

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



**FORMULAÇÃO DE GORDURAS PARA APLICAÇÃO
EM MARGARINAS *ZERO TRANS* COM REDES
NEURAIAS A PARTIR DE GORDURAS
INTERESTERIFICADAS**

Rita de Kássia de Almeida Garcia
Bacharel em Química de Alimentos

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos
para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia de Alimentos sob
orientação do Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano

Campinas 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

G165f Garcia, Rita de Kássia de Almeida
Formulação de gorduras para aplicação em margarinas *zero trans*
com gorduras interesterificadas utilizando redes neurais / Rita de
Kássia de Almeida Garcia . -- Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Daniel Barrera-Arellano
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Redes neurais. 2. Margarinas. 3. Formulação. I. Barrera-
Arellano, Daniel. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Titulo em inglês: Formulation of blends to zero trans margarine with interesterified fat using
neural networks

Palavras-chave em inglês (Keywords): Neural network, Margarine, Formulation

Titulação: Mestre em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora: Daniel Barrera-Arellano

Luiz Antonio Gioielli

Renato Grimaldi

Data de defesa: 09/04/2010

Programa de Pós Graduação: Programa em Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Professor Dr. Daniel Barrera-Arellano
(Orientador)

Dr. Luiz Antonio Gioielli
(Membro)

Dr. Renato Grimaldi
(Membro)

Dr. Rodrigo Almeida Gonçalves
(Membro)

Dra. Caroline Joy Steel
(Membro)

DEDICATÓRIA

*Dedico à minha família,
meus pais, Acir e Celeida, meu irmão Luidy,
e minhas avós Amabélia e Eva Ema,
pelo amor e incentivo constantes em minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por abençoar e iluminar cada passo de minha caminhada nesta vida.

Agradeço...

À minha família, pelo amor, apoio e incentivo em cada etapa de minha vida, e por torcer e vibrar constantemente por minhas conquistas.

Ao Péricles, pela alegria que me transmite, por todo seu carinho, paciência e dedicação nas horas boas e ruins, torcendo por mim e me incentivando sempre.

A minha grande amiga Meg, pela amizade incondicional, carinho, e força em todos os momentos difíceis e de adaptação a uma nova fase de nossas vidas, e também pelos ótimos momentos compartilhados.

Aos amigos Leandra e Márcio, por todo apoio, colaboração e incentivo durante esta etapa, e pelos momentos compartilhados de amizade e companheirismo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano, pela orientação e oportunidade.

À minha colega e amiga Kelly, pelo apoio, amizade e companheirismo, e por compartilhar sua experiência e conhecimento que foram de grande valor na realização de meu trabalho.

Aos colegas Julice, Marilene, Chiu, Raquel e Rodrigo pelo apoio em diversos momentos e a amizade compartilhada neste tempo.

À Rosana, Alaíde e todos os técnicos e estagiários do Laboratório de Óleos e Gorduras pela colaboração, ajuda técnica e companheirismo.

Aos colegas de pós-graduação e técnicos do DTA.

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

À Universidade Estadual de Campinas, pela oportunidade e fornecimento de recursos que possibilitaram a realização do trabalho.

À empresa Triângulo pelo fornecimento de matérias-primas e demais recursos utilizados. Agradeço em especial ao Eduardo Bonini Jr. e ao pessoal do laboratório, pelo apoio e colaboração na execução de parte do experimento.

Às empresas Bunge e Cargill, pelo fornecimento de amostras.

À empresa Danisco pela oportunidade de realização de parte do trabalho, em especial ao André Banwart e Maria pelo apoio e colaboração.

À empresa CFlex e ao Rodrigo Gonçalves pela colaboração e disponibilidade na etapa de aprendizado da rede neural.

À empresa Tanquímica pela colaboração através de seu laboratório.

Ao laboratório de Análise Instrumental do DTA, principalmente à Renata e Diego, pela colaboração na realização de análises.

Aos laboratórios de Graduação e de Embalagens do DTA pela colaboração, especialmente à Ana Maria e Alice.

À Capes, pela concessão da Bolsa de Mestrado.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos através do Departamento de Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade de realização do trabalho.

