e como resultado a posição sn-2 do glicerol torna-se deficiente em AG essenciais (RAY; BHATTACHARYYA, 1995).

A composição em AG, bem como a sua distribuição nos TAG pode afetar intensamente o valor nutricional, a biodisponibilidade e a digestibilidade das gorduras, tanto em crianças como em adultos. A transesterificação usando lipases sn-1,3 específicas permite que os AG da posição sn-2 permaneçam nos TAG resultantes. Isso é significativo do ponto de vista nutricional, porque os 2-monoacilgliceróis produzidos por digestão com lipase pancreática são os principais transportadores de AG através da parede intestinal. O Betapol[®] é um lipídio estruturado produzido empregando-se lipase sn-1,3 específica. O produto consiste em uma mistura de TAG do tipo insaturado - palmítico - insaturado (insaturado pode ser oléico ou linoléico), e é utilizado como sucedâneo do leite materno. A gordura do leite humano é constituída de 20-25% de AGS, com cerca de 70% de seu ácido palmítico na posição sn-2. No organismo, esta gordura é hidrolisada e rapidamente absorvida pelo recém-nascido. O ácido palmítico presente nas posições sn-1 e sn-3 (cerca de 30%) é liberado e convertido em sais de cálcio. Este é menos absorvido e leva à perda indesejável de cálcio e de energia (do AG) nas fezes. (LEE; AKOH, 1998; HAUMANN, 1997; GIOIELLI, 2002).

Zhang e seus colaboradores (2006) produziram quatro bases gordurosas, sendo duas gorduras obtidas por interesterificação enzimática, uma por interesterificação química e uma apenas pela mistura das gorduras originais. Estas gorduras foram principalmente aplicadas na produção de margarinas de mesa em planta piloto. Buscou-se investigar as propriedades químicas das margarinas durante estocagem nas temperaturas de 5^o e 25^oC, por 12 semanas. O conteúdo de AGL e compostos voláteis foram analisados, além de uma avaliação sensorial. Observou-se maior índice de peróxidos para as margarinas preparadas com gordura interesterificada quimicamente e a análise sensorial não mostrou diferenças consistentes entre as margarinas produzidas e as comerciais avaliadas. As margarinas produzidas com gorduras interesterificadas enzimaticamente apresentaram aroma e sabor semelhantes ao observado nas margarinas produzidas com gordura interesterificada quimicamente.

As vantagens da reação química sobre as transformações enzimáticas incluem menor custo de catalisador e a existência e disponibilidade de processos e equipamentos industriais. Embora as enzimas sejam muito mais caras que os

catalisadores químicos, a interesterificação enzimática apresenta muitas vantagens, tais como condições moderadas de processo e possibilidade de regioesletividade específica dos AG (MARANGONI; ROUSSEAU, 1995).

O desafio da indústria de alimentos na substituição da gordura trans em diversos produtos reside no desenvolvimento de formulações que apresentem funcionalidade equivalente e viabilidade econômica, não acarretando, entretanto, aumento substancial do teor de AGS nos alimentos. Embora inúmeros estudos tenham sido desenvolvidos nesta área, a exploração de novas matérias-primas e/ou suas combinações é fator preponderante para obtenção de novas frações gordurosas que possam ser empregadas na maior variedade possível de produtos alimentícios, sem restrições de ordem tecnológica ou funcional. A interesterificação química consiste em opção tecnológica importante para produção de gorduras técnicas visando diversas aplicações alimentícias, mediante a facilidade do processo e o baixo custo associado (RIBEIRO et al., 2007).

4.3 Óleos e gorduras e suas implicações na saúde

A função dos óleos e gorduras na nutrição humana tem sido intensamente pesquisada e discutida nas últimas décadas. Como resultado vem sendo enfatizada a importância da ingestão de AG ω -3, a redução de AGS e, mais recentemente, o controle da ingestão de AGT (MARTIN; MATSHUSHITA; SOUZA, 2004; DIJKSTRA, 2006).

Sob o ponto de vista fisiológico o consumo de altas quantidades de gordura aumenta o desenvolvimento da obesidade e de alguns tipos de câncer, e a ingestão de AGS está associada ao aumento do colesterol sanguíneo e das doenças coronarianas (AKOH, 1998; SIVIERI; OLIVEIRA, 2002).

Nos últimos anos, a preocupação com a saúde e a prática de dietas tem levado os consumidores à ingestão de alimentos com baixas calorias. Na indústria alimentícia, cerca de 20% de todos os novos produtos estão com baixo teor lipídico e com calorias reduzidas. Vários trabalhos têm apresentado relação entre os AGT e o risco de doenças cardiovasculares. Estes AG entram na dieta como subprodutos da hidrogenação de gorduras polinsaturadas. *Shortenings* hidrogenados são utilizados na produção de bolos para melhorar atributos. No entanto, alto consumo de alimentos gordurosos está associado com o aumento da gordura corporal e obesidade (DOGAN; JAVIDIPOUR; AKAN, 2007).

O ácido linoléico é um AG essencial ω -6 muito abundante no reino vegetal e também em alguns tecidos animais. A grande maioria dos óleos vegetais, com poucas exceções como óleos de oliva, palma, girassol alto oléico e gordura de coco, apresentam quantidades significativas deste AG. A denominação de ácido linoléico conjugado (CLA) não corresponde a um só produto, mas a uma mistura de isômeros geométricos e de posição do ácido linoléico. O CLA é encontrado em pequenas concentrações nos óleos vegetais, mas em grande concentração na carne e no leite de animais ruminantes, onde pode atingir 0,6 a 0,8% dos lipídios totais. É no poderoso ambiente redutor do rumem onde ocorre o processo de biohidrogenação do ácido linoléico que se formam os diferentes isômeros do CLA. Tem-se descrito distintas propriedades biológicas para o CLA. Entre as mais relevantes destacam-se: efeitos hipocolesterolêmico e antiaterogênico; ação imuno-estimulante; proteção contra alguns tipos de câncer (mamário e próstata) e sua participação na regulação do peso corporal (SANHUEZA; VALENZUELA, 2007; COMBE et al., 2007).

Os lipídios de origem animal como leite e seus derivados e carne de vaca geralmente contêm entre 2 a 4,5% de AGT do total das gorduras, os quais são formados durante a ruminação e conseqüente absorção e estocagem nos tecidos do animal (TAVELLA et al., 2000; PADOVESE; MANCINI FILHO, 2002).

Em contraste com os óleos vegetais, os TAG da gordura do leite humano contêm ácido palmítico principalmente na posição sn-2 da cadeia do glicerol. Ácidos graxos com cadeias mais longas que C18 são fracamente absorvidos porque formam sais de cálcio insolúveis. Deste modo, a digestão de óleos vegetais tais como POO (mistura de 1,2- dioléico-3-palmítico e seus isômeros) pela lipase pancreática leva à baixa absorção do ácido palmítico (GUPTA; RATHI; BRADDOO, 2003).

O ácido esteárico disponível na dieta é derivado primariamente da carne bovina e produtos de laticínio. Este ácido graxo está presente no leite humano e bovino com cerca de 7,7% e 13,2% da gordura do leite, respectivamente. Com relação aos seus efeitos no colesterol plasmático, o ácido esteárico e os AGS com menos de 12 átomos de carbono não alteram o seu conteúdo no sangue. Estudos com *hamsters* alimentados com gordura saturada semelhante à dieta de humanos sugerem que a redução da absorção do colesterol no intestino se deve à baixa

solubilidade desta lipoproteína na presença de ácido esteárico e que, além disso, o ácido esteárico pode alterar a microflora que sintetiza ácidos biliares secundários (GERMAN; DILLARD, 2004).

Estudos têm mostrado que a ingestão de AGT ocasiona o aumento da lipoproteína de baixa densidade (LDL) em grau similar ao causado pelos AGS. Em contraste com todos os demais AG, os isômeros *trans* implicam na diminuição da lipoproteína de alta densidade (HDL). Logo, a razão de LDL/ HDL é afetada de modo desfavorável em comparação à modificação causada apenas pelos AGS (MENSINK; KATAN, 1990; MENSINK et al., 1992; COMBE et al., 2007).

Segundo Norum (1992), a quantidade e o tipo de gordura na dieta têm efeito nas concentrações de lipídios no sangue. O autor ressalta que a conclusão de vários trabalhos aponta que os AGS aumentam e os AG polinsaturados diminuem a concentração de colesterol no plasma, sendo que o AG monoinsaturado (ácido oléico) e o ácido esteárico saturado são neutros. Porém, a resposta ao consumo de AGS sobre a concentração de colesterol no plasma varia de indivíduo para indivíduo.

O colesterol é uma substância complexa que apresenta inúmeras funções no organismo, porém, ocorrendo problemas no seu metabolismo pode acarretar aumento em sua concentração no sangue e, conseqüentemente, doenças coronarianas como aterosclerose, além de causar hipertensão arterial, problemas de diabetes mellitus e formação de cálculos biliares (LUDKE; LÓPEZ, 1999).

O tipo e quantidade de gordura na dieta também podem afetar a concentração de TAG plasmático. Os AG ω -3, presentes em óleos de peixes parecem ser mais eficientes em baixar a concentração de TAG no plasma do que os óleos vegetais, geralmente ricos em AG ω -6 (CONIGLIO, 1992). A maioria das gorduras de origem animal (bovinos, suínos e aves) como as das carnes, leite e ovos são ricas em AGS e monoinsaturados, porém pobres em AG polinsaturados. Assim, recomenda-se que as gorduras saturadas dos animais devam ser substituídas, em parte, pelas gorduras polinsaturadas, quando há necessidade de controlar ou reduzir o nível de colesterol no sangue, como pode ocorrer com indivíduos hipercolesterolêmicos. Porém, é importante que estes mesmos indivíduos consumam fontes de proteínas, como a carne. Pesquisas mostram que

dietas compostas com gorduras insaturadas para animais não-ruminantes diminuem a concentração de gordura saturada e aumentam os níveis de gorduras insaturadas, propiciando melhor alternativa para a saúde do consumidor (LUDKE; LÓPEZ, 1999).

Estudos realizados em cobaias têm mostrado a competição de AGT com os AG das famílias ω -6 e ω -3, nas reações de dessaturação e alongação da cadeia, resultando na formação de eicosanóides sem atividade biológica. Além disso, os AGT monoinsaturados e polinsaturados podem inibir as enzimas β 6 e β 5 dessaturases, bloqueando o metabolismo dos AG essenciais (KIRSTEIN; HOY; HOLMER, 1983; BLOND et al., 1990). Tem-se sugerido a ocorrência deste processo em humanos, com destaque para o impacto na fase gestacional, ao alterar o desenvolvimento intra-uterino pela inibição da síntese dos ácidos araquidônico e docosa-hexaenóico (DECSI; KOLETZKO, 1995). Outra possível consequência deste processo é a alteração no balanço existente entre prostaglandinas e tromboxanos, o que pode favorecer a agregação plaquetária, contribuindo para o desenvolvimento de aterosclerose (HU; MANSON; WILLET, 2001).

4.3.1 Principais fontes e ocorrência de ácidos graxos *trans* na dieta

Os AGT presentes na dieta são oriundos de gorduras parcialmente hidrogenadas, de óleos refinados (~2%), da carne, leite e de derivados de animais ruminantes (MARTIN; MATSHUSHITA; SOUZA, 2004).

Os óleos vegetais parcialmente hidrogenados, margarinas e gorduras comestíveis (*shortenings*) são amplamente utilizados como matérias-primas de numerosos produtos comestíveis, portanto, os AGT podem estar presentes em uma grande variedade de alimentos (BARRERA-ARELLANO; BLOCK, 1993).

Conforme apresentado por Bertolino e seus colaboradores (2006) na Tabela 2, constituem importantes fontes de AGT na dieta: gorduras vegetais hidrogenadas, margarinas sólidas ou cremosas, cremes vegetais, biscoitos e bolachas, sorvetes cremosos, pães, batatas fritas, *fast food*, pastéis, bolos, tortas, massas ou qualquer outro alimento que contenha gordura vegetal hidrogenada entre seus ingredientes.

Tabela 2- Concentração de AGT em alimentos identificada em tabelas de composição (alimentos referência).

ALIMENTO	TEOR DE AGT (g/ 100g de alimento)
Óleo para salada	3,59
Maionese	1,13
Biscoitos	3,76
Bolos	8,18
Margarina light	15,30
Margarina	22,63
Manteiga	3,37
Requeijão	0,71
Chocolate	11,72
Tortas salgadas e doces	8,18
Doces / sobremesas	11,72
Pipoca	7,32
Salgadinhos em geral	11,91

Fonte: BERTOLINO et al., 2006.

Segundo avaliação realizada pelo Departamento de Agricultura dos EUA, estima-se que a média de consumo de AGT nos EUA é de 2,6% de energia ou de 5,3g/ pessoa/ dia. A ingestão em AGT é reduzida quando comparada com a de AGS, os quais contribuem com cerca de 12-14% da ingesta energética. Em 14 países europeus o consumo varia de 0,5 a 2,1% de energia, o equivalente a 1,2-6,7 g/ pessoa/ dia (HUNTER, 2005).

No Brasil não existem estimativas consensuais sobre a ingestão diária destes compostos, principalmente pelo fato de que até o presente seus teores nos alimentos industrializados são pouco conhecidos (CHIARA; SICHIERI; CARVALHO, 2003).

Tavella e seus colaboradores (2000) quantificaram o nível do AG mais comum, ácido elaídico, em vários alimentos comerciais vendidos na Argentina. Dentre os exemplos mais comuns o pão de forma apresentou gordura total de 2-3,4%, cookies e crackers de 2,9-25%, margarinas de 50-80%, manteiga de 85% e snacks de 34-39%. O conteúdo de ácido elaídico presente na fração oleosa destes mesmos itens foi de 2,35-27,7% no pão de fôrma, 2,85-28,95% nos *cookies* e *crackers*, 18,15-31,84% nas margarinas, 4,63% na manteiga e de 0-10,58% nos *snacks*. Ao se comparar esses valores com os mesmos produtos de outras partes do mundo observou-se que os provenientes da Argentina apresentaram teores de AGT muito elevados.

As alterações dos AG e a formação de isômeros *trans* durante o aquecimento de óleo de soja (OS) e gordura parcialmente hidrogenada de soja (GPHS) foram avaliadas no processo de fritura de batata palito pré-frita. Os AG monoinsaturados *trans* foram os predominantes entre os isômeros *trans*. A partir de 10 horas de fritura, o OS formou 2,1% de isômeros mono *trans* e ao final de 50 horas este valor passou a 14,3%, contra a diminuição do total de AG polinsaturados, que passou de 59,9% antes do processamento para 32,6% após 50h de fritura. Entretanto, a GPHS apresentou 20,2% de AG mono *trans* antes de ser submetida à fritura e após 50 horas apresentou concentração de 28%. Houve, também, diminuição do total de AG essenciais das séries ω -6 e ω -3, de 12,8% para 7,3% no mesmo período. Os resultados revelaram que isômeros *trans* são formados no óleo e na gordura durante o processo de fritura, sendo que a formação de isômeros *trans* ocorreu em menor proporção na GPHS, confirmando a sua maior estabilidade em relação ao OS (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2004).

Recentemente, a indústria alimentícia vem substituindo suas bases gordurosas por fontes *low trans*, mas até pouco tempo diversos alimentos eram elaborados utilizando principalmente gordura vegetal hidrogenada, rica em AGT. Deste modo, foi possível ressaltar o nível destes isômeros presentes em alguns produtos comercializados no Brasil, conforme os trabalhos de Aued-Pimentel, colaboradores (2003), Martin, Matshushita e Souza (2004).

Aued-Pimentel e seus colaboradores (2003) compararam os teores de AGS e de AGT em 26 amostras de biscoitos de 6 marcas e 4 tipos diferentes: recheados, *wafer*, salgados diversos e doces diversos. A composição em AG da gordura extraída dos biscoitos (*Soxhlet*) foi determinada por cromatografia em fase gasosa. Os teores dos AGS e AGT foram similares na maioria das amostras (Tabela 3), representando porcentagem considerável do conteúdo de lipídios.

Tabela 3- Teores médios da composição em lipídios, AGS e AGT em amostras de biscoitos.

Ano	Tipo de Biscoito	Lipídios (g/100g)	Saturadas (g/ 100g)	Isômeros <i>trans</i> (g/ 100g)
2001	Biscoito água e sal	12,49	2,82	3,02
2001	Biscoito cream cracker	9,40	2,16	2,56
2001	Biscoito salgado com fibras e gergelim	11,66	2,32	2,06
2002	Biscoito salgado	11,33	3,18	1,79
2001	Biscoito salgado tradicional	18,36	3,77	4,40
2001	Biscoito salgado com cereais	18,61	4,18	4,28
2001	Wafer sabor chocolate com recheio sabor coco	27,86	14,93	3,40
2001	Wafer sabor chocolate com recheio sabor chocolate branco	26,07	10,19	4,48
2001	Wafer com recheio sabor morango	26,78	7,30	0,55
2001	Biscoito recheado sabor chocolate	18,33	4,07	3,95
2001	Biscoito recheado sabor morango	19,00	4,22	4,09
2002	Biscoito recheado sabor chocolate	16,96	4,57	4,14
2002	Biscoito recheado sabor morango	16,66	7,62	2,31
2002	Biscoito recheado tipo flocos	17,90	7,96	2,46
2002	Biscoito recheado sabor morango	16,56	4,70	4,11
2002	Biscoito recheado sabor chocolate	16,37	6,93	2,28
2002	Biscoito tipo Maria	12,15	2,23	1,76
2001	Biscoito sabor chocolate	17,04	4,37	4,35
2001	Biscoito amanteigado sabor banana e canela	18,89	4,48	5,23
2001	Biscoito amanteigado sabor leite	18,30	4,51	4,81
2002	Rosquinha de nata	21,38	9,76	3,65

Fonte: AUED-PIMENTEL et al., 2003.

Segundo Martin, Matshushita e Souza (2004), inúmeros estudos têm sido conduzidos em diversos países para determinar os teores de AGT em alimentos produzidos em indústrias, confeitarias e redes de *fast food* (Tabela 4), objetivando avaliar as diversas fontes da dieta e estimar a ingestão diária destes AG.

Tabela 4- Teores médios de AGT em gorduras hidrogenadas e alimentos industrializados.

	PRODUTO	TEORES DE AGT
Brasil	Margarina sólida (12) ^{*a}	32,2
	Margarina cremosa (21) ^a	20,7
	Gordura hidrogenada (28) ^a	34,9
	Batata frita (25) ^b	10,42
	Biscoitos cracker e cookies (12) ^c	2,8
Argentina	Margarina (3) ^b	18,2 - 31,8
	Biscoitos cracker e cookies (18) ^b	2,9 - 29,0
Austrália	Margarina (13) ^a	13,1
Nova Zelândia	Margarina (7) ^e	16,4
	Batata frita (2) ^e	5,6
	Biscoitos cracker (5) ^b	2,0
Áustria	Margarina (9) ^b	1,6
Portugal	Margarina (10) ^b	3,0
EUA	Margarina sólida (60) ^b	21,7
	Margarina cremosa (26) ^b	15,1
	Gordura hidrogenada (7) ^d	21,7
	Biscoitos cracker (20) ^d	10,9
	Biscoitos cookies (25) ^d	16,7
Canadá	Margarina sólida (14) ^b	39,8
	Margarina cremosa (14) ^b	16,8
	Batata frita (6) ^b	5,9
	Biscoitos cracker (14) ^b	40,3
	Biscoitos cookies (19) ^b	23,0

(*) número de amostras avaliadas;

(^a) determinado por espectrofotometria no infravermelho, com valor em porcentagem de ésteres metílicos de ácidos graxos;

(^b) determinado por cromatografia gasosa, com valor em porcentagem de ésteres metílicos de ácidos graxos;

(^c) determinado por cromatografia gasosa, com valor em g/ 100g do produto;

(^d) determinado por CCD/Ag⁺ associada à cromatografia gasosa, com valor em porcentagem de ésteres metílicos de ácidos graxos;

(^e) determinado por cromatografia gasosa em associação com espectrofotometria no infravermelho, com valor em porcentagem de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Fonte: MARTIN, MATSHUSHITA, SOUZA, 2004.

As questões controversas acerca do papel dos AGT na alimentação têm ocasionado modificações progressivas na legislação, visando à inclusão de maiores informações para os consumidores. A ingestão moderada deste tipo de gordura, com fins de promoção da saúde e prevenção de doenças coronarianas tem sido recomendada pela Organização Mundial da Saúde desde 1995. Em 1999, a Food and Drug Administration (FDA) sugeriu que a quantidade de AGT fosse incluída em rótulos de produtos, recomendando, quando computada em gorduras saturadas, a demarcação por símbolo informativo da quantidade específica de AGT (FDA, 2004).

4.4 Propriedades físico-químicas e reológicas das gorduras

Os fatores que influenciam as propriedades das gorduras plásticas incluem: a tendência de cristalização, o que engloba polimorfismo, tamanho, número, forma e comportamento de agregação; a composição química; a proporção sólido/líquido; a inter-solubilidade entre os TAG; o procedimento de cristalização incluindo a taxa de resfriamento, o grau de super-resfriamento, o mecanismo de trabalho e temperagem; e a presença de componentes não lipídicos, como os fosfolipídios e esteróis (MARANGONI; ROUSSEAU, 1998).

As propriedades físicas dos óleos são influenciadas não apenas pelo comprimento e número de duplas ligações dos AG, mas também pela distribuição dos AG nas posições dos TAG. Uma vez que os AG contribuem com cerca de 95% do peso total da molécula do TAG e por serem a porção reativa da molécula, estes influenciam significativamente as características dos glicerídeos. Deste modo, a constituição química dos óleos e gorduras é basicamente de AG e suas características físicas estão relacionadas ao TAG formado (DANIELS; KIM; MIN, 2006; GRAAF, 1976).

É importante conhecer a composição em TAG de uma base gordurosa para aplicação em margarina, por estes compostos serem responsáveis por certas propriedades físicas. Lubricidade, por exemplo, é uma importante característica relacionada à composição e à qualidade. A espalhabilidade e estabilidade também são outras propriedades específicas dos TAG, além da textura, aroma e sabor (NEFF; LIST; BYRDWELL, 1999).

Os efeitos da interesterificação química nas propriedades físicas da estearina do óleo de palma totalmente hidrogenada, da estearina de palma e dos óleos de canola e de algodão misturados em várias proporções foram avaliados, além de suas aplicações como base gordurosa em margarinas e *shortenings* livres de AGT (KARABULUT; TURAN; ERGIN, 2004).

Os *shortenings* geralmente são utilizados em formulações onde a gordura está em mistura com outros ingredientes sob temperatura ambiente e por possuírem elevada estabilidade nas temperaturas de forneamento. Litwinenko e colaboradores (2002) estudaram a influência da microestrutura nas propriedades reológicas macroscópicas de *shortenings*. A natureza da sua rede cristalina, incluindo sua distribuição espacial e número, tamanho e formato de elementos

constituintes, podem ser drasticamente alterados por mudanças nas condições de cristalização.

O conteúdo de gordura sólida influencia significativamente na disponibilidade de aplicação de óleos e gorduras. A quantidade de cristais de gordura na mistura é responsável por muitas características do produto, incluindo aparência geral, facilidade de envase, propriedades organolépticas, espalhabilidade e exsudação de óleo (KARABULUT; TURAN; ERGIN, 2004).

As gorduras e TAG se apresentam em algum dos três polimorfos básicos designados como α , β e β' . A forma cristalina α é a menos estável, de menor ponto de fusão; a forma β é a mais estável, de maior densidade e ponto de fusão. As transformações de α para β' e desta para β ocorrem nesta ordem e são irreversíveis, exceto por fusão ou recristalização (TIMMS, 1995; MARANGONI, 2002).

De acordo com Mullin (1988), uma única substância pode se cristalizar em mais de uma forma. Devido às diferentes formas cristalinas, as substâncias podem exibir não apenas diferentes formas básicas, mas também diferentes propriedades físicas. Uma substância capaz de se cristalizar em mais que uma forma cristalina é conhecida por exibir um polimorfismo e suas diferentes formas são chamadas polimorfos. Cada polimorfo é constituído de um composto comum, mas compõe uma fase separada. Apenas um polimorfo é termodinamicamente estável a uma temperatura e pressão específicas. Logo, todos os outros polimorfos são potencialmente capazes de serem transformados em polimorfos estáveis. Algumas transformações são rápidas e reversíveis, outras não.

O comportamento de cristalização de lipídios tem implicações muito importantes, principalmente no processamento industrial de produtos cujas características físicas dependem em grande parte de cristais de gordura, como chocolates, margarinas e *shortenings*, assim como na separação de frações específicas a partir de gorduras naturais, através do fracionamento (GAMBOA; GIOIELLI, 2006; SATO, 2001). A velocidade de formação e de crescimento dos cristais e as transformações polimórficas são importantes para se determinar o processo e as condições de armazenamento de óleos e gorduras (HERRERA et al., 1998).

A característica desejável de cristalização de margarinas é na forma β' , como ocorre na manteiga. Contudo, é possível obter produtos adequados mesmo quando utiliza-se gorduras com alta propensão à forma β , como o óleo de soja totalmente hidrogenado. A formação de isômeros *trans* na hidrogenação parcial de óleos influencia a cristalização, favorecendo a formação de formas β' (GIOIELLI; SIMÕES; RODRIGUES, 2003; OLIVEIRA et al., 2003). A Tabela 5 apresenta a classificação de alguns óleos e gorduras segundo seus hábitos de cristalização.

Tabela 5- Classificação de óleos e gorduras de acordo com o hábito de cristalização.

Tipo Beta (β)	Tipo Beta-primária (β')	Tipo Alfa (∞)
Soja	Algodão	Acetoglicerídios
Girassol	Palma	
Gergelim	Sebo	
Amendoim	Canola	
Milho	Gordura do leite (manteiga)	
Oliva	Banha modificada	
Coco	Sardinha	
Palmiste		
Banha		
Manteiga de cacau		

Fonte: (Weiss, 1983).

A configuração *cis* é uma molécula inclinada, enquanto a configuração *trans* se apresenta como cadeia linear. Os AGT apresentam ponto de fusão intermediário ao de seus correspondentes AGS e contribuem nas propriedades funcionais de produtos hidrogenados. Os cristais β' são desejáveis em *shortenings* para sorvetes e bolos e é importante que os cristais de gordura estejam nesta forma cristalina durante a estocagem para manterem a qualidade de textura e propriedades funcionais do produto (IDRIS; DIAN, 2005).

Temperagem é um processo de cristalização controlada que, no caso da manteiga de cacau, tem por objetivo induzir a formação de cristais estáveis, do tipo β . É uma das etapas mais importantes na fabricação do chocolate, responsável por diversas propriedades físicas e sensoriais de qualidade do produto 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. Além disso, quando realizada adequadamente pode retardar a migração da gordura e posterior recristalização na superfície do

chocolate, fenômeno reconhecido como *fat bloom* (COHEN; LUCCAS; JACKIX, 2004).

4.5 Técnicas analíticas aplicadas a lipídios

O uso de medidas físicas em óleos e gorduras pela indústria está associado ao controle de qualidade, pesquisa e desenvolvimento de novos produtos (CEBULA; SMITH, 1991). As propriedades térmicas de maior interesse são os fenômenos de cristalização e fusão que acompanham o conteúdo de gordura sólida e que estão definidas pelo comportamento polimórfico da gordura.

Composição em ácidos graxos e triacilglicerólica

O número de duplas ligações na cadeia do AG esterificado ao glicerol afeta significativamente as propriedades físicas e químicas do TAG ao qual ele faz parte. Com a diminuição do número de duplas ligações ou o aumento no tamanho da cadeia o ponto de fusão dos AG aumenta progressivamente (DEMAN; DEMAN; BLACKMAN, 1989; MISKANDAR, 2005).

É importante salientar que os AG estão ligados à cadeia do glicerol e que a posição na qual estes estão ligados terá considerável influência no seu comportamento de cristalização (HUMPHREY; NARINE, 2004).

As propriedades funcionais das gorduras podem ser relacionadas aos TAG componentes da fase gordurosa. Os trissaturados, com pontos de fusão entre 54° e 65°C, e alguns dissaturados, com pontos de fusão de 27° a 42°C, são os responsáveis pela estrutura do produto. Estes últimos são importantes para as propriedades orais próximas à temperatura corporal. Os monossaturados, com pontos de fusão de 1° a 23°C, são importantes para as propriedades orais e estão relacionados ao desempenho à temperatura ambiente. Os triinsaturados, com pontos de fusão de -14 a 1°C, são importantes para a maciez do produto, além de serem fatores nutricionais, contendo os AG polinsaturados (HOFFMANN, 1989, apud SILVA; GIOIELLI, 2006).

Várias técnicas podem ser empregadas para estudar a cristalização primária das gorduras: Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e difração por Raio- X (RDX). Entretanto, estas técnicas apresentam algumas limitações. O DSC pode ser apenas utilizado para estudar a cristalização primária das gorduras sob condições estáticas, enquanto o RMN não permite quantificação dos cristais. Para

avaliar a cristalização por RDX é necessário empregar radiação sincrotron, o que torna esta técnica não muito apropriada para uso diário. A cristalização primária pode ainda ser estudada por meio de mudanças na viscosidade em função do tempo. Com a formação dos primeiros cristais a viscosidade aumenta quase que linearmente com o aumento dos cristais em suspensão, até atingir um equilíbrio termodinâmico. As técnicas classicamente utilizadas, RMN e DSC, não fornecem nenhuma informação a respeito da agregação ou da rede cristalina formada (DE GRAEF et al., 2006).

Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Calorimetria de varredura diferencial (DSC) é um método bem estabelecido para estudar as transições de primeira e segunda ordem nos processos de transição de fase. Os resultados de medição por DSC fornecem informações sobre a temperatura crítica, bem como o sinal e a quantidade de calor latente envolvido na transição de fase (DADARLAT et al., 1996).

Esta técnica fornece medidas diretas sobre a energia envolvida nos processos de fusão e cristalização. Quando uma gordura é aquecida, esta pode exibir múltiplas fases de fusão, sendo que cada etapa de recristalização representa a transição de uma forma polimórfica menos estável para uma mais estável. A temperatura de transição de pico pode ser um importante indicador da forma polimórfica de um cristal, pois a forma cristalina mais estável possui ponto de fusão maior (ZEITOUN, 1993).

Segundo Daniels, Kim e Min (2006), a técnica de DSC monitora as mudanças nas propriedades físicas e químicas de um material em função da temperatura, através da detecção de mudanças de calor associada com a alteração de fase. Um termograma de DSC é caracterizado pelos picos endotérmicos e/ou exotérmicos, cuja área é proporcional à entalpia positiva ou negativa ocasionada pela transição de fase sofrida no material.

A técnica de calorimetria diferencial por varredura tem sido utilizada para monitorar o comportamento de misturas de TAG, para avaliar os efeitos de componentes minoritários na cristalização de óleos e gorduras e para observar transformações polimórficas inerentes ao processamento de diversos alimentos industrializados, sendo relatada por diversos autores (TAN; CHE-MAN, 2000).

Segundo Tan e Che-Man (2002), a cristalização de óleos resulta em contração de volume, associada a um efeito exotérmico. A fusão de gorduras, contrariamente, concorre para a expansão de volume, caracterizando um efeito endotérmico. Tais comportamentos são importantes para a funcionalidade de muitos alimentos industrializados.

Loisel (1998) empregou esta técnica no estudo do polimorfismo e transições de fase da manteiga de cacau, permitindo a confirmação da existência de seis formas polimórficas para este produto. Nassu e Gonçalves (1999) estudaram o comportamento térmico de 14 amostras de óleos e gorduras refinadas ou modificadas por processos como hidrogenação, fracionamento e interesterificação, de diferentes origens vegetais. Através das curvas de fusão e cristalização obtidas, foram determinados parâmetros como temperaturas (ponto final de fusão e inicial de cristalização, pico máximo e *onset*) e entalpias de mudança de fase, encontrando-se valores e perfis característicos, de acordo com sua composição em AG.

Os perfis térmicos de óleo de palma bruto, neutralizado, branqueado e desodorizado, oleína e estearina de palma foram analisados por Che-Man (1999). Grimaldi e colaboradores (2001) caracterizaram a composição de óleos de palma e palmiste, antes e após o processo de interesterificação através de curvas de fusão e cristalização determinadas por DSC. Esta técnica permitiu verificar que a reação de interesterificação, de forma geral, acarretou aumento na velocidade de cristalização das frações e promoveu melhor compatibilidade entre os óleos de palma e palmiste.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectrometria de ressonância magnética nuclear é atualmente o método de escolha para a determinação do conteúdo de gordura sólida (SFC-solid fat content), o qual indica o percentual de gordura que se encontra no estado sólido a uma determinada temperatura (CHIU; GIOIELLI, 2002 b). O princípio deste método está relacionado ao alinhamento dos *spins* nucleares quando submetidos a um campo magnético. Os *spins* saem do equilíbrio quando são induzidos por um curto pulso magnético de excitação e, subseqüentemente, retornam à posição de equilíbrio (alinhamento), estágio denominado como relaxamento. A eficiência e a taxa deste processo de relaxamento são

determinadas pela mobilidade das moléculas das quais estes *spins* fazem parte (DUYNHOVEN et al., 1999).

O SFC influencia significativamente na disponibilidade de aplicação de óleos e gorduras. A quantidade de cristais de gordura na mistura é responsável por muitas características do produto, incluindo aparência geral, facilidade de envase, propriedades organolépticas, espalhabilidade e exsudação de óleo. O SFC entre 4 e 10° C determina a facilidade de espalhabilidade do produto sob temperatura de geladeira. Um teor de sólidos menor que 32% a 10° C é essencial para a boa espalhabilidade em temperatura de refrigeração. O SFC a 20 e 22° C determina a estabilidade do produto e sua resistência à exsudação do óleo em temperatura ambiente; um valor de até 10% é essencial para prevenir a saída do óleo. Teores de sólidos entre 35 e 37° C determinam as propriedades de densidade e sabor das gorduras na boca. Margarinas sem sensação de cerosidade na boca possuem menos de 3,5% de SFC a 33,3° C e se fundem completamente na temperatura do corpo (KARABULUT; TURAN; ERGIN, 2004; WASSELL; YOUNG, 2007).

Lambelet (1983) utilizou as técnicas de RMN e DSC para comparar o SFC da manteiga de cacau e misturas de manteiga de cacau com gordura de leite na forma polimórfica estável. Observou-se que para a manteiga de cacau a relação entre estas duas técnicas foi linear, mas para as outras amostras a relação foi mais complexa. Isto pode ser explicado pela composição das amostras: a manteiga de cacau possui um TAG principal, o 2-oleil-palmitoestearina (POS), enquanto a gordura do leite é constituída por um número maior de diferentes TAG. Se a distribuição dos TAG da gordura avaliada for bem definida os métodos se correlacionam linearmente. Caso contrário, a correlação não é tão simples.

Lipídios estruturados contendo teores de até 22% de AG polinsaturados ω -6 foram obtidos pela adição de até 40% de óleo de milho à gordura do leite, a qual originalmente possuía cerca de 2%. As misturas apresentaram plasticidade própria de um creme vegetal, propriedade que pôde ser melhorada ainda mais com a reação de interesterificação. A consistência e o SFC mostraram-se dependentes da gordura do leite, antes e após a interesterificação. Os resultados mostraram

relação linear significativa entre o SFC e a consistência das amostras (RODRIGUES; GIOIELLI; ANTON, 2003).

Marangoni e Rousseau (1996 e 1998) demonstraram que um SFC igual não necessariamente atribui a mesma propriedade macroscópica tal como a dureza da gordura. Em seus estudos observou-se que, embora a natureza polimórfica e o SFC de gorduras interesterificadas e não interesterificadas eram sempre os mesmos, as propriedades reológicas eram muito diferentes. Estes resultados permitiram afirmar que as forças mecânicas da rede cristalina não são determinadas apenas pelo SFC, mas também pela sua microestrutura.

Gilabertescrivá (2002) utilizou a técnica de RMN para analisar o comportamento de fusão de gorduras provenientes de oito espécies de sementes do gênero *Theobroma*, a fim de avaliar estas gorduras como fontes potenciais de substitutos ou equivalentes de manteiga de cacau.

Ponto de amolecimento

O ponto de fusão, de amolecimento, viscosidade, comportamento de fases e o perfil de sólidos das gorduras são ditados pela composição e pelo arranjo dos AG nos TAG (KOSMARK, 1996).

Os produtos gordurosos geralmente são constituídos de misturas de óleos e gorduras com o intuito de atingir a propriedade funcional desejada, de maneira que sua gordura não apresenta um ponto de fusão definido. As gorduras passam por um estágio de amolecimento gradual antes de se tornarem totalmente líquidas (RODRIGUES; MANCINI FILHO; TORRES; GIOIELLI, 2004).

O ponto de fusão pode ser definido como sendo a temperatura na qual os óleos e gorduras apresentam 4% de gordura sólida. Este parâmetro é utilizado para caracterizar as propriedades de fusão e solidificação de óleos e gorduras e pode apresentar alterações em função do comprimento da cadeia dos AG, do grau de insaturação, do conteúdo de AGT e da posição dos AG na molécula do glicerol (KARABULUT; TURAN; ERGIN, 2004).

A temperatura na qual todos os TAG estão fundidos é considerada como o ponto de derretimento desta substância. Esta propriedade é influenciada pelo tamanho da cadeia carbônica, pelo grau de insaturação (mais insaturações diminuem o ponto de fusão) e o conteúdo de AGT (MISKANDAR, 2005).

O óleo de palma consiste em mistura de TAG, alguns dos quais estão líquidos a temperatura ambiente e outros são sólidos. Dentre estes TAG os mais importantes são: PPP (ponto de fusão 65° C), PPS (63° C), PPO (34,5° C), POS (31° C), POO (18° C) e LOO (15° C). A distribuição destes glicerídeos no óleo varia de acordo com sua origem, considerando a região e o continente. O conhecimento de sua fonte de origem é essencial para que o óleo seja processado para fins comestíveis ou como produto industrial (BERNARDINI, 1983).

Os efeitos da hidrogenação e da interesterificação na estabilidade oxidativa e ponto de fusão do óleo de soja foram estudados (DANIELS; KIM; MIN, 2006). Observou-se que a hidrogenação do óleo de soja aumentou sua estabilidade oxidativa e a interesterificação diminuiu. Por outro lado, os dois métodos de modificação de gorduras aplicados ao óleo de soja promoveram aumento no ponto de fusão do produto.

Karabulut, Turan e Ergin (2004) avaliaram o efeito da interesterificação química nas propriedades físicas de estearina de palma totalmente hidrogenada, estearina de palma, óleo de canola e óleo de algodão misturados em várias proporções (p/p) e o seu uso como base gordurosa para produção de margarinas e *shortenings* livres de isômeros *trans*. Observou-se que as amostras interesterificadas apresentaram ponto de fusão e SFC menores que suas correspondentes misturas, devido à formação de novas moléculas de TAG.

Microscopia sob luz polarizada

Muitas técnicas microscópicas são utilizadas no estudo da cristalização de gorduras. A microscopia sob luz polarizada pode fazer distinção entre as fases líquidas e sólidas porque os cristais são anisotrópicos e a gordura líquida é isotrópica (ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996).

As técnicas microscópicas são frequentemente as mais apropriadas para avaliar a estrutura de alimentos, visto que fornecem resultados tanto na forma de imagens como em dados numéricos. O sucesso nas medidas exige vários estágios, incluindo obter uma imagem representativa do material, analisar a imagem adequadamente e interpretar os dados resultantes (GAMBOA; GIOIELLI, 2006).

Berger, Jewell e Pollit (1979) descreveram os tipos de cristais que podem ser encontrados em gorduras (Figura 1). Esferulitos A, cristais com núcleo

compacto, cercado de agulhas longas e finas distribuídas radialmente; Esferulitos B, pequenos núcleos cercados de cristais orientados aleatoriamente; Cachos, grupos de cristais pequenos aproximadamente esféricos, arranjados aleatoriamente; Feixes, cristais distribuídos paralelamente, formando estruturas semelhantes a uma rede; Aglomerados, agregados de cristais esferulitos e cachos.

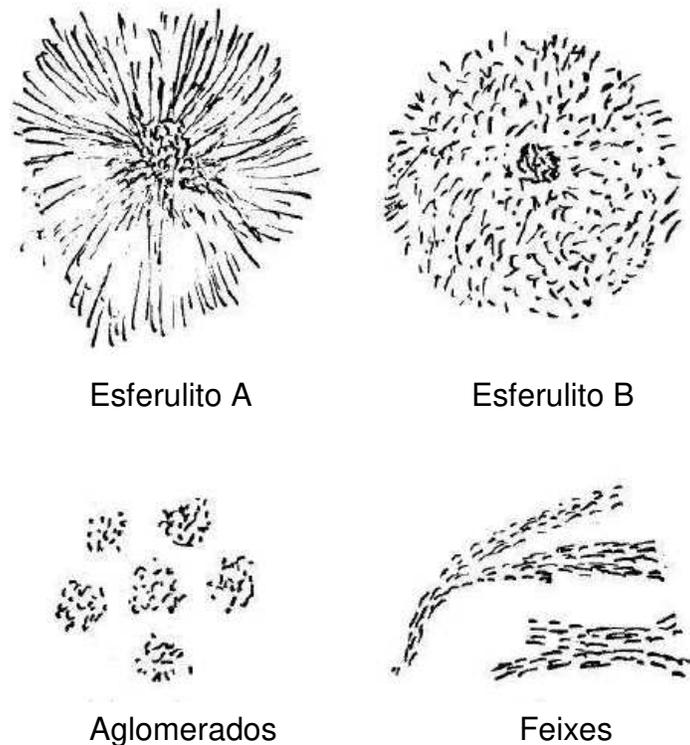


Figura 1- Tipos de cristais de gordura.

Preocupados com o desenvolvimento microestrutural das gorduras muitos pesquisadores limitam suas investigações em quantificá-los por meio de microscopia sob luz polarizada. A rede de cristal de gordura é formada por agregação dos cristais individuais através de atração de Van der Waals. Os cristais vão se agregando até formar agregados volumosos. O número, tamanho, formato das partículas e tamanho dos agregados definem a microestrutura, a qual determina propriedades mecânicas das gorduras (DE GRAEF et al., 2006).

As gorduras láuricas apresentam baixa plasticidade. A interesterificação da gordura de palma interesterificada com a gordura de palmiste pode gerar bases gordurosas com ótimas propriedades de fusão, melhorando o problema de

cristalização lenta da gordura de palma e a baixa plasticidade da gordura de palmiste (LIDA; ALI, 1998).

O óleo de palma, óleo de palma hidrogenado, oleína de palma hidrogenada e misturas do óleo de palma e estearina de palma cristalizam todos na forma β' . Estas gorduras, quando cristalizadas rapidamente geram produtos de consistência uniforme. O tamanho e o tipo de cristais formados dependem de como as misturas são resfriadas. O resfriamento rápido resulta em cristais finos, ao passo que resfriamento lento forma cristais maiores, resultando no aparecimento de grânulos (KHEIRI, 1985).

Noor-Lida e colaboradores (2001) estudaram o processo de interesterificação química de misturas em diferentes proporções de estearina de palma, óleo de girassol e oleína de palmiste. Foram analisadas a composição em AG e TAG, o SFC e o comportamento polimórfico das misturas antes e após a reação de interesterificação. Campbell, Goff e Rousseau (2004) caracterizaram as propriedades físicas da banha e da mistura de óleo de canola com estearina de palma com relação às propriedades de nucleação e cristalização.

Litwinenko e seus colaboradores (2002) estudaram a influência da microestrutura nas propriedades reológicas macroscópicas de *shortenings* e observaram que a natureza da rede cristalina, incluindo sua distribuição espacial e número, tamanho e formato de elementos constituintes podem ser drasticamente alterados por mudanças nas condições de cristalização .

Chen e colaboradores (2002) estudaram os tempos de indução para cristalização do óleo de palma em condições isotérmicas. A visualização dos cristais formados permitiu identificar dois estágios de cristalização em temperaturas abaixo de 295 K e apenas um estágio de cristalização em temperaturas superiores a 295 K. Mayamol e colaboradores (2004) estudaram os efeitos da velocidade de agitação, temperatura de cristalização e composição percentual em misturas constituídas por estearina de palma e óleo de arroz. As propriedades físicas de diversas misturas binárias compostas de óleos vegetais comumente utilizados na produção industrial de shortenings foram avaliadas por Braipson- Danthine e Deroanne (2004). A microestrutura das amostras foi observada por microscopia, com a finalidade de explicar a variabilidade na dureza de amostras que apresentaram o mesmo SFC.

As mudanças nas propriedades reológicas durante a cristalização e no tamanho e morfologia dos cristais das misturas de óleo de canola com porcentagens variadas de estearina de palma e oleína de palma foram estudadas por Jirasubkunakorn e seus colaboradores (2007). Os cristais formados nas três misturas foram analisados por diferentes métodos microscópicos e apresentaram a formação de aglomerados com 3 a 5 unidades de esferulitos nos estágios avançados de cristalização.

Textura

A textura é definida como a manifestação sensorial da estrutura do alimento e como este reage às forças aplicadas, incluindo os sentidos da visão, audição e os táteis (ROSENTHAL, 1999; ESTELLER; LANNES, 2005). Pode ser definida ainda como sendo a medida da dureza de um produto em uma dada temperatura e a mudança da consistência em uma faixa de temperatura é denominada plasticidade (ERICKSON, 1995).

Para Szczesniak (1998), o sabor tem origem química e a textura tem origem física. As notas básicas de sabor são detectadas na boca por receptores específicos. Porém, para as características de textura não há receptores. A maioria dos parâmetros de textura foi detectada com a aplicação de forças de resistências, um fenômeno bem estudado com materiais não comestíveis por pesquisadores das engenharias civil e de materiais. Devido sua natureza física, muitos instrumentos mecânicos foram desenvolvidos e disponibilizados para sua descrição quantitativa. Atualmente há dois instrumentos computadorizados disponíveis: TPA e o TA-TX2 Texture Analyzer.

Apesar de textura ser uma propriedade basicamente sensorial, esta pode ser analisada e mensurada objetivamente por métodos mecânicos expressos em unidade de massa ou força. Os testes objetivos que medem as propriedades mecânicas dos materiais utilizam técnicas em que o alimento é deformado por forças de compressão, cisalhamento ou combinação destas forças (KRAMER, 1973).

A textura medida como consistência ou plasticidade é uma das características mais importantes dos produtos gordurosos e é primariamente determinada pelas propriedades físicas dos óleos e gorduras (LIDA; ALI, 1998). A textura de alimentos contendo lipídios, tais como chocolate, margarinas,

manteigas, sorvetes e pasta de amendoim é bastante influenciada pela estrutura e pelas propriedades mecânicas de sua rede cristalina (MARANGONI, 2002). Segundo Setser e Racette (1992), a firmeza, oleosidade, elasticidade, viscosidade e a suavidade são, entre os atributos de textura, os que podem ser alterados de acordo com os sólidos da gordura.

Devido à dificuldade em realizar comparações de medidas de dureza em margarinas e produtos gordurosos, Haighton (1959) descreveu o parâmetro denominado *yield value*. O *yield value* é influenciado diretamente pela cristalização das gorduras e corresponde à resistência da gordura à deformação, ou seja, é a força aplicada por unidade de área capaz de causar uma deformação na gordura. As gorduras comportam-se como sólidos rígidos até que a tensão de deformação exceda o *yield value*, quando fluem como um líquido viscoso (CHIU; GIOIELLI; SOTERO SOLIS, 2002).

Segundo Haighton (1959), é possível classificar as gorduras desde muito macias até muito duras, a uma determinada temperatura de aplicação, em função da propriedade subjetiva da espalhabilidade (Tabela 6).

Tabela 6- Classificação de produtos gordurosos segundo "Yield Value" (consistência).

"Yield value" (gf/cm ²)	Consistência
<50	Muito macia, quase fluida.
50-100	Muito macia, não espalhável.
100-200	Macia, já espalhável.
200-800	Plástica e espalhável.
800-1000	Dura, satisfatoriamente espalhável.
1000-1500	Muito dura, limite de espalhabilidade.
>1500	Muito dura.

Fonte: Haighton (1959).

As propriedades de consistência, firmeza e energia necessária para a penetração do cone diminuem com o aumento de temperatura, que provoca a fusão gradual dos cristais e, conseqüentemente, a destruição da rede cristalina, o que confere plasticidade à gordura (DE MAN, 1983; RODRIGUES; MANCINI FILHO; TORRES; GIOIELLI, 2004).

A consistência é um aspecto funcional importante das gorduras plásticas, que são misturas de cristais de gordura sólida e óleo líquido. A relação entre as duas fases e o caráter cristalino da fase sólida determina a consistência e a firmeza das amostras. A consistência de gorduras é influenciada por diversos

fatores, com destaque para a proporção de sólidos na gordura, número, tamanho e tipo de cristais, viscosidade do líquido, tratamento pela temperatura e trabalho mecânico (DEMAN; BEERS, 1987; apud GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

Simões, Gioielli e Oliveira (1998) determinaram a consistência de gorduras vegetais hidrogenadas e suas misturas binárias e ternárias, com a presença ou não de óleo de soja, a partir dos resultados do analisador de textura (TA XT2), variando as profundidades de penetração e o ângulo dos cones. Observou-se que para os cones de 30, 40 e 45º todas as consistências foram estatisticamente semelhantes ($p < 0,05$), mas em algumas amostras os resultados de consistência empregando o cone de 20º (truncado) foram diferentes, sempre superiores em todas as profundidades de penetração.

Lannes e Gioielli (1995) estudaram os parâmetros de textura em função da temperatura de chocolates tipo cobertura (ao leite, branco e meio amargo), elaborados com diferentes gorduras e compararam os resultados entre si, uma vez que o tipo de gordura utilizada tem influência significativa nas propriedades de textura do chocolate. Observou-se que a dureza das amostras sempre diminuiu com o aumento da temperatura, indicando alteração na rede cristalina da gordura no produto. Os parâmetros adesividade, gomosidade e mastigabilidade também tenderam a diminuir seus valores com o aumento da temperatura. Porém, algumas das alterações de textura encontradas em chocolates do mesmo grupo podem ter sido referentes ao tempo de armazenamento.

Mudanças bruscas de consistência em função da temperatura não são consideradas como comportamento adequado para margarinas e cremes vegetais em geral, pois estes devem manter sua consistência de modo que sejam espalháveis ao menos entre as temperaturas de refrigeração doméstica e ambiente. Segundo Andersen e Williams (1965), uma margarina ideal seria aquela cuja fase gordurosa não apresentasse variações em seu SFC até aproximadamente 35-38°C, quando então fundiria imediatamente (RODRIGUES et al., 2004).

Braipson-Danthine e Deroanne (2004) avaliaram as mudanças na dureza de misturas binárias contendo os óleos de palma, gordura de palma hidrogenada, óleo de soja, gordura de soja hidrogenada, óleo de canola baixo em ácido erúcido e gordura de canola baixa em ácido erúcido hidrogenada, mediante o SFC,

polimorfismo e também da microestrutura do material. Observou-se que a variação na dureza de amostras com o mesmo SFC é devido à presença de vários tipos de cristais e/ou à estrutura da rede cristalina que é formada durante a cristalização da gordura.

4.6 Análise sensorial

As propriedades sensoriais de um alimento são influenciadas diretamente pela composição química e propriedades físicas de um produto, as quais interagem entre si e são percebidas pelo indivíduo como características de aparência, aroma, sabor e textura, influenciando a competitividade entre os produtos (MOLNAR; TOTH; BOROSS, 1993).

A gordura é um ingrediente de importância fundamental para os aspectos sensoriais e fisiológicos dos alimentos. Está relacionada com a percepção da cremosidade, do aroma e do sabor, e com a sensação de saciedade após as refeições (NEY, 1988).

Como garantia de qualidade os testes sensoriais são muito eficientes, já que são medidas multidimensionais integradas, possuindo importantes vantagens, tais como: ser capaz de identificar a presença ou ausência de diferenças perceptíveis, definir características sensoriais importantes de um produto de forma rápida, e ser capaz de detectar particularidades que não podem ser detectadas por outros procedimentos analíticos. Sempre que se aplica uma avaliação sensorial, uma ferramenta poderosa e eficiente está sendo usada para assegurar a integridade de um produto no mercado (MELLO, 2005; MUNÓZ; CIVILLE; CARR, 1992).

Basicamente, os métodos sensoriais são agrupados em analíticos e afetivos. Os analíticos são utilizados em avaliações nas quais é necessária a seleção e/ou treinamento da equipe sensorial e exige-se uma avaliação objetiva, ou seja, não são consideradas as preferências ou aceitação pessoal dos membros da equipe, como no caso dos testes afetivos. Os discriminativos determinam se existe diferença perceptível entre as amostras. Os provadores atuam como instrumentos para detectar pequenas diferenças, globais ou específicas (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 1999; STONE; SIDEL, 2004).

Segundo Meilgaard, Civille e Carr (1999), os testes afetivos podem ser classificados em duas categorias: *testes de aceitabilidade*, quando o objetivo é

avaliar o grau com que consumidores gostam ou desgostam de um produto e *testes de preferência*, o qual tem como objetivo avaliar a preferência do consumidor quando este compara dois ou mais produtos entre si.

4.7 Aplicação das gorduras na indústria de alimentos

4.7.1 Aspectos gerais

Os óleos e gorduras desempenham importante papel na alimentação humana, quer pelo alto valor calórico, quer como fonte de vitaminas lipossolúveis ou de AG essenciais. Comercialmente, são apresentados nas formas de óleos de mesa para temperos, óleos e gorduras para fritura, manteiga, margarina e gordura vegetal hidrogenada. Além destas, são incorporados na elaboração de numerosos outros produtos como pães, bolos, biscoitos, chocolates, sorvetes e maioneses. Em muitos alimentos industrializados as gorduras são frequentemente empregadas na forma de misturas e assim diluídas com um óleo para obter propriedades físicas, nutricionais e reológicas desejáveis (ROUSSEAU et al., 2005).

Óleos e gorduras utilizados em pães, bolos e similares são frequentemente chamados de *shortenings* e contribuem com a maciez, melhoram o volume, a textura e a estrutura em geral, bem como a vida de prateleira dos produtos (AINI; MAIMON, 1996; PODMORE, 1996; WASSELL; YOUNG, 2007).

A tecnologia de aplicação de gorduras vegetais modificadas, segundo Derner e Góes (1995) pode ser agrupada nos principais segmentos de produtos:

- 1- biscoitos: a gordura proporciona melhoria na textura, aparência e vida de prateleira;
- 2- produtos de panificação: a gordura melhora a extensibilidade, a maleabilidade da massa, diminui tenacidade e consistência, além de proporcionar melhor crescimento do produto final;
- 3- frituras de imersão: a gordura promove alteração de textura, cor e sabor, resultando em melhoria da palatabilidade;
- 4- sorvetes: a gordura promove melhoria na textura devido a incorporação de ar, aumentando o volume do produto (overrun) e produzindo a cremosidade desejada;
- 5- caramelos mastigáveis: a gordura melhora a maquinabilidade, reduz aderência nos equipamentos, na embalagem e nos dentes.

Os fabricantes de alimentos se depararam com a dificuldade de não apenas satisfazer as demandas nutricionais, mas também criar opções livres de *trans*, as quais devem ser concomitantemente aceitáveis funcional e fisiologicamente, dentre outras perspectivas técnicas (WASELL; YOUNG, 2007).

Aplicações diferentes demandam diversas misturas de gorduras. As diferentes opções de misturas livres de *trans* estão disponíveis para atender uma ampla faixa de produtos tais como *snacks*, bolos, pães, tortas, barras nutritivas, biscoitos e cereais matinais. Estas gorduras também estão sendo desenvolvidas para aplicação em margarinas, onde desempenham importante papel na estrutura e textura, e em *shortenings*, onde promovem firmeza e coesividade (KOK et al., 1999; WASELL; YOUNG, 2007).

O uso de gorduras em alimentos contendo farinha de trigo produz várias alterações nas características internas e externas do produto final. A gordura oferece ao produto final maior volume, melhor estrutura da massa deixando uma aparência mais suave. Durante o processo de forneamento da massa a gordura atua como lubrificante, tornando a estrutura do glúten mais flexível e reduzindo a taxa de difusão do CO₂ através da massa (TAMSTORF; JONSSON; KROG, 1987).

Frequentemente, espera-se que um *shortening* seja capaz de atender ampla faixa de aplicação, porém o desenvolvimento de um *shortening* para aplicação específica é um desafio. Devido implicações na saúde, as indústrias de óleos e gorduras estão removendo ou diminuindo o teor de AGT em seus produtos. Deste modo, a remoção dos isômeros *trans* tende a diminuir essa versatilidade de se partir de uma única gordura e, juntamente com a redução dos saturados totais pode vir a trazer futuras complicações (WASELL; YOUNG, 2007). Os AGT apresentam ponto de fusão intermediário ao de seus correspondentes AGS e contribuem nas propriedades funcionais dos produtos que os contêm. Deste modo, a indústria necessita encontrar produtos alternativos para substituir os hidrogenados (IDRIS; DIAN, 2005).

As frações oleína e estearina de palma são excelentes matérias-primas livres de isômeros *trans* para aplicação alimentícia. Tanto a composição em constituintes minoritários, quanto a distribuição dos AG na posição sn-2

contribuem com a estabilidade e valor nutricional do óleo de palma e suas frações (GEE, 2007).

As gorduras láuricas (substitutos de manteiga de cacau) são obtidas a partir dos óleos de palmiste e coco, sendo o primeiro o mais utilizado. Estes óleos são fracionados e hidrogenados, podendo também ser obtidos por interesterificação. Estas gorduras possuem elevada percentagem de ácido láurico (C_{12:0}) em sua composição, sendo portanto incompatíveis com a manteiga de cacau (VISSOTTO et al., 1999).

Produtos elaborados com gordura láurica podem apresentar sabor desagradável devido à hidrólise e presença de ácido láurico livre. Esta hidrólise ocorre devido à enzima lipase, produzida por bactérias e leveduras, presentes por contaminação no cacau em pó ou no leite em pó. A lipase, na presença de umidade, produz a reação de hidrólise, com o aparecimento do sabor de sabão. Para que esta reação não ocorra é necessário trabalhar com matérias-primas de boa qualidade e evitar a presença de umidade (BECKETT, 1994, apud VISSOTTO et al., 1999).

Margarinas e *shortenings* são sistemas gordurosos elaborados sob medida, cujas propriedades nutricionais e funcionais podem ser manipuladas de modo a atender as necessidades dos consumidores. Nestes produtos as características funcionais podem ser modificadas para obtenção de consistência desejável, mantendo a qualidade do produto final. O ponto de fusão de qualquer sistema lipídico empregado como *shortening* deve estar abaixo da temperatura do nosso corpo para se evitar a desagradável sensação de cerosidade na boca durante o consumo (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

A adição da fase aquosa, criando uma emulsão, automaticamente reduz o conteúdo de gordura na aplicação final, o que pode adequar o balanço total dos AG saturados e isômeros *trans* (WASSELL; YOUNG, 2007).

4.7.2 Bolos

O mercado brasileiro de bolos industrializados apresentou crescimento de 50% em 2004 com relação a 2003. Em 2003, o mercado de bolos movimentou R\$ 270 milhões no Brasil. Praticidade e mudança nos padrões de consumo do brasileiro também impulsionam o mercado de misturas para bolos. Mercado que já atingiu patamares de crescimento de até 30% ao ano, mantém índices entre 10 e

15%. Em 2003, foram movimentadas 45 mil toneladas deste produto no Brasil, excluindo volumes das regiões Norte e Nordeste. Um dos grandes desafios deste setor da indústria de alimentos, se não o maior, é a manutenção das características de frescor e maciez dos bolos por período maior de tempo (GRANOTEC, 2006).

De acordo com um levantamento técnico realizado pelo Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas sobre o processo de fabricação de bolo industrial, este produto deve ser elaborado com farinha de trigo, ovos, açúcar, sal, fermento químico, leite em pó, gordura, aromatizantes e água. Para melhorar a textura, coadjuvantes de fabricação podem ser utilizados, como enzimas ou complexos enzimáticos, que propiciam maior volume e maciez ao produto. Os coadjuvantes podem ser aplicados em diversos tipos de bolos, desde os sem gordura, como pão-de-ló, até os industrializados com alto teor de gordura, para aumentar a maciez, volume, suavidade e a vida de prateleira. Além disso, para a produção industrial ou semi-industrial é necessário que sejam seguidas algumas normas pertinentes ao assunto como boas práticas de fabricação, higiene de equipamentos, utensílios, ambiente e manipuladores, bem como as normas para rotulagem (GUERREIRO, 2006).

Bolos são produtos de panificação bastante apreciados, seja como sobremesa ou em lanches. Apresentam-se em diferentes formatos, sabores e textura, variando com a formulação ou com o método empregado na fabricação (EL-DASH; GERMANI, 1994).

A massa do bolo é uma emulsão complexa de gordura em água, composta de bolhas como fase descontínua e de uma mistura de ovo, açúcar, água e gordura como fase contínua, na qual partículas de farinha estão dispersas. A gordura, por sua vez, tem por principal função aprisionar o ar dentro da massa durante a etapa de batimento. Na massa do bolo, a maior parte dos cristais de gordura permanece na fase aquosa (KOCER *et al.*, 2007; MARANGONI, 2007).

Quando a emulsão é levada ao forno as bolhas de ar da fase oleosa são transferidas para a fase aquosa na temperatura em que a gordura se funde. O volume do bolo e a estrutura do miolo estão relacionados ao número de bolhas de ar que estão presentes na massa e às bolhas que se formam durante o assamento devido ação do fermento. É necessário que a gordura contenha cristais

pequenos (β') para que promova boa aeração; além disso, deve apresentar boa plasticidade para facilitar o batimento da massa. Esta plasticidade pode ser obtida pelo processamento apropriado da fase gordurosa durante seu resfriamento, ou pelo uso de misturas de gorduras com proporções apropriadas de sólido-líquido para a temperatura de aplicação final (TAMSTORF; JONSSON; KROG, 1987).

Segundo Ghotra, Dyal e Narine (2002), se uma massa de bolo apresentar grande quantidade de pequenas bolhas de ar, depois de assado o bolo apresentará grande volume e miolo com aparência uniforme. Porém, se as bolhas de ar forem grandes e em pequena quantidade o bolo pronto terá menor volume e miolo com aspecto grosseiro. Os *shortenings* para bolo desempenham o papel de distribuir gradualmente as bolhas de ar por toda a massa.

As características de volume, granulidade e textura do bolo com alto teor de gordura dependem basicamente da capacidade da gordura em incorporar ar à massa (ZAMBRANO, 1998). O óleo não tem capacidade de reter ar na massa e, além disso, tem efeito negativo no volume e estrutura do bolo, devido ao rompimento das células de ar formadas durante o processo de batimento. Para compensar o efeito negativo dos óleos (cujo uso é justificado pelo menor custo), são utilizados emulsificantes (BLANSHARD; FRAZIER; GALLIARD, 1987; TAMSTORF; JONSSON; KROG, 1987).

A gordura emulsifica o líquido que hidrata e amacia o miolo, reduz o envelhecimento e estende a vida útil dos produtos de panificação (PYLER, 1988). As propriedades organolépticas do produto podem ser controladas de acordo com o tipo de gordura, a quantidade e a forma de utilização no processo de fabricação (BARKER; CAUVIN, 1994 apud GILABERTESCRIVÁ, 2002).

Godoy e Gonçalves (2001) desenvolveram gorduras interesterificadas quimicamente a partir de óleo de palma e palmiste (PO/ PKO, 60/40) e avaliaram o uso desta base adicionada de 3% de óleo de soja totalmente hidrogenado em sorvetes e bolos. O volume, cor e textura do miolo dos bolos não apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) em relação ao bolo padrão produzido com gordura parcialmente hidrogenada. Os sorvetes apresentaram aceitação em torno de 93% quanto aos atributos de forma geral e sabor.

Zambrano e seus colaboradores (2005) avaliaram o efeito de gomas guar e xantana, de emulsificante e do nível de substituição de gordura em bolos.

Observou-se que o menor volume está relacionado com a maior quantidade de goma utilizada e o maior volume, com a maior quantidade de emulsificantes. A firmeza dos bolos diminuiu com o aumento da quantidade de emulsificante e a diminuição do nível de substituição da gordura.

Esteller, Júnior e Lannes (2006) produziram e avaliaram os parâmetros de qualidade em bolo de “chocolate” produzido com diferentes quantidades de pó de cupuaçu e kefir (substituto do fermento industrial tradicional), e compararam com um controle (cacau tradicional, sem kefir). Os resultados mostraram que a adição de pó de cupuaçu não alterou as características do bolo padrão elaborado com cacau e que a adição de kefir melhorou a textura e aumentou a porosidade do miolo.

Ito e seus colaboradores (2007) desenvolveram bolos com substituição parcial ou total de açúcar e/ou gordura. Para o açúcar utilizaram como substitutos o isomalte e a sucralose, e para a gordura utilizaram os substituintes Simplese® e polidextrose. As formulações foram avaliadas quanto à densidade específica da massa, volume específico, textura instrumental e características internas do bolo o que permitiu concluir que é possível substituir a gordura em 100% por Simplese® e o açúcar em 100% pelo isomalte e pela sucralose. A combinação de 50% de polidextrose e 100% de isomalte e sucralose mostrou-se a mais semelhante ao bolo padrão, além de ter maior aceitação.

Dogan, Javidipour e Akan (2007) avaliaram as propriedades físicas, químicas e os atributos sensoriais de bolos elaborados com gorduras interesterificadas quimicamente (gordura de palma e óleo de algodão) e misturas destas mesmas fontes em várias proporções, comparando-as com amostras elaboradas com shortenings parcialmente hidrogenados. Observou-se que os bolos elaborados com gorduras interesterificadas zero *trans* contendo óleos de palma e de algodão nas proporções de 75:25 e 50:50 mostraram-se equivalentes sensorialmente ao bolo produzido com gordura parcialmente hidrogenada.

Sorvetes

Conforme a Portaria nº 379 (BRASIL, 1999), os sorvetes, ou gelados comestíveis, são produtos alimentícios obtidos a partir de uma emulsão de gorduras e proteínas, com ou sem adição de outros ingredientes e substâncias, ou

de uma mistura de água, açúcares e outros ingredientes e substâncias que tenham sido submetidas ao congelamento, em condições tais que garantam a conservação do produto no estado congelado ou parcialmente congelado, durante a armazenagem, o transporte e a entrega ao consumo.

No Brasil o consumo per capita anual de sorvete é de 3,5 litros, muito menos que o volume dos países nórdicos, como Finlândia, Dinamarca e Noruega, onde o consumo per capita fica em torno de 20 litros por ano. Na Argentina este consumo é de 5 litros e no Chile, de 6,5 litros. Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Sorvetes (Abis), as regiões Sul e Sudeste respondem por 60% do consumo nacional do produto, sendo que São Paulo, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul e Paraná estão entre os Estados que mais produzem e consomem sorvetes no Brasil (ABIS, 2007; EHLERT, 2008).

É possível que a origem do sorvete e outros produtos similares seja proveniente da mistura de gelo e mel como menciona o Velho Testamento (ROTHWELL, 1990). Segundo Varnam e Sutherland (1994) a criação de sobremesas geladas iniciou-se com a mistura de neve, frutas e sucos de frutas, provavelmente como prática culinária na China. As sobremesas geladas foram introduzidas na Europa no final do século XIII, mas durante 500 anos somente a aristocracia se beneficiava desta iguaria.

O sorvete à base de leite desenvolvido na Europa foi introduzido no norte da América aproximadamente há 250 anos (MOSQUIM, 1999). Segundo Warke, Kamat e Kamat (2000) o sorvete tornou-se um dos principais produtos da indústria de leite e de grande interesse público.

Os sorvetes são emulsões de óleo em água com ar incorporado. A fase contínua da emulsão é a fase aquosa e engloba a maioria dos ingredientes do sorvete em solução: sólidos solúveis do leite, açúcares, estabilizantes e outros componentes. A gordura do leite é o ingrediente mais importante do sorvete, o mais oneroso e apresenta alto valor energético. Os sorvetes podem ser elaborados com gordura vegetal, que deve ser de ótima qualidade e completamente neutra de aroma e sabor, para evitar que possa interferir na qualidade organoléptica do sorvete final (GILABERTESCRIVÁ, 2002).

O creme de leite pode conter de 20 a 40 % de gordura, a qual se encontra na forma de diminutos glóbulos de gordura dispersos na emulsão do creme. A

quantidade de gordura empregada determina a qualidade do sorvete. Nos Estados Unidos um sorvete de alta qualidade contém cerca de 16% de gordura do leite, um sorvete considerado “premium” contém 14% e um sorvete mais econômico emprega 12% de gordura em sua composição (STOGO,1998).

A gordura desempenha várias funções no sorvete: lubrificante, auxiliando a correta fusão do sorvete na boca; estrutura, os cristais de gordura permitem incorporar ar para obter o *overrun* adequado, ao mesmo tempo em que fornecem textura suave e intensificam os sabores e aromas (MARSHALL; ARBUKLE, 1996).

Uma gordura apropriada para sorvete deve possuir alto teor de sólidos a baixas temperaturas para dar corpo ao produto e uma fusão gradativa até total derretimento na temperatura corporal, causando sensação agradável na boca quando o sorvete é consumido (NORAINI et al., 1995). Para boa aeração e estabilidade do sorvete monoacil e diacilglicerol devem ser adicionados como emulsificantes (2-3% na composição do shortening). A adição de emulsificantes hidrofílicos tais como polissorbatos ou ésteres de poliglicerol melhoram a aeração e as características de fusão na boca (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

4.7.4 Margarinas

A margarina foi inicialmente desenvolvida em 1869, como um substituto da manteiga, pelo químico francês Hippolyte Mege Mouriés. Atualmente é um produto de alta tecnologia, com características próprias e muitas variações (RODRIGUES et al., 2004).

As margarinas são classificadas como emulsão do tipo água em óleo. Além disso, contém emulsificantes, conservantes e aditivos (corante, aromas, vitaminas), antiespumantes, antioxidantes, seqüestrantes de metais, dentre outros ingredientes (GIRAUDO et al., 2007).

O processo de fabricação de margarina e produtos relacionados em geral pode ser dividido em vários sub-processos: preparo da fase aquosa e da fase oleosa; preparo da emulsão; pasteurização; resfriamento e cristalização; empacotamento ou refusão (GERSTENBERG SCHRÖEDER, 2007).

A etapa de cristalização consta de um trocador de calor de alta pressão com superfície raspada o qual é resfriado por meio refrigerante tipo *freon* ou amônia. O coração da linha de cristalização é o trocador de calor de alta pressão

“Kombinator” ou “Perfector”, no qual a emulsão quente é resfriada, cristalizando na superfície interna dos tubos. Mediante a raspagem a emulsão se desprende, sendo resfriada e batida simultaneamente. Deste modo, os cristais de gordura formam uma rede tridimensional que retém as gotículas de água e de óleo líquido, dando como resultado produtos com propriedades de caráter plástico semi-sólido (GERSTENBERG SCHRÖEDER, 2007).

As gorduras para margarinas podem consistir de: uma mistura de gorduras hidrogenadas, uma mistura de gorduras hidrogenadas e óleos líquidos não hidrogenados, ou uma mistura de gorduras não modificadas. A tendência atual é incorporar óleos não hidrogenados tanto quanto possível, para atingir a menor quantidade de AGS, que é tida como sendo a desejável nutricionalmente, além de ser uma vantagem econômica (DEMAN; DEMAN; BLACKMAN, 1995).

Weiss (1983) relatava que as misturas que compõem a fase oleosa de margarinas consistiam de 50-70% de óleos vegetais líquidos com 30-50% de gordura hidrogenada. O óleo líquido poderia ser de soja, milho, algodão ou girassol e o componente hidrogenado geralmente era à base de soja, com índice de iodo igual a 60 ou algodão e milho com mesma consistência.

Margarinas de mesa continham de 75-80% de óleo líquido. Algumas formulações eram misturas de gorduras parcialmente hidrogenadas com até 50% de óleo líquido, sendo muitas vezes necessária a adição de 1-2% de gordura dura como agente plastificante e de firmeza (LATONDRESS, 1981).

As margarinas podem ser classificadas de acordo com sua dureza, ponto de fusão e plasticidade. As margarinas para fins culinários são utilizadas como *shortenings*, sendo aplicadas em diversos produtos como bolos, biscoitos, pães, folhados e outros produtos de confeitaria. Geralmente esta margarina é bastante firme e não requer refrigeração. As margarinas de mesa podem ser de dois tipos: refrigeradas e não refrigeradas, ambas espalháveis em temperatura ambiente. As refrigeradas podem estar em potes ou em blocos. As margarinas suaves em potes devem apresentar espalhabilidade em temperatura de refrigeração e não devem sofrer exsudação do óleo, enquanto as do tipo em blocos devem ser suficientemente firmes para não perderem o formato de empacotamento (MISKANDAR, 2005).

A textura firme de margarinas industrializadas para aplicação em bolos e/ou cremes pode ser obtida simplesmente por mistura direta do óleo de palma e suas frações, geralmente sem a necessidade de adição de óleos líquidos. Para margarinas para folhados o SFC é significativamente mais alto para conferir plasticidade à margarina, de modo que maiores porcentagens de estearina de palma são utilizadas nas misturas livres de *trans* (WASSELL; YOUNG, 2007).

A espalhabilidade provavelmente é o atributo mais importante para as margarinas de mesa e cremes vegetais. Para o consumidor, espalhabilidade é a facilidade com que a margarina pode ser aplicada em uma fina camada sobre o pão. Para produzir margarina espalhável são necessárias três condições: (i) as fases líquido e óleo devem coexistir; (ii) os cristais da fase sólida devem estar finamente dispersos na massa; (iii) as proporções de sólidos e líquidos devem se manter à temperatura de uso e os cristais devem se fundir na temperatura do corpo (MISKANDAR, 2005).

4.7.5 Chocolates

Conforme a Resolução RDC nº 227 (BRASIL, 2003), chocolate é o produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao*) -massa de cacau, cacau em pó e ou manteiga de cacau com outros ingredientes - contendo, no mínimo, 25% de sólidos totais de cacau. E o chocolate branco é o produto obtido a partir da mistura de manteiga de cacau com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 20% de sólidos totais de manteiga de cacau.

O chocolate é um produto obtido a partir de um ou mais ingredientes: farelo ou pó de cacau (conhecido internacionalmente como nibs de cacau), massa ou líquido de cacau e manteiga de cacau (MELLO, 2005).

A manteiga de cacau é o maior constituinte do chocolate. É composta predominantemente por TAG simétricos (>75%) com o ácido oléico na posição sn-2. Suas propriedades físicas e químicas são de grande importância na definição das características do chocolate. O chocolate contém aproximadamente 20% de TAG que são líquidos à temperatura ambiente e se fundem ao redor de 30-32°C, o que é essencial para o produto (SHUKLA, 1994).

Se o chocolate é solidificado sem nenhuma atenção na cristalização da fase gordurosa apresentará textura granular, falta de brilho e manchas. Poderá ainda formar cristais instáveis, facilitando o *fat bloom*. Este pode ser definido como

o desenvolvimento de uma nova fase na gordura do chocolate, que se manifesta em diversos pontos da superfície, sendo frequentemente esbranquiçada (MINIFIE, 1980).

A substituição da manteiga de cacau por gorduras hidrogenadas deve ser realizada com muito cuidado, uma vez que esta substituição pode afetar a qualidade do chocolate. É possível substituir 10% da manteiga de cacau com gordura de leite hidrogenada e substituir de 5-6% em chocolate ao leite. As gorduras hidrogenadas podem retardar ou eliminar o *fat bloom* em chocolates (HENDRICKX et al., 1971).

Existem diferentes tipos de formulações para o chocolate e cada uma pode influenciar significativamente no processo de temperagem. Os chocolates ao leite e branco requerem um regime de temperagem diferente do chocolate amargo, devido às interações entre a gordura do leite e a manteiga de cacau (HARTEL, 1991). A gordura do leite contribui para o sabor e textura dos chocolates ao leite e branco, e possui menor custo comparado à manteiga de cacau, além de auxiliar na prevenção da ocorrência do *fat bloom* (CHAPMAN, 1971).

Segundo Timms (1980), a máxima concentração de gordura de leite em chocolate deve ser de 30% a 35% em peso com base no total da fase gordurosa, acima do qual ocorrem efeitos eutéticos. O efeito eutético é caracterizado por diminuir o ponto de fusão da fase gordurosa devido à incompatibilidade química entre as moléculas dos TAG presentes nas gorduras.

Rajah (1994) observou que em misturas contendo 25% de estearina da gordura do leite e 75% de manteiga de cacau a influência da gordura do leite na cristalização da manteiga de cacau é consideravelmente reduzida quando frações de alto ponto de fusão são empregadas e que a cristalização é excessivamente mais rápida a 26°C, considerando um processo de temperagem adequado.

4.7.6 Gorduras para fins diversos (*shortenings*)

O *shortening* é uma gordura 100% plastificada, sólida/ líquida, vegetal ou animal, usado fundamentalmente em confeitaria e panificação por possuir certas propriedades funcionais específicas. Quando um *shortening* se junta à farinha obtém-se uma massa plástica e cremosa, capaz de reter um mínimo de 20% de seu volume de água no produto final de modo homogêneo. Além disso, um

shortening deve cumprir três requisitos fundamentais: possuir cristais β' , ter um SFC estabelecido para determinada aplicação e estabilidade oxidativa adequada (GIRAUDO et al., 2007).

Em biscoitos do tipo *cookies* e *crakers* a gordura é um dos principais ingredientes e influencia na lubrificação, aeração, espalhabilidade da massa e na mastigabilidade. A gordura deixa a massa mais uniforme, reduz o tempo de mistura e o risco de desenvolver glúten em excesso (TAMSTORF; JONSSON; KROG, 1987).

A definição mais perfeita para um óleo de fritura é aquela na qual ele deve ter alta estabilidade oxidativa, uma composição saudável, ou seja, ter baixo teor de saturados e isômeros *trans*, e finalmente, produzir alimentos de elevada qualidade (ORTHOEFER, 2005). Os *shortenings* líquidos foram os primeiros a serem introduzidos em 1950, onde a estabilidade dos então *shortenings* era dependente da adição de dimetilpolisiloxano, um agente anti-espumante que também previne oxidação e polimerização, duplicando o tempo de prateleira dos óleos, sem a necessidade de hidrogenação. Hoje, o óleo de palma é o primeiro candidato na escolha para aplicação em fritura devido ao seu conteúdo moderado e baixo de ácidos linoléico e linolênico, respectivamente (WASELL; YOUNG, 2007).

Os *shortenings* para fritura apresentam baixa plasticidade, consistência firme e quebradiça na temperatura ambiente e são bastante fluidos em temperaturas elevadas. Os *shortenings* utilizados em recheios de biscoitos possuem muito mais sólidos na temperatura ambiente que os anteriores, porém esses valores caem bruscamente entre 20-30°C. Os *shortenings* de uso geral apresentam ampla faixa de plasticidade o que os torna ideais para aplicação em panificação e confeitaria (GIRAUDO et al., 2007).

Foubert e seus colaboradores (2006) relacionaram a cristalização, a microestrutura e as propriedades macroscópicas de misturas gordurosas para uso em coberturas. Utilizou-se gorduras contendo *trans* (palma parcialmente hidrogenada) e livres de isômeros *trans* (gordura de palmiste). Com estas bases gordurosas foram elaboradas coberturas do tipo chocolate amargo acrescentando outros ingredientes (pó de cacau, leite em pó, açúcar, lecitina e baunilha). O comportamento cristalino em condição isotérmica das duas gorduras foi

examinado por DSC e microscopia. Observou-se que os componentes de uma matriz gordurosa possuem influência significativa na microestrutura e também nas propriedades macroscópicas do produto final, além de que a gordura para cobertura livre de isômeros *trans* se cristaliza mais rápido e em pequenos cristais.

Recheio é o nome dado a uma composição usada em produtos de confeitaria, na qual uma fina camada desta mistura estará inserida entre duas peças de biscoitos (*cookies* ou *wafers*). A gordura para confecção de recheios deve ser firme o bastante para suportar os biscoitos e, ao mesmo tempo, não deve se quebrar ou sofrer deformação quando pressionada com as mãos ou mordida. Deste modo, os *shortenings* para recheio devem apresentar alto SFC em temperatura ambiente para que os biscoitos não deslizem durante o consumo, porém, devem fundir completamente na temperatura da boca de modo que não apresentem arenosidade ou cerosidade (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

Segundo Richter e Lannes (2007), o uso de gorduras especiais em recheios cremosos deve ser compatível com a gordura de cobertura, sendo que pode ocorrer migração do recheio para a cobertura ou vice-versa. Recheios com gordura não láurica apresentam algum grau de compatibilidade com todos os tipos de gorduras para coberturas. Estes pesquisadores estudaram a aceitação de bombom com recheio formulado à base de chocolate ao leite *diet* (Salware), sucralose (Splenda), Benefat (ou Salatrim), inulina, cacau em pó, leite condensado, sorbitol, gordura vegetal hidrogenada e outros ingredientes para atender a consumidores de dietas para fins especiais e comparado ao bombom controle (Mundy Avelã- Garoto), bem como realizaram a avaliação química destes produtos.

Krishna De e seus colaboradores (2007) utilizaram a estearina e oleína do leite, obtidas por fracionamento, em misturas binárias interesterificadas (química e enzimaticamente) com óleo de algodão, estearina de palma e óleo de arroz. Estas frações foram formuladas como gorduras plásticas, substitutas de vanaspati e como bases para margarinas, buscando um balanço do valor nutritivo presente nas gorduras comuns e na manteiga.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas na elaboração de gorduras *low trans* foram as seguintes:

- a) Óleos de soja e de algodão refinados e desodorizados industrialmente. O óleo de soja foi adquirido no comércio local de Campinas, procedente da marca LIZA e na apresentação de PET contendo 900 mL; o óleo de algodão foi fornecido pela empresa CARGILL, Itumbiara- GO;
- b) Óleo de palma totalmente hidrogenado (PTH) foi desodorizado industrialmente e fornecido pela empresa BUNGE, Gaspar- SC;
- c) Catalisador metóxido de sódio. Pó anidro, SIGMA-ALDRICH (cód. 164992);
- d) Terra clarificante T Supreme 180FF (Süd Chemie do Brasil Ltda).

As gorduras, margarinas e bolos comerciais contendo isômeros *trans* utilizados como comparativos foram os seguintes:

- gorduras hidrogenadas para fins culinários: Mesa e Colméia
- margarinas para folhados: Amélia e Bunge-Pró;
- margarinas de mesa (região de Campinas-SP): Primor, Mônica e Leco;
- margarinas de mesa (região de Belém-PA): Primor, Beija Flor, Qualy e Vita Plus;
- gorduras extraídas de bolos sem cobertura e sem recheio: Wick Bold e Renata.

Foram utilizadas gorduras comerciais parcialmente hidrogenadas (Ice-Plus e Fry-P), gentilmente cedidas pela empresa TRIÂNGULO ALIMENTOS, aplicadas como controle nos produtos desenvolvidos (margarina e bolo).

Para a elaboração das formulações alimentícias foram utilizados os seguintes ingredientes:

MARGARINAS (Produzidas na DANISCO, Cotia- SP, Brasil)

- Fase aquosa: cloreto de sódio, benzoato de sódio, leite em pó desnatado e sorbato de potássio;
- Fase oleosa: gorduras estudadas^a, beta-caroteno, DIMODAN HP-1, lecitina de soja, antioxidante GRINDOX™ 512 e aroma de manteiga.

^a Gordura interesterificada produzida no estudo ou gordura comercial parcialmente hidrogenada.

BOLO TIPO INGLÊS (Produzidos na BRASIL FOOD& SERVICE, Vinhedo- SP, Brasil).

Farinha de trigo Tipo I, açúcar refinado, amido de milho, leite em pó desnatado, gorduras estudadas^a, ovo em pó, cloreto de sódio, água, baunilha, fermento químico e emulsificante (Emulsiber- Kerry).

5.2 INSTRUMENTOS E EQUIPAMENTOS

5.2.1) Interesterificação química em escala de bancada

- chapa de aquecimento;
- kitassato de 500 mL;
- agitador magnético;
- funil de separação de 500 mL;
- bomba de vácuo.

5.2.2) Interesterificação química em escala piloto:

- Reator de vidro (capacidade de 4 L) encamisado, acoplado a um banho termostaticado com bomba de circulação e registrador de temperatura digital. Sistema de agitação pneumático e bomba de vácuo (Edwards, modelo E2M18, série 962053519). Este reator foi utilizado para a reação de interesterificação e posterior clarificação da gordura;
- Unidade de desodorização; Sistema constituído por banho de silicone termostaticado com bomba de circulação e registrador de temperatura digital; cilindro de nitrogênio como gás de arraste dos voláteis; banho refrigerante contendo água e álcool (1:1 v/v) para condensação dos voláteis e bomba de vácuo (Edwards, modelo E2M18, série 962053519).

5.2.3) Planta piloto de margarinas- DANISCO:

- Tanque de emulsão (capacidade para 8 kg);
- Duas unidades de frio (cristalizadores);
- Uma unidade de batimento (Perfector- Gerstenberg).

5.2.4) Planta de produção dos bolos:

- Batedeira semi-industrial (GPaniz BP20C) com 6 velocidades e capacidade de 20 L;
- Forno a gás Digitop Turbo- Venâncio, com controle de temperatura, timer e circulação de ar;

5.2.5) Instrumentos e equipamentos analíticos

- Cromatógrafo em fase gasosa CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM, com injetor automático e detector de ionização em chama (FID);
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (BRUKER- MINISPEC mq 20 NMR Analyzer);
- Analisador térmico DSC 7 Differential Scanning Calorimeter (Perkin Elmer) com software Pyris Manager Thermal Analysis Controller TAC 7/DX (Perkin Elmer);
- Microscópio de luz polarizada (Olympus System Microscope, modelo BX 50); câmera de vídeo digital (Media Cybernetics) e aplicativo Image Pro-Plus versão 4.5.1.22 (Media Cybernetics) para captura das imagens;
- Estufa com fotoperíodo e termoperíodo (ELETROLAB), modelo 122FC, 110 v;
- Texturômetro Stable Micro Systems, modelo Texture Analyser TAXT2i (Texture Technologies Corp, Inglaterra);
- Espectrofotômetro modelo Color Quest II (Hunterlab, Reston, EUA);
- ML OXIPRES com reservatório de vidro.

5.3 Métodos analíticos

As determinações analíticas realizadas foram executadas segundo métodos oficiais da American Oil Chemists' Society (AOCS- 2004) e adaptações de outros pesquisadores:

5.3.1 Composição em ácidos graxos- Ce 1-62

A esterificação dos óleos foi realizada utilizando a metodologia de Hartman e Lago (1973). Os ácidos graxos foram identificados através da comparação dos tempos de retenção com a amostra padrão.

Coluna capilar cromatográfica DB-23 AGILENT (50% cyanopropyl-methylpolysiloxano), 60m, Ø int: 0,25 mm, 0,25 µm filme.

Condições: forno a 110°C- 5 min, 110°C-215°C (5°C/min), 215°C-24min; detector a 280°C; injetor a 250°C; gás de arraste: hélio; razão split 1:50; volume injetado de 1,0µL;

5.3.2 Teor de ácidos graxos livres- Ca 5a -40;

5.3.3 Índice de peróxidos- Cd 8b -90;

5.3.4 Índice de iodo- Cd 1c-85;

5.3.5 Índice de saponificação- Cd 3a-94;

5.3.6 Teor de sabões- Cc 17-79;

5.3.7 Ponto de fusão (tubo capilar aberto)- Cc 3- 25;

5.3.8 Conteúdo de gordura sólida (RMN) - Cd 16b-93.

Método direto, temperagem para gorduras não estabilizadas (100°C/ 15 minutos, 60° C/ 5 minutos, 0° C/ 1 hora), leitura das amostras em série, nas temperaturas de 10°C a 55°C, com intervalos de 5°C e permanência de 30 min em cada temperatura.

5.3.9 Composição em triacilgliceróis- Ce 5b-89

Coluna capilar cromatográfica DB-17 HT AGILENT (50% phenyl – methylpolysiloxano) , 15 m, Ø int: 0,25 mm, 0,15 µm filme.

Condições: forno a 250 - 350°C (5°C/min), 350°C – 20 minutos , detector a 375°C, injetor a 360°C, gás de arraste: hélio; razão de split de 1:30; fluxo de 1,00 mL/min.; volume injetado de 1,0 µL;

5.3.10 Isoterma de cristalização- RMN (WASELL; YOUNG, 2007)

A amostra fundida (100°C/ 15 min) permaneceu em estufa a 70°C por 1 hora para completa fusão dos cristais. Em seguida o tubo contendo a amostra foi colocado no compartimento de leitura do RMN estabilizado em isoterma de 25°C. O equipamento mediu o teor de gordura sólida a cada minuto, finalizando a isoterma de cristalização no mínimo após 15 minutos de estabilidade dos sólidos formados.

5.3.11 Análise térmica por DSC- Cj 1-94

A análise térmica das amostras foi realizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC). As condições de análise foram:

- peso de amostra: ~10 mg;
- Cristalização: 80°C por 10 min, 80°C a -40°C (10°C/ min), -40°C por 30 min;
- Fusão: -40°C a 80°C (5°C/ min).

5.3.12 Consistência (textura) das gorduras e margarinas

A gordura foi aquecida em forno de microondas até a temperatura de 60°C - 70°C, para a completa fusão dos cristais e acondicionada em cápsulas de vidro com capacidade de 30mL. O condicionamento foi efetuado por 24 horas sob

refrigeração comum (5º a 8ºC) e, em seguida, por 24 horas em estufa com temperatura controlada, sendo feita a análise de textura após condicionamento nas seguintes temperaturas: 10º, 20º, 25º, 30º e 35ºC.

As margarinas foram mantidas em temperatura ambiente por duas horas para facilitar o acondicionamento nas cápsulas de vidro e depois mantidas por 48 horas em estufa com temperatura controlada, sendo feita a determinação da textura após condicionamento nas seguintes temperaturas: 10º e 25ºC.

Utilizou-se probe cônico de acrílico com ângulo de 40º. Os testes foram realizados em quintuplicata nas seguintes condições: sensibilidade de 10g; distância= 10 mm; velocidade = 2 mm/s.

A partir destas condições, obteve-se a força de compressão (gf). Para realizar a conversão dos dados de penetração em um parâmetro independente do peso e do tipo de cone, foi utilizada a equação proposta por HAIGHTON (1959), para cálculo do “yield value”:

$$C = \frac{K \times W}{p^{1,6}}, \text{ onde:}$$

C= *yield value*, em gf/cm²

K= fator que depende do ângulo do cone

W= peso total do sistema (força de compressão), em gf

p= profundidade de penetração em 0,1 mm

Considerando as condições dos testes de compressão realizados, a equação assumiu a seguinte forma:

$$C = \frac{5800 \times W}{100^{1,6}}$$

5.3.13 Análise microscópica dos cristais

Preparo das lâminas: As amostras foram fundidas à temperatura de 60ºC em estufa. Com a ajuda de um tubo capilar colocou-se uma gota de amostra sobre uma lâmina de vidro pré-aquecida (60 ºC) e cobriu-s e com uma lamínula.

Cristalização isotérmica: As lâminas foram mantidas em estufa nas temperaturas de análise (30ºC e 37ºC) por 24 horas.

Tomada das imagens: O microscópio de luz polarizada (Olympus, modelo BX 50) é ligado a uma câmera de vídeo digital (Media Cybernetics). As lâminas foram

colocadas sobre o suporte da placa de aquecimento, mantida à mesma temperatura de cristalização.

Determinação da área cristalizada e diâmetro dos cristais: As imagens foram capturadas pelo aplicativo Image Pro-Plus versão 4.5.1.22 (Media Cybernetics), utilizando luz polarizada e com ampliação de 40 vezes. Para cada lâmina foram focalizados 5 campos visuais, dos quais apenas um foi escolhido para representar os cristais observados. Foram determinados os diâmetros dos cristais, dos aglomerados e o número destes por campo (GAMBOA; GIOIELLI, 2006).

5.3.14 Volume específico dos bolos

Foi determinado em triplicata, pelo método de deslocamento de sementes, conforme descrito por GRISWOLD (1972). Dois bolos foram pesados e o volume determinado pelo deslocamento de sementes de painço. Esta determinação foi repetida 3 vezes, calculou-se o valor médio e estes foram avaliados estatisticamente pelo teste de diferença de médias (Tukey), empregando-se o SAS (SAS Institute, 1995). O volume específico dos bolos foi calculado pela seguinte fórmula:

$$\text{Volume específico} = \text{Volume (mL ou cm}^3\text{)}/\text{Massa (g)}$$

5.3.15 Consistência (textura) dos bolos

A análise do perfil de textura (TPA) foi realizada no dia do forneamento dos bolos, com 3 e 8 dias após o processamento, sendo que os bolos foram mantidos neste período em sala climatizada a 25°C. Os bolos foram previamente cortados com um fatiador elétrico G. Paniz (GPaniz – Equipamentos para Alimentação LTDA, Caxias do Sul, Brasil), em fatias de 1,25 cm de espessura cada.

A textura instrumental dos bolos foi determinada utilizando texturômetro TA- XT2, com probe de acrílico P/100 (*compression platens*, diâmetro de 100 mm), carga máxima de 50 kg e considerando os seguintes parâmetros de operação: (i) velocidade pré-teste = 2,0 mm/s; (ii) velocidade de teste = 2,0 mm/s; (iii) velocidade de pós-teste = 2,0 mm/s; (iv) força = 20 g; (v) sensibilidade do aparelho = 10 g, com medida de força em compressão. Os atributos de textura avaliados foram: dureza (referente à força necessária para deformação) e mastigabilidade (parâmetro secundário referente à energia requerida para

mastigar produtos sólidos e deixá-los em condições de deglutição = dureza x coesividade x elasticidade). A análise foi realizada em sextuplicata, utilizando-se em cada leitura duas fatias centrais sobrepostas. Os valores médios foram avaliados estatisticamente pelo teste de diferença de médias (Tukey), empregando-se o SAS (SAS Institute, 1995).

5.3.16 Análise de cor por diagrama de cromaticidade

A cor de miolo dos bolos foi determinada segundo o sistema Cielab, utilizando-se do espaço de cor ($L^*C^*h^*$), o qual possui o mesmo diagrama das coordenadas $L^*a^*b^*$, porém utiliza coordenadas cilíndricas ao invés de retangulares. Os parâmetros avaliados têm os seguintes significados: L, medida da luminosidade de um material, variando de zero (preto) até 100 (branco); C, medida da saturação (sendo zero no centro do sólido e aumentando conforme se aumenta a distância partindo do centro) e h^* , medida do ângulo da tonalidade, começando no eixo $+a^*$ e expresso em graus; 0° seria $+a^*$ (vermelho), 90° seria $+b^*$ (amarelo), 180° corresponde a $-a^*$ (verde) e 270° a $-b^*$ (azul). Utilizou-se iluminante D_{65} , ângulo de visão de 10° e leitura em triplicata por amostra. Os valores médios foram avaliados estatisticamente pelo teste de diferença de médias (Tukey), empregando-se o SAS (SAS Institute, 1995).

5.3.17 Estabilidade oxidativa dos bolos

A estabilidade oxidativa dos bolos foi avaliada utilizando metodologia analítica aplicada pela empresa DANISCO utilizando o OXIPRES (Manual Analítico A 0868 de janeiro de 2001). O método se aplica a diferentes tipos de amostras (maionese, tempero para salada, margarina, bolinho, lanche, talharim e carne, entre outros). A temperatura de interesse deve ser previamente ajustada no equipamento e o recipiente de vidro deve conter $2/3$ do seu volume com a amostra triturada, ou quantidade suficiente para que o teor de gordura no alimento esteja entre 3 a 5 g.

O princípio do teste consiste em aquecer a amostra sob pressão de oxigênio. Com a oxidação da amostra há consumo de oxigênio, o qual é registrado como mudança de pressão no transdutor. O tempo de análise vai depender do produto, mas varia de 4 a 72 horas, sendo efetivo em até 1 hora. O resultado é reportado em cm, considerando o tempo de início da mudança de pressão e o

tempo final, onde a curva decai completamente com o abaixamento da pressão de oxigênio. O ponto de indução é determinado na interseção das duas tangentes, conforme Figura 2. A leitura final é dada em horas, utilizando manual de conversão dos cm em horas da ML OXIPRES.

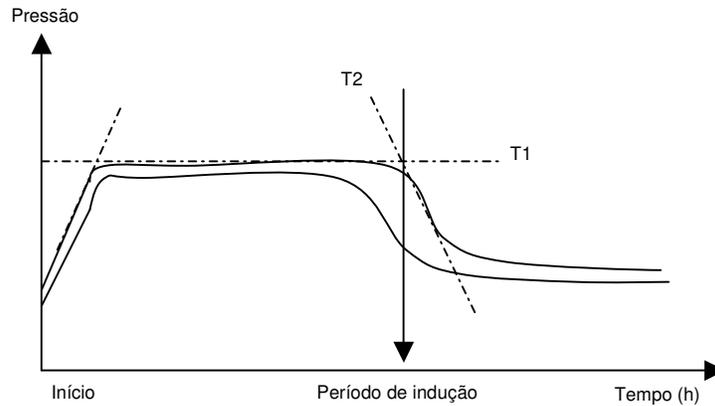


Figura 2- Curva do OXIPRES para determinação do tempo de indução oxidativa.

5.3.18 Análise sensorial dos bolos

5.3.18.1 Teste de Diferença do Controle

O teste consiste na apresentação de uma amostra-controle codificada com a letra P (padrão, contendo isômeros *trans*) e as demais amostras codificadas com algarismos de 3 dígitos (sendo uma delas igual ao padrão). Foi solicitado ao provador experimentar as amostras, comparando-as com o padrão e avaliar o grau de diferença utilizando a escala estruturada de 9 pontos, com os seguintes termos: 0 = nenhuma diferença; 1; 2 = ligeira diferença; 3; 4 = moderada diferença; 5; 6 = muito diferente; 7; 8 = extremamente diferente (ANEXO 1). Os dados obtidos foram avaliados por ANOVA.

5.3.18.2 Testes de Aceitação e Intenção de Compra

Estes testes foram avaliados mediante a aplicação de uma única ficha (ANEXO 2), e oferecimento das amostras individualmente (apresentação monádica). A aceitabilidade foi medida através de escala hedônica não-estruturada de 9 cm, ancorada em seus extremos com os termos “desgostei extremamente” e “gostei extremamente”. A aceitação foi avaliada em relação à: aparência, aroma, sabor, textura e impressão global. Para a intenção de compra foi solicitado ao provador escolher uma das seguintes opções: eu certamente não

compraria, eu provavelmente não compraria, eu tenho dúvida se compraria ou não, eu provavelmente compraria, eu certamente compraria.

As respostas foram analisadas comparando a amostra controle com a amostra teste segundo a opinião do mesmo provador, ou seja, todas entre si. Cada atributo foi avaliado isoladamente mediante ANOVA e teste de diferença de médias (Tukey). As respostas relacionadas à intenção de compra foram avaliadas percentualmente, considerando o número de opiniões dos provadores.

5.4 Procedimento Experimental

5.4.1 Caracterização das matérias-primas

As bases lipídicas refinadas foram caracterizadas em função de seus índices de qualidade (% de ácidos graxos livres e índice de peróxidos) e de identidade (composição em ácidos graxos, índices de iodo e saponificação).

5.4.2 Frações estudadas e propriedades físico-químicas

Foram elaboradas misturas binárias combinando uma base líquida poliinsaturada (óleos de soja e de algodão) com uma gordura totalmente hidrogenada (palma). As frações foram definidas buscando compor misturas com baixa quantidade de gordura saturada que apresentassem perfil de fusão apropriado para aplicação em alimentos. As frações estudadas para a mistura de óleo de algodão com PTH (p/p) foram: 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35 e 60/40; para a mistura de óleo de soja com PTH (p/p) foram: 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45 e 50/50.

Estas frações foram avaliadas quanto ao ponto de fusão e teor de gordura sólida (%SFC) antes e depois de serem submetidas à reação química de interesterificação.

5.4.3 Interesterificação química e caracterização das novas gorduras

As misturas binárias foram submetidas à reação de interesterificação química em escala laboratorial conforme as condições descritas por Grimaldi e colaboradores (2005), de acordo com o que segue abaixo:

- 200 g das matérias-primas nas devidas proporções em recipiente kitassato;
- fusão, mistura e secagem a vácuo dos óleos sob agitação magnética e aquecimento de 100° C por 30 min;

- adição do catalisador metóxido de sódio na proporção de 0,4% em relação ao peso de óleo (0,8 g / 200 g de óleo);
- reação sob agitação, vácuo e temperatura de 100° C por 20 min;
- adição de solução aquosa de ácido cítrico a 5% (1,4 g) para interromper a reação;
- lavagem com água quente até remoção dos sabões e neutralidade do óleo (testar com fenolftaleína a água de lavagem);
- secagem a vácuo sob agitação e temperatura de 100° C, até obter transparência no meio.

O mesmo procedimento foi seguido para a produção das gorduras interesterificadas em planta piloto, com ampliação do volume de reação para 2 kg. A reação ocorreu em reator de vidro encamisado, acoplado a um banho termostaticado com bomba de circulação, sistema de agitação pneumático e bomba de vácuo (Figura 3).

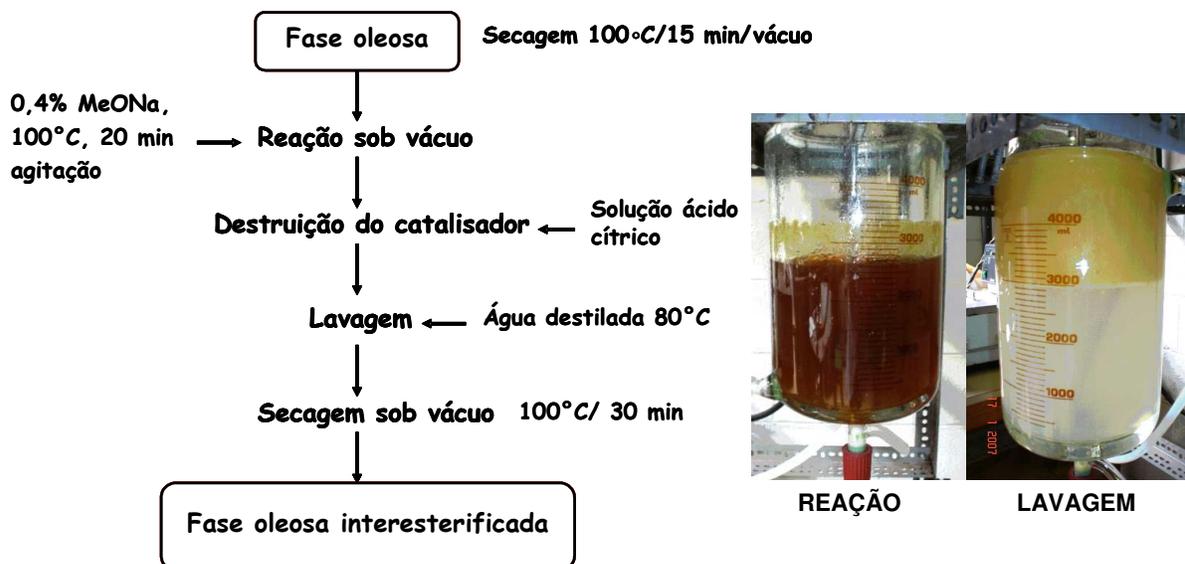


Figura 3- Condições experimentais para a interesterificação química em planta piloto.

As gorduras produzidas em planta piloto foram submetidas à caracterização de suas propriedades físico-químicas, mediante avaliação dos seguintes parâmetros:

- SFC e isoterma de cristalização (RMN);
- textura instrumental com determinação da consistência (*Yield value*);
- avaliação do comportamento térmico por DSC;
- avaliação dos cristais por microscopia sob luz polarizada.

5.4.4 Clarificação, Desodorização e Caracterização das Frações

As gorduras interesterificadas obtidas em planta piloto e selecionadas para aplicação em formulação alimentícia foram clarificadas e desodorizadas. Foram produzidos aproximadamente 16 kg da gordura de Soja/PTH (65/35) para a produção de margarina e 10 kg da gordura de Algodão/PTH (65/35) para uso como *shortening* em bolos.

A clarificação foi realizada no próprio reator de interesterificação, utilizando 4 kg de amostra em cada ciclo. A desodorização foi realizada em reator apropriado (4 L de capacidade), contendo 2 kg de amostra em cada ciclo. Após desodorização a gordura foi avaliada quanto ao seu índice de peróxidos, % AGL, teor de sabões, cor e teor de metanol.

5.4.5 Aplicação das gorduras interesterificadas em formulação alimentícia

Para o estudo aplicado das gorduras interesterificadas foi necessário adquirir gorduras parcialmente hidrogenadas comerciais, consideradas como controle, devido à presença de isômeros *trans* em sua composição lipídica.

As gorduras ICE-PLUS e FRY-P (Triângulo Alimentos) foram caracterizadas quanto à composição em AG e % SFC.

5.4.5.1 Produção de margarina

Foram elaboradas quatro formulações de margarinas com 80% de lipídios. Para as margarinas controle e teste utilizou-se as gorduras FRY-P e Soja/PTH (65/35) p/p, respectivamente.

O preparo da emulsão água em óleo (A/O) foi realizado em tanques encamisados com capacidade para 8 kg da mistura. A fase aquosa foi idêntica em todas as formulações (Tabela 7). A fase oleosa empregou a gordura em duas condições distintas. Uma condição utilizou 100% da gordura controle ou de estudo e outra utilizou 50% da gordura (controle ou estudo) + 50% de óleo de soja, ou seja, as gorduras foram diluídas em óleo líquido, perfazendo juntamente com os demais ingredientes lipofílicos um total de 80% na formulação final da margarina (Tabela 8). Foram produzidos aproximadamente 6,5 kg de margarina para cada formulação.

Tabela 7- Formulação da fase aquosa e percentual dos ingredientes comuns em todas as margarinas desenvolvidas.

INGREDIENTES	PERCENTUAL
Água	18,2
Cloreto de sódio	1,5
Benzoato de sódio	0,05
Leite em pó desnatado	0,2
Sorbato de potássio	0,05
TOTAL	20,0

Tabela 8- Formulação da fase oleosa e percentual dos ingredientes em cada margarina desenvolvida.

INGREDIENTES	Margarina 1 (100% FRY- P)	Margarina 2 (50% FRY)	Margarina 3 (100% Soja/PTH)	Margarina 4 (50% Soja/PTH)
Gordura comercial	80	40	-	-
Gordura interesterificada	-	-	80	40
Óleo de soja	-	40	-	40
Beta caroteno	0,003	0,003	0,003	0,003
DIMODAN HP-1 ^(a)	0,2	0,2	0,2	0,2
Lecitina de soja	0,2	0,2	0,2	0,2
GRINDOX™ 512 ^(b)	0,04	0,04	0,04	0,04
Aroma de manteiga	0,05	0,05	0,05	0,05
TOTAL DE MINORITÁRIOS	0,493	0,493	0,493	0,493
TOTAL DE LIPÍDIOS	80	80	80	80

(-) ausente na formulação

(a) Mínimo de 90% de monoacilglicerol destilado produzido a partir de óleo de palma totalmente hidrogenado (DANISCO, Dinamarca)

(b) TBHQ (20%) com ácido cítrico (1%), óleo de soja e propilenoglicol (79%).

Condições de processamento

A emulsão foi preparada no tanque encamisado provido de hélices para agitação da mistura. O aquecimento foi promovido por vapor de água e a temperatura do tanque de emulsão se manteve ao redor de $42^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$ C. O cristalizador apresenta duas unidades de frio (tubo1/ tubo 2), onde a temperatura de processo foi de -10° C no tubo 1 e -15° a -19° C no tubo 2. A unidade de batimento operou a 750 rpm em todos os testes.

A Figura 4 apresenta os equipamentos utilizados no processamento das margarinas, os quais foram fabricados pela empresa GERSTENBERG SCHRÖDER. As margarinas foram envasadas em potes plásticos de 100 g, seladas com papel alumínio e mantidas sob refrigeração ($\pm 10^{\circ}$ C).

GS Perfector- Cristalização



GS Máquina de Pino- Plastificação

Figura 4- Equipamentos da empresa GERSTENBERG SCHRÖDER S/A para processamento de margarinas. www.gs-as.com

5.4.5.2 Produção de bolo tipo inglês

Foram elaboradas seis formulações distintas de bolo tipo inglês processadas em três sessões distintas. Em cada sessão foram preparadas duas formulações, uma com a gordura comercial (controle) e outra com a gordura interesterificada (teste), o mesmo sendo válido para bolos com margarinas. Ou seja, na primeira sessão foram produzidos bolos com a gordura comercial ICE-Plus e com a gordura interesterificada de Algodão/ PTH (65/35); na segunda sessão foram produzidos bolos com a margarina Fry-P 100% (controle) e com a margarina Soja/PTH 100% (teste); e na terceira sessão foram produzidos bolos com a margarina Fry-P 50% (controle) e com a margarina Soja/PTH 50% (teste).

Cada formulação foi previamente calculada para rendimento de 25 bolos de 300 g. Para este rendimento cada batelada foi de 7500 g de massa, totalizando 50 bolos por sessão. A Tabela 9 apresenta as formulações dos bolos elaborados com gordura e com margarina.

Tabela 9 - Percentual dos ingredientes nas formulações de bolo tipo inglês feitos com gordura vegetal e com margarina.

INGREDIENTES	BOLO COM GORDURA	BOLO COM MARGARINA
Farinha de trigo	30,0	30,0
Açúcar refinado	25,0	25,0
Gordura vegetal	9,0	-
Margarina (80%)	-	11,3
Amido de milho	4,0	4,0
Leite em pó desnatado	1,6	1,6
Ovo em pó	1,5	1,0
Sal	0,5	0,3
Emulsificante	0,4	-
Fermento químico	1,2	1,2
Água	26,8	25,6
Extrato de baunilha	50 gotas	50 gotas

(-) ausente na formulação

Condições de processamento

Os bolos foram processados da seguinte maneira:

- Inicialmente a gordura (ou margarina), emulsificante, açúcar, sal, leite em pó, ovo em pó, baunilha e água foram misturados na velocidade 2 (lenta) da batedeira por 2 minutos e na velocidade 4 (média) por mais 2 minutos;
- A farinha de trigo e o amido de milho foram adicionados simultaneamente, sendo misturados na velocidade 2 por 2 minutos, na velocidade 4 por 2 minutos e na velocidade 6 (rápida) por 3 minutos;
- Por fim adicionou-se o fermento misturando na velocidade 2 por 2 minutos.

Os bolos foram enformados em fôrmas de papel alumínio contendo 300 g de massa e assados em forno a 160°C por 23 minutos.

5.4.5.3 Análise sensorial dos bolos

O estudo sensorial aplicado foi previamente submetido à avaliação pelo Comitê de Ética em Pesquisa da Faculdade de Ciências Médicas da Unicamp, cujo número de inscrição do projeto é CEP/FCM 589/2005.

A análise sensorial foi realizada no dia seguinte ao processamento, com o objetivo de se determinar as possíveis diferenças existentes entre os bolos, causadas apenas pela substituição da fonte lipídica contendo isômeros *trans* por gorduras interesterificadas *low trans*. Foram aplicados os testes de diferença do controle, aceitação e intenção de compra, para duas amostras, sendo uma amostra controle (contendo *trans*) e a amostra teste (interesterificada- *low trans*).

As degustações foram realizadas em três sessões distintas, uma vez que cada sessão contemplava formulações de bolos distintas, não havendo estudo comparativo entre elas.

Foram utilizados em cada sessão 100 provadores, sendo em sua maioria alunos de graduação e pós-graduação da UNICAMP, funcionários e transeuntes de diversas localidades dentro da Universidade. Todos os participantes foram informados detalhadamente sobre os procedimentos utilizados e concordaram em participar do estudo de maneira voluntária, assinando um termo de consentimento informativo e de proteção da privacidade (ANEXO 3).

Os ensaios sensoriais foram realizados no Laboratório de Análise Sensorial Gerlab do DTA/ FEA/ UNICAMP, em cabines individuais de degustação, com luz branca. As amostras foram entregues aos provadores em pratos plásticos contendo meia fatia, codificados com número de três dígitos. No teste de diferença os provadores receberam as amostras simultaneamente e nos testes de aceitação e intenção de compra estas foram entregues monadicamente. A ordem de apresentação das amostras e o número de provadores seguiram o delineamento proposto por Macfie e Bratchell (1989), que considera o balanceamento dos efeitos *first-order, carry-over*.

As respostas foram avaliadas estatisticamente por ANOVA e teste de diferença de médias (Tukey), empregando-se o SAS (SAS Institute, 1995).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização das matérias-primas.

Os óleos e gorduras, refinados industrialmente, utilizados como matérias-primas neste estudo foram avaliados quanto as suas características de identidade e qualidade. A Tabela 10 apresenta os resultados das avaliações de ácidos graxos livres (% AGL), índice de peróxido (IP), composição em AG e índices de iodo (II) e saponificação (IS) calculados a partir da composição em AG. Os valores apresentados são médias de duplicata de amostra.

Tabela 10- Caracterização das matérias-primas.

Análises	Algodão	Soja	PTH *
AGL^a (%)	0,01	0,05	0,6
Índice de Peróxidos^b	1,7	1,7	2,7
Índice de Iodo calc.^c	110	128	5
Índice de Saponif. calc.^d	197	196	200
Composição em ácidos graxos (%)			
C12:0 (láurico)	-	-	0,3
C14:0 (mirístico)	0,8	0,1	1,2
C16:0 (palmítico)	23,0	11,1	41,6
C16:1 (palmitoléico)	0,5	0,1	-
C17:0 (margárico)	0,1	0,1	0,1
C18:0 (esteárico)	2,7	3,5	49,8
C18:1 trans	0,2	-	1,3
C18:1 (oléico)	17,1	22,6	4,1
C18:2 trans	0,5	0,4	0,2
C18:2 (linoléico)	54,2	54,3	0,7
C18:3 trans	0,3	1,2	-
C18:3 (linolênico)	0,1	5,5	0,1
C20:0 (araquídico)	0,4	0,4	0,5
C20:1 (gadoléico)	0,1	0,2	-
C22:0 (behênico)	-	0,5	0,1
Saturados (%)	27,0	15,7	93,6
Monoinsaturados (%)	17,7	22,9	4,1
Polinsaturados (%)	54,3	59,8	0,8
Trans totais (%)	1,0	1,6	1,5
P/Sat.^e	2,0	3,8	0

* Palma Totalmente Hidrogenada

- não detectado nas condições de análise

^a percentual de ácidos graxos livres em ácido oléico

^b valor expresso em meq O₂/ kg

^c valor expresso em g de I₂/ 100g

^d valor expresso em mg de KOH/ g

^e Relação polinsaturado/ saturado

Segundo a Resolução Brasileira RDC nº 270 (BRASIL, 2005) os índices de qualidade estão de acordo com o recomendado para óleos refinados. Os índices de iodo e saponificação estão de acordo com o esperado, considerando a

relação destes com o grau de insaturação e o peso molecular dos AG constituintes das amostras.

Os óleos líquidos (algodão e soja) apresentaram composição em AG bastante semelhantes entre si para os AG oléico e linoléico, diferindo principalmente quanto aos teores de ácido palmítico e linolênico. Para o óleo de algodão a mesma faixa de variação na composição em AG foi observada por Boyaci, Karabukut e Turan (2003), encontrando teores de 22,7% de palmítico, 2,4% de esteárico, 16,9% de oléico e 56,3% de linoléico e para o óleo de soja Neff, List e Byrdwell (1999) encontraram valores de 11,8% de palmítico, 2,9% de esteárico, 22,2% de oléico, 54,8% de linoléico e 8,3% de linolênico.

A razão P/Sat foi determinada a partir dos teores dos AG polinsaturados linoléico e linolênico ($C_{18:2}$ e $C_{18:3}$) em relação ao teor de AGS e permitiu observar que dentre as matérias-primas utilizadas o óleo de soja contribuiu com maior fornecimento destes AG essenciais (3,8).

A plasticidade de gorduras é determinada em grande parte pela presença do ácido palmítico, também responsável pela cristalização na forma β' , essencial na maioria dos produtos (JEYARANI; REDDY, 2003). Esta colocação explica o estudo de *shortenings* contendo óleo de algodão em sua composição e comparação indireta de sua funcionalidade com a de *shortenings* a base de óleo de soja.

A amostra de PTH apresentou-se praticamente constituída pelos ácidos graxos palmítico e esteárico, compondo um percentual de AGS em torno de 93% (Tabela 10). Em estudo recente, Criado e colaboradores (2007) avaliaram a composição em AG e sua distribuição nas moléculas dos TAG da PTH, encontrando cerca de 95,8% de AG saturados, com os ácidos palmítico e esteárico representando os principais componentes desta amostra. Esta variação é comum ocorrer principalmente em função da origem da matéria-prima e das condições de processo empregadas durante a modificação do óleo por hidrogenação.

Embora as amostras estudadas devessem estar isentas de AGT observou-se um teor médio de 1,4% deste isômero nas três matérias-primas. Pode-se atribuir a isto a ocorrência de temperaturas altas de desodorização que levaram os óleos a apresentarem isômeros de suas duplas ligações. Os AGT são

formados principalmente durante o processo de hidrogenação de óleos vegetais líquidos e também quando os óleos são submetidos a tratamentos térmicos tais como a desodorização, cozimento ou fritura (LEDOUX; JUANÉDA; SÉBÉDIO, 2007).

6.2 Teste preliminar em escala laboratorial

6.2.1 Elaboração das frações gordurosas e caracterização físico-química

As frações estudadas foram elaboradas conforme as proporções mencionadas na Tabela 11. As misturas variaram em 5% no teor de PTH, na tentativa de obter gorduras *low trans* com aplicação alimentícia. As Tabelas 11 e 12 apresentam os valores médios dos pontos de fusão das gorduras, considerando dois parâmetros de medida: capilar aberto e %SFC por RMN.

Tabela 11- Proporções estudadas e pontos de fusão (°C) determinados pela técnica de capilar aberto, antes e depois da interesterificação.

% (p/p)	Algodão / PTH		% (p/p)	Soja/ PTH	
	Antes	Depois		Antes	Depois
85 / 15	47	33	75 / 25	49	32
80 / 20	48	35	70 / 30	51	37
75 / 25	50	39	65 / 35	51	40
70 / 30	51	41	60 / 40	52	42
65 / 35	51	42	55 / 45	53	44
60 / 40	52	44	50 / 50	54	45

Tabela 12- Pontos de fusão (°C) das frações antes e depois da interesterificação, com base em 4% de SFC (RMN).

% (p/p)	Algodão / PTH		% (p/p)	Soja/ PTH	
	Antes	Depois		Antes	Depois
85 / 15	43,8	30,0	75 / 25	49,2	30,0
80 / 20	46,3	33,3	70 / 30	52,0	34,0
75 / 25	49,2	35,8	65 / 35	53,0	37,0
70 / 30	51,6	39,2	60 / 40	53,7	40,0
65 / 35	53,0	41,3	55 / 45	54,0	42,5
60 / 40	53,3	43,7	50 / 50	54,5	43,7

De modo geral, os dois parâmetros avaliados apresentaram a mesma variação no ponto de fusão das frações estudadas. Todas as frações apresentaram menor ponto de fusão após a interesterificação química. Segundo TIMMS (1985), a gordura escorre no tubo capilar quando há aproximadamente 5% de gordura sólida, o que permite caracterizar o ponto de fusão quando o teor de sólidos estiver entre 1 e 5%. Apesar de não ser considerado um fator determinante

no desenvolvimento de gorduras, a determinação do ponto de fusão é fundamental e está relacionada com a aplicabilidade.

As frações de óleo de algodão contendo 15% e 20% de PTH e as de óleo de soja com 25% e 30% de PTH foram descartadas deste estudo por apresentarem baixo ponto de fusão e homogeneidade inadequada para aplicação. Após a interesterificação destas misturas não houve incorporação da gordura na fração oleosa, o que sugere formação de mistura eutética. De acordo com Norizzah e seus colaboradores (2004), um comportamento eutético ocorre devido às diferenças no tamanho molecular dos TAG, na forma e tamanho do cristal de gordura formado a partir dos dois tipos de gorduras.

As Figuras 5 e 6 apresentam as curvas de gordura sólida (% SFC) das misturas binárias avaliadas antes e após a reação química de interesterificação.

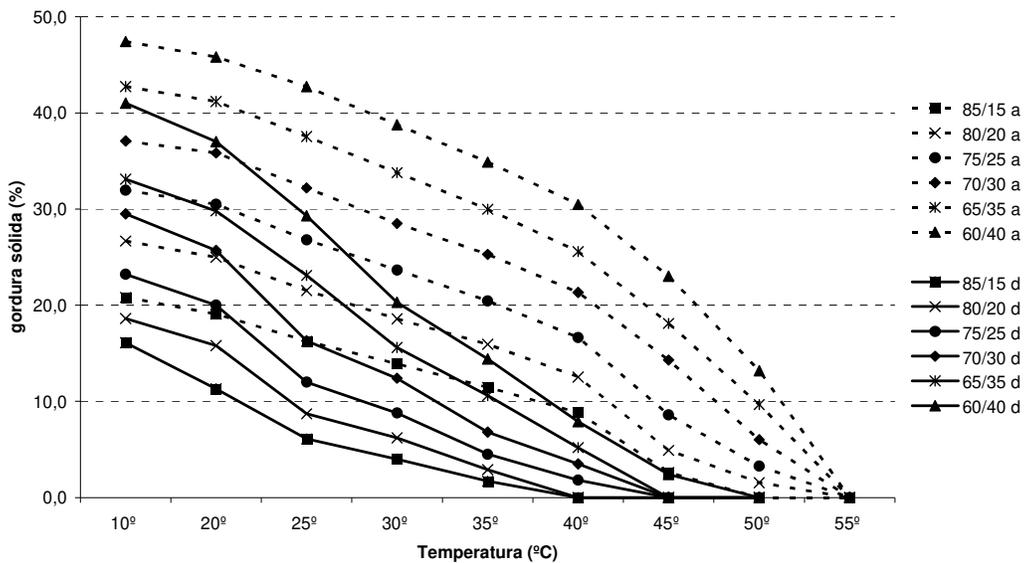


Figura 5- Curvas de sólidos das frações de Algodão/PTH antes (a) e depois (d) da interesterificação química.

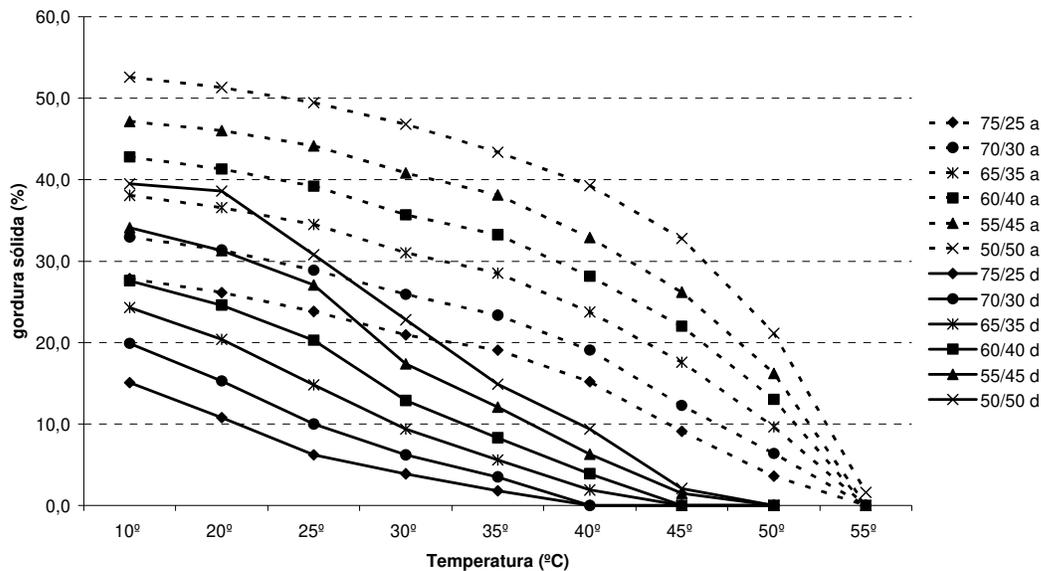


Figura 6- Curvas de sólidos das frações de Soja/PTH antes (a) e depois (d) da interesterificação química.

Observou-se que a reação de interesterificação modificou o comportamento físico-químico das novas gorduras. Após a randomização entre os ácidos graxos dos óleos líquidos (algodão e soja) com a gordura praticamente 100% saturada de PTH houve diversificação na distribuição dos AG presentes e novos TAG foram formados. Geralmente, as misturas interesterificadas estão completamente fundidas (% SFC= 0) em temperaturas menores que a de suas correspondentes misturas não interesterificadas (NORIZZAH et al., 2004).

Chiu, Gioielli e Grimaldi (2008) sintetizaram lipídios estruturados a partir de gordura de frango, sua estearina e TAG de cadeia média através de interesterificação química. Observou-se em algumas frações que os pontos de fusão sofreram queda acentuada após a reação. Esta diminuição foi decorrente da incorporação de AG de cadeia média, formando TAG de baixo ponto de fusão.

Um estudo contendo uma mistura de gordura estruturada à base de estearina de PTH e óleo de canola zero erúxico totalmente hidrogenado foi realizado após interesterificação com gordura de coco totalmente hidrogenada. Observou-se aumento nos pontos de fusão e solidificação quando altas quantidades de gorduras estruturadas foram empregadas, e também aumento no SFC a uma dada temperatura. A 10°C o SFC das gorduras estava entre 11,4% e 20,0%; a 30°C o SFC foi de 2,9% a 7,5%; a 35°C foi de 1,0 a 4,1% de SFC e por fim, a 40° C o SFC esteve entre 0 e 0,7% (PISKA et al., 2006).

Mudanças na composição química naturalmente geram mudanças nas propriedades físicas. Em gorduras industriais para aplicação em margarinas o teor de sólidos é utilizado como ferramenta de controle na seleção de matérias-primas para esta finalidade. Além disso, o emprego do teor de sólidos de uma gordura representa uma das técnicas mais práticas e rápidas na seleção de gorduras para aplicação alimentícia (ZHANG et al., 2004).

Com base nos dados obtidos, buscou-se comparar as propriedades físico-químicas das gorduras *low trans* desenvolvidas neste trabalho com algumas gorduras contendo isômeros *trans* obtidas de produtos comerciais.

6.2.2 Avaliação das propriedades físico-químicas de gorduras obtidas de produtos comerciais e pré-seleção das gorduras interesterificadas para aplicação

Amostras de produtos alimentícios que relatavam em seus rótulos a presença de isômeros *trans* na sua composição lipídica foram coletadas no comércio local. Foram avaliadas duas marcas para cada produto: bolo (sem cobertura e sem recheio), margarina de mesa (60% e 80% de lipídios), margarinas para folhados e gorduras vegetais para fins culinários. A gordura destes alimentos foi extraída e caracterizada quanto à composição em AG (Tabela 13) e o teor de SFC (Figuras 7 e 8). Os dados obtidos foram comparados com os das gorduras *low trans* produzidas nos testes preliminares. Os resultados são valores médios de duplicata de amostra.

Tabela 13- Composição em ácidos graxos (%) e classificação segundo grau de saturação das gorduras de amostras obtidas de produtos comerciais.

Composição em ácidos graxos	Margarinas para folhados		Gorduras Culinárias		Gorduras de Bolo	
	Bunge		Mesa	Colméia	Wick	
	Amélia	Pró			Bold	Renata
C8:0	-	-	-	-	-	-
C10:0	0,1	-	-	-	-	-
C12:0	1,7	-	0,2	0,1	-	0,2
C14:0	1,3	-	0,1	0,2	0,4	0,4
C16:0	32,6	23,2	11,1	11,6	13,6	18,8
C16:1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,4
C17:0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
C18:0	9,0	9,9	9,0	10,2	13,6	10,7
C18:1 trans	10,5	13,6	20,1	23,8	16,4	17,4
C18:1	28,3	35,6	32,3	43,8	42,3	38,6
C18:2 trans	0,3	0,7	0,5	2,1	2,1	1,5
C18:2	13,6	14,5	22,8	6,4	9,7	10,6
C18:3 trans	0,2	0,3	0,4	-	-	-
C18:3	1,4	1,1	2,3	0,3	0,3	0,4
C20:0	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
C20:1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
C22:0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,4	0,4
C24:0	0,1	0,1	0,1	0,2	-	-
Saturados (%)	45,5	34,0	21,4	23,3	28,6	31,0
Monoinsaturado (%)	28,5	35,8	32,5	44,1	42,9	39,1
Polinsaturado (%)	15,0	15,6	25,1	6,7	10,0	11,0
Trans Totais (%)	11,0	14,6	21,0	25,9	18,5	18,9
P/Sat^a	0,3	0,5	1,2	0,3	0,3	0,4

(-) não detectado nas condições de análises

^a Relação polinsaturado/ saturado

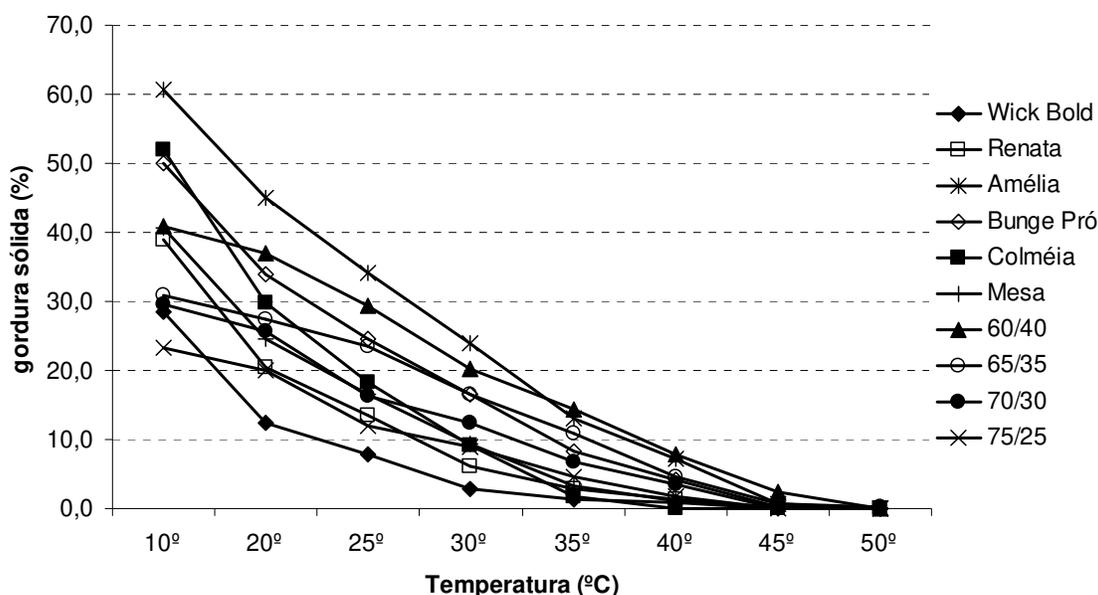


Figura 7- Curvas de sólidos das frações interesterificadas de Algodão/PTH e das gorduras dos produtos comerciais.

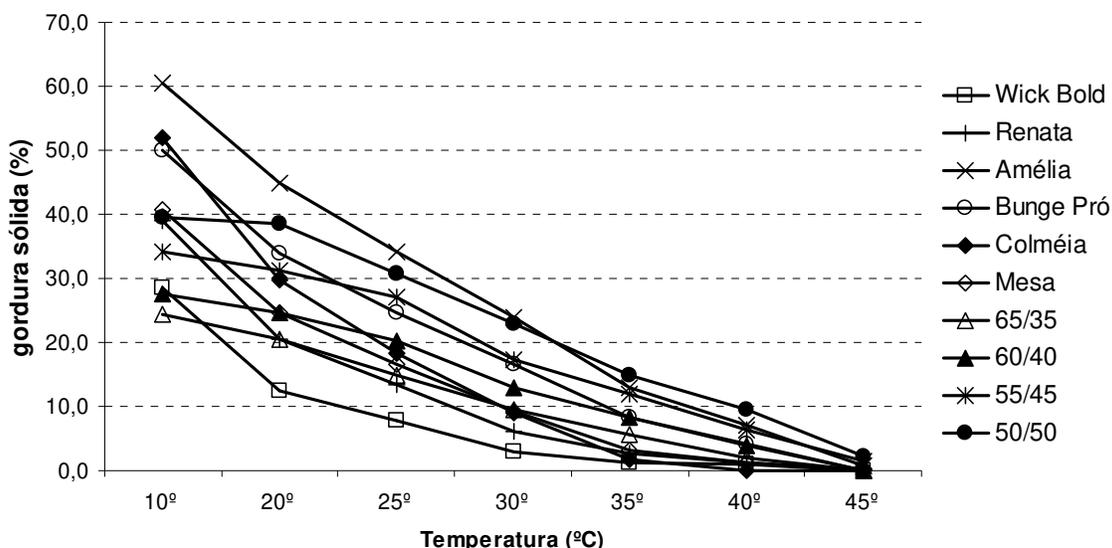


Figura 8- Curvas de sólidos das frações interesterificadas de Soja/PTH e das gorduras dos produtos comerciais.

As gorduras das amostras comerciais avaliadas apresentaram alto teor de isômeros *trans* (11 a 26%), o que as caracteriza como sendo derivadas de gorduras vegetais parcialmente hidrogenadas. Além disso, o perfil de gordura sólida destas gorduras apresentou ampla faixa de aplicação, visto que foram detectados perfis muito semelhantes para produtos diferentes e perfis diferentes para uma mesma aplicação. Diante desta variabilidade as gorduras *low trans* desenvolvidas neste estudo apresentaram perfil de gordura sólida compatível ao perfil das gorduras dos produtos industrializados selecionados, podendo ser aplicadas como *shortenings low trans*.

As Figuras 9 e 10 representam o perfil de gordura sólida das gorduras interesterificadas neste trabalho e das gorduras obtidas de margarinas de mesa comerciais contendo isômeros *trans* declarados em seus rótulos (Primor e Mônica – 60% lipídios; Leco – 80% lipídios). Estas margarinas foram utilizadas como referência para seleção de aplicação, fornecendo apenas os dados de conteúdo de gordura sólida.

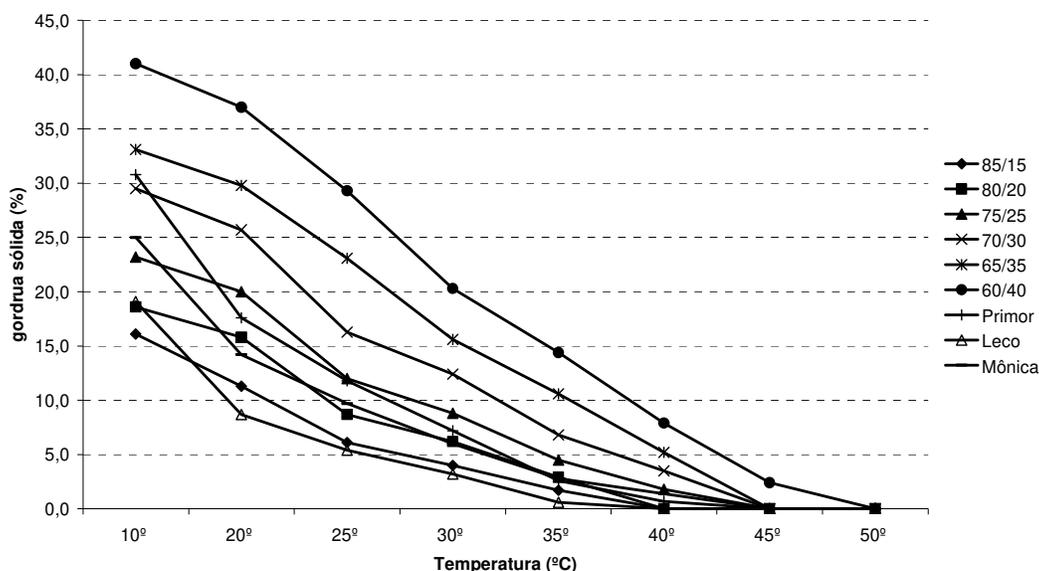


Figura 9- Curvas de sólidos das frações interesterificadas de Algodão/ PTH e das margarinas comerciais.

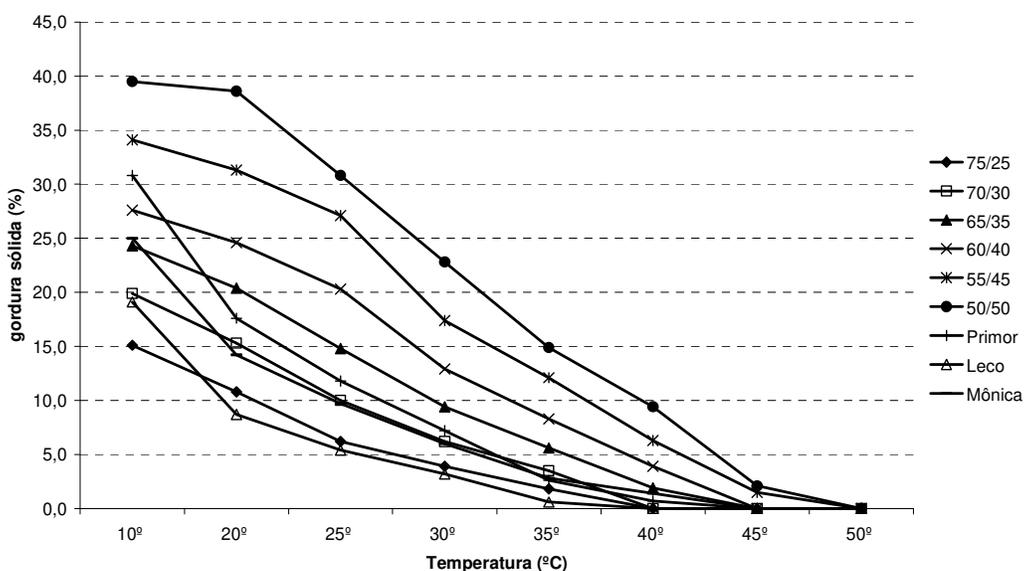


Figura 10- Curvas de sólidos das frações interesterificadas de Soja/PTH e das margarinas comerciais.

Observou-se que para aplicação como margarinas de mesa tanto as gorduras interesterificadas contendo Algodão/PTH, quanto às gorduras contendo Soja/PTH apresentaram frações não aplicadas a este produto, devido ao alto teor de gordura sólida. Algumas frações como as de Algodão/PTH (75/25 e 80/20) e as de Soja/PTH (70/30 e 65/35) apresentaram melhor perfil de sólidos para este tipo de produto.

Deste modo, considerando que pela avaliação do %SFC as gorduras podem apresentar grande flexibilidade de aplicação, algumas das frações *low trans* interesterificadas foram selecionadas para produção em escala piloto e posterior aplicação, visando desenvolver produtos que pudessem ser avaliados comparativamente com produtos contendo isômeros *trans*, por meio de técnicas instrumentais e sensoriais.

6.3 Teste em escala piloto

Com base no ponto de fusão e no % SFC das gorduras *low trans* produzidas em bancada e os dados das amostras comerciais duas frações de cada fonte oleosa (algodão e soja) foram selecionadas para realizar os ensaios em planta piloto, em escala de 2 kg. Estas frações foram eleitas de modo que pudessem ser aplicadas em produtos diferentes e passíveis de avaliação instrumental e sensorial, e comparadas com os mesmos produtos contendo isômeros *trans*. A Figura 11 apresenta o perfil de sólidos das frações selecionadas [Algodão/PTH (65/35) e Soja/PTH (65/35)].

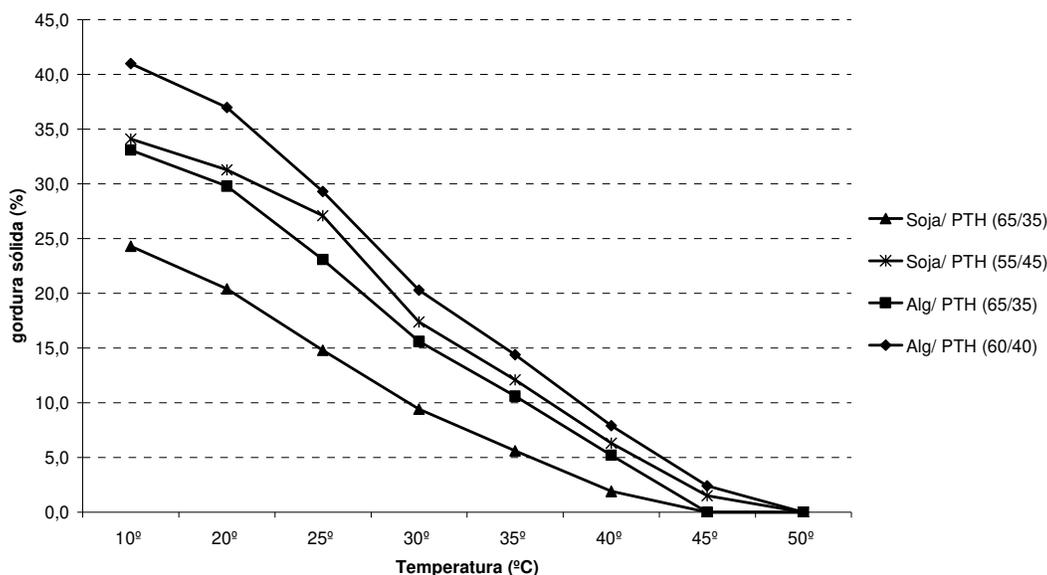


Figura 11- Curvas de sólidos das gorduras *low trans* de Algodão/ PTH e Soja/ PTH produzidas em planta piloto.

Pode-se observar que as frações Algodão/PTH (65/35) e Soja/PTH (65/35) são as gorduras que possuem menor % SFC e que mais se aproximam do comportamento ideal para aplicação em bolos e margarinas de mesa, respectivamente. A avaliação da composição em TAG foi paralelamente realizada

durante a seleção das gorduras. O teor de SSS das gorduras interesterificadas foi considerado na escolha das frações para aplicação e estão apresentados adiante.

As Figuras 12 e 13 representam dois exemplos da reprodutibilidade da reação de interesterificação química das frações produzidas em escala piloto, mediante o percentual de gordura sólida e comparando-se os valores com os dados obtidos nos testes preliminares de bancada.

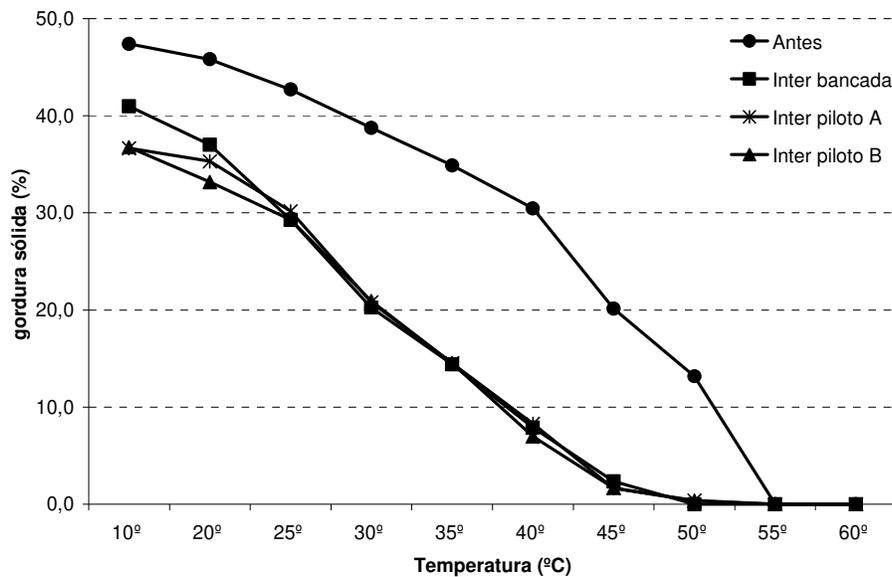


Figura 12- Curvas de sólidos das frações de óleo de Algodão/PTH (60/40) produzidas em bancada e escala piloto.

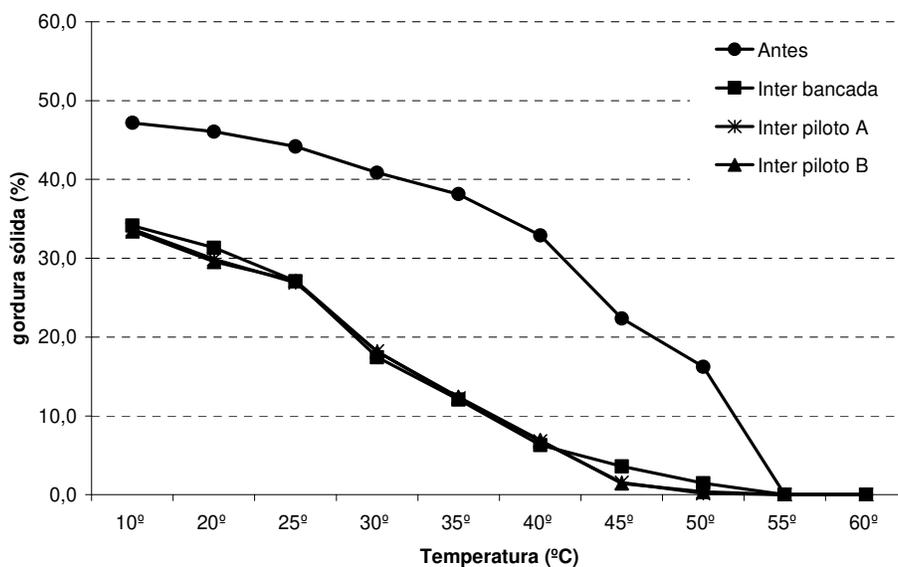


Figura 13- Curvas de sólidos das frações de óleo de Soja/PTH (55/45) produzidas em bancada e escala piloto.

Neste estudo observou-se que as condições de reação e catalisador empregados nos testes em planta piloto apresentaram praticamente o mesmo desempenho que a reação química em escala laboratorial. Segundo Grimaldi, Gonçalves, Ando (2005), a interesterificação química é um processo de difícil controle. Muitos autores citam condições de reação, mas a prática diz que os mesmos são inerentes aos equipamentos e material utilizados. Apesar de bastante divulgada em termos dos parâmetros de processo, a reação de interesterificação química deve ser sempre otimizada sob as condições de trabalho.

Wada (2007) interesterificou quimicamente óleo de palma com óleo de soja totalmente hidrogenado em diferentes proporções conforme condições otimizadas por Grimaldi, Gonçalves e Ando (2005). Em todos os processos realizados observou-se a ação do catalisador devido à ocorrência de coloração marrom. Análises complementares como determinação do ponto de fusão, composição em TAG, comportamento térmico por DSC e microscopia dos cristais sob luz polarizada das frações antes e após a reação asseguraram que a interesterificação química forneceu frações oleosas com hábitos cristalinos diferenciados das amostras de partida.

6.4 Avaliação das propriedades físico-químicas das gorduras produzidas em escala piloto

Composição em ácidos graxos

A Tabela 14 apresenta a composição em AG teórica das gorduras *low trans* produzidas em planta piloto. Com base na composição em AG experimental dos óleos originais e partindo-se do princípio de que a reação de interesterificação não altera as características químicas dos AG e sim a sua distribuição dentro da molécula do TAG, a composição em AG das frações elaboradas em planta piloto foi calculada teoricamente.

Tabela 14- Composição em AG (teórica) das gorduras interesterificadas em planta piloto.

Ácidos Graxos	Algodão / PTH		Soja / PTH	
	65/35	60/40	55/45	65/35
C12:0	0,1	0,1	0,1	0,1
C14:0	0,9	1,0	0,6	0,5
C16:0	29,5	30,4	24,8	21,8
C16:1	0,3	0,3	0,2	0,1
C17:0	0,1	0,1	0,1	0,1
C18:0	19,1	21,5	24,2	19,6
C18:1 TRANS	0,6	0,6	0,6	0,5
C18:1	12,7	12,0	14,3	16,2
C18:2 TRANS	0,4	0,4	0,3	0,3
C18:2	35,5	32,8	30,2	35,5
C18:3 TRANS	0,2	0,2	0,7	0,8
C18:3	0,1	0,1	3,1	3,6
C20:0	0,4	0,4	0,4	0,4
C20:1	0,1	0,1	0,1	0,1
C22:0	-	-	0,3	0,4
Saturados (%)	50,1	53,5	50,5	42,9
Monoinsaturados (%)	13,1	12,4	14,6	16,4
Polinsaturados (%)	35,6	32,9	33,3	39,1
Trans totais (%)	1,2	1,2	1,6	1,6
P/Sat^a	0,7	0,6	0,7	0,9

(-) não detectado nas condições de análise.

^a Relação polinsaturado / saturado

Foi possível observar que, embora as frações produzidas em planta piloto apresentassem % SFC diferentes (Figura 11), ambas possuem composição em AG bastante semelhantes. O que pode explicar esta disparidade é o fato de que as frações contendo óleo de algodão apresentaram maior teor de ácido palmítico que as frações contendo óleo de soja. Isto se deve ao próprio teor de ácido palmítico do óleo de algodão ser mais pronunciado que no óleo de soja, somado ao teor da PTH nas frações estudadas. Segundo dados da literatura, o óleo de algodão possui em média 22,7% de ácido palmítico, enquanto o óleo de soja apresenta teor em torno de 13% (BOYACI; KARABULUT; TURAN, 2003; SILVA; GIOIELLI, 2006).

A Figura 14 apresenta a composição em AG segundo grau de saturação dos compostos para as frações *low trans*, juntamente com as matérias-primas e algumas das gorduras obtidas de produtos comerciais.

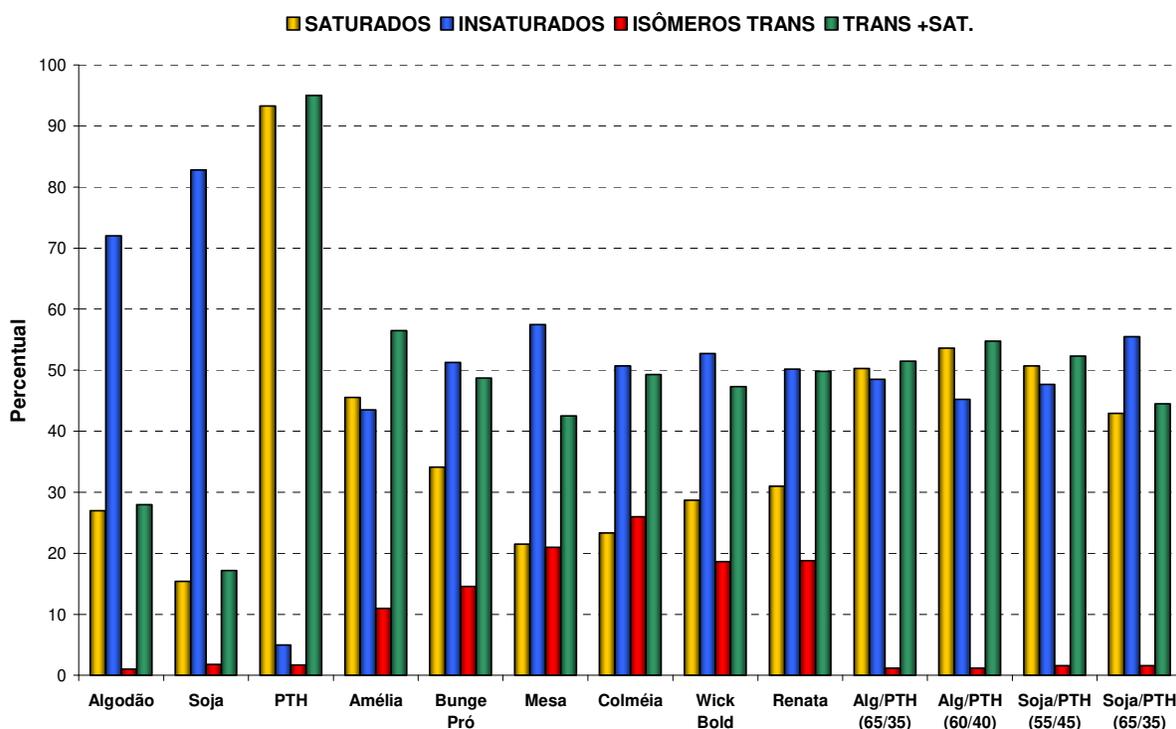


Figura 14- Classificação das matérias-primas, dos produtos comerciais e das frações desenvolvidas *low trans* segundo grau de saturação dos ácidos graxos.

Considerando que o próprio material de partida para a elaboração das gorduras interesterificadas apresentava isômeros *trans* em sua composição, os mesmos compostos estão presentes nas gorduras modificadas, embora em quantidades menos expressivas que nos produtos comerciais parcialmente hidrogenados. As gorduras modificadas *low trans* apresentaram níveis altos de AG saturados, o que também desperta preocupação sob o ponto de vista nutricional. Porém, se compararmos o teor de “*trans+saturados*” das amostras interesterificadas com as amostras comerciais, ambos estão na faixa de 43 a 55%. Sendo assim, neste caso não haveria comprometimento nutricional substituir a gordura parcialmente hidrogenada pelas gorduras *low trans*.

Estudos recentes sugerem que os AGT são mais deletérios que os AG saturados e que seu consumo está relacionado com a incidência de doenças cardiovasculares e diabetes tipo 2 (LICHTENSTEIN et al., 2003).

Composição em triacilgliceróis (TAG)

A Tabela 15 apresenta a composição em TAG das matérias-primas utilizadas e das gorduras desenvolvidas neste estudo. A composição, segundo número de átomos de carbono da cadeia do TAG foi obtida experimentalmente por

cromatografia em fase gasosa, porém a identificação dos TAG foi realizada a partir de um programa computacional. O programa baseia-se em equações matemáticas que buscam prever a porcentagem molar dos TAG presentes em óleos vegetais, a partir da composição em AG destas amostras, que são a base da hipótese de distribuição 1,2,3 randômica (ANTONIOSI FILHO, 1995).

Tabela 15- Composição em TAG* das amostras antes (a) e depois (d) da interesterificação química.

TAG	Alg ¹	Soja	PTH ²	Alg / PTH (60/40)		Alg / PTH (65/35)		Soja / PTH (55/45)		Soja / PTH (65/35)	
				a	d	a	d	a	d	a	d
C46 MPP	-	-	0,8	0,4	0,6	-	0,5	-	-	-	0,3
C48 PPP	1,6	-	9,6	4,8	5,8	1,8	5,5	9,8	3,1	2,1	2,6
MOP	-	-	-	0,3	0,5	0,3	0,5	0,1	1,6	1,3	0,3
MLP	-	-	-	0,7	0,9	0,6	1,1	0,5	6,3	0,1	0,6
C50 PPS	0,5	1,1	39,3	19,3	9,6	16,4	8,5	8,4	1,4	4,2	5,5
PPO	4,5	3,9	2,5	3,6	5,5	4,4	5,5	8,5	1,4	9,6	4,3
PPL	15,1	-	0,2	7,8	13,6	6,9	14,1	19,8	14,7	1,3	8,9
PPLn	-	-	-	-	-	0,7	-	2,9	7,0	1,6	-
MOL	0,6	-	-	0,7	0,5	-	0,6	-	-	-	-
MLL	0,8	-	-	0,6	0,5	0,5	0,6	0,4	3,9	-	-
C52 PSS	-	-	35,3	17,3	5,7	15,8	4,5	3,5	12,4	14,2	4,2
PSO	0,5	0,5	1,1	0,7	5,2	0,8	5,2	6,8	11,5	2,3	6,0
PSL	-	-	1,5	2,1	0,7	4,2	0,7	26,7	2,7	1,3	2,0
POO	5,9	6,4	-	1,0	14,0	-	13,1	-	-	-	-
POL	15,6	13,1	-	7,7	7,0	8,7	8,2	0,8	4,3	6,0	12,6
PLL	27,5	18,3	-	14,0	9,6	13,5	11,6	1,9	3,5	8,8	9,5
PLLn	-	1,1	-	-	-	0,3	-	0,4	1,0	1,8	10,3
PLnLn	-	-	-	-	-	-	-	0,3	1,5	5,0	2,3
C54 SSS	-	-	9,7	5,0	1,2	6	0,8	6,7	4,5	1,0	2,2
SSO	-	-	-	0,6	1,5	0,8	1,5	0,2	5,6	2,6	1,2
SOO	-	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	4,8
SSL	-	-	-	-	-	0,8	-	0,5	2,4	2,0	-
SOL	1,4	6,2	-	0,7	0,5	1,4	0,5	1,1	4,9	5,4	6,4
SLL	-	-	-	-	-	-	-	0,2	2,3	2,4	-
OOL	5,3	12,8	-	2,5	4,0	-	3,3	-	-	-	2,2
OLL	10,0	18,2	-	4,6	3,5	2,4	4,1	0,5	1,0	10,6	6,3
LLL	10,7	16,1	-	5,6	0,8	1,3	0,8	-	1,3	12,6	4,0
LLLn	-	1,1	-	-	5,5	6	5,5	-	1,3	2,0	3,5
LLnLn	-	-	-	-	3,3	6,4	3,3	-	0,4	1,8	-
LnLnLn	-	-	-	-	2,2	-	2,5	-	-	-	-

* Média entre duplicatas de injeção da amostra; (-) não detectado; (1) óleo de algodão;

(2) Palma totalmente hidrogenada; a= antes da reação; d= depois da reação

L= linoléico; Ln= linolênico; M= mirístico; O= oléico; P= palmítico; S= esteárico.

Dentre as matérias-primas utilizadas, a gordura de PTH apresenta TAG com cadeias variando entre C48 a C54, perfazendo um teor de TAG trissaturados de aproximadamente 95%. Os compostos trissaturados mais significativos nesta amostra são os PPP, PPS, PSS e SSS. Conforme observado por Criado e seus

colaboradores (2007), a composição em TAG da gordura de PTH é constituída basicamente pelos ácidos palmítico e esteárico. Além disso, o nível de TAG contendo AGS na cadeia aumenta como consequência do aumento da quantidade de PTH na mistura original.

O óleo de algodão possui quantidade bem mais significativa de TAG com cadeias C50 (21,5%) e C52 (49,5%) quando comparado ao óleo de soja, com apenas 5% de C50 e 39,4% de C52. Por outro lado, o óleo de soja apresentou quase o dobro de TAG com cadeia C54 (55,6%) em relação ao de algodão, com apenas 27,4% de C54. As Figuras 15 e 16 representam as diferenças dos TAG das frações gordurosas produzidas a partir destes óleos líquidos com a PTH, considerando o número de carbonos das moléculas.

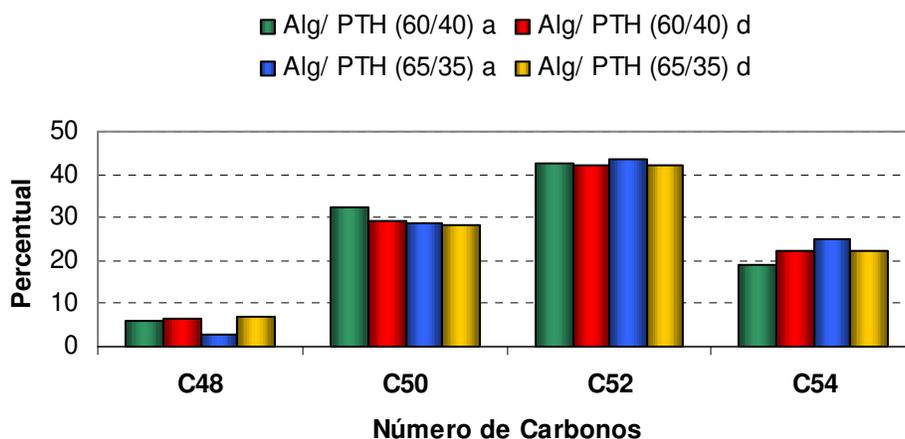


Figura 15- Composição em TAG por tamanho de cadeia das frações de Algodão/ PTH antes e depois da interesterificação em planta piloto.

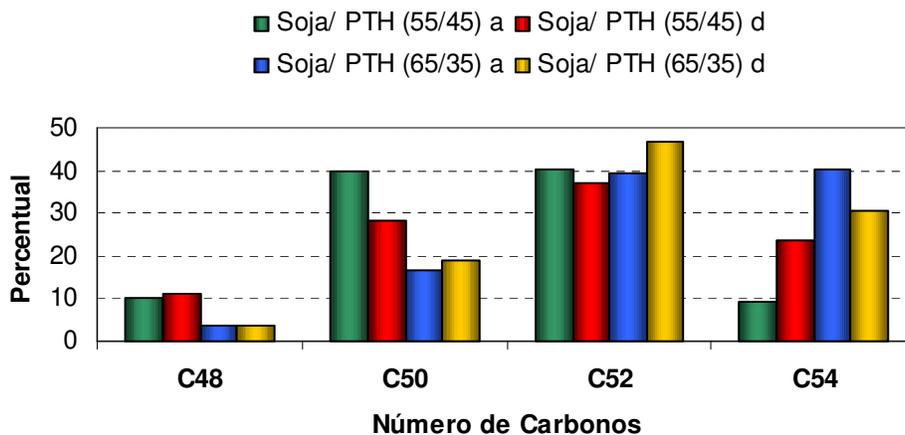


Figura 16- Composição em TAG por tamanho de cadeia das frações de Soja/ PTH antes e depois da interesterificação em planta piloto.

Foi possível observar que a reação de interesterificação química modificou a composição em TAG das frações gordurosas. Houve diminuição do teor de TAG

trissaturados e variabilidade nos compostos formados. Embora as misturas contendo algodão/PTH não tenham apresentado grandes modificações na porcentagem dos grupos de TAG segundo tamanho da cadeia (Figura 15), as frações de soja/PTH (Figura 16) apresentaram diversificação maior dos TAG formados, principalmente em relação ao teor dos grupos C50 e C54 já existentes.

De modo geral, as frações estudadas apresentaram elevados teores de PPS, PSS e SSS antes da reação química. Após a interesterificação houve aumento dos teores e/ou formação de outros TAG, tais como: PLL, PLLn, SLL, LLL, LLLn, LLnLn e LnLnLn. O mesmo foi observado por Norizzah e seus colaboradores (2004) em relação à estearina de palma com oleína de palmiste. Antes da reação as misturas apresentavam altas porcentagens de POP, POS, PPS e PPP e após a interesterificação os níveis destes TAG foram reduzidos e outros de menor ponto de fusão foram formados.

Dian, Sundram e Idris (2007) estudaram os efeitos da interesterificação química de misturas binárias e ternárias contendo estearina de palma, óleo de girassol e oleína de palmiste em várias proporções, avaliando a composição em TAG e o perfil de gordura sólida. Observou-se que após a reação houve aumento de muitos TAG, diminuição de outros e novos TAG foram sintetizados. Estas alterações químicas refletiram em mudanças no perfil de sólidos.

Chiu, Gioielli e Grimaldi (2008) observaram que antes da reação de interesterificação química entre gordura de frango e TAG de cadeia média havia dois grupos distintos de TAG (de 22 a 30 e de 48 a 54 átomos de carbono). Após a reação surgiram novos grupos de TAG (de 32 a 46 átomos de carbono), os quais não faziam parte da composição triacilglicerólica das amostras originais.

A Tabela 16 apresenta a composição em TAG com base no grau de saturação dos AG constituintes.

Tabela 16- Composição em TAG das matérias-primas e das frações antes (A) e depois (D) da interesterificação, segundo grau de saturação dos AG.

AMOSTRAS	UUU	SUU	SSU	SSS
Óleo de Algodão	26,0	51,7	20,2	2,1
Óleo de Soja	48,2	46,2	4,4	1,2
Gordura PTH ^a	-	-	5,3	94,7
Soja / PTH (55/45) A	0,5	5,1	66,0	28,4
Soja / PTH (55/45) D	4,0	21,4	53,2	21,4
Soja / PTH (65/35) A	27,0	29,4	22,1	21,5
Soja / PTH (65/35) D	16,0	46,0	23,2	14,8
Algodão / PTH (60/40) A	12,8	24,6	15,8	46,8
Algodão / PTH (60/40) D	18,4	31,3	27,3	23,0
Algodão / PTH (65/35) A	16,1	24,4	19,5	40,0
Algodão / PTH (65/35) D	18,7	34,5	27,6	19,2

U= insaturado; S= saturado; A= antes da reação; D= depois da reação

Conforme os dados discutidos anteriormente, a composição em TAG das amostras desenvolvidas mostrou alterações substanciais após a reação de interesterificação. Houve diminuição no teor de trissaturados, compostos com alto ponto de fusão, e aumento de monossaturados, os quais normalmente apresentam ponto de fusão na faixa de 20°C. Esta variação foi decorrente da incorporação de ácidos graxos mono e polinsaturados provenientes das bases oleosas (algodão e soja) nas moléculas dos novos TAG.

É comum os óleos vegetais tais como de soja, milho, algodão, amendoim e canola apresentarem 56-75% de TAG do tipo UUU/ SUU (grupo A). Estes compostos possuem pontos de fusão na faixa de -13 a 1°C. Tais óleos permanecem líquidos a 5°C, temperatura de refrigeração. Os TAG do grupo B consistem principalmente de SUU, os quais se fundem entre 6 a 23°C. Estes compostos apresentam elevada lubricidade a 25°C. Os óleos mencionados acima possuem este grupo na faixa de 21 a 37% em sua composição. Com exceção do óleo de soja, os demais óleos citados são facilmente manipulados e espalháveis nas temperaturas de 5 a 25°C, devido ao elevado teor de TAG dos grupos A e B. As propriedades funcionais de óleos para aplicação em margarinas tais como espalhabilidade em temperatura ambiente e características de fusão na boca são influenciadas pelos TAG dos grupos C e D. Estes grupos são constituídos por TAG di e trissaturados, os quais se fundem a 27-42°C e 56-65°C, respectivamente (NEFF; LIST; BYRDWELL, 1999).

Produtos à base de óleo de soja são muito apropriados para aplicação em margarinas. Óleo de soja interesterificado com estearina do óleo de algodão

(80:20) apresentou conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão apropriados para margarinas de mesa. Além disso, esta mistura apresentou grande quantidade de LLS, LOS e PLS e menor teor de OOS, POS, PPS, SOS, PSS e SSS. O conhecimento da composição em TAG de uma gordura para aplicação em margarina é importante, pois estes componentes são responsáveis por certas propriedades físicas nas margarinas como, por exemplo, a lubricidade, espalhabilidade e estabilidade. Além disso, as classes de TAG permitem estudar os efeitos do conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão de algumas gorduras vegetais interesterificadas (NEFF; LIST; BYRDWELL, 1999).

Diante disso, as gorduras produzidas neste estudo que apresentaram menor teor de SSS foram selecionadas para aplicação em margarinas de mesa com 80% de lipídios e bolo do tipo inglês.

Continuando a avaliação das gorduras produzidas em planta piloto, foi possível utilizar os resultados obtidos de outras técnicas analíticas para caracterizar e validar as alterações observadas nas propriedades funcionais e físico-químicas das gorduras produzidas. As alterações observadas no ponto de fusão e na composição em TAG discutidas anteriormente foram complementadas quando as amostras foram submetidas à avaliação do seu comportamento térmico no DSC (cristalização e fusão), ao teste de microscopia dos cristais de gordura, às alterações na consistência e velocidade de cristalização (RMN). Estes parâmetros foram discutidos separadamente para cada base lipídica, ou seja, para as gorduras à base de algodão/PTH e para as gorduras à base de soja/PTH.

6.4.1 Avaliação das frações de Algodão/PTH

As gorduras desenvolvidas foram submetidas à avaliação térmica por DSC, comparando as amostras antes e após a reação de interesterificação química. A Tabela 17 apresenta os valores de temperatura inicial e final (*onset* e *endset*) e a entalpia para o fenômeno de cristalização das gorduras de algodão/PTH.

Tabela 17- Comportamento térmico durante a cristalização das gorduras de Algodão/PTH antes e depois da interesterificação.

PARÂMETROS	Algodão/PTH (60/40)		Algodão/PTH (65/35)	
	Antes	Depois	Antes	Depois
onset pico 1 (°C)	39,0	32,6	36,9	29,6
onset pico 2 (°C)	-	17,1	-	15,5
endset pico 1 (°C)	18,1	17,8	17,6	16,6
endset pico 2 (°C)	-	-20,9	-	-22,7
Entalpia 1 (J/g)	54,2	20,1	42,3	13,3
Entalpia 2 (J/g)	-	46,7	-	38,4

Pode-se verificar que durante a cristalização a temperatura inicial de cristalização foi diferente antes e depois da reação para as duas proporções estudadas. Este comportamento demonstra que a interesterificação modificou a composição lipídica da gordura em relação à mistura original. O pico 1 representa a fração mais saturada da amostra e o pico 2 a fração mais insaturada.

Em ambas as gorduras a quantidade de compostos insaturados (UUU e SUU) presentes na mistura original era menor que depois da reação, o que pode ser observado pela menor entalpia dos picos 2 (Tabela 17). Esta afirmação pode ser explicada pelo fato de que ao iniciar a cristalização dentro de uma amostra ocorre liberação de energia (fenômeno exotérmico) proporcional ao teor da amostra. Assim, um grande número de moléculas envolvidas nesta cristalização causará uma grande quantidade de energia liberada pelo sistema (HUMPHREY; NARINE, 2004).

Após a reação química as gorduras apresentaram menor temperatura *onset* de cristalização para os picos 1 e maior *onset* para o pico 2 nas duas proporções estudadas. Este comportamento foi decorrente da incorporação de ácidos graxos insaturados do óleo de algodão nos novos TAG formados.

A Figura 17 apresenta o termograma de cristalização das gorduras contendo algodão/PTH.

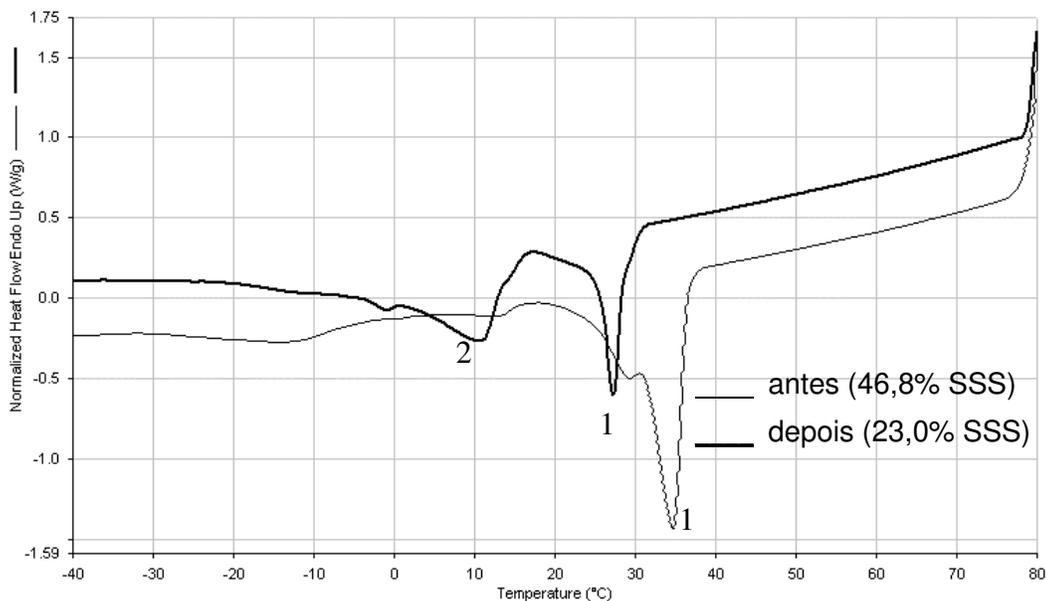
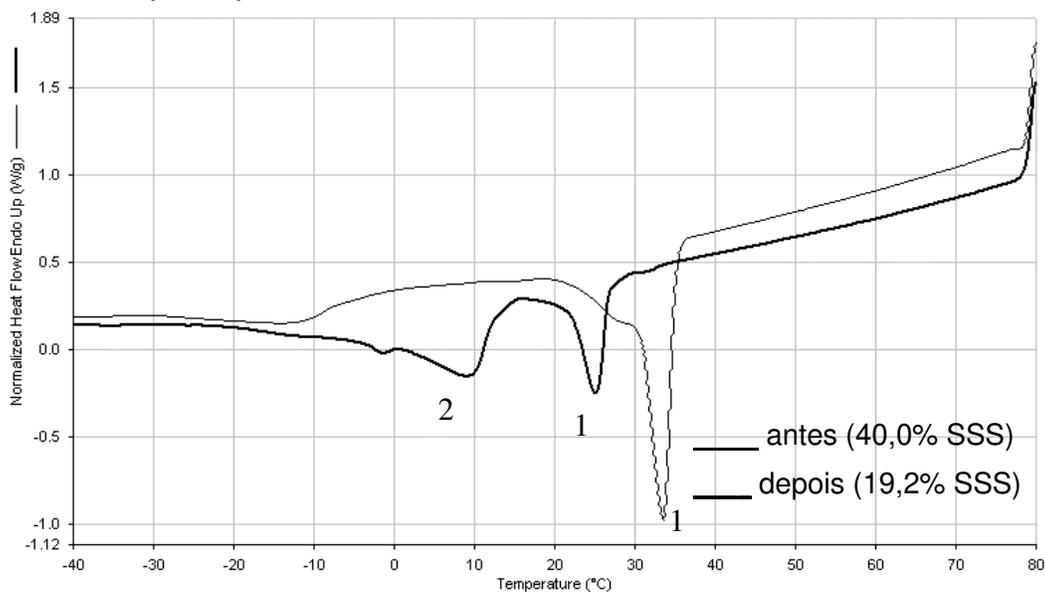
Algodão/PTH (60/40)**Algodão/PTH (65/35)**

Figura 17- Curvas de cristalização das frações de Algodão/ PTH antes e depois da interesterificação.

Observa-se que antes da interesterificação o termograma apresentou praticamente um único pico que caracteriza a fração trissaturada da PTH. Depois da reação este pico sofreu um deslocamento para a esquerda (tornou-se menos saturado) e diminuiu sua entalpia, o que indica diminuição do teor de SSS na amostra. Esta alteração física na cristalização das frações de algodão/PTH pode ser comparada com o perfil de gordura sólida, uma vez que após a reação química estas gorduras apresentaram menor %SFC nas temperaturas analisadas (Figura

5) e com a composição em TAG, na qual foi observado aumento dos SUU e SSU (Tabela 15) após a interesterificação.

A Tabela 18 apresenta os valores de temperatura inicial e final e a entalpia para o fenômeno de fusão das gorduras de algodão/PTH.

Tabela 18- Comportamento térmico durante a fusão das gorduras de Algodão/PTH antes e depois da interesterificação.

PARÂMETROS	Algodão/PTH (60/40)		Algodão/PTH (65/35)	
	Antes	Depois	Antes	Depois
onset pico 1 (°C)	-25,1	-23,4	-24,9	-23,9
onset pico 2 (°C)	26,2	29,1	26,3	26,3
endset pico 1 (°C)	6,6	22,2	5,8	20,5
endset pico 2 (°C)	56,9	47,6	54,6	46,1
Entalpia 1 (J/g)	10,2	47,7	12,0	45,8
Entalpia 2 (J/g)	69,8	37,5	56,6	29,8

Durante o processo de fusão o sistema absorve energia (fenômeno endotérmico) de forma muito mais complexa, pois esta energia reflete a fusão das diferentes formas cristalinas (α , β' e β) presentes na amostra (SESSA et al., 1996).

Após a reação química, observou-se que a entalpia de fusão do pico 1 aumentou de 10,2 J/g para 47,7 J/g (Algodão/PTH 60/40) e de 12,0 J/g para 45,8 J/g (Algodão/PTH 65/35) e este mesmo pico se subdividiu em dois grupos de compostos, o que pode caracterizar formas cristalinas diferentes nesta faixa de temperatura. Em relação ao pico 2, observou-se diminuição na entalpia de fusão, decorrente do menor número de moléculas SSS após a reação (Tabela 16), com diminuição da temperatura final de fusão. Este comportamento pode ser justificado pela inclusão de ácidos graxos polinsaturados do óleo de algodão nos novos TAG, diminuindo o ponto de fusão e o %SFC das gorduras (Tabela 10 e Figura 5).

A Figura 18 apresenta o termograma de fusão das gorduras contendo algodão/PTH.

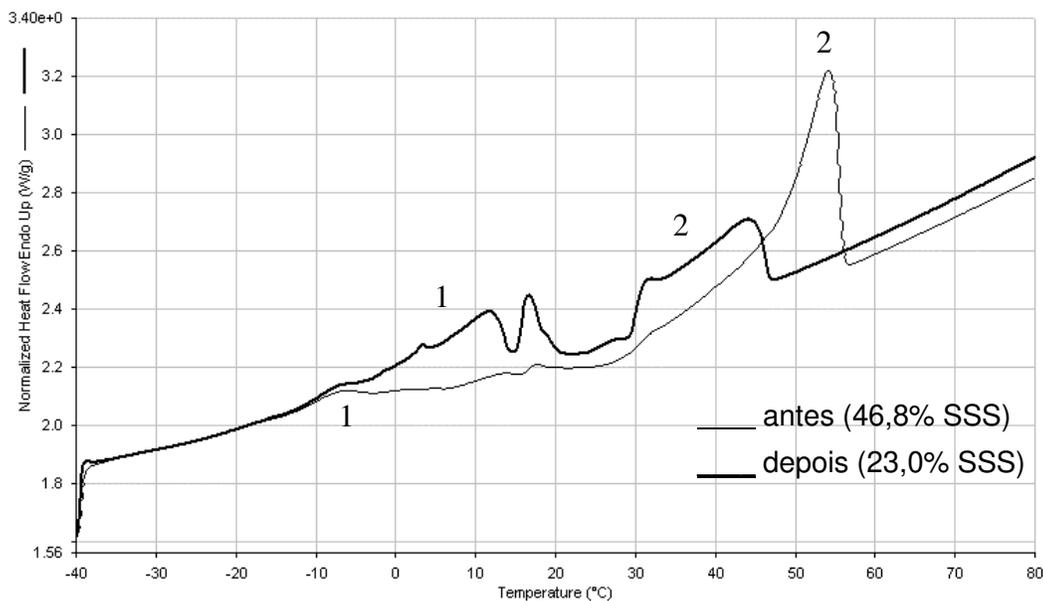
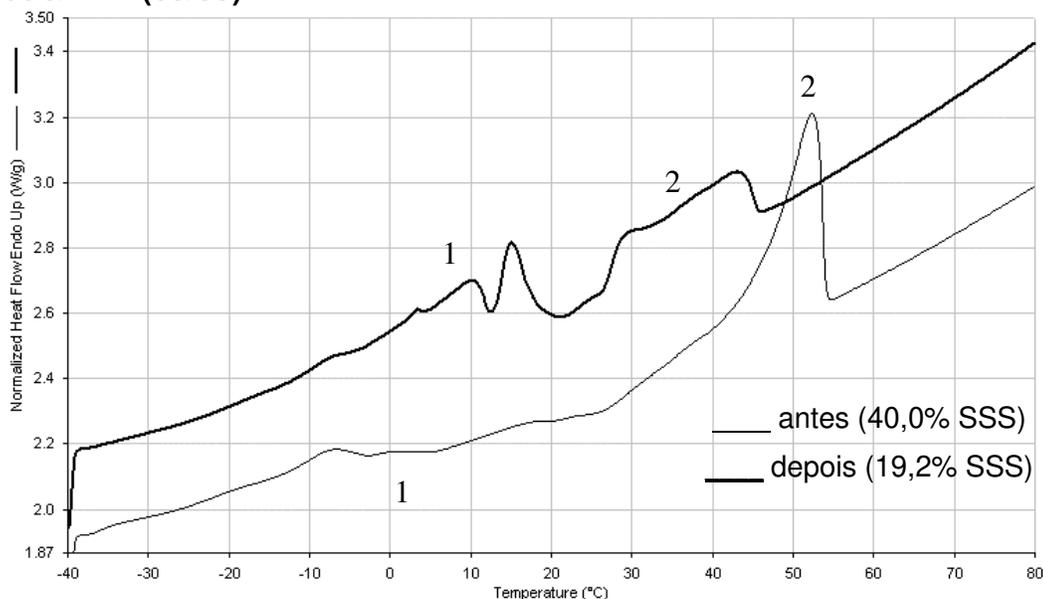
Algodão/PTH (60/40)**Algodão/PTH (65/35)**

Figura 18- Curvas de fusão das frações de Algodão/ PTH antes e depois da interesterificação.

As amostras de gordura de algodão/PTH apresentaram alteração durante a fusão, visto que inicialmente as gorduras apresentavam basicamente um único grupo de compostos de natureza trissaturada e menor quantidade de TAG insaturados (Figura 18). Após a interesterificação as amostras apresentaram divisão de grupos com faixas de fusão bastante distintas. O grupo 1 possivelmente é constituído por TAG mais insaturados (UUU e SUU) e o grupo 2 por compostos mais saturados (SSS e SSU). A redistribuição dos AG permitiu que TAG mais

insaturados (principalmente SUU) fossem formados, conforme pode ser observado na Tabela 16.

Segundo Chiu, Gioielli e Grimaldi (2008), a técnica de DSC é sensível e determina em qual temperatura a gordura está completamente no estado líquido, ao contrário de outros métodos subjetivos de determinação dos pontos de amolecimento e de fusão, nos quais a olho nu não é possível detectar os cristais menores ainda presentes na amostra.

Norizzah e seus colaboradores (2004) ao estudarem misturas de estearina de palma com oleína de palmiste interesterificadas quimicamente observaram que a reação alterou o perfil de fusão das misturas. No termograma de fusão o pico representado pelo grupo de TAG de menor ponto de fusão desapareceu gradualmente, enquanto picos representantes dos TAG de maior ponto de fusão foram aumentando de tamanho com o aumento da quantidade de estearina de palma na mistura. Este comportamento explica a formação de uma gordura mais dura com o acréscimo de estearina de palma. Após a randomização dos ácidos graxos presentes nas misturas, os picos de maior temperatura de fusão desapareceram, indicando que produtos mais macios foram formados.

As Tabelas 19 e 20 apresentam o diâmetro médio e o número dos cristais presentes nas amostras de gordura de Algodão/PTH obtidos por microscopia sob luz polarizada determinados a 30°C e 37°C, respectivamente. Estas temperaturas foram selecionadas com base na temperatura de fusão das amostras, de modo que, os cristais presentes nas lâminas pudessem ser observados e representassem as condições ambiente em países de clima tropical e de fusão corporal.

Tabela 19- Parâmetros dos cristais para as frações de Algodão/PTH antes e depois da interesterificação (30°C/ 24 h).

Algodão/ PTH	Antes		Depois	
	Ø médio (µm)	n ° cristais	Ø médio (µm)	n ° cristais
60/40	5,65	4.842	4,9	12.029
65/35	5,00	2.536	4,75	13.463

Tabela 20- Parâmetros dos cristais para as frações de Algodão/PTH antes e depois da interesterificação (37°C/ 24 h).

Algodão/ PTH	Antes		Depois	
	Ø médio (µm)	n ° cristais	Ø médio (µm)	n ° cristais
60/40	5,95	1.382	7,05	577
65/35	7,05	631	12,89	77

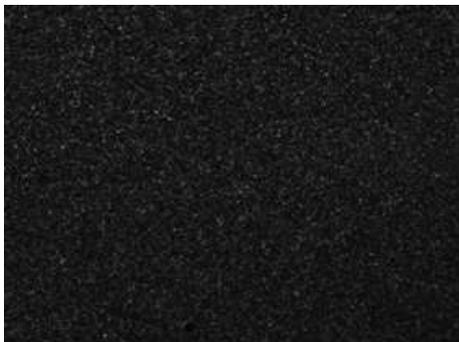
Verificou-se que a 30°C as duas amostras apresentaram pequena diminuição no tamanho dos cristais, mas aumento no número destes por campo de visão após a reação de interesterificação. Na temperatura de 37°C observou-se comportamento oposto. A reação ocasionou aumento no diâmetro dos cristais e diminuição do número por campo de observação. De acordo com Gamboa e Gioielli (2006), quando a temperatura de cristalização está distante do ponto de fusão da amostra ocorre formação de cristais menores e em maior número. Próximo do ponto de fusão, a amostra apresenta pequeno teor de gordura sólida e os cristais formados são pequenos e não possuem forma distinta, ou mesmo não se formam.

As Figuras 19 e 20 apresentam as imagens dos cristais acima mencionados e pode-se observar que as gorduras a 30°C apresentaram aglomerados de cristais, sem forma definida e a 37°C já se observou pequenos cristais isolados, do tipo esferulitos B (pequenos núcleos cercados de cristais orientados aleatoriamente). As temperaturas de condicionamento das lâminas (30° e 37°C) podem justificar as formas observadas, uma vez que estas não permitiram a cristalização completa da gordura, favorecendo a visualização dos cristais nas condições empregadas. O ponto de fusão das amostras interesterificadas de algodão/PTH está próximo de 42°C (Tabela 11).

Algodão/ PTH (60/40)- Antes (30° C)



Algodão/ PTH (60/40)- Depois (30° C)



Algodão/ PTH (65/35)- Antes (30° C)



Algodão/ PTH (65/35)- Depois (30° C)

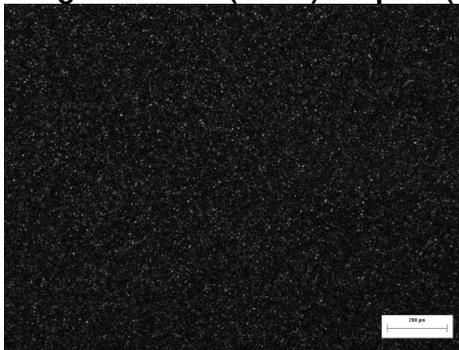
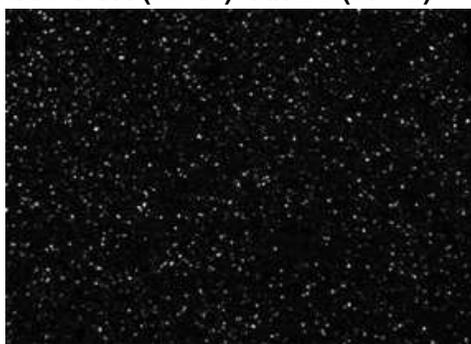
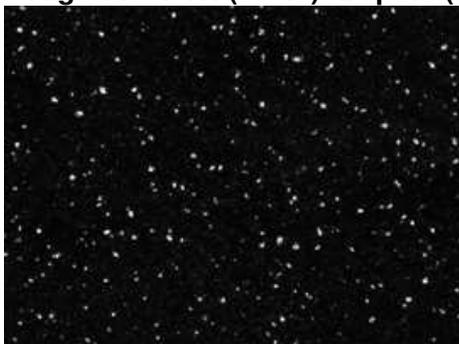


Figura 19- Imagens das frações de Algodão/PTH antes e depois da interesterificação (30°C/ 24 h, com aumento de 40 vezes). A barra de escala representa 200 μ m.

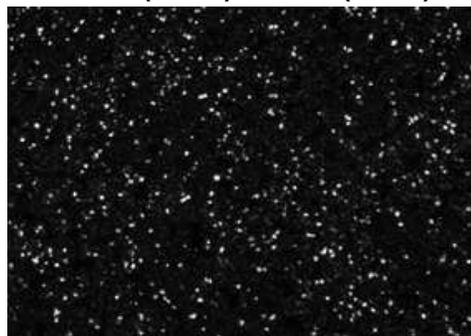
Algodão/ PTH (60/40)- Antes (37° C)



Algodão/ PTH (60/40)- Depois (37° C)



Algodão/ PTH (65/35)- Antes (37° C)



Algodão/ PTH (65/35)- Depois (37° C)

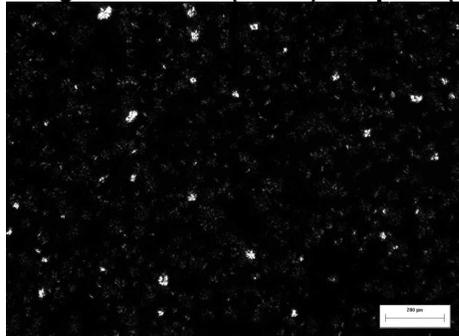


Figura 20- Imagens das frações de Algodão/PTH antes e depois da interesterificação (37°C/ 24 h, com aumento de 40 vezes). A barra de escala representa 200 μ m.

Para complementar a caracterização as gorduras foram avaliadas quanto à consistência (*Yield value*). As curvas de consistência das gorduras de algodão/PTH estão apresentadas na Figura 21.

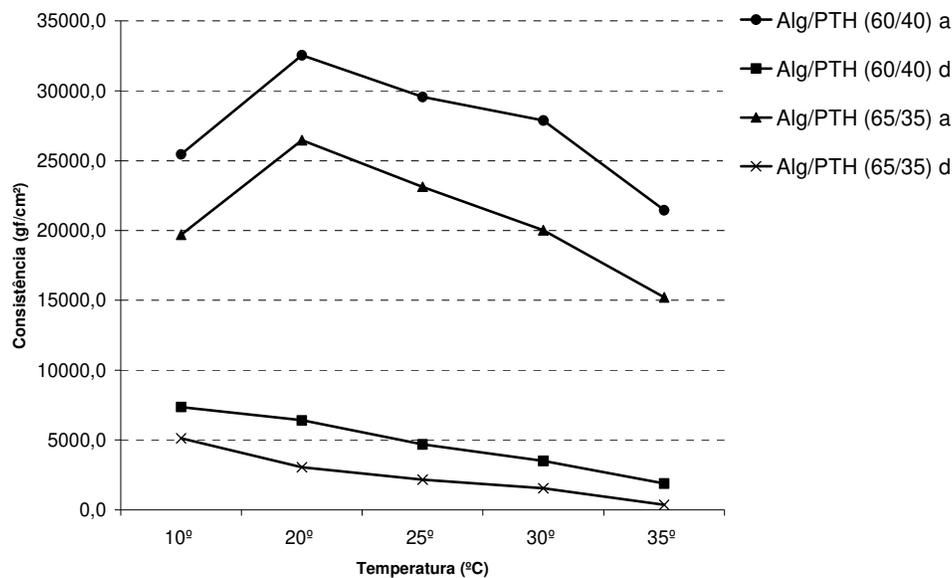


Figura 21- Consistência das frações de Algodão /PTH antes (a) e depois (d) da interesterificação.

Com base nos parâmetros já discutidos anteriormente, a determinação de consistência das amostras permitiu comparar algumas propriedades físico-químicas tais como %SFC e microscopia dos cristais de gordura. Observou-se que as frações gordurosas que possuem maior teor de gordura de PTH apresentaram maior %SFC (Figura 5) e maior consistência em todas as temperaturas avaliadas (Figura 21). Após a reação as frações apresentaram a mesma tendência em diminuir o %SFC e a consistência, estabelecendo relação direta entre teor de gordura altamente saturada, com %SFC e consistência. Este comportamento está de acordo com outros trabalhos que afirmam que os AGS de cadeia longa influenciam o conteúdo de gordura sólida e a consistência dos lipídios, devido ao seu elevado ponto de fusão, que varia de 63°C a 70°C (CHIU; GIOIELLI, 2002 a,b; LARSSON; QUINN, 1994).

Observou-se que as frações de Algodão/PTH 60/40 e 65/35, antes da reação química, apresentaram variação da consistência entre as temperaturas de 10° e 20°C, o que pode ser visualizado nas curvas da Figura 21. Esta variação pode ser devida à consistência muito dura das amostras a 10°C, expressando uma possível fratura na superfície da amostra durante a realização dos testes. As

propriedades de consistência, firmeza e plasticidade das gorduras dependem do conteúdo de gordura sólida, método de resfriamento, temperagem, trabalho mecânico, tamanho e forma dos cristais (CHIU; GIOIELLI, 2001).

Simões e Gioielli (2000) estudaram a influência da temperatura na cristalização de misturas binárias e ternárias de duas gorduras hidrogenadas e óleo de soja, submetidas às temperaturas de 30, 35 e 40°C. Os tipos de cristais observados foram esferulitos A e B, com formas polimórficas β e β' .

Rodrigues e seus colaboradores (2007) caracterizaram misturas comerciais de ésteres de fitosterol e observaram os efeitos de sua adição nas propriedades físico-químicas da gordura do leite. A avaliação microscópica dos cristais demonstrou que a adição dos ésteres de fitosterol não modificou drasticamente a estrutura dos cristais da gordura do leite, mas aumentou a viscosidade quando a temperatura diminuiu. Este comportamento pode ser explicado pelos cristais maiores encontrados nas amostras cristalizadas a 25°C, quando comparados com as amostras cristalizadas a 10°C.

A consistência das gorduras antes e após a reação química também pode ser correlacionada com os cristais observados na avaliação microscópica (Figuras 19 e 20). Na temperatura de 30°C (mais distante do ponto de fusão das gorduras de algodão/PTH: ~42°C) observou-se que após a reação houve aumento na homogeneidade dos cristais, com diminuição do diâmetro dos mesmos, conferindo a estas novas gorduras maior maciez em relação às misturas originais. Na temperatura de 37°C (mais próxima do ponto de fusão das gorduras), embora com a reação química os cristais apresentassem diâmetro maior, a menor quantidade deles no campo de visão demonstra que há maior quantidade de material líquido na amostra, o que confere diminuição da consistência.

A dispersão dos cristais de gordura com grande número de cristais pequenos pode apresentar propriedades desejáveis, como boa espalhabilidade. Além disso, os cristais grandes produzidos em resfriamento lento conferem menor consistência às gorduras, pois não formam redes interligadas (KLOEK; WALSTRA; VLIET, 2000; GERMAN; SIMONEAU, 1998, apud GAMBOA; GIOIELLI, 2006).

Aplicando os valores e a classificação acima ao perfil de consistência das amostras apresentado na Figura 21, observou-se que mesmo após a

interesterificação as gorduras de algodão/PTH apresentaram consistência “muito dura” nas temperaturas de refrigeração (acima de 5000 gf/cm² a 10°C) e ambiente (acima de 2000gf/cm² a 25°C). Porém, a partir de 30°C a consistência da amostra algodão/PTH 65/35 diminuiu (1550 gf/cm² a 30°C para 363 gf/cm² a 35°C), permitindo classificá-la como “plástica e espalhável”.

A Figura 22 apresenta o comportamento de cristalização das gorduras de algodão/PTH em isoterma a 25°C e permite observar as diferenças na velocidade de cristalização e no teor final de gordura sólida das amostras na temperatura de estudo, a qual foi determinada para representar uma condição ambiente.

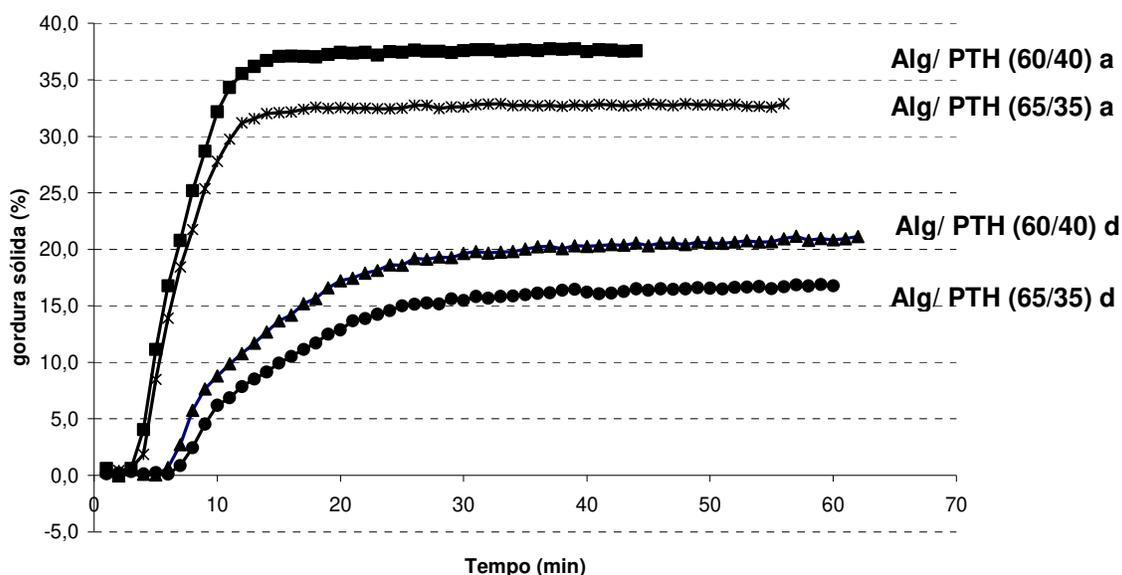


Figura 22- Curvas de cristalização isotérmica (25°C) das frações de Algodão/ PTH antes (a) e depois (d) da interesterificação.

Conforme estudos realizados por Azevedo, Grimaldi e Gonçalves (2007), para facilitar a discussão dos resultados, foram instituídos dois parâmetros de avaliação: período de nucleação (tempo de início de formação dos cristais) e teor máximo de sólidos (% máxima de sólidos obtida). A Tabela 21 apresenta os valores destes parâmetros para as frações de algodão/PTH antes e depois da reação química, obtidos a partir das curvas de cristalização (Figura 22).

Tabela 21 – Parâmetros de cristalização das gorduras de algodão/PTH a 25°C.

Amostra	Período de nucleação (min)	Teor máximo de sólidos (%)
Algodão/PTH (60/40) a	4	38
Algodão/PTH (60/40) d	7	21
Algodão/PTH (65/35) a	4	32
Algodão/PTH (65/35) d	7	17

Os dados observados acima (Figura 22 e Tabela 21) permitiram associar todas as técnicas abordadas anteriormente. A mistura com maior teor de PTH apresentou a 25°C maior teor de gordura sólida mesmo após a interesterificação química. Com a redistribuição dos AG houve aumento no teor de UUU e diminuição no teor de SSS (Tabela 16), promovendo cristalização mais lenta (período de indução de 4 para 7 min), com abaixamento da temperatura *onset* para a fração mais saturada (pico2) das amostras, conforme observado ao DSC (Tabela 17). Houve diminuição do teor máximo de sólidos após a reação, devido à queda no teor de SSS, ocasionando diminuição na consistência das gorduras avaliadas (Figura 21). Por fim, após a interesterificação as gorduras levaram mais tempo (~ 30 min) para atingirem o teor máximo de sólidos, se comparadas as suas misturas originais (~15 min).

Durante o estudo das modificações da estrutura cristalina de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura de leite e óleo de milho, Rodrigues, Anton e Gioielli (2003) aplicaram a técnica de monitoramento da cinética de cristalização analisando os resultados obtidos empregando a equação original de Avrami. Os autores observaram que o crescimento dos cristais não apresentou diferenças substanciais na cinética com a diminuição da temperatura de cristalização, nem com a adição de óleo de milho para todas as misturas nas três temperaturas estudadas (10°, 20° e 25°C).

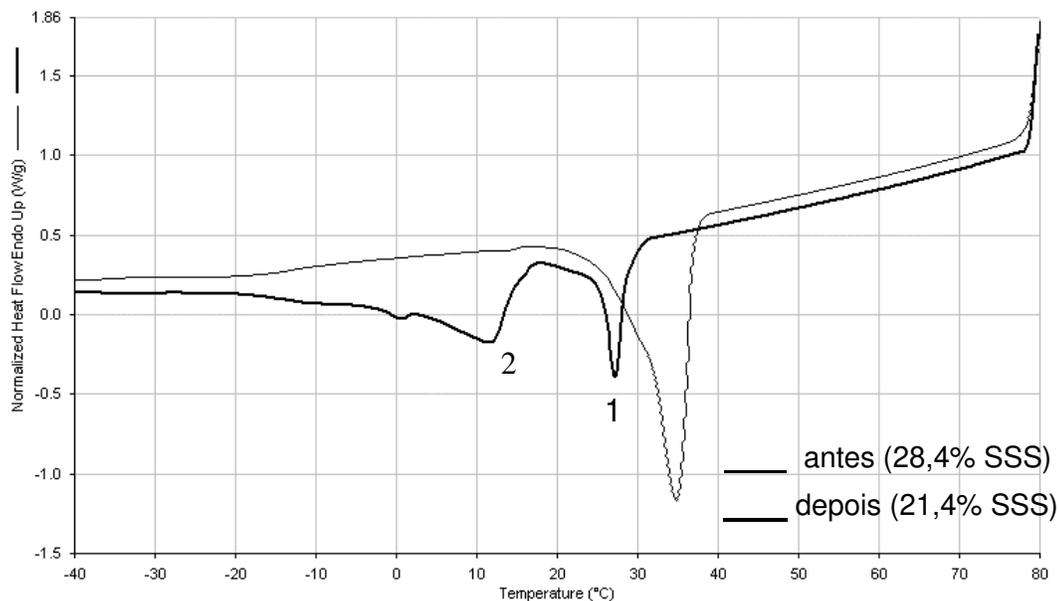
6.4.2 Avaliação das frações de Soja/PTH

A Tabela 22 apresenta os valores de temperatura inicial e final (*onset* e *endset*) e a entalpia para o fenômeno de cristalização das gorduras de soja/PTH e a Figura 23 apresenta o termograma de cristalização destas gorduras.

Tabela 22- Comportamento térmico durante a cristalização das gorduras de Soja/PTH antes e depois da interesterificação.

PARÂMETROS	Soja/PTH (55/45)		Soja/PTH (65/35)	
	Antes	Depois	Antes	Depois
<i>onset</i> pico 1 (°C)	39,1	31,7	39,0	37,0
<i>onset</i> pico 2 (°C)	-	17,6	-	15,5
<i>endset</i> pico 1 (°C)	15,7	18,3	18,6	18,8
<i>endset</i> pico 2 (°C)	-	-18,9	-	-19,7
Entalpia 1 (J/g)	64,6	15,9	45,9	15,0
Entalpia 2 (J/g)	-	42,0	-	33,8

Soja/ PTH (55/45)



Soja/PTH (65/35)

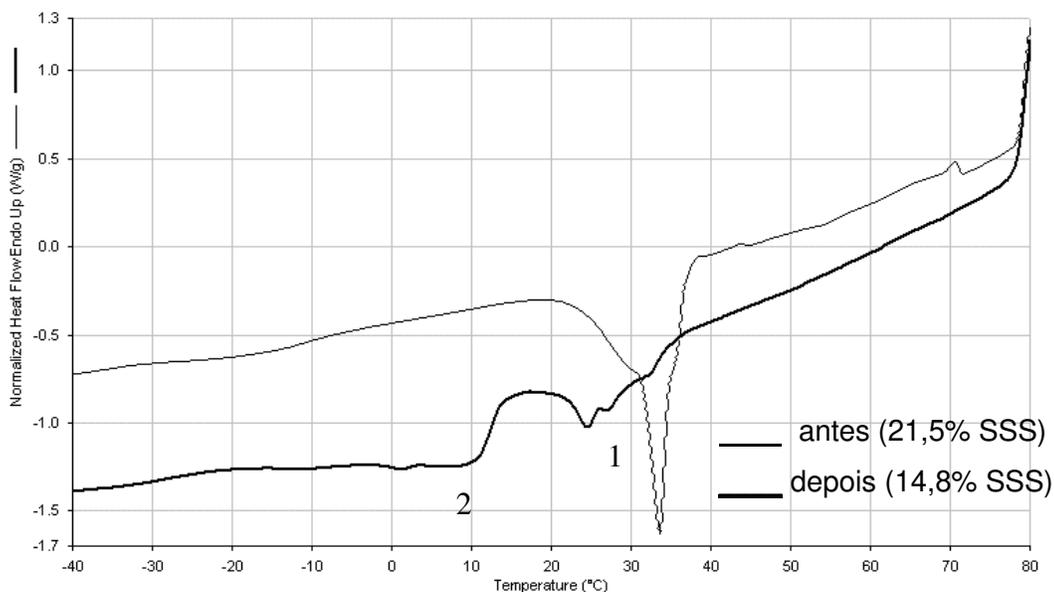


Figura 23- Curvas de cristalização das frações de Soja/ PTH antes e depois da interesterificação.

Verificou-se que as gorduras de soja/PTH nas duas proporções estudadas apresentaram comportamentos de cristalização diferentes antes e depois da reação química. Em ambas as gorduras houve diminuição na temperatura inicial de cristalização (*onset*) do grupo mais saturado (à esquerda), permitindo às amostras interesterificadas cristalizar em temperaturas menores que a de suas amostras originais (Tabela 22). Após a reação química a gordura de soja/PTH (65/35) apresentou aumento na entalpia do sistema para os dois grupos de

compostos presentes na amostra. Isto explica o surgimento de novas moléculas de TAG na amostra, com maior liberação de energia envolvida na cristalização.

As misturas originais de soja/PTH apresentaram único pico, correspondente ao grupo de compostos trissaturados, provenientes da PTH. Após a reação, as novas gorduras apresentaram dois grupos de compostos com comportamento térmico de cristalização diferenciado, representados pelos grupos 1 (TAG saturados) e 2 (TAG insaturados). Esta alteração nos constituintes e no comportamento térmico demonstra que a interesterificação modificou a composição lipídica das gorduras originais.

O aparecimento de um segundo grupo de compostos após a interesterificação pode ser explicado pelo % SFC (Figura 6) e pela composição em TAG (Tabela 16) das amostras. Estas análises demonstraram que devido à incorporação de AG insaturados do óleo de soja nos novos TAG formados houve queda no perfil de gordura sólida das amostras, os TAG representados por SUU tiveram seu conteúdo aumentado na faixa de 5- 21,5% para a amostra Soja/PTH (55/45) e de 29,4- 46,0% para a amostra Soja/PTH (65/35), enquanto o teor de SSS baixou de 28,4-21,4 % para a Soja/PTH (55/45) e de 21,5-14,8% para a Soja/PTH (65/35).

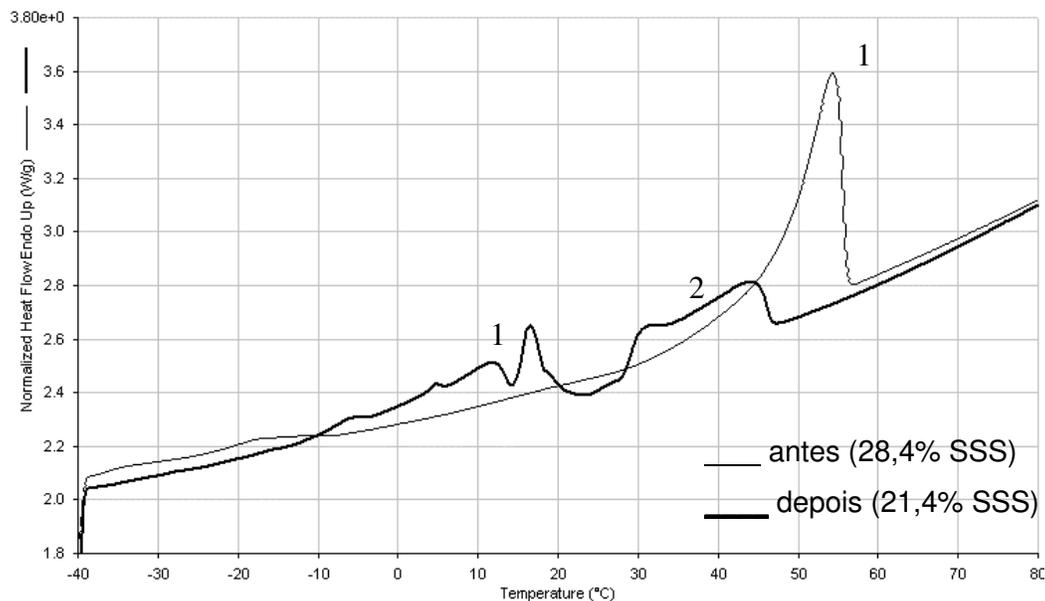
A Tabela 23 apresenta os valores de temperatura inicial e final (*onset* e *endset*) e a entalpia para o fenômeno de fusão das gorduras de soja/PTH.

Tabela 23- Comportamento térmico durante a fusão das gorduras de Soja/PTH antes e depois da interesterificação.

PARÂMETROS	Soja/PTH (55/45)		Soja/PTH (65/35)	
	Antes	Depois	Antes	Depois
onset pico 1 (°C)	28,4	-23,9	28,6	-9,7
onset pico 2 (°C)	-	24,3	-	21,5
endset pico 1 (°C)	56,9	22,4	55,7	17,3
endset pico 2 (°C)	-	47,8	-	52,1
Entalpia 1 (J/g)	68,0	45,5	49,9	25,1
Entalpia 2 (J/g)	-	36,2	-	41,3

Durante o estudo do comportamento de fusão das gorduras de soja/PTH observou-se que nas misturas originais a contribuição maior neste fenômeno se deve ao grupo de compostos trissaturados das amostras provenientes da gordura de PTH. A Figura 24 apresenta o termograma de fusão das gorduras de soja/PTH.

Soja/ PTH (55/45)



Soja/ PTH (65/35)

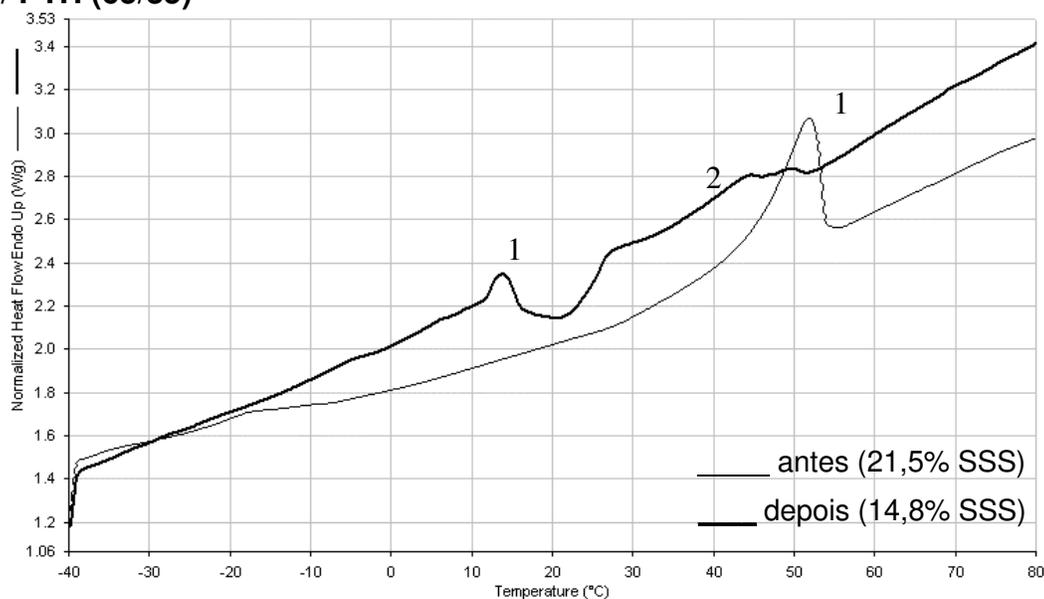


Figura 24- Curvas de fusão das frações de Soja/ PTH antes e depois da interesterificação.

Observou-se que após a interesterificação as amostras apresentaram dois grupos de compostos, com diferente comportamento de fusão. Houve um deslocamento da fração SSS para a esquerda (pico 2) em relação a sua mistura não interesterificada (pico 1), seguida de diminuição da entalpia de fusão (menor energia absorvida pelo sistema). Esta alteração nas propriedades físicas é resultante do menor teor de TAG triessaturados (Tabela 16) e menor teor de gordura sólida (Figura 6). Assim como para as gorduras de algodão/PTH, a

gordura interesterificada de soja/PTH (55/45) apresentou o pico 1 subdividido em pequenos grupos de compostos (Figura 24). Isto pode ser atribuído ao fato de que numa mesma faixa de temperatura diferentes formas cristalinas podem estar presentes e, deste modo, o processo de fusão ocorre irregularmente. Tal colocação está de acordo com Kok e seus colaboradores (1999), quando observaram que múltiplas fusões de fases nas curvas de fusão são causadas pelos cristais de diferentes tipos das moléculas gordurosas e pelas formas menos estáveis rearranjadas para um polimorfo mais estável.

O comportamento de cristalização de lipídios tem implicações muito importantes, principalmente no processamento industrial de produtos cujas características dependem, em grande parte, dos cristais de gorduras, como chocolates, manteigas, margarinas e *shortenings* (SATO, 2001).

Criado e seus colaboradores (2007), ao estudarem as características funcionais de azeite de oliva extra virgem e gordura de PTH interesterificados enzimaticamente em diversas proporções, observaram que as mudanças ocorridas na composição em TAG das misturas interesterificadas têm efeitos nas suas propriedades de fusão. Ao analisarem o termograma de cristalização os autores observaram diminuição gradual nas temperaturas *onset* de cristalização correspondendo à menor quantidade de gordura de PTH na mistura. Os termogramas de fusão indicaram que um aumento na temperatura final de fusão (*endset*) está relacionado à maior disponibilidade de TAG de alto ponto de fusão pertencentes à gordura de PTH.

O aumento da quantidade de gorduras totalmente hidrogenadas em uma mistura aumenta a entalpia de fusão da amostra resultante. Tal situação é esperada porque as gorduras totalmente hidrogenadas são compostas por TAG de alto ponto de fusão. Assim, o aumento da energia térmica absorvida está relacionado ao aumento da porcentagem de gordura totalmente hidrogenada presente na amostra (HUMPHREY; NARINE, 2004).

As Tabelas 24 e 25 apresentam o diâmetro médio e o número dos cristais presentes nas amostras de gordura de Soja/PTH obtidos por microscopia sob luz polarizada determinados a 30°C e 37°C, respectivamente.

Tabela 24- Parâmetros dos cristais para as frações de Soja/PTH antes e depois da interesterificação (30°C/ 24 h).

Soja/ PTH	Antes		Depois	
	Ø médio (µm)	n ° cristais	Ø médio (µm)	n ° cristais
55/45	5,12	6.006	5,59	3.886
65/35	5,93	5.555	4,79	8.261

Tabela 25- Parâmetros dos cristais para as frações de Soja/PTH antes e depois da interesterificação (37°C/ 24 h).

Soja/ PTH	Antes		Depois	
	Ø médio (µm)	n ° cristais	Ø médio (µm)	n ° cristais
55/45	5,76	5.421	8,00	3.489
65/35	7,23	1.281	128,0	24

Verificou-se que a 30°C (Tabela 24) as duas amostras apresentaram pequena variação no tamanho dos cristais. A amostra soja/PTH (55/45) apresentou menor número de cristais com aumento do diâmetro por campo de visão, enquanto a amostra soja/PTH (65/35) aumentou o número com conseqüente diminuição do diâmetro por campo após a reação de interesterificação. A Figura 25 representa as imagens dos cristais condicionados a 30°C, e permite observar que após a reação química as duas amostras apresentaram maior uniformidade dos cristais, conferindo maior homogeneidade para as novas gorduras.

Na temperatura de 37°C (Tabela 25) observou-se um comportamento semelhante para as duas amostras após a interesterificação. A reação ocasionou aumento no diâmetro médio dos cristais e diminuição do número por campo de observação. A gordura interesterificada de soja/PTH (65/35) possui ponto de fusão de aproximadamente 40°C, o que nas condições de estudo permitiu registrar cristais na forma de feixes, isolados e dispersos em grande quantidade de material fundido (Figura 26). Antes da reação as gorduras apresentaram aglomerados de pequenos cristais esferulitos, conferindo às amostras maior consistência.

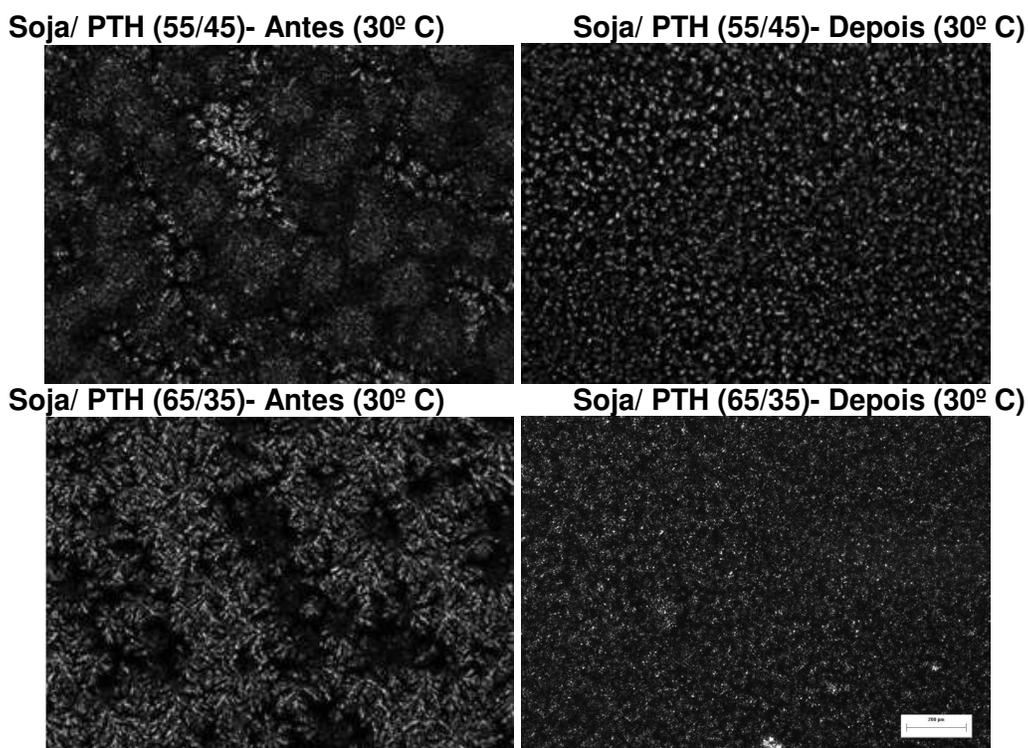


Figura 25- Imagens das frações de Soja/PTH antes e depois da interesterificação (30°C/ 24 h, com aumento de 40 vezes). A barra de escala representa 200 μm.

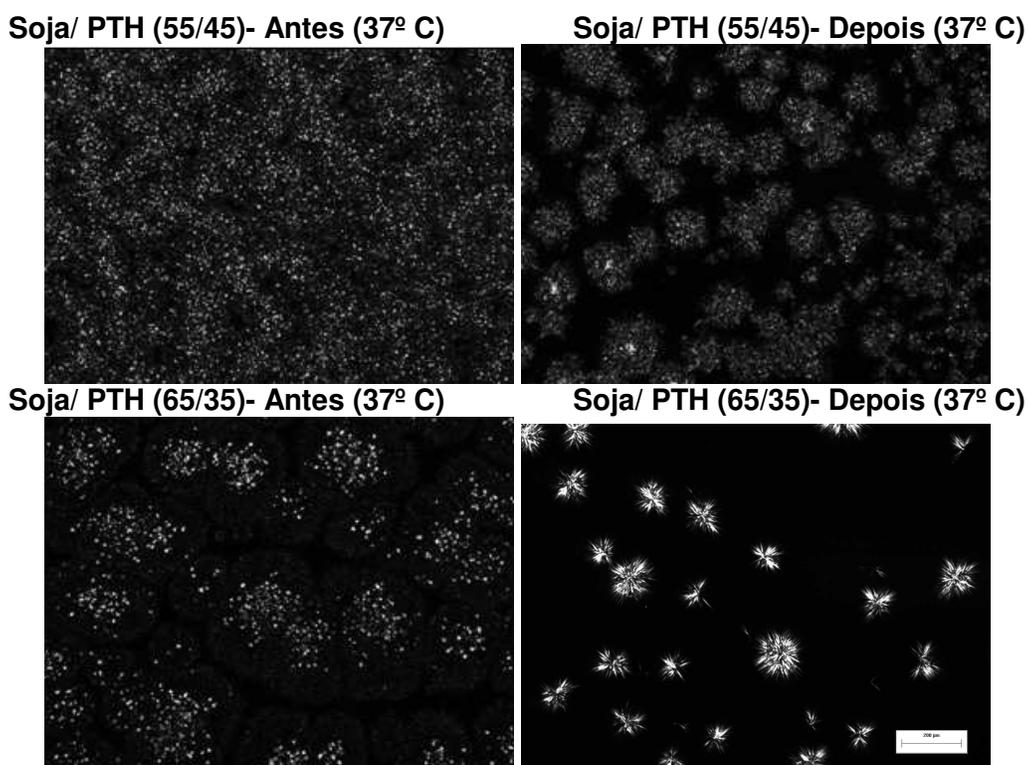


Figura 26- Imagens das frações de Soja/PTH antes e depois da interesterificação (37°C/ 24 h, com aumento de 40 vezes). A barra de escala representa 200 μm.

Gioielli, Simões e Rodrigues (2003) estudaram a interação de misturas binárias e ternárias de gorduras comerciais hidrogenadas. A morfologia dos cristais foi determinada por microscopia sob luz polarizada nas temperaturas de 30°, 35° e 40°C. Observou-se que os óleos parcialmente hidrogenados podem exibir uma mistura complexa de fases cristalinas, o que vai depender do grau de hidrogenação das amostras. As amostras avaliadas apresentaram cristais em diferentes tamanhos e número por campo de amostragem.

Hee Lee, Akoh e Lee (2008) interesterificaram enzimaticamente óleo de soja totalmente hidrogenado com óleo de canola e estearina de palma em diferentes proporções. Observou-se que a forma dos cristais é importante porque afeta a textura e propriedades funcionais de *shortenings*. Grande parte das gorduras produzidas apresentou-se na forma β' e poderia ser utilizada como alternativa livre de isômeros *trans* na indústria de panificação.

As curvas de consistência das gorduras de soja/PTH estão apresentadas na Figura 27.

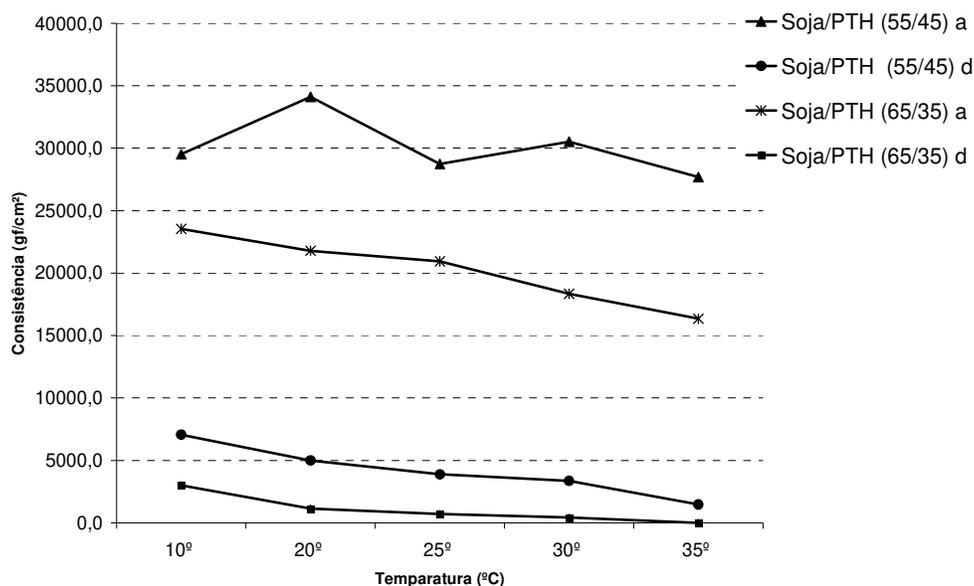


Figura 27- Consistência das frações de Soja /PTH antes (a) e depois (d) da interesterificação.

Conforme já descrito para as gorduras de algodão/PTH, as gorduras de soja/PTH foram avaliadas quanto à consistência em diferentes temperaturas e os valores obtidos foram comparados com outras técnicas, tais como %SFC, DSC e microscopia dos cristais de gordura. Assim como para as gorduras de algodão/PTH, as gorduras de soja/PTH que possuem maior teor de gordura de

PTH apresentaram maior %SFC (Figura 6) e maior consistência em todas as temperaturas avaliadas (Figura 27). Após a reação as frações apresentaram a mesma tendência em diminuir o %SFC e a consistência, estabelecendo relação direta entre teor de gordura altamente saturada, com %SFC e consistência.

A mistura de soja/PTH (55/45) antes da reação, assim como as misturas de algodão/PTH já discutidas, apresentou variação nos dados de consistência (10^o e 20^oC). Esta variação pode ser devida à consistência muito dura das amostras a 10^oC, expressando uma possível fratura na superfície da amostra durante a realização dos testes.

Comparando os cristais observados na avaliação microscópica (Figuras 25 e 26) com os dados de consistência (Figura 27), observou-se que após a reação química houve aumento na homogeneidade dos cristais a 30^oC, com conseqüente melhoria da consistência. Na temperatura de 37^oC (mais próxima do ponto de fusão das gorduras), embora com a reação química os cristais tenham apresentado diâmetro maior, a menor quantidade deles no campo de visão demonstra que há maior quantidade de material líquido na amostra, corroborando com a diminuição da consistência.

Utilizando a Tabela 6 proposta por Haighton (1959) para classificar a consistência de produtos gordurosos foi possível classificar a gordura interesterificada de soja/PTH (55/45) como sendo “muito dura, no limite de espalhabilidade” (1466 gf/ cm² a 35^oC). Porém, a gordura de soja/PTH (65/35) interesterificada a partir de 25^oC apresentou consistência de 724 gf/cm², podendo ser classificada como gordura “plástica e espalhável”.

Rodrigues, Anton e Gioielli (2003) avaliaram a consistência de lipídios estruturados obtidos por interesterificação química a partir de misturas de gordura de leite e óleo de milho e observaram que a adição do óleo de milho provocou diminuição na consistência de todas as amostras, pelo fato de ser um óleo líquido e assim provocar a diluição da rede cristalina da gordura de leite. A consistência também foi diminuída com o aumento da temperatura, que provoca a fusão gradual dos cristais e conseqüentemente a destruição da rede cristalina, o que confere plasticidade à gordura.

A Figura 28 apresenta o comportamento de cristalização das gorduras de soja/PTH em isoterma de 25^oC e permite observar as diferenças na velocidade de

cristalização e o teor final de gordura sólida das amostras, a fim de representar uma condição ambiente.

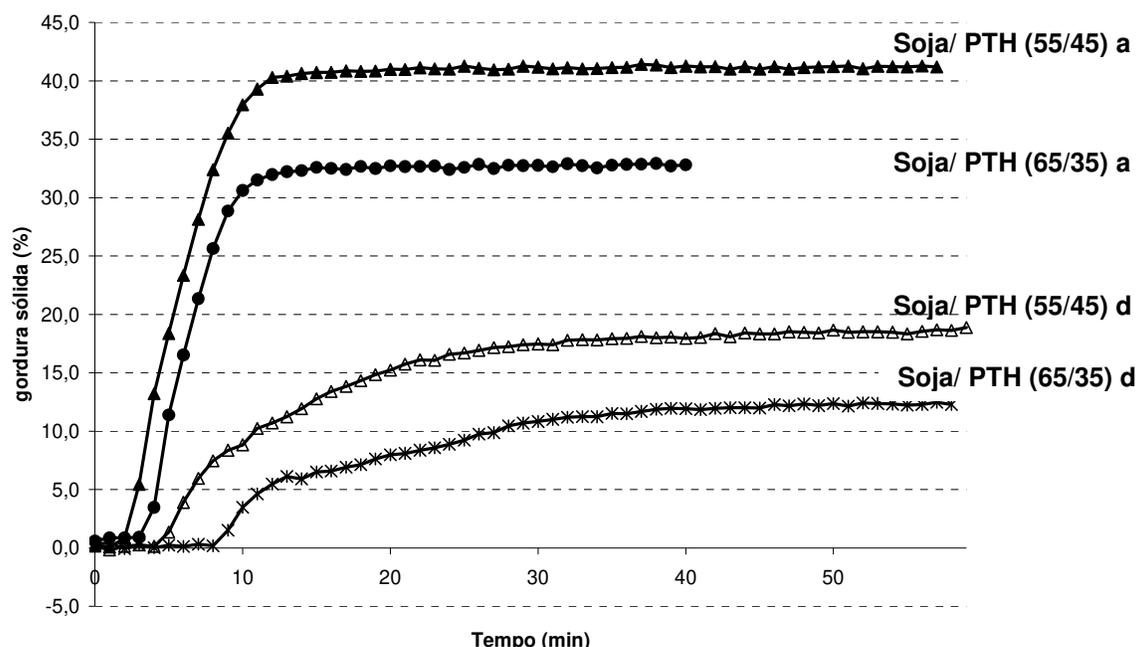


Figura 28- Curvas de cristalização isotérmica (25°C) das frações de Soja/ PTH antes (a) e depois (d) da interesterificação.

A Tabela 26 apresenta os valores do período de nucleação e teor máximo de sólidos para as frações de soja/PTH antes e depois da reação química obtidos a partir da isoterma de cristalização (Figura 28).

Tabela 26 – Parâmetros de cristalização das gorduras de soja/PTH a 25°C.

Amostra	Período de nucleação (min)	Teor máximo de sólidos (%)
Soja/PTH (55/45) a	4	41
Soja/PTH (55/45) d	6	19
Soja/PTH (65/35) a	5	33
Soja/PTH (65/35) d	10	12

Assim como realizado anteriormente para as gorduras de algodão/PTH, os dados apresentados na Figura 28 e na Tabela 26 permitiram comparar algumas das técnicas abordadas anteriormente. A mistura com maior teor de PTH apresentou a 25°C maior %SFC, mesmo após a interesterificação química. Houve diminuição do teor máximo de sólidos das frações após a reação, aumento no teor de SUU e diminuição de SSS (Tabela 16), o que ocasionou acentuada queda na consistência das gorduras (Figura 27) em todas as temperaturas avaliadas.

A diferença no período de indução da cristalização das amostras, antes e depois da interesterificação, não foi o parâmetro mais significativo [4-6 min para soja/PTH (55/45) e 5-10 min para soja/PTH (65/35)]. Deve-se observar que as amostras interesterificadas levaram mais tempo (~35 min) para atingir o teor máximo de gordura sólida que suas correspondentes misturas não interesterificadas (~12 min), representando fator importante na diferenciação de cristalização destas frações.

Segundo dados da literatura, o SFC menor que 32% a 10° C é essencial para boa espalhabilidade em temperatura de refrigeração. O SFC a 20 e 22° C determina a estabilidade do produto e sua resistência à exsudação do óleo em temperatura ambiente; um valor de até 10% é essencial para prevenir a saída do óleo. Teores de sólidos entre 35 e 37° C determinam as propriedades de densidade e sabor das gorduras na boca. Margarinas sem aquela sensação de cerosidade na boca possuem menos de 3,5% de SFC a 33,3° C e se fundem completamente na temperatura do corpo (KARABULUT; TURAN; ERGIN, 2004; WASSELL; YOUNG, 2007).

6.5 Refino das gorduras selecionadas

Mediante as propriedades estudadas, as gorduras produzidas em planta piloto foram selecionadas para aplicação alimentícia considerando-se principalmente o conteúdo de gordura sólida, o menor teor de SSS e a menor consistência. Estas frações foram submetidas aos processos de refino de clarificação e desodorização.

Após o refino as gorduras foram avaliadas quanto ao teor de AGL, índice de peróxidos, sabões, cor e teor de Metanol. Estes parâmetros avaliados apresentaram em média teores de %AGL de 0,2% em ácido oléico, índice de peróxidos de 3,0 mEq O₂/ kg, 15 mg. kg⁻¹ de sabões e cor Lovibond vermelha (cubeta de 5 ¼') igual a 2,1 para a gordura de Soja/ PTH (65/35) e 3,2 para a gordura de Algodão/ PTH (65/35).

O processo de interesterificação química com catalisador metóxido de sódio produz o metanol como subproduto da reação. A avaliação deste subproduto foi realizada em laboratório privado, cujo laudo técnico está apresentado no ANEXO 4. Apenas uma das amostras interesterificadas e

desodorizadas foi encaminhada para análise, uma vez que o processo foi sempre o mesmo para as demais gorduras, encontrando teor de 2,7 mg metanol /kg de amostra. Segundo dados apresentados pela CETESB (ANEXO 5), para humanos a menor dose tóxica publicada (TDL₀) do metanol é de 340 mg/kg. Logo, as gorduras produzidas neste trabalho são seguras quanto a este contaminante.

6.6 Caracterização das gorduras parcialmente hidrogenadas (controle) e comparação com as gorduras selecionadas para aplicação alimentícia (teste)

A Tabela 27 apresenta os índices de identidade e a composição em AG das gorduras comerciais parcialmente hidrogenadas utilizadas como matéria-prima controle (alto teor de AGT) e comparadas com as gorduras interesterificadas (*low trans*) produzidas neste trabalho.

Tabela 27- Caracterização das matérias-primas parcialmente hidrogenadas.

	Ice-Plus	Fry-P
Índice de Iodo calc.^a	71	71
Índice de Saponif. calc.^b	191	192
Composição em ácidos graxos (%)		
C14:0	-	0,1
C16:0	10,0	11,5
C16:1	-	0,2
C17:0	2,0	0,1
C18:0	12,8	10,0
C18:1 TRANS	24,0	23,3
C18:1	42,0	48,8
C18:2 TRANS	3,3	1,7
C18:2	4,4	3,0
C18:3 TRANS	-	-
C18:3	0,2	0,2
C20:0	0,6	0,4
C20:1	-	0,1
C22:0	0,5	0,5
C24:0	0,2	0,2
Saturados (%)	26,1	22,7
Monoinsaturados (%)	42,0	49,2
Polinsaturados (%)	4,6	3,2
Trans totais (%)	27,3	24,9
P/Sat^c	0,2	0,1

- não detectado nas condições de análise

^a valor expresso em g de I₂/ 100g amostra

^b valor expresso em mg de KOH/ g de amostra

^c Relação polinsaturado/ saturado

Pode-se observar que as gorduras controle parcialmente hidrogenadas são bastante semelhantes entre si quanto à composição em AG, apresentam elevado conteúdo de AGT e possivelmente foram produzidas a partir de óleo de

soja (cerca de 11% de C16:0). As gorduras comerciais foram comparadas com as gorduras teste (*low trans*) quanto ao grau de saturação e presença de isômeros *trans* em sua composição lipídica (Figura 29).

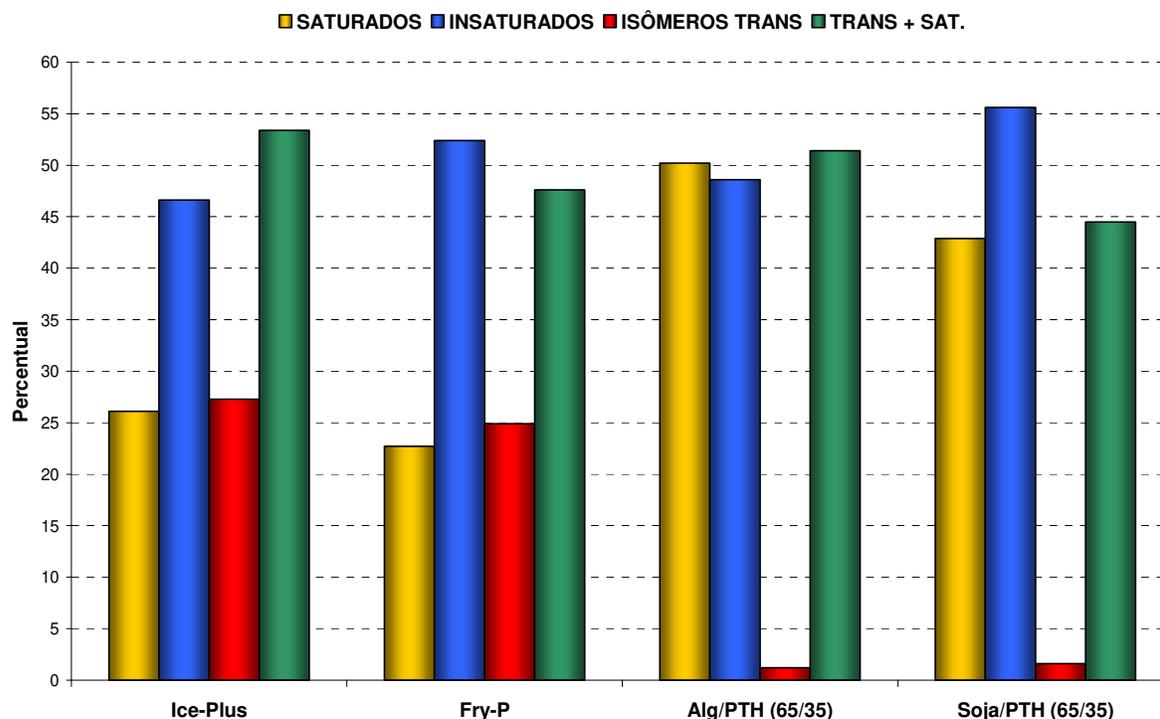


Figura 29- Classificação das gorduras comerciais e das gorduras *low trans* selecionadas para aplicação segundo grau de saturação dos ácidos graxos e teor de AGT.

As gorduras comerciais apresentaram cerca de 50% de sua composição constituída por AGS e AGT, sendo o restante formado por gorduras insaturadas na configuração *cis*. As gorduras produzidas neste trabalho (*low trans*) apresentaram elevado teor de compostos saturados (43 a 50%) e menos de 2% de AG insaturados na configuração *trans*. Além disso, pode-se observar que a razão P/Sat das amostras comerciais (0,1 e 0,2) é bastante inferior à das amostras *low trans* (0,7 e 0,9) (Tabela 14), permitindo considerar que as amostras produzidas neste estudo fornecem maior quantidade de AG essenciais e o teor de “*trans* + saturados” de todas as gorduras aplicadas apresentaram a mesma proporção (45-55%).

A presença de elevado teor de AGT pode afetar a cinética de cristalização do produto final, uma vez que estes compostos podem formar cristais do tipo β' , mesmo que a tendência natural da gordura seja de formar cristais do tipo β .

Portanto, a substituição de gorduras contendo isômeros *trans* pode requerer que um outro mecanismo cinético seja adotado dirigindo o polimorfismo para uma forma cristalina mais apropriada (MAYAMOL et al., 2004).

As gorduras *low trans* foram comparadas com as gorduras obtidas de margarinas de mesa comerciais quanto ao %SFC, a fim de selecionar e definir a aplicação em formulação alimentícia (Figura 30). As gorduras Fry/soja e Ice/soja (50/50) são resultantes da diluição das gorduras comerciais controle Fry-P e Ice-Plus com 50% de óleo de soja. Os teores de sólidos das gorduras aplicadas nas formulações alimentícias deste trabalho estão apresentados na Figura 31.

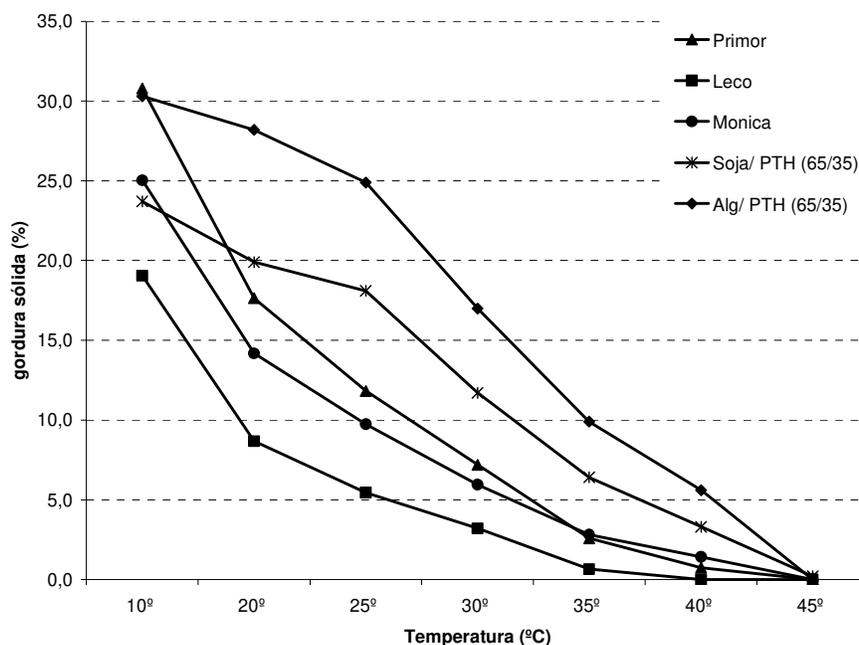


Figura 30- Curvas de sólidos das gorduras interesterificadas escolhidas para aplicação e das margarinas comerciais.

A gordura de algodão/PTH (65/35) apresentou %SFC fora do perfil esperado para aplicação em margarinas de mesa, principalmente pelo elevado %SFC nas temperaturas de refrigeração (10°C) e ambiente (25- 30°C), quando comparada com o perfil das gorduras de produtos comerciais. Deste modo, esta gordura *low trans* foi selecionada para aplicação direta em formulação de bolo do tipo inglês, sendo considerada um *shortening* para aplicação em produtos de panificação. Como amostra controle a gordura parcialmente hidrogenada Ice-plus foi selecionada para uso na mesma aplicação.

Embora nas temperaturas de 10° e 20°C o %SFC das amostras controle seja elevado para uso nas condições de refrigeração (Figura 31), existem outros parâmetros que devem ser levados em consideração para se atribuir consistência e aplicação de uma gordura, pois esta propriedade depende não só do teor de gordura sólida como, principalmente, das propriedades de cristalização. Segundo Miskandar e seus colaboradores (2005), a seleção de óleos e gorduras e as condições de processamento devem ser realizadas com grande cuidado e a caracterização da tendência polimórfica pode definir a aplicação.

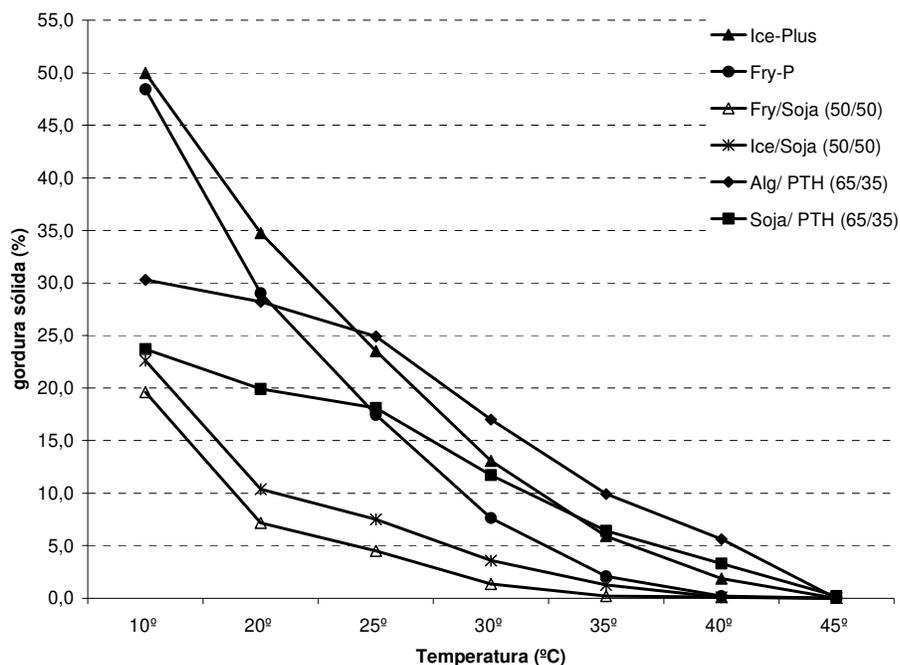


Figura 31- Curvas de sólidos das gorduras comerciais e das gorduras interesterificadas escolhidas para aplicação.

A gordura de soja/PTH foi selecionada para aplicação em margarina de mesa visto ser a que mais se aproximou do perfil de gordura sólida deste produto. Como gordura controle utilizou-se a gordura parcialmente hidrogenada Fry-P.

Segundo Jeyarani, Reddy (2003), Rousseau e colaboradores (2005), em muitos casos uma gordura deve ser diluída com um outro óleo para obter propriedades físicas, nutricionais e reológicas desejáveis. Para List e seus colaboradores (1995), a adição de um óleo líquido pode ser necessária para a produção de margarinas suaves e espalháveis e pode ser feita mediante a mistura do óleo a uma base interesterificada ou pela incorporação de menor quantidade de compostos trissaturados na mistura não interesterificada.

Deste modo, buscou-se avaliar o desempenho das gorduras controle e *low trans* em margarinas com 80% de lipídios, utilizando a fase oleosa 100% pura e também diluída com 50% de óleo de soja.

6.7 Produção de margarinas de mesa

Após o processamento, as margarinas já envasadas foram mantidas em repouso sob refrigeração (10°C) por 5 dias e posteriormente foram submetidas à avaliação de suas propriedades de textura e estabilidade da emulsão. O tempo mínimo de estocagem em geladeira para a cristalização adequada de frações oleosas é de 24 horas.

6.7.1 Comparação com margarinas comerciais

Após o período de repouso observou-se que as margarinas (controle e teste) apresentaram algumas diferenças em relação à consistência, espalhabilidade, sabor e aparência geral. Diante destas alterações, buscou-se compará-las com margarinas comerciais disponíveis na região norte do Brasil (Belém-PA), considerando que estas poderiam oferecer parâmetros mais semelhantes às características das margarinas elaboradas neste trabalho.

A Figura 32 apresenta as curvas de sólidos das margarinas comerciais de Belém e das gorduras empregadas na elaboração das margarinas neste estudo.

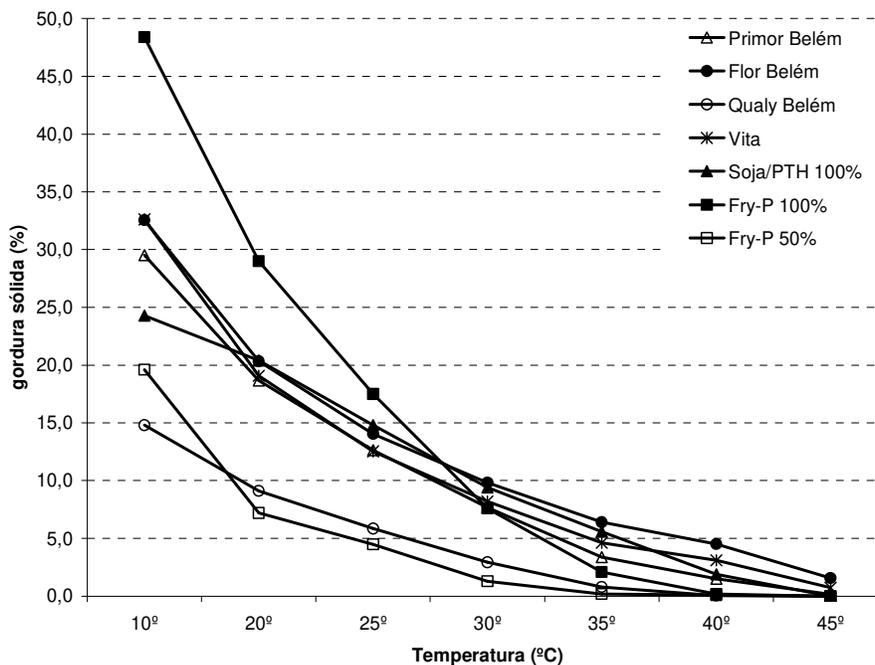


Figura 32- Curvas de sólidos das gorduras obtidas das margarinas comercializadas em Belém-PA e das margarinas produzidas neste estudo.

Observou-se que a margarina produzida com a gordura *low trans* (soja/PTH 100%) apresentou % SFC semelhante ao das margarinas comerciais de Belém. A margarina contendo gordura de soja/PTH diluída com 50% de óleo de soja não foi analisada, uma vez que apresentou migração de óleo na emulsão, descaracterizando-se para esta finalidade até mesmo em nossa região. As margarinas controle (Fry-P 100% e Fry-P 50%) apresentaram perfil de sólidos muito diferentes, uma vez que a fração gordurosa foi diluída com óleo líquido. Porém, a margarina Fry-P 50% apresentou % SFC próximo ao obtido na margarina comercial Qualy.

Segundo Miskandar e seus colaboradores (2005), consistência de uma margarina a uma dada temperatura pode ser prevista pelo % SFC e pelo tipo dos cristais da sua fase oleosa. Um produto com 10-20% SFC deve apresentar boa espalhabilidade na temperatura de uso.

Deste modo, a Figura 33 apresenta a avaliação de consistência (gf/cm^2) das margarinas *low trans* produzidas neste estudo, com a consistência das margarinas de mesa disponíveis em Belém- PA a 10°C . Esta comparação foi realizada em virtude da baixa espalhabilidade observada nas margarinas Fry-P (100%) e soja/PYH (100%) nas condições de uso (refrigeração).

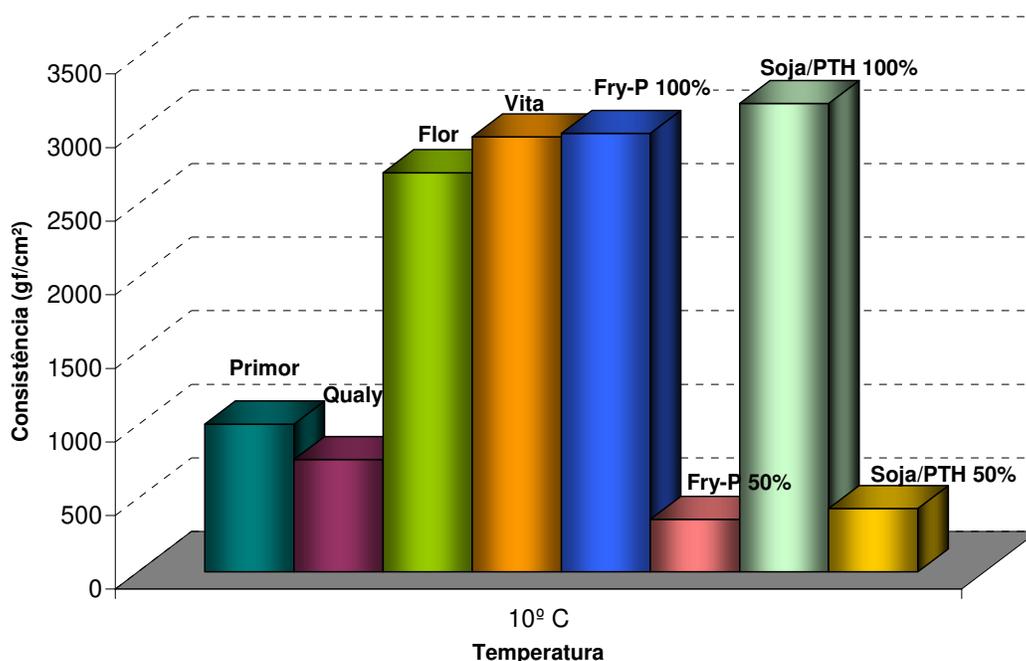


Figura 33- Consistência sob temperatura de refrigeração (10°C) das margarinas comercializadas em Belém- PA e das margarinas produzidas neste estudo.

Os dados obtidos permitiram observar que na temperatura de refrigeração (10°C) as margarinas comerciais Beija Flor (Flor) e Vita apresentaram consistência elevada, assim como as margarinas produzidas neste estudo com 100% da gordura pura compondo a emulsão.

Segundo a classificação de consistência de produtos gordurosos proposta por Haighton (1959) (Tabela 6), os produtos cuja consistência está acima de 1000 gf/cm² são considerados “muito duros, no limite de espalhabilidade”. Quando a consistência varia entre 200-800 gf/cm² os produtos são tidos como “plásticos e espalháveis” e quando abaixo de 100 gf/cm² são “muito macias, não espalháveis”.

Deste modo, embora consideradas “muito duras, no limite de espalhabilidade” a 10°C, as margarinas Fry-P 100% e Soja/PTH 100% podem ser aplicadas quando refrigeradas se comparadas às margarinas comerciais Beija Flor e Vita. Nesta mesma condição, as margarinas Fry-P 50% e Soja/PTH 50% apresentaram baixa consistência em relação às comerciais, mas podem ser classificadas como “plásticas e espalháveis”.

Segundo DeMan, Dobbs e Sherman (1979), citados por Simões, Gioielli e Oliveira (1998), a espalhabilidade de margarinas e manteiga é um aspecto importante para a aceitabilidade destes produtos pelo consumidor. Utilizando um painel de análise sensorial com provadores treinados, solicitados a espalhar manteiga ou margarina com uma faca em biscoitos, os autores concluíram que a consistência na faixa de 125 a 500 gf/cm² geralmente resultava em espalhabilidade considerada ideal. A 5°C, as consistências de margarinas duras e manteigas muito duras variavam de 740 a 815 gf/cm², já as margarinas cremosas apresentavam boa espalhabilidade, com consistência entre 250 a 500 gf/cm². Por outro lado, a 20° e 25°C tais margarinas mostravam consistência abaixo de 100 gf/cm² e eram julgadas muito macias.

A Figura 34 apresenta a avaliação de consistência (gf/cm²) das margarinas *low trans* produzidas neste estudo, com a consistência das margarinas de mesa disponíveis em Belém- PA a 25°C.

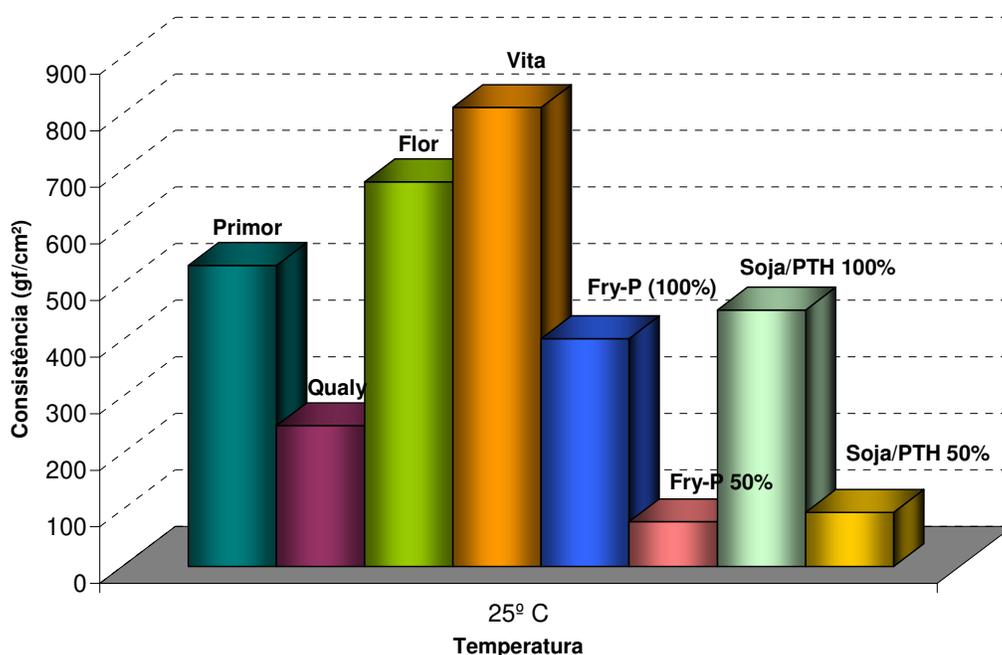


Figura 34- Consistência sob temperatura ambiente (25°C) das margarinas comercializadas em Belém- PA e das margarinas produzidas neste estudo.

Na condição ambiente (25°C) as margarinas Fry-P (100%) e Soja/PTH (100%) apresentaram-se mais macias em relação às comerciais Beija Flor e Vita, e mais consistentes que as comerciais Primor e Qualy da região norte (Figura 34).

As margarinas cujas fases oleosas da emulsão foram diluídas com 50% de óleo de soja (Fry-P 50% e Soja/PTH 50%) apresentaram baixa consistência quando avaliadas a 25°C. Utilizando a classificação da Tabela 6, tais margarinas foram classificadas como “muito macias, não espalháveis” e impróprias para aplicação como margarinas de mesa. As margarinas Fry-P 100% e Soja/PTH 100% apresentaram consistência mais macia que as comerciais Beija Flor e Vita e intermediárias entre Primor e Qualy, porém mantiveram-se apropriadas para o uso em condição ambiente, podendo ser classificadas como “plásticas e espalháveis” .

Os dados de consistência permitiram correlacionar e comparar a influência da composição química das gorduras utilizadas nas margarinas (teor de AGT e % SFC) entre as gorduras controle e teste (*low trans*). Observou-se que a gordura controle Fry-P apresentou maior teor de gordura sólida nas temperaturas avaliadas em relação à gordura de soja/PTH (Figura 32), mas a consistência da margarina Fry-P 100% foi menor que a da margarina soja/PTH 100% nas duas condições avaliadas (Figuras 33 e 34).

Estas diferenças podem ser explicadas principalmente pela composição em AG das gorduras aplicadas. A Figura 29 apresenta a composição destas gorduras quanto ao grau de saturação dos ácidos graxos e a presença de AGT. Os dados obtidos permitiram afirmar que o alto teor de isômeros *trans* na gordura controle (Fry-P) e o alto teor de ácidos graxos insaturados na gordura teste (soja/PTH), influenciaram a formação dos cristais nas margarinas elaboradas com estas gorduras e conseqüentemente outras propriedades tais como consistência, espalhabilidade, sabor e aparência geral.

De acordo com Wassell e Young (2007), as gorduras *trans* favorecem alguns atributos físicos e funcionais em determinadas aplicações. Geralmente é esperado que um *shortening* apresente ampla faixa de aplicação e isto se deve muitas vezes à sua composição lipídica, principalmente aos AGT. Deste modo, a remoção dos AGT tende a minimizar esta versatilidade e, sob este ponto de vista, pode ser mais viável reduzir o teor dos ácidos graxos saturados. A redução dos compostos saturados pode ser obtida através de um aumento na proporção da fase aquosa da emulsão, ampliando a faixa de atuação do produto. Por outro lado, a utilização de menor quantidade de gordura numa emulsão requer o uso de maior quantidade de emulsificantes.

Zhang, Jacobsen e Adler-Nissen (2005) produziram gordura para aplicação em quatro diferentes tipos de margarinas utilizando estearina de palma e gordura de coco (70:30) interesterificadas enzimaticamente e depois diluída com 50% de óleo de girassol. Os autores observaram que a consistência das margarinas foi afetada pela temperatura e tempo de estocagem, o que possivelmente foi devido aos diferentes tamanhos dos cristais formados.

Rodrigues e colaboradores (2004) avaliaram as características físicas e químicas de creme vegetal comercial contendo ésteres de fitosteróis, comparando-o com margarinas comuns disponíveis no mercado brasileiro e observaram que a 10°C algumas margarinas apresentaram consistência de 1819,4 gf/cm² e a 30°C já não apresentavam espalhabilidade. Mudanças bruscas de consistência não são consideradas como comportamento adequado para margarinas e *spreads* em geral, pois estes devem manter sua consistência de modo que sejam espalháveis ao menos entre as temperaturas de refrigeração doméstica e ambiente.

Juntamente com a baixa consistência, observou-se que as margarinas Fry-P 50% e Soja/PTH 50% apresentaram exsudação de óleo, com perda da estabilidade da emulsão quando mantidas por 24 horas em temperatura ambiente (Figura 35).

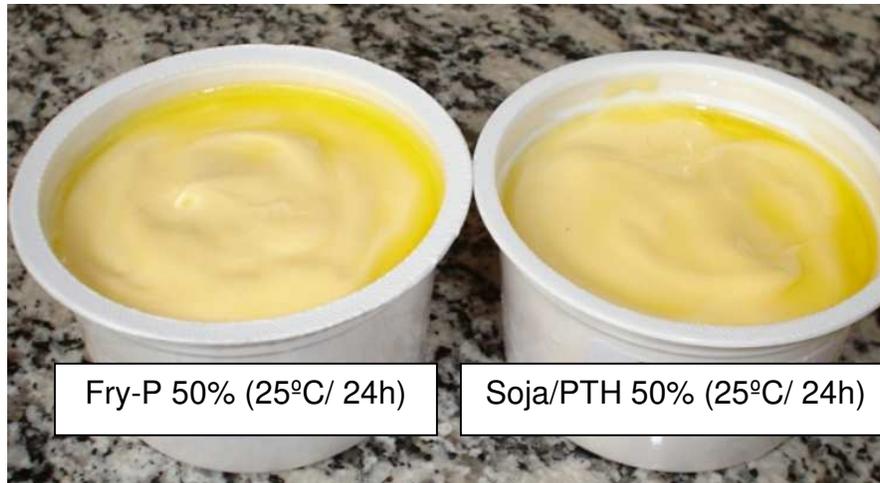


Figura 35- Exsudação do óleo das margarinas Fry-P 50% e Soja/PTH 50% em temperatura ambiente.

Este comportamento está de acordo com Miskandar e seus colaboradores (2005) ao relatarem que a separação de óleo ocorre quando a proporção sólido/líquido não é apropriada e devido às condições de processamento e transformações dos cristais para a forma β , os quais crescem continuamente até a rede não suportar o óleo líquido na sua estrutura cristalina.

As condições estabelecidas durante o processo de produção das margarinas foram as mesmas para as quatro margarinas (Fry-P 100%, Soja/PTH 100%, Fry-P 50% e Soja/PTH 50%) e foram determinadas segundo experiência e conduta padrão adotadas na empresa DANISCO (Cotia-SP, Brasil) para produção de margarinas de mesa com 80% de lipídios.

As falhas observadas nas margarinas (controle e teste) após o processamento (elevada consistência a 10°C, baixa espalhabilidade e exsudação do óleo a 25°C) podem ser atribuídas aos parâmetros já discutidos (composição em AG, % de sólidos, tipo e tamanho dos cristais formados), porém as condições de processo também devem ser levadas em consideração.

As gorduras que não são estáveis na forma β' se transformarão durante a estocagem em cristais na forma β . A transformação da forma α (mais instável)

para a forma β' (estabilidade intermediária) acontece no equipamento de cristalização (Perfector ou Kombinator). A plasticidade final de uma margarina depende do processo de cristalização, da composição da gordura e das condições de processo. Em alguns casos, a alta quantidade de óleo líquido na mistura pode causar problemas como exsudação de óleo na margarina. Esta falha pode ser solucionada com a diminuição da quantidade de óleo na mistura, com adição de emulsificante especial ou ainda modificando as condições de processamento (GERSTENBERG SCHRÖDER, 2007).

A unidade “máquina de pinos”, ou cristizador intermediário, pode ser utilizada combinada ou individualmente. Esta unidade de cristalização é empregada para aumentar o trabalho mecânico no produto, aumentando a homogeneidade dos cristais, a plasticidade e espalhabilidade. Além disso, o produto ganha mais tempo para se cristalizar sem qualquer adição de frio.

As margarinas produzidas neste estudo passaram por apenas uma unidade de batimento. A cristalização da gordura ocorreu enquanto a emulsão atravessava o sistema de trocador de calor por superfície raspada da unidade Perfector. Porém, com apenas uma unidade de batimento a cristalização e plastificação não se mostraram eficientes para incorporar adequadamente o óleo líquido na rede cristalina, principalmente para as margarinas Fry-P 50% e Soja/PTH 50%. Seria necessário mais uma unidade de batimento para garantir que mais cristais se formassem, assumindo tamanho e forma apropriados para o tipo de produto em questão.

De acordo com DeMan, DeMan e Blackman (1989), citado por Miskandar e seus colaboradores (2005), nos casos onde os óleos e gorduras cristalizam lentamente as margarinas endurecem durante a estocagem. Este fenômeno é conhecido como pós-endurecimento e é causado por condições inadequadas de processamento e pode ser corrigido com o aumento do trabalho mecânico aplicado ao produto durante a etapa de cristalização, o que melhora a consistência e estabilidade da margarina.

List e seus colaboradores (1995) produziram margarinas com 80% de lipídios a partir de gordura interesterificada de óleo de soja com gordura de soja trissaturada (80:20) e compararam com margarinas produzidas com óleo de soja parcialmente hidrogenado. Observou-se que as gorduras interesterificadas

cristalizam mais lentamente que os óleos hidrogenados quando processados nas mesmas condições e que os produtos comercialmente preferidos são os que apresentaram 10-13% de SFC a 10°C e consistência na faixa de 200 a 550 gf/cm².

As margarinas de mesa podem ser classificadas em dois tipos: as refrigeradas e as não refrigeradas, ambas espalháveis na temperatura ambiente. Porém as margarinas não refrigeradas não devem ser adicionadas de óleo líquido, para que possam se manter suficientemente firmes dentro da embalagem. Deste modo, apenas as margarinas Fry-P 100% e Soja/PTH 100% desenvolvidas neste trabalho podem ser classificadas como margarinas de mesa refrigeradas e preferencialmente para uso em regiões de clima tropical. As margarinas Fry-P 50% e Soja/PTH 50% não apresentaram boa funcionalidade, devido a exsudação do óleo e consistência muito macia, sendo recomendadas apenas para fins culinários.

Com base nas propriedades físicas das margarinas produzidas neste estudo e nas suas limitações de uso como margarina de mesa nas condições de refrigeração e ambiente, decidiu-se que as margarinas seriam aplicadas na elaboração de bolo do tipo inglês.

De acordo com Wassell e Young (2007), os óleos e gorduras adicionados em pães, bolos e produtos de panificação similares são frequentemente chamados de *shortenings* que irão contribuir com a maciez, melhorar o volume da massa, a textura, estrutura de miolo e vida de prateleira dos produtos.

6.8 Produção de bolos tipo inglês

Os bolos do tipo inglês foram formulados com as gorduras Ice-Plus (controle) e Algodão/PTH 65/35 (*low trans*); com as margarinas Fry-P 100% e Fry-P 50% (controle) e Soja/PTH 100% e Soja/PTH 50% (*low trans*).

Durante o preparo, a massa dos bolos elaborados com as gorduras (Ice-Plus e Algodão/PTH) apresentou maior dificuldade em incorporar a gordura e formar a emulsão inicial contendo todos os outros ingredientes, exceto a farinha de trigo, o amido de milho e o fermento. As gorduras foram previamente plastificadas nas mesmas condições que as margarinas, e adicionadas de conservantes e nitrogênio para melhorar a aparência. Estas gorduras, conforme já discutido anteriormente, apresentaram elevado teor de gordura sólida e

consistência, porém o uso como *shortenings* em panificação pode ser aplicado quando comparadas com gorduras de produtos comerciais.

De acordo com Esteller, Amaral e Lannes (2004), durante o processo de batimento dos ingredientes (açúcar, sal, fermento) podem não ser uniformemente incorporados com a água na farinha de trigo, exigindo maior agitação e controle do tempo. Durante o processo de fermentação, a água, compostos voláteis e o CO₂ difuso na solução de amido e proteínas expandem na forma de células de tamanhos variados. Estas células no miolo podem causar altas variações na firmeza e em outros parâmetros de textura.

A Figura 36 apresenta as imagens da incorporação da gordura na massa e permite observar a presença de grânulos de gordura dispersos no início do batimento.



Figura 36- Incorporação da gordura na massa de bolo.

Todas as formulações seguiram o mesmo procedimento de preparo da massa e forneamento, de modo que a única fonte de variação fosse a gordura ou margarina empregada. Os bolos foram avaliados dois a dois, sendo os pares Ice-Plus / Algodão/PTH, Fry-P 100% / Soja/PTH 100% e Fry-P 50% / Soja/PTH 50%.

6.8.1 Avaliação das propriedades reológicas dos bolos

Cada par de amostras foi produzido em dias diferentes, mas buscou-se seguir a mesma ordem e intervalo de tempo para a determinação das propriedades reológicas. As comparações foram realizadas com base na presença ou ausência de isômeros trans, mantendo constantes os demais parâmetros como: ingredientes, batimento, forneamento, intervalo de tempo, e demais características inerentes ao produto (gordura pura / margarina 100% / margarina 50%). Vale ressaltar que todas as margarinas continham 80% de

lipídios compondo a emulsão, porém as gorduras utilizadas na fase oleosa foram 100% puras ou 50% diluídas com óleo de soja).

As primeiras determinações realizadas foram a cor do miolo e o volume específico dos bolos prontos. As Tabelas 28 e 29 apresentam os dados médios obtidos para estas propriedades e avaliados estatisticamente quanto ao grau de diferença (teste de Tukey) com 95% de confiança, empregando-se o SAS (SAS Institute, 1995).

Tabela 28- Características de cor e volume específico (VE) dos bolos produzidos com gorduras e margarinas.

	Amostra	Miolo			VE (mL)
		L*	C*	h*	
Gordura	Ice-Plus	79,33 ^a	19,11 ^d	86,98 ^a	2,7 ^a
	Algodão/PTH	79,61 ^a	19,18 ^d	86,10 ^a	2,6 ^a
Margarina	Fry-P 100%	77,59 ^{ab}	20,00 ^d	82,01 ^d	2,2 ^a
	Soja/PTH 100%	76,30 ^b	21,09 ^c	82,79 ^{cd}	1,6 ^b
	Fry-P 50%	78,86 ^{ab}	24,13 ^b	83,73 ^{cb}	2,2 ^a
	Soja/PTH 50%	78,63 ^{ab}	25,64 ^a	84,42 ^b	2,4 ^a

Médias na mesma coluna seguidas por letras idênticas não diferem significativamente entre si ($p < 0,05$).

Os parâmetros de cor avaliados representam a medida da luminosidade de um material (L zero= preto; L 100= branco), a saturação (C) e a medida do ângulo da tonalidade (h*). Observou-se que quando os bolos preparados com gordura e com margarina foram comparados entre si (Tabela 28) a amostra Soja/PTH 100% mostrou-se diferente das demais quanto à luminosidade (L), à saturação (C) e ao volume específico. Este comportamento em relação ao volume pode ser atribuído à consistência da margarina Soja/PTH 100% já discutida anteriormente e representada nas Figuras 33 e 34. Devido a sua maior consistência e propriedades químicas de fusão e cristalização o volume dos bolos foi menor em relação aos bolos com outras fontes lipídicas. Os bolos produzidos com as gorduras Ice-Plus e algodão/PTH apresentaram maior luminosidade e tonalidade em relação aos demais, o que pode ser atribuído à própria matéria-prima que compõe as gorduras. O óleo de algodão possui coloração mais amarelada que os óleos refinados de soja e de PTH, o que justifica sua maior contribuição nos parâmetros em questão.

Marangoni (2007) avaliou a cor de bolos produzidos com farinha de Yacon e de linhaça, observando que os bolos se tornavam mais escuros quando maiores quantidades destas farinhas eram incorporadas à massa. Com relação à

tonalidade dos bolos, os de coloração mais amarelada (maiores valores de h^*) foram aqueles com menores teores de farinha de Yacon e de linhaça. A saturação (C^*) é um parâmetro associado à pureza da cor de um objeto, sendo que as formulações que continham maiores teores de farinha de Yacon apresentaram uma maior saturação, cujos valores situam-se ao redor de 19,60.

Quando comparados dois a dois, respeitando unicamente a presença ou ausência de AGT (Tabela 29) os bolos testes (*low trans*) diferiram estatisticamente dos bolos controle em pelo menos um dos parâmetros avaliados. A diferença mais marcante foi em relação ao menor volume específico do bolo Soja/PTH 100%, conforme observado anteriormente.

Tabela 29- Características de cor e volume específico (VE) para cada par de amostras de bolo (controle x teste).

Parâmetros	GORDURA		MARGARINA			
	Ice-Plus	Algodão/PTH	Fry-P 100%	Soja/PTH 100%	Fry-P 50%	Soja/PTH 50%
L*	79,76 ^a	79,46 ^a	77,59 ^a	76,30 ^a	78,86 ^a	78,63 ^a
C*	19,24 ^a	19,20 ^a	20,00 ^b	21,10 ^a	24,13 ^b	25,63 ^a
h*	86,99 ^a	85,99 ^b	82,01 ^a	82,80 ^a	83,73 ^b	84,42 ^a
VE (mL)	2,7 ^a	2,6 ^a	2,2 ^a	1,6 ^b	2,2 ^a	2,4 ^a

Médias na mesma linha, para cada par de amostras, seguidas por letras idênticas não diferem significativamente entre si ($p < 0,05$).

A quase totalidade dos dados da literatura utiliza o sistema $L^*a^*b^*$, portanto, coerentemente a comparação deve ser feita apenas entre os parâmetros L, uma vez que não podemos comparar parâmetros a^* e b^* , com C^* e h^* , respectivamente.

Esteller, Júnior e Lannes (2006) estudaram os parâmetros de qualidade em bolo de chocolate produzido com diferentes quantidades de pó de cupuaçu e kefir (substituto de fermento industrial) e observaram que com o aumento do tempo de forneamento ocorre escurecimento da massa, ocasionando redução nos valores de L^* . Quanto ao volume específico, um valor baixo para este parâmetro (bolo embatumado) apresenta aspecto desagradável ao consumidor, associado ao alto teor de umidade, falhas no batimento e cocção, pouca aeração, difícil mastigação, sabor impróprio e baixa conservação. Segundo estes pesquisadores, tais bolos necessitavam de quantidade adequada de líquidos, fermento químico e emulsificante para obterem aeração adequada.

Sakiyan e seus colaboradores (2004) determinaram os efeitos de diferentes conteúdos de gordura e tipos de emulsificantes nas propriedades reológicas da massa de bolo e avaliaram a sua aplicabilidade como formulação em pó. Observou-se que o conteúdo de gordura exerce influência significativa na viscosidade aparente da massa e que o emulsificante favorece a incorporação de ar e a dispersão do shortening em pequenas partículas o que leva a uma maior número de bolhas.

As Tabelas 30 e 31 apresentam dados médios e avaliados estatisticamente quanto ao grau de diferença (teste de Tukey) com 95% de confiança para os parâmetros de textura (dureza e mastigabilidade) dos bolos produzidos com as gorduras e margarinas elaboradas neste trabalho. Os bolos foram submetidos à análise de perfil de textura (TPA) no dia do processamento (0 dia), com 3 dias e 8 dias após o processamento, com a intenção de se observar o comportamento e possíveis alterações na textura.

Tabela 30- Atributos de textura instrumental para os bolos com gorduras (G) e margarinas (M) após o processamento.

Amostras	Dureza (gf)			Mastigabilidade (gf)		
	0 dia	3º dia	8º dia	0 dia	3º dia	8º dia
G Ice-Plus	525,89 ^b	902,20 ^b	1384,81 ^b	185,78 ^{bc}	219,50 ^{bc}	290,35 ^b
Algodão/PTH	770,42 ^a	1971,00 ^a	1872,13 ^a	270,73 ^a	389,63 ^a	507,30 ^a
Fry-P 100%	449,26 ^b	1047,37 ^b	1626,68 ^{ab}	142,00 ^c	230,10 ^b	289,63 ^b
M Soja/PTH 100%	821,66 ^a	1049,51 ^b	1526,79 ^{ab}	213,13 ^b	201,93 ^{bc}	227,58 ^b
Fry-P 50%	540,36 ^b	805,93 ^b	1294,32 ^b	166,28 ^c	180,30 ^{bc}	247,65 ^b
Soja/PTH 50%	573,34 ^b	878,93 ^b	1298,87 ^b	170,38 ^{bc}	168,10 ^c	248,45 ^b

Médias na mesma coluna seguidas por letras idênticas não diferem significativamente entre si ($p < 0,05$).

A partir da tabela 30 foi possível comparar a textura de todos os bolos com o mesmo período de tempo após o processamento. Em relação à dureza observou-se que os bolos produzidos com as bases lipídicas controle (Ice-Plus e Fry-P) não apresentaram diferença estatística no dia do processamento (0 dia) e o mesmo ocorreu em relação à mastigabilidade. Após 3 dias de processamento o bolo Algodão/PTH mostrou-se o mais duro e com maior valor para a mastigabilidade, enquanto os demais não diferiram entre si. No oitavo dia, manteve-se a mesma tendência de maior dureza e mastigabilidade para o bolo de Algodão/PTH. Este comportamento em relação à textura do bolo de Algodão/PTH foi comparado com os dados da avaliação sensorial, conforme discutido a seguir.

Na Tabela 31 permite comparar os dados de textura dos pares de bolos, considerando a presença ou ausência de AGT.

Tabela 31- Características de textura para cada par de amostras de bolo (controle x teste) nos períodos avaliados após o processamento (0, 3 e 8 dias), quanto à dureza (D) e à mastigabilidade (M).

		GORDURA		MARGARINA			
		Controle	Teste	Controle	Teste	Controle	Teste
		Ice-Plus	Algodão/PTH	Fry-P 100%	Soja/PTH 100%	Fry-P 50%	Soja/PTH 50%
D	0	525,89 ^b	770,42 ^a	449,26 ^b	821,66 ^a	499,61 ^b	592,44 ^a
	3^o	902,20 ^b	1941,62 ^a	1047,37 ^a	1049,51 ^a	792,89 ^b	866,92 ^a
	8^o	1384,83 ^b	1872,14 ^a	1584,12 ^a	1463,87 ^a	1294,33 ^a	1298,87 ^a
M	0	185,78 ^b	270,73 ^a	142,00 ^b	213,13 ^a	154,50 ^a	180,87 ^a
	3^o	219,50 ^b	391,50 ^a	230,10 ^a	201,93 ^a	177,82 ^a	166,20 ^b
	8^o	290,35 ^b	507,35 ^a	293,52 ^a	242,28 ^b	247,65 ^a	248,45 ^a

Médias na mesma linha, para cada par de amostras, seguidas por letras idênticas não diferem significativamente entre si ($p < 0,05$).

No dia do processamento todos os pares de bolos avaliados apresentaram diferença estatística quanto à dureza, sendo mais firmes os bolos preparados com as bases lipídicas teste (*low trans*). Neste mesmo período, o mesmo ocorreu com a mastigabilidade das amostras, exceto para os bolos preparados com as margarinas diluídas com 50% de óleo de soja que não diferiram entre si. No terceiro dia, apenas os bolos produzidos com as margarinas 100% não diferiram estatisticamente quanto à dureza e à mastigabilidade, porém praticamente todas as amostras *low trans* apresentaram valor maior para estes parâmetros quando comparadas aos bolos controle. No oitavo dia, apenas os bolos com as gorduras Ice- Plus e Algodão/PTH diferiram entre si quanto à dureza. Quanto à mastigabilidade neste período, os bolos que não diferiram entre si foram os elaborados com margarina diluída com 50% de óleo de soja. Todas estas alterações puderam ser comparadas com o estudo sensorial, conforme discutido a seguir.

As diferenças observadas na textura dos bolos foram mais freqüentes e de maior intensidade nos bolos elaborados com as amostras teste (*low trans*). Tanto as margarinas quanto a gordura *low trans* (Soja/PTH 100% e 50% e gordura de Algodão/PTH) apresentaram consistência e teor de gordura sólida mais elevada que suas correspondentes amostras controle (Fry-P 100% e 50% e gordura Ice-Plus). Além disso, as gorduras *low trans* apresentaram maior teor de AG saturados em sua composição (Figura 29), o que certamente influenciou na

plasticidade e funcionalidade das gorduras quando aplicadas em alimentos. Além disso, com o passar dos dias o endurecimento do produto já era esperado por razões já observadas por Esteller e Lannes (2005). Segundo estes pesquisadores, a manutenção da coesividade em derivados de trigo está relacionada principalmente às interações moleculares dos componentes, principalmente pontes de hidrogênio, dissulfetos e ligações cruzadas com a participação de íons metálicos e a mobilidade da água na massa. Produtos “envelhecidos” (maior tempo de estocagem) perdem sua elasticidade.

Zambrano e seus colaboradores (2005) utilizaram a metodologia de superfície de resposta para avaliar o efeito da porcentagem das gomas guar e xantana, do emulsificantes e o nível de substituição de gordura, estabelecidos como variáveis independentes. Os parâmetros avaliados foram: volume específico, características internas, atividade de água, firmeza e elasticidade instrumental (TA-XT2), viscosidade Brookfield e densidade específica da massa. Quando a gordura foi substituída na formulação em níveis iguais ou superiores a 29,8% os bolos obtidos apresentaram redução do teor de gordura de 50 a 60%, maior volume, características internas e aspecto geral semelhantes ao bolo padrão.

Os bolos produzidos neste trabalho foram submetidos à avaliação da estabilidade oxidativa mediante a realização do teste em OXIPRES™. Nos laboratórios da empresa Danisco o monitoramento da atividade antioxidante de alguns aditivos são comumente realizados com métodos rápidos de aceleração da oxidação, tais como: OXIDOGRAPH^{IM}, OXIPRES™ e RANCIMAT^{IM}. O OXIDOGRAPH^{IM}, bem como o RANCIMAT, são apropriados para avaliar a vida de prateleira de óleos e gorduras, os quais são líquidos na temperatura de teste, mas não são apropriados para amostras com sistema multi-fases ou sistemas que contenham água. Neste caso se aplica o OXIPRES, sendo bastante versátil, pois permite avaliar amostras como maionese, sobremesas, margarinas, bolos, snacks, carne e outros produtos.

A Tabela 32 apresenta os valores médios do tempo de indução oxidativa para os bolos produzidos.

Tabela 32- Tempo de indução oxidativa dos bolos segundo teste de aceleração oxidativa OXIPRES™ (110°C).

	Amostras	Tempo de indução (h)	P / Sat. ^a
Gordura	Algodão/PTH	5,1	0,7
	Ice Plus	11,3	0,2
Margarina	Soja/PTH 100%	11,6	0,9
	Fry-P 100%	11,2	0,1
	Soja/PTH 50%	8,4	2,4
	Fry-P 50%	11,1	2,0

^a Relação do teor de polinsaturado / saturado

As amostras foram analisadas em triplicata, utilizado 30g do bolo triturado a uma temperatura fixa de 110°C, iniciando no segundo dia após o processamento. Observou-se que os bolos Algodão/PTH e Soja/PTH 50% apresentaram menor estabilidade oxidativa em relação aos seus controles Ice e Fry-P 50%, respectivamente. Tal comportamento pode ser explicado pela composição em AG das gorduras dos respectivos bolos. A relação P/Sat apresentada na Tabela 32 demonstra que o maior teor de AG polinsaturados nas amostras *low trans* (Algodão/PTH e Soja/PTH), comparado ao teor destes mesmos compostos nas gorduras parcialmente hidrogenadas (Ice-Plus e Fry-P) justifica a menor estabilidade dos bolos produzidos com estas gorduras quando submetidos ao teste em OXIPRES.

Os bolos contendo as margarinas Soja/PTH 100% e Fry-P 100% não apresentaram diferença quanto à estabilidade oxidativa, porém este comportamento pode ser resultado do próprio erro da metodologia empregada. O teste é sensível a um teor mínimo de 3 a 5g de gordura dentro da amostra analisada. Durante o processo de batimento da massa destes bolos houve dificuldade de incorporar a gordura aos demais ingredientes da massa. Pode-se admitir que a dispersão da gordura foi irregular e diante disso as fatias empregadas no teste de estabilidade oxidativa não apresentavam gordura dispersa homogeneamente, o que comprometeu a confiança nos resultados apresentados pelo OXIPRES.

6.8.2 Rotulagem nutricional

Como informações complementares foram elaborados os rótulos nutricionais para os bolos produzidos com as gorduras e as margarinas (controle e teste), utilizado como comparativo o rótulo nutricional de um bolo comercial “zero *trans*”. Segundo Legislação em vigor no Brasil (MS/ ANVISA, 2005), a rotulagem

nutricional dos alimentos é importante para a promoção da alimentação saudável e tem sido destacada em estudos e pesquisas que envolvem a área da nutrição como estratégias para a redução do risco de doenças crônicas.

As Tabelas 33, 34 e 35 apresentam as informações nutricionais dos bolos, cujos valores foram obtidos mediante consulta em literatura dos valores energéticos de cada ingrediente (NEPA, 2006; FRANCO, 1992), calculados com base na quantidade utilizada em cada formulação.

Tabela 33- Informação nutricional dos bolos produzidos com as gorduras (Ice-Plus e Algodão/ PTH) e bolo comercial “zero *trans*”.

INFORMAÇÃO NUTRICIONAL (Porção de 50g)			
Quantidade por porção			
	Bolo Comercial	Bolo Ice-Plus	Bolo Algodão/PTH
Valor calórico	210 Kcal	188 Kcal	188 kcal
Carboidratos	25 g	31,5 g	31,5 g
Proteínas	2 g	2,5 g	2,5 g
Gorduras totais	10 g	6 g	6 g
Gorduras <i>trans</i>	*	1,5 g	0,1 g
Colesterol	50 mg	27 mg	27 mg
Fibra	0 g	0,4 g	0,4 g mg
Cálcio	11 mg	0,4 mg	19,4 mg
Ferro	0,42 mg	19,4 mg	0,3 mg
Sódio	90 mg	199 mg	199 mg

* ZERO TRANS, segundo rotulagem.

Tabela 34- Informação nutricional dos bolos produzidos com margarina (Fry-P 100% e Soja/PTH 100%) e bolo comercial “zero *trans*”.

INFORMAÇÃO NUTRICIONAL (Porção de 50g)			
Quantidade por porção			
	Bolo Comercial	Bolo Fry-P 100%	Bolo Soja/PTH 100%
Valor Calórico	210 Kcal	187 kcal	187 kcal
Carboidratos	25 g	31,4 g	31,4 g
Proteínas	2 g	2,4 g	2,4 g
Gorduras Totais	10 g	5,9 g	5,9 g
Gorduras <i>trans</i>	*	1,4 g	0,1 g
Colesterol	50 mg	18 mg	18 mg
Fibra Alimentar	0 g	0,4 g	0,4 g
Cálcio	11 mg	18,5 mg	18,5 mg
Ferro	0,42 mg	0,2 mg	0,2 mg
Sódio	90 mg	150 mg	150 mg

* ZERO TRANS, segundo rotulagem.

Tabela 35- Informação nutricional dos bolos produzidos com margarina (Fry-P 50% e Soja/PTH 50%) e bolo comercial “zero *trans*”.

INFORMAÇÃO NUTRICIONAL (Porção de 50g)			
Quantidade por porção			
	Bolo Comercial	Bolo Fry- P 50%	Bolo Soja/PTH 50%
Valor Calórico	210 Kcal	187 kcal	187 kcal
Carboidratos	25 g	31,4 g	31,4 g
Proteínas	2 g	2,4 g	2,4 g
Gorduras Totais	10 g	5,9 g	5,9 g
Gorduras <i>trans</i>	*	0,7 g	0,1 g
Colesterol	50 mg	18 mg	18 mg
Fibra Alimentar	0 g	0,4 g	0,4 g
Cálcio	11 mg	18,5 mg	18,5 mg
Ferro	0,42 mg	0,2 mg	0,2 mg
Sódio	90 mg	150 mg	150 mg

* ZERO TRANS, segundo rotulagem.

Segundo as normas de rotulagem (MS / ANVISA, 2005), a informação nutricional será expressa como “zero” ou “0” ou “não contém” para os valores encontrados em tabelas nutricionais, ou laudos de análise de valor energético e/ou nutrientes quando o alimento contiver quantidades menores ou iguais às estabelecidas como “não significativas” de acordo com a tabela de regras para declaração de nutrientes (ANEXO 6).

Deste modo, limitando a discussão dos rótulos apenas em relação à fração lipídica dos bolos, observou-se em todas as formulações que os bolos produzidos com as bases *low trans* (Algodão/PTH, Soja/PTH 100% e Soja/PTH 50%) podem ser classificados como “zero *trans*”, uma vez que os valores destes compostos por porção de 50 g (1 fatia) foram menores que 0,2 g. Assim como no bolo tradicional comercial “zero *trans*” utilizado como comparativo, o teor de gordura saturada aumenta com a redução dos AGT, o que não foi observado nos bolos controle contendo isômeros *trans* (Ice-Plus, Fry-P 100% e Fry-P 50%). A menor quantidade de calorias por porção dos bolos desenvolvidos em relação ao tradicional comercial está relacionada principalmente à menor quantidade de gordura utilizada nas formulações experimentais.

6.8.3 Avaliação sensorial

Os resultados dos testes de diferença avaliados por ANOVA estão apresentados na Tabela 36. Os valores foram avaliados segundo o grau de

diferença das amostras entre si (pA) em nível de 95% de confiança. As tabelas de ANOVA com os dados numéricos obtidos estão disponíveis no ANEXO 7.

Tabela 36- Teste de diferença (ANOVA) para os bolos segundo a opinião dos provadores discriminados pelo sexo.

		Mulheres (pA)	Homens (pA)	Todos (pA)
Gordura	Ice x Alg/PTH	Difere	Não difere	Difere
Margarina	Fry 100% x Soja/PTH 100%	Não difere	Não difere	Difere
	Fry 50% x Soja/PTH 50%	Não difere	Não difere	Não difere

pA= p valor para a amostra;

Os bolos produzidos com as gorduras Ice-Plus e Alg/PTH não apresentaram diferença estatística segundo a opinião dos homens, porém diferiram em relação à opinião das mulheres. Quando todos os provadores foram considerados um único grupo observou-se diferença entre estes bolos, uma vez que o número de mulheres que participaram do teste foi maior que o número de homens, influenciando o resultado final. De acordo com os dados das propriedades reológicas avaliadas anteriormente (cor do miolo, volume específico, dureza e mastigabilidade) os bolos produzidos com as gorduras controle e teste não apresentaram diferença estatística entre si a $p < 0,05$ (Tabelas 28 e 29).

Os bolos produzidos com as margarinas Fry-P 100% e Soja/PTH 100% não apresentaram diferença estatística entre si quando avaliados segundo a opinião dos provadores separados pelo sexo. Porém, considerando a opinião de todos os provadores apenas os bolos produzidos com as margarinas contendo 50% de óleo de soja na fração lipídica não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre si, embora a análise instrumental de textura tenha determinado maiores valores de dureza e mastigabilidade para os bolos preparados com a margarina Soja/PTH 50%. Os bolos contendo a margarina Soja/PTH 100% apresentaram menor volume, maior dureza e mastigabilidade em relação aos bolos controle produzidos com a margarina Fry-P 100%.

A comparação entre os dados instrumentais e os dados sensoriais discriminativos pode não ser coerente para todas as formulações, o que é esperado em testes com consumidores não treinados.

Dogan, Javidipour e Akan (2007) utilizaram 10 provadores treinados para avaliar bolos preparados com shortening hidrogenado comercial e shortenings experimentais, obtidos a partir de misturas interesterificadas ou não de óleo de

palma com óleo de algodão. Os provadores foram familiarizados quanto às características de miolo, elasticidade, umidade, sabor, aroma, sensações bucais e qualidade geral usando uma escala estruturada de 10 pontos (1= desgostou extremamente, 10= gostou extremamente) para cada atributo. Observou-se que os bolos com gorduras interesterificadas apresentaram maior aceitação global e textura de miolo mais fina e uniforme quando comparados aos bolos com gorduras não interesterificadas. Além disso, a ausência de AGT nestas frações foi considerada favorável e as gorduras interesterificadas de óleo de palma com óleo de algodão nas proporções (75:25) e (50:50) foram consideradas alternativas para a substituição de shortenings hidrogenados em bolos.

Godoy (2001) produziu gorduras interesterificadas a partir de misturas contendo óleos de palma e palmiste e aplicaram em bolos do tipo inglês. Os bolos foram avaliados sensorialmente quanto ao grau de diferença e observou-se que os bolos experimentais e padrão (gordura comercial parcialmente hidrogenada) diferiram significativamente entre si com 95% de confiança. Quanto ao teste de aceitação dos bolos considerando os atributos aparência, forma geral, sabor e textura, não foi observada diferença estatística entre eles.

Gilbertescrivá (2002) produziu bolos do tipo inglês variando a sua composição lipídica. Utilizou-se gorduras zero *trans* de cupuaçu pura (CP) e desodorizada (CD) e gordura comercial parcialmente hidrogenada (PF) para produção do bolo padrão. Os bolos foram avaliados quanto ao grau de diferença e aceitação, sendo observado que os três tipos de bolos apresentavam diferença significativa entre si ($p < 0,05$). Porém, as notas obtidas pelos bolos CP e CD foram altas, o que permite afirmar que as gorduras de cupuaçu pura e desodorizada podem ser utilizadas em substituição à gordura comercial (PF).

Santos, Fávaro-Trindade e Grosso (2006) aplicaram o teste sensorial de aceitação para bolos contendo oleoresina de páprica microencapsulada em goma arábica e em grânulos de amido. Com relação à aparência verificou-se que os bolos com a oleoresina microencapsulada diferiram do padrão, porém não foi detectada diferença significativa entre os diferentes materiais encapsulantes. Os agentes encapsulantes não acrescentaram sabor ou aroma estranhos aos produtos e nem interferiram negativamente na textura, o que certamente resulta em maior aceitação global em relação ao padrão.

Os dados das Tabelas 37 a 39 representam as diferenças estatísticas (teste de Tukey com 95% de confiança) entre as médias de aceitação dos provadores para os atributos aparência, aroma, sabor, textura e aceitação global dos bolos produzidos com as gorduras controles e *low trans*.

Tabela 37- Valores médios da intensidade de aceitação de cada atributo para as amostras de bolo (controle x teste), segundo opinião das mulheres.

ATRIBUTOS	GORDURA		MARGARINA			
	Controle	Teste	Controle	Teste	Controle	Teste
	Ice-Plus	Algodão/PTH	Fry-P 100%	Soja/PTH 100%	Fry-P 50%	Soja/PTH 50%
Aparência	6,8 ^a	6,7 ^a	6,8 ^a	6,5 ^a	6,8 ^a	6,7 ^a
Aroma	6,5 ^a	6,4 ^a	6,8 ^a	6,5 ^a	6,7 ^a	6,5 ^a
Sabor	6,6 ^a	5,7 ^b	6,5 ^a	6,0 ^a	6,6 ^a	6,1 ^a
Textura	6,6 ^a	5,9 ^b	6,4 ^a	6,2 ^a	6,3 ^a	6,0 ^a
Aceitação global	6,8 ^a	6,2 ^b	6,6 ^a	6,3 ^a	6,6 ^a	6,3 ^a

Médias na mesma linha, para cada par de amostras, seguidas por letras idênticas não diferem significativamente entre si ($p < 0,05$).

Tabela 38- Valores médios da intensidade de aceitação de cada atributo para as amostras de bolo (controle x teste), segundo opinião dos homens.

ATRIBUTOS	GORDURA		MARGARINA			
	Controle	Teste	Controle	Teste	Controle	Teste
	Ice-Plus	Algodão/PTH	Fry-P 100%	Soja/PTH 100%	Fry-P 50%	Soja/PTH 50%
Aparência	6,4 ^a	6,4 ^a	6,5 ^a	6,0 ^a	7,1 ^a	6,9 ^a
Aroma	6,3 ^a	6,1 ^a	6,2 ^a	5,9 ^a	5,6 ^a	5,5 ^a
Sabor	5,9 ^a	5,6 ^a	6,3 ^a	5,8 ^a	6,1 ^a	5,5 ^a
Textura	5,9 ^a	5,7 ^a	6,1 ^a	5,9 ^a	6,6 ^a	6,0 ^a
Aceitação global	6,0 ^a	5,9 ^a	6,3 ^a	5,8 ^a	6,3 ^a	5,8 ^a

Médias na mesma linha, para cada par de amostras, seguidas por letras idênticas não diferem significativamente entre si ($p < 0,05$).

Tabela 39- Valores médios da intensidade de aceitação de cada atributo para as amostras de bolo (controle x teste), segundo opinião dos provadores.

ATRIBUTOS	GORDURA		MARGARINA			
	Controle	Teste	Controle	Teste	Controle	Teste
	Ice-Plus	Algodão/PTH	Fry-P 100%	Soja/PT H 100%	Fry-P 50%	Soja/PT H 50%
Aparência	6,7 ^a	6,6 ^a	6,7 ^a	6,4 ^a	6,8 ^a	6,8 ^a
Aroma	6,5 ^a	6,3 ^a	6,6 ^a	6,3 ^a	6,5 ^a	6,3 ^a
Sabor	6,4 ^a	5,7 ^b	6,4 ^a	6,0 ^a	6,4 ^a	6,1 ^a
Textura	6,4 ^a	5,8 ^b	6,3 ^a	6,0 ^a	6,2 ^a	6,1 ^a
Aceitação global	6,5 ^a	6,1 ^b	6,5 ^a	6,1 ^a	6,5 ^a	6,3 ^a

Médias na mesma linha, para cada par de amostras, seguidas por letras idênticas não diferem significativamente entre si ($p < 0,05$).

De acordo com a opinião das mulheres (Tabela 37), o sabor, a textura e a aceitação global dos bolos produzidos com a gordura Algodão/PTH receberam notas menores quando comparados estatisticamente com seu controle Ice-Plus. Os bolos produzidos com as margarinas (Fry-P 100%, Soja/PTH 100%, Fry-P

50% e Soja/PTH 50%) foram igualmente aceitos e não se observou diferença nos atributos avaliados. Na opinião dos homens (Tabela 38), todos os bolos foram igualmente aceitos, não se observando diferença significativa entre o par controle e teste para os atributos avaliados. Somando-se todos os provadores (Tabela 39) foi possível observar a mesma tendência de aceitação feita pelas mulheres, o que permite considerar o bolo preparado com a gordura interesterificada Algodão/PTH o menos aceito por todos os provadores, em relação ao sabor, textura e aceitação global.

Os dados de textura instrumental (Tabela 31) permitiram correlacionar esta menor aceitação para os bolos de Algodão/PTH, uma vez que em todos os períodos avaliados estes bolos apresentaram os maiores valores para os parâmetros dureza e mastigabilidade se comparados aos demais. Além disso, a baixa aceitação quanto ao sabor pode ser decorrente da ausência dos isômeros *trans* nesta gordura.

O conteúdo de gordura saturada e de AGT em salgadinhos foi reduzido através da substituição da gordura vegetal hidrogenada, por óleo de canola na impregnação de aroma. Na análise sensorial os salgadinhos apresentaram diferenças na cor e na textura. Acredita-se que a diferença de aceitabilidade se deve à textura. Os dados sugerem que uma melhoria tecnológica em relação à textura pode aumentar a aceitabilidade sensorial deste novo salgadinho, demonstrando assim, a viabilidade comercial deste novo produto (CAPRILES; ARÉAS, 2005).

Durante a realização do teste de aceitação os provadores foram questionados quanto aos atributos de maior e menor apreciação para cada bolo individualmente, de modo que fosse possível levantar as principais qualidades e os principais defeitos de cada formulação desenvolvida. Além disso, na mesma ocasião os provadores puderam expressar sua intenção de compra, o que pode ser interpretado como grau de rejeição das amostras.

A Figura 37 representa os atributos de maior e menor apreço pelos provadores separados pelo sexo para os bolos produzidos com as gorduras Ice-Plus e Algodão/PTH.

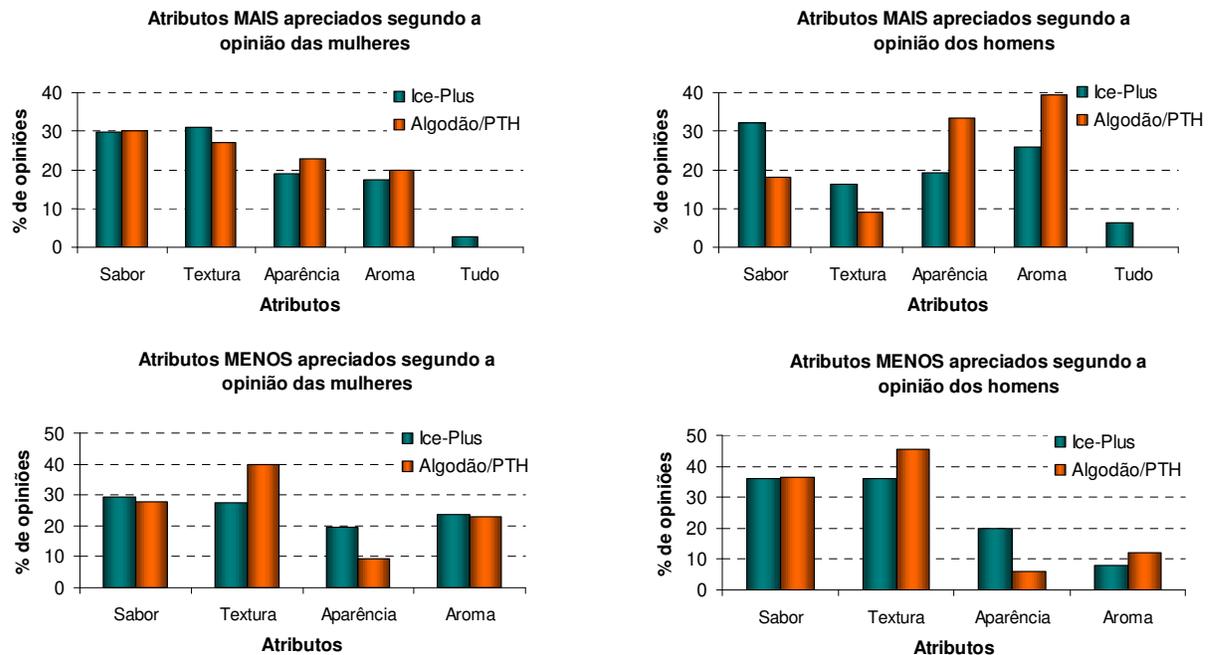


Figura 37- Atributos sensoriais MAIS e MENOS apreciados pelos provadores em relação aos bolos produzidos com as gorduras Ice-Plus e Algodão/PTH.

Observou-se que para as mulheres os atributos que despertaram menor apreço foram a textura e a aparência do bolo de Algodão/PTH, fato já percebido anteriormente nos testes de diferença e aceitação (Tabelas 36 e 37), quando apenas as mulheres foram capazes de detectar e registrar esta percepção. A mesma percepção negativa foi apresentada pelos homens para a textura do bolo de Algodão/ PTH, porém a aparência e o aroma deste produto se sobressaíram em relação ao bolo controle (Ice-Plus).

A Figura 38 representa os atributos de maior e menor apreço pelos provadores separados pelo sexo para os bolos produzidos com as margarinas Fry-P 100% e Soja/PTH 100%.

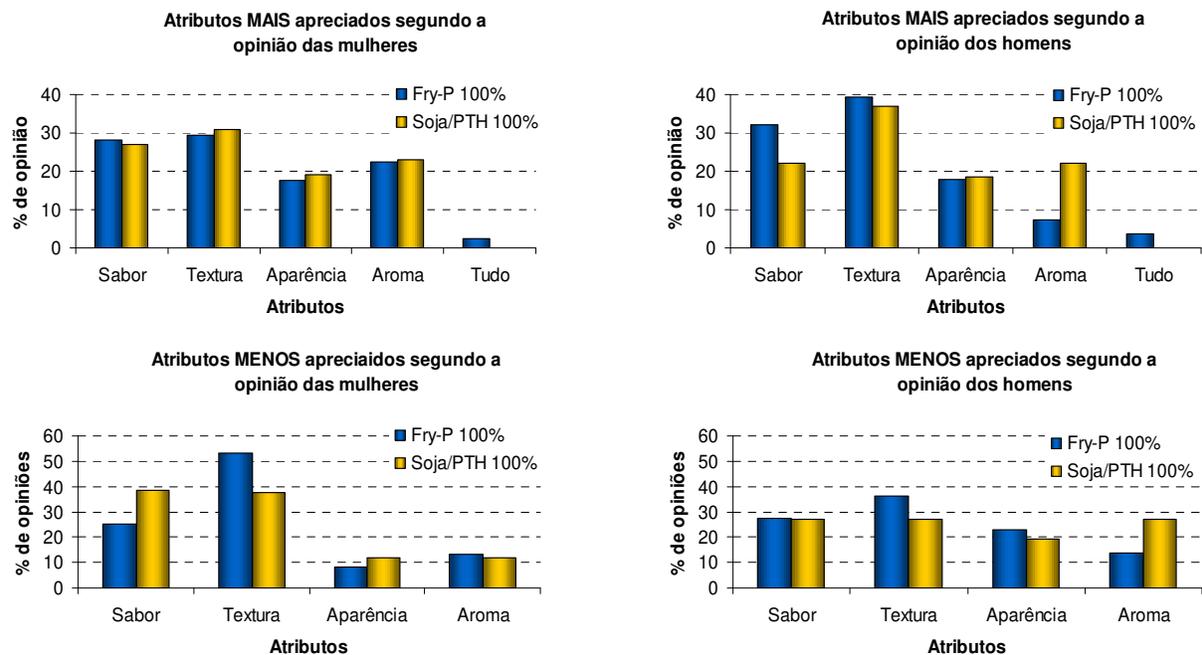


Figura 38- Atributos sensoriais MAIS e MENOS apreciados pelos provadores em relação aos bolos produzidos com as margarinas Fry-P 100% e Soja/PTH 100%.

Na opinião dos provadores de ambos os sexos os atributos mais apreciados para os bolos produzidos com as margarinas Fry-P 100% e Soja/PTH 100% foram o sabor e a textura, com maior preferência para os bolos produzidos com a margarina controle (Fry-P 100%). As opiniões desfavoráveis também foram relacionadas ao sabor e à textura, onde foram relatadas sensações de sabor de farinha, pegajosidade na boca. Estas considerações estão de acordo com o observado anteriormente com relação à maior consistência das margarinas Fry-P 100% e Soja/PTH 100% a 10°C (Figura 33) e à dificuldade de incorporação da gordura na massa de bolo durante o processamento, decorrente da sua cristalização, consistência e composição química rica em compostos saturados.

A Figura 39 representa os atributos de maior e menor apreço pelos provadores separados pelo sexo para os bolos produzidos com as margarinas Fry-P 50% e Soja/PTH 50%.

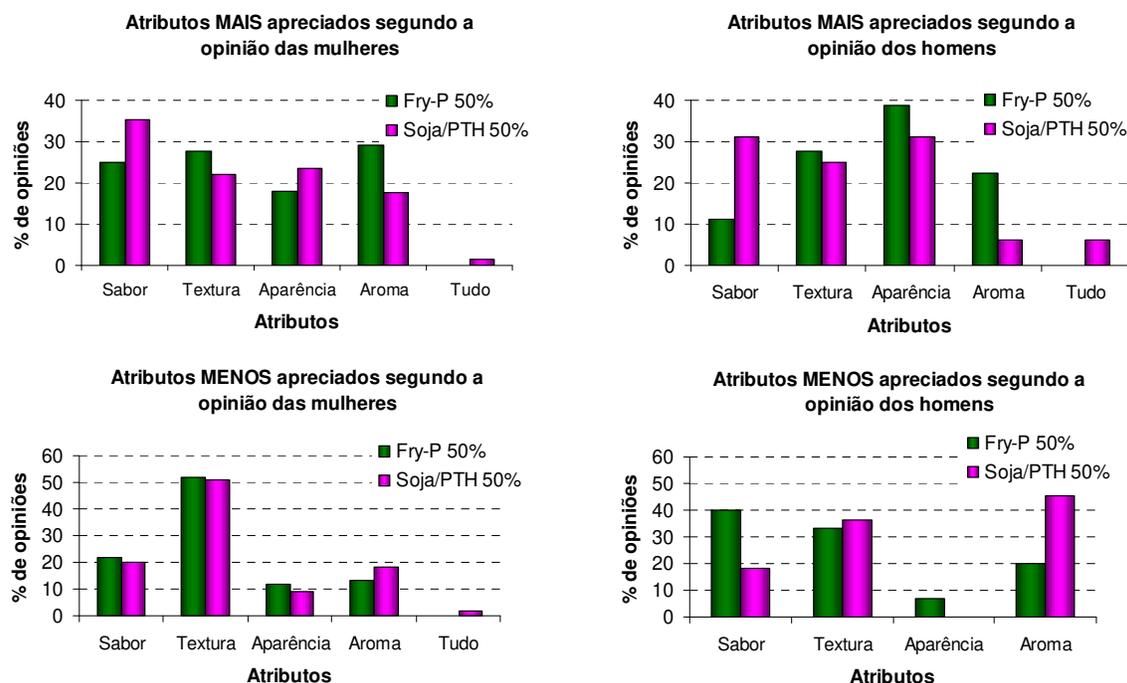


Figura 39- Atributos sensoriais MAIS e MENOS apreciados pelos provadores em relação aos bolos produzidos com as margarinas Fry-P 50% e Soja/PTH 50%.

Segundo a opinião das mulheres, o sabor e a aparência foram os atributos mais apreciados nos bolos com a margarina controle Soja/PTH 50%, porém a textura continuou sendo igualmente menos apreciada para os dois bolos em questão (Figura 39). Na opinião dos homens os bolos com a margarina Soja/PTH 50% apresentaram melhor sabor se comparados com os bolos produzidos com a margarina Fry-P 50%. Por outro lado, quando questionados sobre os atributos menos apreciados, o aroma dos bolos contendo a margarina Soja/PTH 50% foi significativamente menos apreciado que o controle. Estas divergências podem ser decorrentes da falta de treinamento dos provadores, o que justifica o uso limitado de termos conceituais necessários para descrever os atributos avaliados.

De modo geral, em todas as formulações foi possível observar que a textura foi muito importante na aceitação e preferência dos bolos, o que permitiu correlacionar os dados sensoriais obtidos com os dados de dureza obtidos na análise de textura instrumental. A avaliação sensorial foi realizada um dia após o processamento, podendo assumir os valores de textura instrumental obtidos no dia do processamento. Os dados da Tabela 31 permitem assegurar que no dia do

processamento todos os bolos produzidos com a gordura e as margarinas *low trans* apresentaram maior dureza que suas respectivas amostras controle e de fato isso foi confirmado pela avaliação sensorial.

A Figura 40 representa graficamente o grau de rejeição dos provadores em relação aos bolos produzidos com as gorduras Ice-Plus e Algodão/PTH, considerando a intenção de compra.

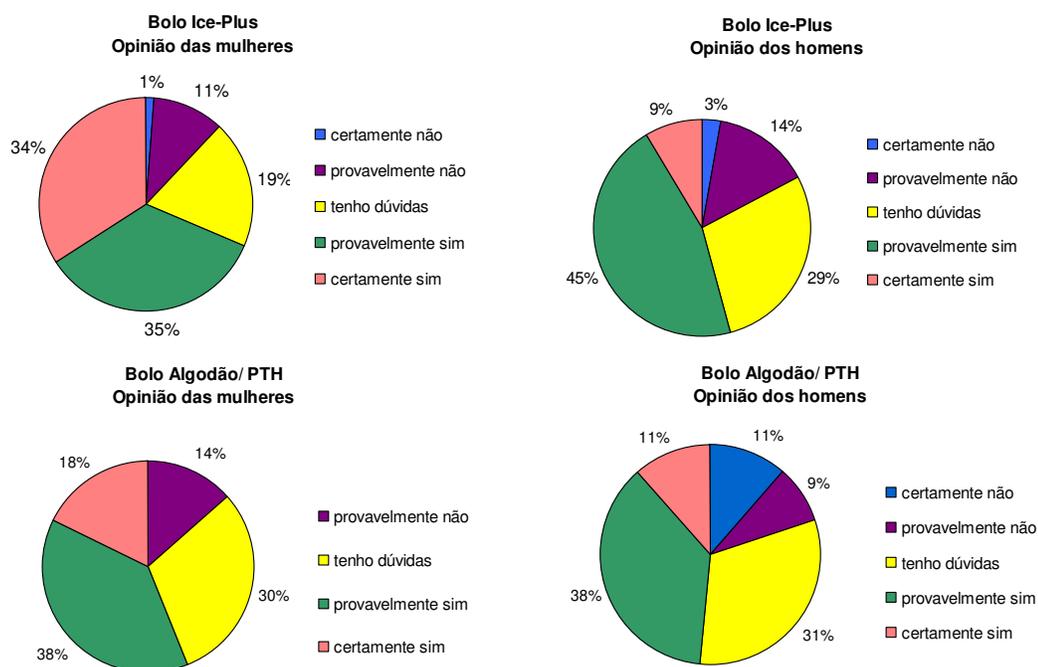


Figura 40- Intenção de compra para os bolos produzidos com as gorduras Ice-Plus e Algodão/PTH segundo a opinião dos provadores.

Observou-se que as mulheres aparentemente se mostraram mais receptivas aos bolos *low trans* (Algodão/PTH), uma vez que não declararam que “não comprariam”, contrariamente à opinião dos homens com 11% de rejeição direta. Além disso, as mulheres afirmaram com certeza de 18% que comprariam o bolo feito com a gordura de Algodão/PTH.

As Figuras 41 e 42 representam graficamente o grau de rejeição dos provadores em relação aos bolos produzidos com as margarinas Fry-P 100% e Soja/PTH 100%, Fry-P 50% e Soja/PTH 50%, respectivamente, considerando a intenção de compra.

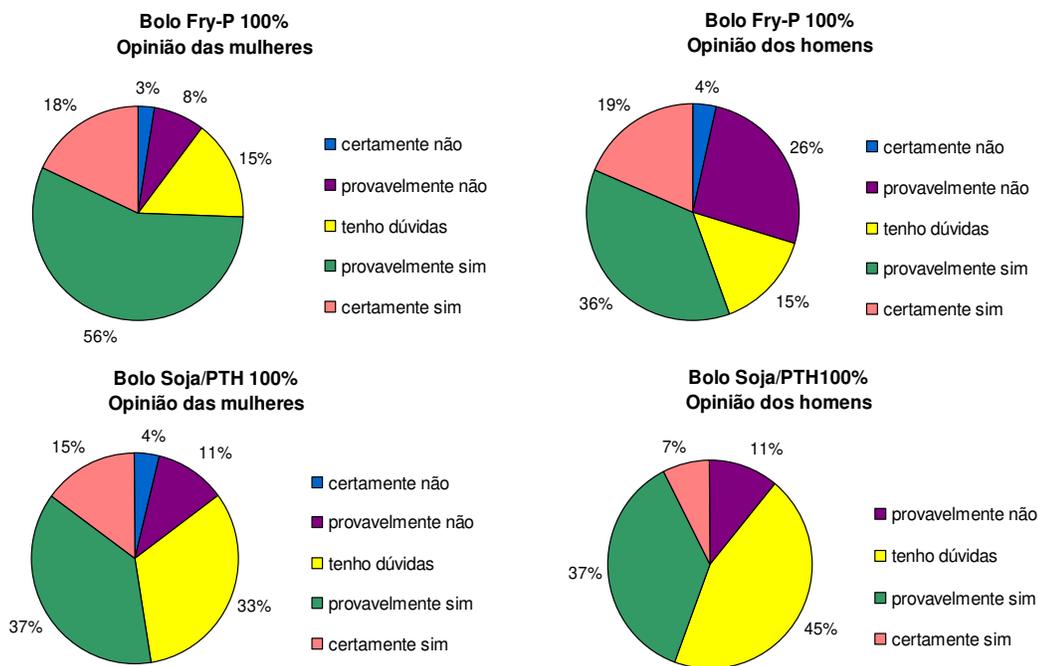


Figura 41- Intenção de compra para os bolos produzidos com as margarinas Fry-P 100% e Soja/PTH 100% segundo a opinião dos provadores.

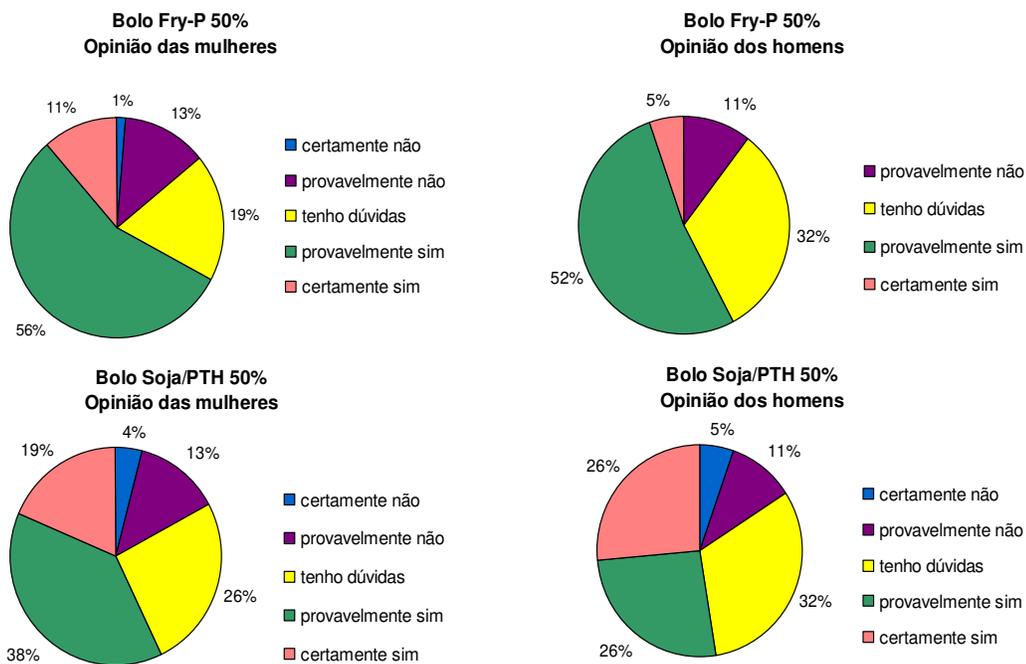


Figura 42- Intenção de compra para os bolos produzidos com as margarinas Fry-P 50% e Soja/PTH 50% segundo a opinião dos provadores.

A receptividade das mulheres em relação aos bolos com a margarina Soja/PTH 100% foi maior em relação aos homens. Embora 4% das mulheres

recusaram absolutamente a compra deste produto, 15% delas garantiram que certamente comprariam, contra apenas 7% dos homens (Figura 41).

Na Figura 42 observa-se que receptividade das mulheres em relação aos bolos com a margarina Soja/PTH 50% continuou maior em relação à dos homens. Os homens apresentaram 32% de dúvida, contra 26% por parte das mulheres.

Além da melhor aceitação por parte das mulheres em consumir os produtos testados neste trabalho, foi possível observar nos comentários relatados na ficha de avaliação, que as amostras contendo isômeros *trans* foram mais aceitas e melhor valorizadas em praticamente todos os atributos avaliados.

As gorduras e margarinas testadas neste estudo foram previamente comparadas com produtos disponíveis no comércio e mediante as devidas comparações foram aplicadas como *shortenings* na produção de bolos. Nem sempre os resultados obtidos foram favoráveis, o que não limita ou exclui as gorduras testadas para esta aplicação. Os defeitos observados nas margarinas, bem como nos bolos podem ser solucionados. De acordo com Sakiyan e seus colaboradores (2004), o uso de emulsificantes permite maior incorporação de ar e dispersão das partículas do *shortening*, aumentando o número e o tamanho das bolhas de ar e diminuindo a viscosidade da massa.

Segundo Nielsen (2006), há mais de 10 anos se estuda a substituição dos AGT em óleos e gorduras e pode-se concluir que as mudanças de produtos considerados alto *trans* para *low trans* ou zero *trans* têm sido feitas sem nenhum efeito adverso aos consumidores. Poucos casos de reclamações foram relatados e a maioria foi relacionada à diminuição do sabor, aroma e estabilidade devido a menor estabilidade oxidativa dos óleos e gorduras não hidrogenados comparada à dos óleos hidrogenados.

A aplicação das gorduras desenvolvidas neste estudo permitiu observar que, juntamente com a tecnologia de modificação de lipídios para se produzir gorduras *low trans*, faz-se necessário investir em mudanças na linha de produção dos novos alimentos, através de modificações nas formulações, nas condições de processamento dos *shortenings* e fazendo uso de aditivos como os emulsificantes. Tecnologicamente estas melhorias podem assegurar melhor consistência, recuperação do sabor e aroma, bem como prolongar a vida de prateleira dos produtos.

7 CONCLUSÕES

- As condições de reação e catalisador empregados nos testes em planta piloto apresentaram o mesmo desempenho que a reação química em escala laboratorial. As condições empregadas modificaram as propriedades físico-químicas e de cristalização das misturas originais;
- A composição em TAG das amostras desenvolvidas mostrou alterações substanciais após a reação de interesterificação. Houve diminuição do grau de saturação [31% de redução de SSS para soja/PTH(65/35) e 52% para algodão/PTH (65/35)], e conseqüente aumento do grau de insaturação [36% de aumento de SUU para soja/PTH (65/35) e 31% para algodão/PTH (65/35)] dos TAG formados;
- A comparação do perfil de gordura sólida das gorduras *low trans* com as gorduras alto *trans* obtidas de produtos comerciais permitiu observar que o uso deste parâmetro isoladamente não é suficiente para definir aplicação em produto específico, pois foram detectados perfis muito semelhantes para produtos diferentes e perfis diferentes para uma mesma aplicação;
- Todas as gorduras interesterificadas (*low trans*) apresentaram tendência cristalina e propriedades reológicas apropriadas para aplicação em formulações alimentícias tais como margarinas e bolos quando comparadas com gorduras obtidas destes produtos comerciais;
- A gordura de Algodão/PTH (65/35) foi aplicada como *shortening* em bolo tipo inglês e a gordura de Soja/PTH (65/35) foi aplicada em margarinas com 80% de lipídios e estas aplicadas em bolo. Após a interesterificação química estas frações gordurosas apresentaram pequena diminuição na velocidade de cristalização (Algodão/PTH 65/35: 4-7 min; Soja/PTH 65/35: 5-10 min), fato que não comprometeu o desempenho das gorduras nos produtos desenvolvidos.
- A falta de treinamento dos provadores pode ter influenciado nas repostas, uma vez que o hábito de consumo, juntamente com a capacidade de verbalizar as sensações observadas são pontos importantes para garantir a confiabilidade dos resultados;

- A diluição das gorduras sólidas e semi-sólidas, interesterificadas ou naturalmente livres de isômeros *trans*, com óleos líquidos são alternativas para a obtenção de gorduras plásticas nutricionalmente saudáveis, levando em conta o teor de gordura saturada na porção consumida do alimento.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIS. Vendas de sorvetes devem crescer de 10 a 15% neste ano. <23/10/2007 > Disponível em:
http://www.revistafator.com.br/ver_noticia.php?not=22333 Acesso:26/05/2008.
- ADA-AMERICAN DIETETIC ASSOCIATION- Position of ADA: Fat Replacers. **Journal of American Dietetic Association**, v. 105, n. 2, p. 266-275, 2005.
- AINI, I.N.; MAIMON, C.H.C. Characteristics of white pan bread as affected by tempering of the fat ingredient. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 73, p. 462–465, 1996.
- AKOH, C.C. Fat replacer. **Food Technology**, Chicago, v.52, p.47-53, 1998.
- ANDERSEN, A.J.C.; WILLIAMS, P.N. **Margarine**. 2. ed. Oxford: Pergamon Press, 1965. p. 161-322.
- ANTONIOSI FILHO, N.R.; 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.
- ANVISA. VisaLegis: Legislação em Vigilância sanitária. 2004. URL: <http://www-legis.bvs.br/leisref>
- AOCS - American Oil Chemists Society - **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**, Washington, 5^a ed., 2004.
- ARNAUD, E.; RELKIN, P.; PINA, M.; COLLIGNAN, A. Characterization of chicken fat dry fractionation at the pilot scale. **European Journal of Science and Technology**, Weinheim, v. 106, n. 9, p. 591-598, 2004.
- AUED-PIMENTEL, S.; CARUSO, M.S.F.; CRUZ, J.M.M.; KUMAGAI, E.E.; CORRÊA, D.U.O. Ácidos graxos saturados *versus* ácidos graxos *trans* em biscoitos. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 62, n. 2, p. 131-137, 2003.
- AZEVEDO, M.C.M.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G. Caracterização e avaliação calorimétrica de fontes de palma e palmiste. **XII Congresso Latinoamericano de Óleos e Gorduras**, Florianópolis, SC, Nov. 2007.
- BARKER, P.; CAUVIN, S. Fat and calorie-modified bakery products. **International Food Ingredients**, Maarsse, n. 1/2, p. 19-24, 1994.
- BARRERA-ARELLANO, D.; BLOCK, J. M. Ácidos grasos *trans* em aceites hidrogenados: implicaciones técnicas y nutricionales. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 44, n. 4-5, p. 286-293, 1993.
- BASTIN, G. J. Q. Productos basados en la semilla de algodón. IN: BASTIN, G. J. Q. **Aceites vegetales y semillas oleaginosas: guía del comerciante. Principales aceites e semillas en el comercio mundial**. Palais des Nations, vol. 2, Ginebra, 1990 a, 275 p.
- BASTIN, G. J. Q. Productos basados en el haba de soja. IN: **Aceites vegetales y semillas oleaginosas: guía del comerciante. Principales aceites e semillas en el comercio mundial**, BASTIN, G. J. Q., Ginebra, 1990 b, vol. 2, 275 p.
- BERGER, K.G.; STANLEY, D.W.; POLLIT, R.J.M. **Food microscopy**. London: Academic Press, 1979. Chap. Oils and fat. P. 445-497.
- BERNARDINI, E. Palm, palm kernel and coconut oil processing. IN: BERNARDINI, E. **Vegetable oils and fats processing**. Ed. Publishing House, vol. 2, Chap. 11, Roma, 1983, 616 p.

BERTOLINO, C.N.; CASTRO, T.G.; SARTORELLI, D.S.; FERREIRA, S.R.G.; CARDOSO, M.A. Influência do consumo alimentar de ácidos graxos trans no perfil de lipídios séricos em nipo-brasileiros de Bauru, São Paulo, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 2, p. 357-364, 2006.

BLANSHARD, J.M.V.; FRAZIER, P.J.; GALLIARD, T. **Chemistry and physics of banking**. London: The Royal Society of Chemistry. 1987. 276 p.

BLOND, J.P.; HENCHIRI, C.; PRECIGOU, P.; GRANDGIRAR, D.A.; SEBEDIO, J.L. Effect of 18-3 n-3 geometrical-isomers of heated linseed oil on the biosynthesis of arachidonic-acid in rat. **Nutrition Research**, Tarrytown, v.10, n. 1, p. 69-79, 1990.

BOYACI, I.H.; KARABULUT, I.; TURAN, S. Slip melting point estimation of fat blends before and after interesterification based on their fatty acid compositions. **Journal of Food Lipids**, v. 10, p. 193-202, 2003.

BRAIPSON- DANTHINE, S.; DEROANNE, C. Influence of SFC, microstructure and polymorphism on texture (hardness) of binary blends of fats involved in the preparation of industrial shortenings. **Food Research International**, Barking, v. 37, p. 941-948, 2004.

BRAIPSON- DANTHINE, S.; GIBON, V. Comparative analysis of triacylglycerol composition, melting properties and polymorphic behavior of palm oil and fractions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, p. 359-372, 2007.

BRASIL. Leis, Decretos etc. **Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal**. Resolução RDC nº270 de 22 de setembro de 2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Disponível em: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=18829&word> .
Acesso em: 28/02/2008.

BRASIL. **Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Chocolate e Chocolate Branco**. Resolução RDC nº 227, de 28 de agosto de 2003, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/rdc/227_03rdc.htm
Acesso: 19/05/2008.

BRASIL. **Regulamento Técnico Referente a Gelados Comestíveis, Preparados, Pós para o Preparo e Bases para Gelados Comestíveis**. Portaria nº 379, de 26 de abril de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/379_99.htm
Acesso: 19/05/2008.

BREITSCHUH, B.; WINDHAB, E. J. Parameters influencing crystallization and polymorphism in milk fat. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 75, n.8, p. 897-904, 1998.

CAMPBELL, S.D.; Goff, H.D.; Rousseau, D. Modeling the nucleation and crystallization kinetics of a palm stearin/canola oil blend and lard in bulk and emulsified form. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 81, n. 3, p. 213-219, 2004.

CAPRILES, V.D.; ARÊAS, J.A.G. Desenvolvimento de salgadinhos com teores reduzidos de gordura saturada e de ácidos graxos *trans*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p. 363-369, 2005.

- CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J.C.; AGUIAR, C. L. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 1, p. 146-156, 2004.
- CEBULA, D.J.; SMITH, K.W. Differential scanning calorimetry of confectionery fats. Pure Triglycerides: Effects of cooling and heating rate variation. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 68, n. 8, p. 591-595, 1991.
- CHAPMAN, G.M. Cocoa butter and confectionery fats studies using programmed temperature x-ray diffraction and differential scanning calorimetry. **Journal of the American Oil Chemical Society**, Chicago, v. 48, p. 824-830, 1971.
- CHEN, C.W. et al.; Isothermal crystallization kinetics of refined palm oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 79, n. 4, p. 403-410, 2002.
- CHE-MAN, Y.B. Composition and thermal profile of crude palm oil and its products. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 76, n. 2, p. 237-242, 1999.
- CHIARA, V.L.; SICHIERI, R.; CARVALHO, T.S.F. Teores de ácidos graxos *trans* de alguns alimentos consumidos no Rio de Janeiro. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 16, n. 2, p. 227-233, 2003.
- CHIU, M.C. **Síntese de lipídios estruturados por interesterificação de gordura de frango e triacilgliceróis de cadeia média**. São Paulo, 2006. 177 p. Tese de Doutorado- Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual de São Paulo.
- CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A. Consistência da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 38, n. 1, p. 95-105, 2002 a.
- CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A. Conteúdo de gordura sólida da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 2, p. 151-157, 2002 b.
- CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A. Propriedades de textura das misturas binárias da gordura abdominal de frango com gordura de toucinho. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 37, n. 3, p. 383-389, 2001.
- CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A.; GRIMALDI, R. Lipídios estruturados obtidos a partir de mistura de gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média. I. composição em ácidos graxos e em triacilgliceróis. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 232-237, 2008.
- CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A.; SOTERO SOLIS, V.E. Fraccionamiento de la grasa abdominal de pollo. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 53, n. 3, p. 298-303, 2002.
- CHONG, C.L.; KAMARUDIN, Z.; LESIEUR, P.; MARANGONI, A.; BOURGAUX, C.; OLLIVON, M. Thermal and structural behavior of crude palm oil: crystallization at very slow cooling rate. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, p. 410-421, 2007.
- CLARK, D. Fat replacers and fat substitutes. **Food Technology**, Chicago, v. 48, n. 12, p. 86, 1994.
- COENEN, J.W.E. **Revue Francaise des Corps Gras**, Paris, v. 21, p. 403-413, 1974.
- COHEN, K.O.; LUCCAS, V.; JACKIX, M.N.H. Revisão: temperagem ou pré-cristalização do chocolate. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 7, n. 1, p. 23-30, 2004.

COMBE, N.; CLOUET, P.; CHARDIGNY, J.M.; LAGARDE, M.; LÉGER, C.L. Trans fatty acids, conjugated linoléico acids, and cardiovascular diseases. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, p. 945-953, 2007.

CONIGLIO, J.G. How does fish oil lower plasma triglycerides? **Nutrition Reviews**, New York, v. 50, n. 7, p. 195-206, 1992.

CRIADO, M.; HERNÁNDEZ-MARTÍN, E.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, A.; OTERO, C. Enzymatic interesterification of extra virgin olive oil with a fully hydrogenated fat: characterization of the reaction and its products. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 84, p. 717-726, 2007.

DADARLAT, D.; BICANIC, D.; GIBKES, J.; KLOEK, W.; VAN DEN DRIES, I.; GERKEMA, E. Study of melting processes in fatty acids and oils mixtures. A comparison of photopyroelectric (PPE) and differential scanning calorimetry (DSC). **Chemistry and Physics of Lipids**, Limerick, v. 82, p. 15-23, 1996.

DANIELS, R.L.; KIM, H.J.; MIN, D.B. Hydrogenation and interesterification effects on the oxidative stability and melting point of soybean oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, p. 6011-6015, 2006.

DEFFENSE, E. Multi-step butter oil fractionation and spradable butter. **Fat Science Technology**, v. 89, n.13, p. 502-507, 1987.

DE GRAEF, V.; DEWETTINCK, K.; VERBEKEN, D.; FOUBERT, I. Rheological behavior of crystallizing palm oil. **European Journal of Science and Technology**, Weinheim, v. 108, p. 864-870, 2006.

DE MAN, J.M. Consistency of fats: a review. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 60, n. 1, p. 82-87, 1983.

DE MAN, L.; DE MAN, J.M.; BLACKMAN, B. Physical and textural evaluation of some shortening and margarines. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 66, p. 128-131, 1989.

DECSI, T.; KOLETZKO, B. Do *trans* fatty acids impair linoleic acid metabolism in children? **Ann Nutr Metab**; 39(1):36-41, 1995.

DERNER, G.; GÓES, L.C.P. Cargill tecnologia de aplicação de gorduras vegetais hidrogenadas. In: 6º Congresso e Exposição Latinoamericano sobre Processamento de Óleos e gorduras. **Anais**. Campinas: American Oil Chemist's Society, Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, Universidade Estadual de Campinas. 1995 p. 95-97.

DIAN, N.L.H.M.; SUNDRAM, K.; IDRIS, N.A. Effect of chemical interesterification on triacylglycerol and solid fat contents of palm stearin, sunflower oil and palm kernel olein blends. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, p. 147-156, 2007.

DIJKSTRA, A.J. Revisiting the formation of trans isomers during partial hydrogenation of triacylglycerol oils. **European Journal of Science and Technology**, Weinheim, v. 108, p. 249-264, 2006.

DOGAN, I. S.; JAVIDIPOUR, I.; AKAN, T. Effects of interesterified palm and cottonseed oil blends on cake quality. **International Journal of Food and Technology**, Oxford, v. 42, p. 157-164, 2007.

DUYNHOVEN, J.; GOUDAPPEL, G-J.; GRIBNAU, M.C.M.; SHUKLA, V.K.S. Solid fat content determination by NMR. **Inform**, v. 10, n. 5, p. 479-484, 1999.

- EHLERT, A. Paraná é o quarto maior produtor de sorvete do país. Disponível em: <http://www.bemparana.com.br/index.php?n=53369&t=pr-e-o-quatro-maior-consumidor>
Acesso: 26/05/2008.
- EL-DASH; GERMANI, R. Tecnologia de farinhas mistas: uso de farinhas mistas na produção de bolos. Embrapa, 1994.
- ERICKSON, M. D. Interesterification. IN: ERICKSON, D. R. **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Champaign: AOCS Press, 1995. chap 16, p. 277-296.
- ESTELLER, M.S.; AMARAL, R.L.; LANNES, S.C.S. Effect of sugar and fat replacers on the texture of baked goods. **Journal of Texture Studies**, Westport, v. 35, p. 383-393, 2004.
- ESTELLER, M.S.; JÚNIOR, O.Z.; LANNES, S.C.S. Bolo de “chocolate” produzido com pó de cupuaçu e kefir. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 42, n. 3, p. 447-454, 2006.
- ESTELLER, M.S.; LANNES, S.C.S. Parâmetros complementares para fixação de identidade e qualidade de produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 802-806, 2005.
- FDA, U.S.F.D.A. **Trans fatty acid in nutrition: labeling, nutrient content claims and health claims**. 2004. URL: <http://www.cfsan.fda.gov/label.html>.
- FOUBERT, I.; VERECKEN, J.; SMITH, K.W.; DEWETTINCK, K. Relationship between crystallization behavior, microstructure, and macroscopic properties in trans containing and trans free coating fats and coatings. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 19, p. 7256-7262, 2006.
- FRANCO, G. **Tabela de composição química dos alimentos**. 9ª Edição, São Paulo, Atheneu, 1992, 307 p.
- GAMBOA, O. W.D.; GIOIELLI, L. A. Comportamento de cristalização de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura de palmiste e óleo de peixe. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 646-653, 2006.
- GEE, T.P. Analytical characteristics of crude and refined palm oil and fractions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, p. 373-379, 2007.
- GERMAN, J.B.; DILLARD, C.J. Saturated fats: what dietary intake? **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 80, p. 550-559, 2004.
- GERSTENBERG SCHRÖDER. Crystallization technology- Process technology. Disponível em: http://www.foodprocessing-technology.com/contractors/thermal_processing/gerstenberg/. Acessado: 08/08/07.
- GHOTRA, B.S.; DYAL, S.D.; NARINE, S.S. Lipid shortenings: a review. **Food Research International**, v. 35, p. 1015-1048, 2002.
- GIBON, V.; TIRTIAUX, A. Latest trends in dry fractionation. **Lipid Technology**, High Wycombe, v. 14, n. 2, p. 33-36, 2002.
- GILABERTESCRIVA, M.V. **Caracterização e seleção de gorduras de sementes do gênero *Theobroma* para aplicação tecnológica**. 2002. 197 p. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- GIOIELLI, L. A. Interesterificação de óleos e gorduras. **Engenharia de Alimentos**, n.21, p. 22-24, 1998.

- GIOIELLI, L. A. Lipídios estruturados. IN: CURI, R.; POMPEIA, C.; MIYASAKA, C. K.; PROCÓPIO, J. **Entendendo a gordura: os ácidos graxos**. São Paulo: Manole, 2002, cap. 33, 457-465.
- GIOIELLI, L.A.; SIMÕES, I.S.; RODRIGUES, J.N. Crystal morphology and interactions of binary and ternary mixtures of hydrogenated fats. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 57, p. 347-355, 2003.
- GIRAUDO, M.; ALDERETE, J.; FOMICZ, S.; MENÉNDEZ, J. Grasas argentinas usadas em alimentos. Shortenings, AVH, emulsiones. Aceites y Grasas, Sevilla, v. 2, p. 290-293, 2007.
- GODOY, A.M.T. **Produção de interesterificados de óleos de palma e palmiste para aplicação industrial**. Campinas, 2001, 64 p. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- GODOY, A. M. T.; GONÇALVES, L. A. G. Ice Creams and Cakes Formulated with Interesterified Palm and Palm Kernel Fats and Their Sensory Evaluation. In: **III Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos, I Congreso Español de Ingeniería de Alimentos**, 11 a 15 Marzo, 2001, Valencia, 2001. p. 4B-12.
- GRANOTEC do Brasil. 2006. Disponível em: http://www.granotec.com.br/granonews_edicao_atual.asp Acesso em 12 jul. 2006.
- GRIMALDI, R. **Alternativas Tecnológicas para Produção de Gorduras Especiais**. 1999.162 p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G.; ANDO, M.Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 633-636, 2005.
- GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G.; GIOIELLI, L.A.; SIMÕES, I.S. Interactions in interesterified palm and palm kernel oils mixtures. II- Microscopy and differential scanning calorimetry. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 52, n. 6, p. 363-368, 2001.
- GRISWOLD, R.M.; **Estudo experimental dos alimentos**. São Paulo, Ed. Universidade de São Paulo. 1972. 469p.
- GRAAF, J. Composition, quality and uses of palm oil. IN: CORLEY, R. H. V.; HARDON, J. J.; WOOD, B. J. **Developments in crop science (1). Palm Oil Research**. Elsevier Scientific Publishing Company, 1 ed, Amsterdam, Chap. 34, 1976, 532 p.
- GUERREIRO, L. **Regulamento Resposta Técnica**. Produção de bolo industrial. 29 de set. 2006. Disponível em: <http://www.sbrt.ibict.br>. Acesso: 19/05/2008.
- GUNSTONE, F.D. Why are structured lipids and new lipid sources required? IN: GUNSTONE, F.D **Structured and modified lipids**. New York: Marcel Dekker, 2001, v. 1, 1-9 p.
- GUPTA, R.; RATHI, P.; BRADDOO, S. Lipase mediated upgradation of dietary fats and oils. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, London, v. 46, n. 6, p. 635-644, 2003.
- HAIGHTON, A.J. The measurement of the hardness of margarine and fat with con penetrometers. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 36, n. 8, p. 345-348, 1959.
- HARTEL, R.W. Crystallization process. **The Manufacturing Confectioner**, v. 71, n. 8, p. 61-66, 1991.

- HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Lab. Pract.**, London, v. 22, p. 475-476, 1973.
- HAUMANN, B.F. Structured lipids allow fat tailoring. **Inform**, Silver Spring, v. 8, p. 1004-1011, 1997.
- HEE LEE, J.; AKOH, C.C.; LEE, K.T. Physical properties of trans-free bakery shortening produced by lipase-catalyzed interesterification. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 85, p. 1-11, 2008.
- HENDRICKX, H.; DE MOOR, H.; HUYGHEBAERT, A.; JANSSEN, G. **Rev. Int. Choc.**, v.26, p. 190-193, 1971.
- HERRERA, M. L.; FALABELLA, C.; MELGAREJO, M.; AÑÓN, M.C. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 75, p. 1273, 1998.
- HU, F.B.; MANSON, J.E.; WILLETT, W.C. Types of dietary fat and risk of coronary heart disease: a critical review. **Journal of the American College of Nutrition**, New York, v. 20, n. 1, p. 5-19, 2001.
- HUMPHREY, K.L.; NARINE, S.S. A comparison of lipid shortening functionality as a function of molecular ensemble and shear: crystallization and melting. **Food Research International**, v. 37, p. 11-27, 2004.
- HUNTER, J.E. dietary levels of trans-fatty acid: basic for health concerns and industry efforts to limit use. **Nutrition Research**, Tarrytown, v. 25, p. 499-513, 2005.
- HUSTEDT, H. H. Interesterification of edible oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 53, p. 390-392, 1976.
- IDRIS, N.A.; DIAN, N.L.H.M. Interesterified palm products as alternatives to hydrogenation. **Asia Pac. J. Clin. Nutr.**, v. 14, n. 4, p. 396-401, 2005.
- ITO, D.S.; CHANG, Y.K.; CLERICI, M.T.P.S.; PAUCAR-MENACHO, L.M. **Desenvolvimento de bolo com redução parcial ou total do teor de açúcar e/ou de gordura**. Relatório final de iniciação científica (PIBIC/ CNPq)- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 18 p., julho de 2007.
- JEYARANI, T.; REDDY, S.Y.; Preparation of plastic fats with zero trans FA from palm oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.80, p. 1107-1113, 2003.
- JIRASUBKUNAKORN, W.; BELL, A.E.; GORDON, M.H.; SMITH, K.W. Effects of variation in the palm stearin: Palm olein ratio on the crystallization of a low-trans shortening. **Food Chemistry**, London, v. 103, n. 2, p. 477-485, 2007.
- KARABULUT, I.; KAYAHAN, M.; YAPRAK, S. Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation. **Food Chemistry**, London, v.81, p. 453-456, 2003.
- 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**, Berlin, v. 218, p. 224-229, 2004.
- KELLENS, M. J. Desarrollos en la tecnología de modificación de grasas. "Interesterificación de grasas y aceites". **Aceites y Grasas**, Sevilla, setiembre, 1997.
- KHEIRI, M. S. A. Palm oil products in cooking fats. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 62, n. 2, p. 410-416, 1985.

- KIRSTEIN, D.; HOY, C.E.; HOLMER, G. Effect of dietary fats on the delta-6-desaturation and delta-5-desaturation of fatty-acids in rat-liver microsomes. **British Journal of Nutrition**, Cambridge, v. 50, n. 3, p. 749-53, 1983.
- KOCER, D.; HICSASMAZ, Z.; BAYINDIRLI, A.; KATNAS, S. Bubble and pore formation of the high-ratio cake formulation with polydextrose as a sugar- and fat-replacer. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 78, p. 953-964, 2007.
- KOK, L.L.; FEHR, W.R.; HAMMOND, E.G.; WHITE, P.J. Trans free margarine from highly saturated soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v.76, p. 1175– 181, 1999.
- KOSMARK, R. Salatrim: properties and applications. **Food Technology**, Chicago, v. 50, n. 4, p. 98-101, 1996.
- KRAMER, A. Food texture-definition, measurement and relation to other food quality attributes. In: KRAMER, A.; SZECZESNIAK, A. S. **Texture measurement of foods**. Amsterdam: D. Reidel, 1973. Chap. 1. p. 1-9.
- KRISHNA DE, B.; HAKIMJI, M.; PATEL, A.; SHARMA, D.; DESAI, H.; KUMAR, T. Plastic fats and margarines through fractionation, blending and interesterification of milk fat. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, p. 32-37, 2007.
- LAMBELET, P. Comparison of NMR and DSC methods for determining solid content of fats. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, London, v. 16, n. 4, p. 200-202, 1983.
- LANNES, S.C.S.; GIOIELLI, L.A. Análise do perfil de textura de chocolates comerciais “tipo cobertura”. **Revista Espuma Campinas**, Campinas, v. 11, n. 30, p. 59-60, 1995.
- LARSSON, K.; QUINN, P.J. Physical properties: structural and physical characteristics. In: Gunstone, F.D.; Hartwood, J.L., Padley, F.B. eds. **The Lipid Handbook**, 2 ed, London: Chapman and Hall, 1994, p. 401-460.
- LATONDRESS, E.G. Formulation of products from soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 58, p. 185-187, 1981.
- LEDOUX, M.; JUANÉDA, P.; SÉBÉDIO, J. L. Trans fatty acids: definition and occurrence in foods. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, p. 891-900, 2007.
- LEE, K.T.; AKOH, C.C. Structured lipids: synthesis and applications. **Food Reviews International**, New York, v. 14, p. 17-34, 1998.
- LICHTENSTEIN, A.H.; ERKKILA, A.T.; LAMARCHE, B.; SCHWAB, U.S.; JALBERT, S.M.; AUSMAN, L.M. Influence of hydrogenated fat and butter cvd risk factors: remnant-like particles, glucose and insulin, blood pressure and c-reactive protein. **Atherosclerosis**, v. 171, n. 1, p. 97-107, 2003.
- LIDA, A.M.D.N.; ALI, A.R. Physico-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. **Journal of American Oil Chemists’ Society**, Chicago, v. 75, n. 11, p. 1625-1631, 1998.
- LIST, G.R.; PELLOSO, T.; ORTHOEFER, F.; CHRYSAM, M.; MOUNTS, T.L. Preparation and properties of zero trans soybean oil margarines. **Journal of American Oil Chemists’ Society**, Chicago, v.72, n. 3, p. 383-384, 1995.
- LITWINENKO, J.W.; ROJAS, A.M.; GERSCHENSON, L.N.; MARANGONI, A.G. Relationship between crystallization behavior, microstructure, and mechanical

properties in a palm oil- based shortening. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 79, n. 7, p. 647-654, 2002.

LOISEL, C. Phase transitions and polymorphism of cocoa butter. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 75, n. 4, p. 425-439, 1998.

LUDKE, M.C.M.M.; LÓPEZ, J. Colesterol e composição dos ácidos graxos nas dietas para humanos e na carcaça suína. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 29, n. 1, p.181-187, 1999.

LUKONGE, E.; LABUSCHAGNE, M.T.; HUGO, A. The evaluation of oil and fatty acid composition in seed of cotton accessions from various countries. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, p. 340-347, 2007.

MACFIE, H. J.; BRATCHELL, N. Designs to balance the effect of order of presentation and firstorder carry-over effects in hall tests. **Journal of Sensory Studies**, v. 4, p. 129-148, 1989.

MALAYSIAN PALM OIL BOARD. Acessado: 12/12/2007. Disponível em: http://econ.mpob.gov.my/economy/annual/stat2006/ei_world06.htm

MARANGONI, A.G. Crystallization, structure and functionality of fats. **Food Research International**, Barking, v. 35, n. 10, p. 907-908, 2002.

MARANGONI, A.G. Special issue of FRI-crystallization, structure and functionality of fats. **Food Research International**, Barking, v. 35, n. 10, p. 907-908, 2002.

MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. Engineering triacylglycerol: the role of interesterification. Review. **Trends in Food Science & Technology**, Guildford, v.6, p. 329-335, 1995.

MARANGONI, A.G.; ROUSSEAU, D. Is plastic fat rheology governed by the fractal nature of the fat crystal network? **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 73, p. 991-993, 1996.

MARANGONI, A.G.; ROUSSEAU, D. The influence of chemical interesterification on the physicochemical properties of complex fat systems. 1. Melting and crystallization. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 75, p. 1265-1271, 1998).

MARANGONI, A.L. **Potencialidade de aplicação de farinha de Yacon (*Polymnia sonchifolia*) em produtos à base de cereais**, Campinas, 2007. 125 p. Tese de Mestrado- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

MARSHALL, R.T.; ARBUCKLE, W.S. **Ice cream**. 5 ed. Chapman & Hall, New York, 1996. 349 p.

MARTIN, C. A.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N.E. Ácidos graxos trans: implicações nutricionais e fontes na dieta. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 361-368, 2004.

MAYAMOL, P.N. et al. Zero-trans shortening using palm stearin and rice bran oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 81, n. 4, p. 407-413, 2004.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G.V.; CARR, B.T. **Sensory Evaluation Techniques**. Florida: USA. CRC Press. 3 ed., 1999. 387 p.

MELLO, F.M. **Chocolate meio amargo contendo substituintes da sacarose e redução do teor de gordura: caracterização sensorial por análise descritiva quantitativa e análise tempo-intensidade**. Campinas, 2005, 110 p. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos / UNICAMP.

- MENSINK, R.P. Effect of dietary cis and trans fatty acids on serum lipoprotein (a) levels in humans. **Journal of Lipid Research**, Bethesda, v. 33, p. 1493-1501, 1992.
- MENSINK, R.P.; KATAN, M.B. Effect of dietary trans fatty acids on high-density and low-density lipoprotein cholesterol levels in healthy subjects. **New England Journal of Medicine**, Waltham, v. 323, p. 439-445, 1990.
- MINIFIE, B.W. **Chocolate, cocoa and confectionery: science and technology**. 2 Ed. 1980. AVI Publishing Co., Westport, CT
- MINISTÉRIO DA SAÚDE/ ANVISA. Rotulagem nutricional obrigatória. Manual de orientação às indústrias de alimentos (RDC nº 360, 23/12/2003). 2º versão, Brasília, 2005, 44 p. Disponível em: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=9059>. Acesso: 29/02/2008.
- MISKANDAR, M.S.; CHE MAN, Y.; YUSOFF, M.S.A.; RAHMAN, R.A. Quality of margarine: fats selection and processing parameters. **Asia Pac J Clin Nutr.**, v. 14, n. 4, p. 387-395, 2005.
- MOLNAR, P.; TOTH, M.; BOROSS, M.F. Sensory evaluation of select fruit juices and nectars by a panel group and by consumers. **Food Control**, Guildford, v. 3, n. 4, p. 213-217, 1993.
- MOSQUIM, M.C.A. **Fabricando sorvetes com qualidade**. São Paulo: Fonte, 1999. 120 p.
- MORIN, O. **Technical Aspects of Trans Fatty Acids Reduction in Fats and Oils Processing: Ways and Means of Control from Refining to Formulation**. 4th Euro Fed Lipid Congress, Book Of Abstracts 1– 4, Pp. 37 Madrid: University of Madrid (UCM), October 2006.
- MULLIN, W. Crystallization and precipitation. IN: GERHARTZ, W.; YAMAMOTO, Y.S.; KAUDY, L.; ROUNSAVILLE, J.F.; SCHULZ, G. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Weinheim,, v. B-2, chap 3, ed Wolfgang Gerhartz, 1988.
- MUNÓZ, A.M.; CIVILLE, G.V.; CARR, B.T. **Sensory evaluation in quality control**. New York: Van Nostrand Reinhold, p. 240, 1992.
- NASSU, R.T.; GONÇALVES, L.A.G. Determination of melting point of vegetable oils and fats by calorimetry (DSC) technique. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 50, n. 1, p. 16-22, 1999.
- NEFF, W.E.; LIST, G.R.; BYRDWELL, W.C. Effect of triacylglycerol composition on functionality of margarine basestocks. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, London, v. 32, p. 416-424, 1999.
- NEPA - Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentos (UNICAMP). TACO- **Tabela brasileira de composição de alimentos**. 2 Edição, Campinas, 2006, 113 p. Disponível em: <http://www.unicamp.br/nepa/taco/tabela.php?ativo=tabela&PHPSESSID=7759e53ceba08a4a024d3ba32a1afd14>. Acesso: 29/02/2008.
- NEY, K.H. Sensogamme, eine methodische Erweiterung der Aromagramme. **Gordian**, Hamburg, v.88, n.1, p.19, 1988.
- NIELSEN, K. Is the quality and cost of food affected if industrially produced trans fatty acids are removed? **Atherosclerosis Supplements**, v. 7, p. 61-62, 2006.
- NOOR LIDA, H.M.D.; SUDRAM, K.; SIEW, W.L.; AMINAH, A.; MAMOT, S. TAG composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein

- blends before and after chemical interesterification. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, p. 1137-1144, 2002.
- NORAINI, I.; EMBONG, A.; AMINAH, A.; MdALI, A.R.; CheMAINON, C.H. Physical characteristics of shortenings based on modified palm oil, milk fat and low melting milk fat fraction. **Fat Sci. Technol.**, v. 9, n. 7/8, p. 253-260, 1995.
- NORIZZAH, A.R.; CHONG, C.L.; CHEOW, C.S.; ZALIHA, O. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of palm stearin and palm kernel olein blends. **Food Chemistry**, New York, v. 86, p. 229-235, 2004.
- NORUM, K.R. Dietary fat and blood lipids. **Nutrition Reviews**, New York, v. 50, n. 4, p. 30-37, 1992.
- OLIVEIRA, M.A.L.; SOTERO-SOLIS, V.E.; GIOIELLI, L.A.; POLAKIEWICZ, B.; TAVARES, M.F.M. Method development for the analysis of trans fatty in hydrogenated oil by capillary electrophoresis. **Electrophoresis**, Weinheim, v. 24, p. 1641, 2003.
- ORTHOEFER, F.T. Performance of trans-free vegetable oils in shortenings and deep fat frying. **Lipid Technology**, High Wycombe, v. 17, p. 101-106, 2005.
- PADOVESE, R.; MANCINI FILHO, J. Ácidos graxos trans. IN: CURI, R.; POMPEIA, C.; MIYASAKA, C. K.; PROCÓPIO, J. **Entendendo a gordura: os ácidos graxos**. São Paulo: Manole, 2002, cap. 36, 509-521 p.
- PETRAUSKAITE, V. Physical and chemical properties of trans-free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil blends. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 75, n. 4, p. 489-493, 1998.
- PISKA, I.; ZÁRUBOVÁ, M.; LOUŽECKÝ, T.; KARAMI, H.; FILIP, V. Properties and crystallization of fat blends. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 77, p. 433-438, 2006.
- PODMORE, J. (1996). Bakery fats. In: **Oils-Fats-Lipids 1995: Proceedings of the 21st World Congress (ISF)**, The Hague, Netherlands, October 1995. Vol. 3, Pp547-550.
- POUZET, A. Presentation of some results of the concerted action on the management of oilseed crops in the European Union. **OCL- Oleagineux Corps Gras Lipides**, v. 6, n. 1, p. 6-21, 1996.
- PYLER, E. J. **Baking Science and Technology**. 3 ed. Sosland Publishing Company, Kansas. 1988.
- RAJAH, K.K. **Fractionation of milk fat**. Phd Thesis, 1988. University of Reading. In: MORAN, D.P.J.; RAJAH, K.K. **Fats in food products**. 1994. Oxford: Chapman & Hall. Chap. 7, 255-276 p.
- RAY, S.; BHATTACHARYYA, D.K. Comparative nutritional study of enzymatically and chemically interesterified palm oil products. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 72, n. 3, p. 327-330, 1995.
- RIBEIRO, A.P.B.; MOURA, J.M.L.N.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G. Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero *trans*. **Química Nova**, São Paulo v. 30, n. 5, p. 1295-1300, 2007.
- RICHTER, M.; LANNES, S.C.S. Bombom para dietas especiais: avaliação química e sensorial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 1, p. 193-200, 2007.
- RODRIGUES, J.N.; ANTON, C.; GIOIELLI, L.A. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos de misturas de gordura de leite e óleo de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 226-233, 2003.

- RODRIGUES, J.N.; MANCINI FILHO, J.M.; TORRES, R.P.; GIOIELLI, L.A. Caracterização físico-química de creme vegetal enriquecido com ésteres de fitosteróis. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 40, n. 4, p. 505-520, 2004.
- RODRIGUES, J.N.; TORRES, R.P.; MANCINI-FILHO, J.; GIOIELLI, L.A. Physical and chemical properties of milk fat and phytosterol esters blends. **Food Research International**, v. 40, p. 748-755, 2007.
- ROSENTHAL, A.J. **Food Texture: Measurements and perception**. Aspen Publication, 1999
- ROTHWELL, J. Microbiology of ice cream and related products. In: ROBINSON, R.K. (Ed). **Dairy microbiology: the microbiology of milk products**. 2 ed. London: Elsevier, 1990, v. 2, chap. 1, p. 1-40.
- ROUSSEAU, D.; HILL, A.R.; MARANGONI, A.G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 2. Microstructure and polymorphism. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 73, n. 8, p. 973-981, 1996.
- ROUSSEAU, D.; HODGE, S.M.; NICKERSON, M.T.; PAULSON, A.T. Regulating the β' → β polymorphic transition in food fats. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 82, n. 1, p. 7-12, 2005.
- SAKIYAN, O.; SUMNU, G.; SAHIN, S.; BAYRAM, G. Influence of fat content and emulsifier type on the rheological properties of cake batter. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 219, p. 635-638, 2004.
- SANHUEZA, C.J.; VALENZUELA, B.A. Acido linoléico conjugado (CLA), un isómero trans con potenciales efectos beneficiosos para la salud. **Aceites y Grasas**, v.2, p. 244-256, 2007.
- SANIBAL, E.A.A.; MANCINI FILHO, J. Perfil de ácidos graxos *trans* de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 27-31, 2004.
- SANTOS, A.B.; FÁVARO-TRINDADE, C.S.; GROSSO, C.R.F. Funcionalidade da oleoresina de páprica microencapsulada em goma-arábica e amido de arroz/gelatina. **Pesq. Agrop. Brás.**, Brasília, v. 41, n.2, p. 351-354, 2006.
- SAS INSTITUTE (Cary, Estados Unidos). **SAS user's guide: basic and statistic**, version 9.01. Cary, 1995, 1686 p.
- SATO, K. Crystallization behaviour of fats and lipids – a review. **Chemical Engineering Science**, New York, v. 56, n. 7, p. 2255-2265, 2001.
- SETSER, C.S.; RACETTE, E.L. Macromolecule replacers in food products. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 32, n. 3, p. 275-297, 1992.
- SESSA, D.J.; NEFF, W.E.; LIST, G.R.; ZEITOUN, M.A.M. Melting and crystalline properties of enzyme catalyzed interesterified vegetable oil-soapstock fatty acid blends. **Lebensmittel Wissenschaft und Technogie**, London, v.29, p. 581-585, 1996.
- SHUKLA, V.K.S. Milk fat in sugar and chocolate confectionery. In: MORAN, D.P.J.; RAJAH, K.K. **Fats in food products**. 1994. Oxford: Chapman & Hall. Chap. 7, 255-276 p.
- SILVA, R.C.; GIOIELLI, L.A. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 42, n. 2, p. 223-235, 2006.

- SIMÕES, I.S.; GIOIELLI, L.A. Crystal morphology of binary and ternary mixtures of hydrogenated fats and soybean oil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 43, n. 2, p. 241-248, 2000.
- SIMÕES, I.S.; GIOIELLI, L.A.; OLIVEIRA, M.N. Consistência de mistura de gorduras hidrogenadas e óleo de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.18, n. 3, p. 325-330, 1998.
- SIVIERI, K.; OLIVEIRA, M.N. Avaliação da vida-de-prateleira de bebidas lácteas preparadas com “fat replacers” (Litesse e Dairy-lo). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 1, p. 24-31, 2002.
- SONNTAG, N.O.V. Fat splitting, esterification, and interesterification. In: ALLEN, R.R.; FORMO, M.W.; KRISHNAMURTHY, R.G.; McDERMONTT, G.N.; NORRIS, F.A.; SONNTAG, N.O.V. **Bailey’s Industrial Oil and Fat Products**. Canada: John Wiley & Sons, 1982, chap. 2, p. 97-173.
- STOGO, M. Ice cream mix production. IN: STOGO, M. **Ice cream and frozen desserts**. New York: John Wiley & Sons, INC, 1998, chap. 4, 91-104 p.
- STONE, H.; SIDEL, J.L. **Sensory evaluation practices**. Florida: Academic Press, 3 ed, 2004. 408 p.
- SZCZESNIAK, A.S. Sensory texture profiling- historical and scientific perspectives. **Food Technology**, v. 52, n. 8, p. 54-57, 1998.
- TAMSTORF, S.; JONSSON, T.; KROG, N. The role of fats and emulsifiers in baked products. IN: BLANSHARD, J.M.V.; FRAZIER, P.J.; GALLIARD, T. **Chemistry and physics of baking. Materials, processes, and products**. London: The Royal Society of chemistry, 1987, chap. 6, 75-88 p.
- TAN, C.P.; CHE-MAN, Y.B. Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: comparison of thermal properties and chemical composition. **Journal of American Oil Chemists’ Society**, Chicago, v. 77, n. 2, p. 143-155, 2000.
- TAN, C.P.; CHE-MAN, Y.B. Differential scanning calorimetric analysis of palm, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation. **Food Chemistry**, London, v. 76, p. 89-102, 2002.
- TARRAGO-TRANI, M. T.; PHILLIPS, K. M.; LEMAR, L. E.; HOLDEN, J.M. New and existing oils and fats used in products with reduced trans-fatty acid content. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v. 106, n. 6, p. 867-880, 2006.
- TAVELLA, M.; PETERSON, G.; ESPECHE, M.; CAVALLERO, E.; CIPOLLA, L.; PEREGO, L.; CABALLERO, B. Trans fatty acid content of a selection of food in Argentina. **Food Chemistry**, v. 69, p. 209-213, 2000.
- THOMAS, A. Fats and fatty oils. IN: GERHARTZ, W.; YAMAMOTO, Y.S.; KAUDY, L.; ROUNSAVILLE, J.F.; SCHULZ, G. **Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Weinheim, 1987, v. A-10, 173-242 p.
- TIMMS, R. E.; Crystallization of fats. IN: HAMILTON, R. J. **Developments in oils and fats**. Ed. 1, Chapman & Hall, London, Chap. 6, 1995, 269 p.
- TIMMS, R.E.; Physical Properties of Oils and Mixtures of Oils. **Journal of American Oil Chemists’ Society**, Chicago, v. 62, p. 241-248, 1985.
- TIMMS, R.E. The phase behaviour of mixtures of cocoa butter and milk fat. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, London, v. 13, p. 61-65, 1980.

- VALENZUELA, A.; KING, J.; NIETO, S. Trans fatty acid isomers from hydrogenated fats: the controversy about health implications. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.46, n. 6, p. 369-375, 1995.
- VARNAM, A.H.; SUTHERLAND, J.P. **Milk and milk products: technology, chemistry and microbiology**. London: Chapman & Hall. 1994, 450 p.
- VISSOTTO, F.Z.; LUCCAS, V.; BRAGAGNOLO, N.; TURATTI, J.M.; GRIMALDI, R.; FIQUEIREDO, M.S. Caracterização físico-química e reológica de chocolates comerciais tipo cobertura elaborados com gorduras alternativas. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 2, n. 1, 2, p. 139-148, 1999.
- WADA, J.K.A. **Produção de gorduras alimentícias zero trans utilizando óleo de palma, estearina de palma e óleo de soja totalmente hidrogenado**. Tese de Mestrado em Tecnologia de Alimentos. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007, 157 p.
- WASSELL, P.; YOUNG, N.W.G. Food applications of trans fatty acid substitutes. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 42, p. 503-517, 2007.
- WARKE, R.; KAMAT, A.; KAMAT, M. Incidence of pathogenic psychrotrophs in ice creams sold in some retail outlets in Mumbai, India. **Food Control**, Guildford, v. 11, p. 77-83, 2000.
- WEISS, T.J. **Food oils and their uses**. 2 Ed. Westport: The AVI Publishing Company, Inc. 1983. Chap. 9, 187-207 p.
- WEISS, T.J.; JACOBSON, G.A.; WIEDERMANN, L.H. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 38, p. 396-399, 1961.
- ZAMBRANO, F.M. **Otimização das condições de hidrólise ácida do amido de mandioca para obtenção de substituto de gordura: caracterização de hidrolisados e aplicação em bolos**. Campinas, 1998. Tese de Doutorado- Faculdade de Engenharia de Alimentos, universidade Estadual de Campinas.
- ZAMBRANO, F.M.; HIKAGE, A.; ORMENESE, R.C.C.; MONTENEGRO, F.M.; RAUEN-MIGUEL, A.M. Efeito das gomas guar e xantana em bolos como substitutos de gordura. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 8, n. 1, p. 63-71, 2005.
- ZEITOUN, M.A.M. Physical properties of interesterified fat blends. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 70, n. 5, p. 467-471, 1993.
- ZHANG, H.; JACOBSEN, C.; ADLER-NISSEN, J. Storage stability study of margarines produced from enzymatically interesterified fats compared to margarines produced by conventional methods. I. Physical properties. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 107, p. 530-539, 2005.
- ZHANG, H.; JACOBSEN, C.; PEDERSEN, L.S.; CHRISTENSEN, M.W.; ADLER-NISSEN, J. Storage stability of margarines produced from enzymatically interesterified fats compared to those prepared by conventional methods- chemical properties. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 108, p. 227-238, 2006.
- ZHANG, H.; PEDERSEN, L.S.; KRISTENSEN, D.; ADLER-NISSEN, J.; HOLM, H.C. Modification of margarine fats by enzymatic interesterification: evaluation of a solid-fat-content- based exponential model with two groups of oil blends. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 81, n. 7, p. 653-658, 2004.

ZHANG, H.; SMITH, P.; ADLER-NISSEN, J. Effects of Degree of Enzymatic Interesterification on the Physical Properties of Margarine Fats: Solid Fat Content, Crystallization Behavior, Crystal Morphology, and Crystal Network. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, p. 4423-4431, 2004.

9 ANEXOS

ANEXO 1

FICHA DO TESTE DE DIFERENÇA DO CONTROLE

AVALIAÇÃO SENSORIAL DE BOLO TIPO INGLÊS

Nome: _____ Data: __/__/__.

Idade: _____ Sexo: ()F ()M

Você está recebendo uma amostra padrão (P) de bolo inglês e 2 amostras codificadas. Por favor, prove a amostra padrão e em seguida, prove cada uma das amostras codificadas e avalie na escala abaixo o quanto cada amostra codificada difere, em **termos globais**, da amostra padrão.

- 0 = nenhuma diferença
- 1
- 2 = ligeira diferença
- 3
- 4 = moderada diferença
- 5
- 6 = muito diferente
- 7
- 8 = extremamente diferente

Amostra

Grau de diferença

ANEXO 2**FICHA DO TESTE DE ACEITAÇÃO
AVALIAÇÃO SENSORIAL DE BOLO TIPO INGLÊS**

Nome: _____ Data: __/__/__.

Idade: _____ Sexo: ()F ()M

No. da Amostra _____

Você está recebendo uma amostra de BOLO TIPO INGLÊS.

Por favor, observe, aspire e prove a amostra de bolo e marque na escala o que você achou:

Em relação à APARÊNCIA:

Desgostei extremamente

Gostei extremamente

Em relação ao AROMA:

Desgostei extremamente

Gostei extremamente

Em relação ao SABOR:

Desgostei extremamente

Gostei extremamente

Em relação à TEXTURA:

Desgostei extremamente

Gostei extremamente

Em relação à IMPRESSÃO GLOBAL:

Desgostei extremamente

Gostei extremamente

O que você mais gostou nessa amostra? _____

O que você menos gostou nessa amostra? _____

Em relação a compra deste produto, qual seria sua atitude?

- () Eu certamente não compraria
 () Eu provavelmente não compraria
 () Eu tenho dúvida se compraria ou não
 () Eu provavelmente compraria
 () Eu certamente compraria

Justifique: _____

Comentários: _____

ANEXO 3**TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO**

Eu, portador dos documentos citados, abaixo assinado, concordo em participar do estudo “Perfil sensorial de BOLO TIPO INGLÊS”, como sujeito. Fui devidamente informado e esclarecido pela pesquisadora Denise F. S. Becker de Almeida sobre a pesquisa, os procedimentos nela envolvidos, riscos e benefícios decorrentes de minha participação. Foi-me garantido que posso retirar meu consentimento a qualquer momento, deixando de participar da pesquisa, sem que isto leve à qualquer penalidade.

Local e data: _____

Presenciamos a solicitação de consentimento, esclarecimentos sobre a pesquisa e aceite do sujeito em participar:

Testemunhas (não ligadas à equipe de pesquisadores):

Nome: _____ Assinatura: _____

Nome: _____ Assinatura: _____

1	Nome	RG	Assinatura
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
.			
.			
.			
.			
.			

ANEXO 4



T&E ANALÍTICA COMÉRCIO E ANÁLISES QUÍMICAS LTDA
 Rua Lauro Vanucci 1260, Jardim Santa Cândida, Campinas SP – Brasil; CEP 13087-548
 Tel: 19 3756-6600 Fax: 3296-0128

T&E:
 156-2007-1

p. 1 de 1

BOLETIM ANALÍTICO

Dados do cliente

Empresa: Universidade Estadual de Campinas
Endereço: Rua Bertrand Russel, s/n Bairro Cidade Universitária Zeferio Vaz– Campinas/SP CEP: 13083-970
Solicitante: Denise F. S. Becker de Almeida *Setor:* FEA
Fone: (19) 3589 1186 *Fax:* (19) 3589 1186 *e-mail:* denisef@fea.unicamp.br
Exped: CFG/Agosto

Datas

Data de início: 26/07/07 *Data de Encerramento:* 29/08/07

Descrição da amostra

Produto: Gordura Vegetal Interesterificada
Lote: não informado
Origem: não informado *Data de fabricação:* não informado *Data de validade:* não informado

Tabela 01 – Resultados da determinação realizada na amostra acima descrita:

Determinações	Unidades	Resultado
Metanol	mg/kg	2,7

Observações:

- 1. Metodologia Analítica:** Cromatografia Gasosa – FID -HRGC – Headspace. A identificação foi realizada por comparação de tempo de retenção com o padrão de metanol.

Maria Ap. Salzani Souza
 Gerência Técnica
 CRQ-SP: 04409087

Observações:

1. A(s) análise(s) foi(tram) realizada(s) sobre a(s) amostra(s) recebida(s) neste laboratório e no estado em que se encontrava(m).
2. A documentação de rastreabilidade analítica está arquivada no Laboratório T&E Analítica à disposição para consulta pela empresa contratante ou seu representante legal.

teanalitica@teanalitica.com.br

www.teanalitica.com.br

ANEXO 5


Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
 Secretaria de Estado do Meio Ambiente

19 · MAI · 2008

Ficha de Informação de Produto Químico

IDENTIFICAÇÃO		Help
Número ONU	Nome do produto	Rótulo de risco
1230	ÁLCOOL METÍLICO	
Número de risco 336	Classe / Subclasse 3	
Sinônimos METANOL; ÁLCOOL COLONIAL; ÁLCOOL COLÚMBIA; ÁLCOOL DE MADEIRA.		
Aparência LÍQUIDO AQUOSO; SEM COLORAÇÃO; ODOR DE ÁLCOOL; FLUTUA E MISTURA COM ÁGUA; PRODUZ VAPORES IRRITANTES E INFLAMÁVEIS.		
Fórmula molecular C H3 OH	Família química ÁLCOOL	
Fabricantes Para informações atualizadas recomenda-se a consulta às seguintes instituições ou referências: ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química: Fone 0800-118270 ANDEF - Associação Nacional de Defesa Vegetal: Fone (11) 3081-5033 Revista Química e Derivados - Guia geral de produtos químicos, Editora QD: Fone (11) 3826-6899 Programa Agrofit - Ministério da Agricultura		
MEDIDAS DE SEGURANÇA		
Medidas preventivas imediatas EVITAR CONTATO COM O LÍQUIDO E O VAPOR. MANTER AS PESSOAS AFASTADAS. CHAMAR OS BOMBEIROS. PARAR O VAZAMENTO, SE POSSÍVEL. ISOLAR E REMOVER O MATERIAL DERRAMADO. DESLIGAR AS FONTES DE IGNIÇÃO. FICAR CONTRA O VENTO E USAR NEBLINA D'ÁGUA PARA BAIXAR O VAPOR.		
Equipamentos de Proteção Individual (EPI) USAR LUVAS, BOTAS E ROUPAS DE POLIETILENO CLORADO, NEOPRENE, BORRACHA NATURAL OU NITRÍLICA OU BUTÍLICA OU POLIURETANO E MÁSCARA FACIAL PANORAMA, COM FILTRO CONTRA VAPORES ORGÂNICOS.		
RISCOS AO FOGO		
Ações a serem tomadas quando o produto entra em combustão EXTINGUIR COM PÓ QUÍMICO SECO, ESPUMA DE ÁLCOOL OU DIÓXIDO DE CARBONO. ESFRIAR OS RECIPIENTES EXPOSTOS, COM ÁGUA. O RETROCESSO DA CHAMA PODE OCORRER DURANTE O ARRASTE DE VAPOR.		
Comportamento do produto no fogo O VAPOR PODE EXPLODIR, SE IGNIÇÃO FOR EM ÁREA FECHADA. OS RECIPIENTES PODEM EXPLODIR.		
Produtos perigosos da reação de combustão NÃO PERTINENTE.		
Agentes de extinção que não podem ser usados A ÁGUA PODE SER INEFICAZ, NO FOGO.		
Limites de inflamabilidade no ar Limite Superior: 36,5% Limite Inferior: 6,0%		
Ponto de fulgor 12,2°C (V. FEC.); 16°C (V. AB.)		
Temperatura de ignição 464,2 °C		
Taxa de queima 1,7 mm/min		
Taxa de evaporação (éter=1)		

5,2
NFPA (National Fire Protection Association) Perigo de Saúde (Azul): 1 Inflamabilidade (Vermelho): 3 Reatividade (Amarelo): 0

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E AMBIENTAIS

Peso molecular 32,04	Ponto de ebulição (°C) 64,5	Ponto de fusão (°C) -98
Temperatura crítica (°C) 240	Pressão crítica (atm) 77,7	Densidade relativa do vapor 1,1
Densidade relativa do líquido (ou sólido) 0,792 A 20 °C (LÍQUIDO)	Pressão de vapor 100 mmHg A 21,2 °C	Calor latente de vaporização (cal/g) 262,8
Calor de combustão (cal/g) - 4.677	Viscosidade (cP) 0,55	
Solubilidade na água MISCÍVEL	pH DND	
Reatividade química com água NÃO REAGE.		
Reatividade química com materiais comuns NÃO REAGE.		
Polimerização NÃO OCORRE.		
Reatividade química com outros materiais INCOMPATÍVEL COM OXIDANTES FORTES.		
Degradabilidade BIODEGRADÁVEL (63% DE REMOÇÃO DA "DEMANDA TEÓRICA DE OXIGÊNIO" - "ThOD", APÓS 10 DIAS DE INCUBAÇÃO EM TESTES DE DBO).		
Potencial de concentração na cadeia alimentar NENHUM.		
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) 0,6 A 1,2 lb/lb , 5 DIAS.		
Neutralização e disposição final QUEIMAR EM UM INCINERADOR QUÍMICO, EQUIPADO COM PÓS-QUEIMADOR E LAVADOR DE GASES. TOMAR OS DEVIDOS CUIDADOS NA IGNIÇÃO, POIS O PRODUTO É ALTAMENTE INFLAMÁVEL. RECOMENDA-SE O ACOMPANHAMENTO POR UM ESPECIALISTA DO ÓRGÃO AMBIENTAL.		

INFORMAÇÕES ECOTOXICOLÓGICAS

Toxicidade - limites e padrões L.P.O.: 100 ppm P.P.: NÃO ESTABELECIDO IDLH: 6.000 ppm LT: Brasil - Valor Médio 48h: 156 ppm LT: Brasil - Valor Teto: 195 ppm LT: EUA - TWA: 200 ppm (PELE) LT: EUA - STEL: 250 ppm
Toxicidade ao homem e animais superiores (vertebrados) M.D.T.: SER HUMANO: TDLo = 340mg/kg M.C.T.: SER HUMANO: TCLo = 86.000 mg/m ³
Toxicidade: Espécie: RATO Via Respiração (CL50): 64.000 ppm (4 h) Via Oral (DL 50): 5.628 mg/kg
Toxicidade: Espécie: CAMUNDONGO Via Oral (DL 50): LDLo = 420 mg/kg Via Cutânea (DL 50): 9.800 mg/kg (SUBCUT.)
Toxicidade: Espécie: OUTROS Via Cutânea (DL 50): COELHO: 20 g/kg
Toxicidade aos organismos aquáticos: PEIXES : Espécie CARASSIUS AURATUS : MORTE A 250 ppm, EM 11 h - ÁGUA CONTINENTAL.

Toxicidade aos organismos aquáticos: CRUSTÁCEOS : Espécie		
Toxicidade aos organismos aquáticos: ALGAS : Espécie		
Toxicidade a outros organismos: BACTÉRIAS		
Toxicidade a outros organismos: MUTAGENICIDADE SACCHAROMYCES CEREVISIAE: "mmo" = 12 pph ; "cyt" = 500 umol/TUBO. RATO: "dnd" = 10 umol/kg (ORAL). CAMUNDONGO: "cyt" = 1 g/kg (ORAL).		
Toxicidade a outros organismos: OUTROS		
Informações sobre intoxicação humana EVITAR CONTATO COM O LÍQUIDO E O VAPOR. MANTER AS PESSOAS AFASTADAS. CHAMAR OS BOMBEIROS. PARAR O VAZAMENTO, SE POSSÍVEL. ISOLAR E REMOVER O MATERIAL DERRAMADO. DESLIGAR AS FONTES DE IGNIÇÃO. FICAR CONTRA O VENTO E USAR NEBLINA D'ÁGUA PARA BAIXAR O VAPOR.		
Tipo de contato VAPOR	Síndrome tóxica IRRITANTE PARA OS OLHOS NARIZ E GARGANTA. SE INALADO, CAUSARÁ TONTURA, DOR DE CABEÇA, DIFICULDADE RESPIRATÓRIA OU PERDA DA CONSCIÊNCIA.	Tratamento MOVER PARA O AR FRESCO. SE A RESPIRAÇÃO FOR DIFICULTADA OU PARAR, DAR OXIGÊNIO OU FAZER RESPIRAÇÃO ARTIFICIAL.
Tipo de contato LÍQUIDO	Síndrome tóxica IRRITANTE PARA A PELE. IRRITANTE PARA OS OLHOS. VENENOSO, SE INGERIDO.	Tratamento REMOVER ROUPAS E SAPATOS CONTAMINADOS E ENXAGUAR COM MUITA ÁGUA. MANTER AS PÁLPEBRAS ABERTAS E ENXAGUAR COM MUITA ÁGUA. MANTER A VÍTIMA AQUECIDA.

DADOS GERAIS

Temperatura e armazenamento AMBIENTE.			
Ventilação para transporte ABERTA OU PRESSÃO A VÁCUO.			
Estabilidade durante o transporte ESTÁVEL.			
Usos FABRICAÇÃO DE FORMALDEÍDO E TEREFALATO DE DIMETILA; SÍNTESES ORGÂNICAS; COMBUSTÍVEL DE AVIÃO; ANTICONGELANTE; SOLVENTE; DESIDRATANTE DO GÁS NATURAL.			
Grau de pureza 99.9% .			
Radioatividade NÃO TEM.			
Método de coleta DADO NÃO DISPONÍVEL.			
Código NAS (National Academy of Sciences)			
FOGO Fogo: 3	SAÚDE Vapor Irritante: 1 Líquido/Sólido Irritante: 1 Venenos: 2	POLUIÇÃO DAS ÁGUAS Toxicidade humana: 1 Toxicidade aquática: 1 Efeito estético: 1	REATIVIDADE Outros Produtos Químicos: 2 Água: 0 Auto reação: 0

http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ÁLCOOL%20METÍLICO

ANEXO 6

Normas de Rotulagem: MS/ ANVISA, 2005
Regras para declaração de nutrientes

Valor energético / nutriente	Quantidades não significativas por porção (expressa em g ou ml)
Valor energético	Menor ou igual a 4 kcal / Menor que 17 kJ
Carboidratos	Menor ou igual a 0,5 g
Proteínas	Menor ou igual a 0,5 g
Gorduras totais (*)	Menor ou igual a 0,5 g
Gorduras saturadas	Menor ou igual a 0,2 g
Gorduras <i>trans</i>	Menor ou igual a 0,2 g
Fibra	Menor ou igual a 0,5 g
Sódio	Menor ou igual a 5 mg

(*) Será declarado como “zero”, “0” ou “não contém” quando a quantidade de gorduras totais, gorduras saturadas e gorduras *trans* atendam as condições de quantidades não significativas e nenhum outro tipo de gordura seja declarada com quantidade superior a zero.

ANEXO 7

BOLOS ICE E ALGODÃO

Tabela 1- ANOVA do teste de diferença do controle para bolo inglês formulado com as gorduras **Ice-Plus e Algodão/PTH** segundo a opinião das mulheres.

Fontes de variação	Graus de liberdade	SQ	SQM	F
Amostra	1	25,9	25,9	9,4
Provedor	64	232,2	3,6	1,3
Resíduo	64	177,1	2,8	
Total	129	435,2		

Conclusões:

Entre as amostras: $F_{tab}=4,00$ é menor que $F_{calc}=9,4$, portanto **existe** diferença significativa entre as amostras a 5%; $F_{tab}=7,08$ é menor que $F_{calc}=9,4$, portanto **existe** diferença significativa entre as amostras a 1%.

Entre os provedores: $F_{tab}=1,39$ é maior que $F_{calc}=1,31$, portanto **não** existe diferença significativa entre os provedores a 5%.

Tabela 2- ANOVA do teste de diferença do controle para bolo inglês formulado com as gorduras **Ice-Plus e Algodão/PTH** segundo a opinião dos homens.

Fontes de variação	Graus de liberdade	SQ	SQM	F
Amostra	1	5,2	5,2	1,9
Provedor	34	118,4	3,5	1,3
Resíduo	34	91,3	2,7	
Total	69	214,9		

Conclusões:

Entre as amostras: $F_{tab}=4,1$ é maior que $F_{calc}=1,9$, portanto **não** existe diferença significativa entre as amostras a 5%; $F_{tab}=7,4$ é maior que $F_{calc}=1,9$, portanto **não** existe diferença significativa entre as amostras a 1%.

Entre os provedores: $F_{tab}=1,6$ é maior que $F_{calc}=1,3$, portanto **não** existe diferença significativa entre os provedores a 5%.

Tabela 3- ANOVA do teste de diferença do controle para bolo inglês formulado com as gorduras **Ice-Plus e Algodão/PTH** segundo a opinião dos provadores.

Fontes de variação	Graus de liberdade	SQ	SQM	F
Amostra	1	29,7	29,7	10,9
Provedor	99	356,4	3,6	1,3
Resíduo	99	269,9	2,7	
Total	199	655,9		

Conclusões:

Entre as amostras: $F_{tab}=3,9$ é menor que $F_{calc}=10,9$, portanto **existe** diferença significativa entre as amostras a 5%; $F_{tab}=1,4$ é menor que $F_{calc}=10,9$, portanto **existe** diferença significativa entre as amostras a 1%.

Entre os provedores: $F_{tab}=1,28$ é maior que $F_{calc}=1,3$, portanto **existe** diferença significativa entre os provedores a 5%.

BOLOS FRY-100 E SOJA-100Tabela 4- ANOVA do teste de diferença do controle para bolo inglês formulado com as margarinas **Fry-P 100% e Soja/PTH 100%** segundo a opinião das mulheres.

Fontes de variação	Graus de liberdade	SQ	SQM	F
Amostra	1	4,6	4,6	2,1
Provedor	72	247,9	3,4	1,5
Resíduo	72	161,4	2,2	
Total	145	413,9		

Conclusões:

Entre as amostras: $F_{tab}=3,98$ é maior que $F_{calc}=2,07$, portanto **não** existe diferença significativa entre as amostras a 5%; $F_{tab}=7,00$ é maior que $F_{calc}=2,07$, portanto **não** existe diferença significativa entre as amostras a 1%.

Entre os provedores: $F_{tab}=1,35$ é menor que $F_{calc}=1,54$, portanto **existe** diferença significativa entre os provedores a 5%.

Tabela 5- ANOVA do teste de diferença do controle para bolo inglês formulado com as margarinas **Fry-P 100% e Soja/PTH 100%** segundo a opinião dos homens.

Fontes de variação	Graus de liberdade	SQ	SQM	F
Amostra	1	6,0	6,0	3,0
Provedor	26	59,3	2,3	1,1
Resíduo	26	52,0	2,0	
Total	53	117,3		

Conclusões:

Entre as amostras: $F_{tab}=4,2$ é maior que $F_{calc}=3,0$, portanto **não** existe diferença significativa entre as amostras a 5%; $F_{tab}=2,6$ é menor que $F_{calc}=3,0$, portanto **existe** diferença significativa entre as amostras a 1%.

Entre os provedores: $F_{tab}=1,9$ é maior que $F_{calc}=1,14$, portanto **não** existe diferença significativa entre os provedores a 5%.

Tabela 6- ANOVA do teste de diferença do controle para bolo inglês formulado com as margarinas **Fry-P 100% e Soja/PTH 100%** segundo a opinião dos provedores.

Fontes de variação	Graus de liberdade	SQ	SQM	F
Amostra	1	9,7	9,7	4,5
Provedor	99	307,4	3,1	1,4
Resíduo	99	214,3	2,2	
Total	199	531,4		

Conclusões:

Entre as amostras: $F_{\text{tab}}=3,9$ é menor que $F_{\text{calc}}=4,5$, portanto **existe** diferença significativa entre as amostras a 5%; $F_{\text{tab}}=6,9$ é maior que $F_{\text{calc}}=4,5$, portanto **não** existe diferença significativa entre as amostras a 1%.

Entre os provadores: $F_{\text{tab}}=1,28$ é menor que $F_{\text{calc}}=1,4$, portanto **existe** diferença significativa entre os provadores a 5%.

BOLOS FRY-50 E SOJA-50

Tabela 7- ANOVA do teste de diferença do controle para bolo inglês formulado com as margarinas Fry-P 50% e Soja/PTH 50% segundo a opinião das mulheres.

Fontes de variação	Graus de liberdade	SQ	SQM	F
Amostra	1	3,5	3,5	1,4
Provador	69	189,0	2,7	1,1
Resíduo	69	165,5	2,4	
Total	139	358,0		

Conclusões:

Entre as amostras: $F_{\text{tabela}}=4,0$ é maior que $F_{\text{calc}}=1,4$, portanto **não** existe diferença significativa entre as amostras a 5%; $F_{\text{tab}}=7,00$ é maior que $F_{\text{calc}}=1,4$, portanto **não** existe diferença significativa entre as amostras a 1%.

Entre os provadores: $F_{\text{tab}}=1,4$ é maior que $F_{\text{calc}}=1,1$, portanto **não** existe diferença significativa entre os provadores a 5%.

Tabela 8- ANOVA do teste de diferença do controle para bolo inglês formulado com as margarinas Fry-P 50% e Soja/PTH 50% segundo a opinião dos homens.

Fontes de variação	Graus de liberdade	SQ	SQM	F
Amostra	1	0,1	0,1	0,1
Provador	19	94,4	5,0	4,0
Resíduo	19	23,9	1,3	
Total	39	118,4		

Conclusões:

Entre as amostras: $F_{\text{tab}}=4,4$ é maior que $F_{\text{calc}}=0,1$, portanto **não** existe diferença significativa entre as amostras a 5%; $F_{\text{tab}}=8,2$ é maior que $F_{\text{calc}}=0,1$, portanto **não** existe diferença significativa entre as amostras a 1%.

Entre os provadores: $F_{\text{tab}}=2,2$ é menor que $F_{\text{calc}}=4,0$, portanto **existe** diferença significativa entre os provadores a 5%.

Tabela 9- ANOVA do teste de diferença do controle para bolo inglês formulado com as margarinas Fry-P 50% e Soja/PTH 50% segundo a opinião dos provadores.

Fontes de variação	Graus de liberdade	SQ	SQM	F
Amostra	1	3,20	3,20	1,50
Provador	89	285,91	3,21	1,51
Resíduo	89	189,80	2,13	
Total		478,91		

Conclusões:

Entre as amostras: $F_{\text{tab}}=4,0$ é maior que $F_{\text{calc}}=1,50$, portanto **não** existe diferença significativa entre as amostras a 5%; $F_{\text{tab}}=7,0$ é maior que $F_{\text{calc}}=1,50$, portanto **não** existe diferença significativa entre as amostras a 1%.

Entre os provadores: $F_{\text{tab}}=1,3$ é menor que $F_{\text{calc}}=1,5$, portanto **existe** diferença significativa entre as amostras a 5%.