***“É preciso escolher um caminho que não
tenha fim, mas, ainda assim, caminhar
sempre na expectativa de encontrá-lo”***

Geraldo Magela Amaral

RESUMO

A utilização de gorduras interesterificadas tem sido uma alternativa para a fabricação de produtos “zero e low *trans*”, substituindo as gorduras parcialmente hidrogenadas, que são as maiores fontes de ácidos graxos *trans* na dieta, e cujo consumo deve ser evitado, devido aos efeitos adversos já comprovados que podem provocar no organismo. Os métodos convencionais utilizados pelas empresas para a formulação de gorduras envolvem procedimentos de tentativa e erro, podendo acarretar perdas econômicas, dependendo de tempo e disponibilidade de matérias-primas. As Redes Neurais Artificiais são sistemas computacionais que apresentam um modelo matemático inspirado na estrutura neural de organismos inteligentes e que adquirem conhecimento através da experiência, e vem ganhando ampla aplicação na indústria alimentícia. O objetivo deste trabalho foi formular “blends” para aplicação em margarinas duras utilizando uma rede neural construída e treinada com gorduras interesterificadas e óleo de soja. Os dados de entrada no programa para obtenção de formulações foram o SFC e o ponto de fusão das gorduras comerciais padrão para a aplicação requerida. Das respostas obtidas foram selecionadas 3 formulações para cada gordura comercial. Todas as gorduras foram analisadas quanto à composição em ácidos graxos e triacilglicéridica e as formulações propostas comparadas às gorduras comerciais quanto à consistência, curvas de fusão e cristalização e isotermas de cristalização. Todas as formulações sugeridas pela rede apresentaram maior desvio no SFC em relação ao perfil solicitado na temperatura de 10°C e 45°C, devido ao perfil das matérias-primas. Porém o SFC e o ponto de fusão previstos pela rede apresentaram valores muito próximos aos determinados experimentalmente. Testes em planta piloto indicaram que margarinas duras elaboradas com a gordura comercial e a formulada pela rede não apresentaram diferença expressiva em consistência e sabor. A espalhabilidade da margarina formulada pela rede apresentou pequenos grânulos, porém uma melhor estabilidade quanto à exsudação de óleo ou água. Algumas adaptações no processo de fabricação podem reduzir ou eliminar defeitos nesse tipo de produto. A rede neural pode ser considerada uma ferramenta de grande valor na indústria, como alternativa aos procedimentos convencionais, assim como na formulação e produção de alimentos com zero ou baixo teor de isômeros *trans*.

Palavras-chave: gorduras interesterificadas, rede neural, formulação, margarina

ABSTRACT

The use of interesterified fats has been an alternative for the manufacturing of zero and low *trans* products, replacing partially hydrogenated fats, which are major sources of *trans* fatty acids in the diet, and whose consumption should be avoided because of the adverse effects that they can cause to health. Conventional methods used by companies to formulate fats involve trial and error procedures, which may cause economic losses, depending on time and availability of raw materials. Artificial neural networks are computational systems that construct a mathematical model based on the neural structure of intelligent organisms and acquire their knowledge through experience, and have gained wide application in the food industry. The objective of this study was to formulate blends for use in margarine using a neural network built and trained with interesterified fats and soybean oil. The entry data to the program in order to obtain the formulations were the SFC and the melting point of commercial standard fats for the required application. Among the responses given by the neural network, 3 formulations were selected for each commercial fat. All fats were analyzed for fatty acid and triacylglycerol composition and the proposed formulations were compared with the commercial fats for consistency, melting and crystallization curves and isothermal crystallization. All the formulations suggested by the network showed higher deviation in the SFC in relation to the requested profile in a temperature of 10 °C and 45 °C, due to the characteristics of the raw materials. On the other hand, the SFC and melting point given by the network presented values very close to those determined experimentally. Pilot plant tests indicated that hard margarines prepared with commercial fat and formulated by the network showed no significant difference in texture and flavor. The spreadability of margarine formulated for neural network showed small granules, but greater stability in the exudation of oil or water. Some adjustments in the manufacturing process can reduce or eliminate defects in this type of product. The neural network can be considered a very valuable tool in the industry as an alternative to conventional procedures, as well as for the design and production of foods with zero or low *trans* isomers.

Key Words: interesterified fats, network, formulations, margarine

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 Óleos e gorduras vegetais	24
2.2 Ácidos Graxos Trans (AGT) em alimentos.....	26
2.2.1 Ocorrência e formação de AGT nos alimentos.....	26
2.2.2 AGT na saúde e legislação.....	28
2.3 Alternativas para produção de gorduras “zero” trans ou “low” trans	30
2.4 Gorduras Interesterificadas.....	34
2.5 Aplicação de óleos e gorduras	36
2.6 Margarinas.....	37
2.7 Parâmetros de qualidade para margarinas	39
2.7.1 Conteúdo de gordura sólida	40
2.7.2 Composição e cristalização de gorduras.....	42
2.7.3 Textura.....	45
2.8 Formulação de gorduras para uso específico.....	47
2.9 Redes Neurais	49
3 OBJETIVOS	54
3.1 Objetivo Geral	54
3.2 Objetivos específicos	54
4 MATERIAL E MÉTODOS	55
4.1 Matérias-primas	55
4.2 Métodos Analíticos	56
4.2.1 Conteúdo de gordura sólida (RNM).....	56
4.2.2 Ponto de fusão – Dropping point	56
4.2.3 Composição em ácidos graxos	56
4.2.4 Composição Triacilglicerídica.....	57
4.2.5 Índice de Iodo	57
4.2.6 Comportamento térmico.....	57
4.2.7 Isoterma de cristalização	58
4.2.8 Consistência.....	58
4.2.9 Fabricação de margarinas em escala piloto	59
4.2.10 Rede Neural.....	60
4.2.11 Análise Estatística.....	62
4.3 Procedimento Experimental.....	63
4.3.1 Caracterização das amostras comerciais.....	63
4.3.2 Operação da rede neural	63
4.3.3 Caracterização dos produtos propostos.....	64
4.3.4 Isoterma de Cristalização (RMN) e Curvas de Fusão e Cristalização (DSC).....	65
4.3.5 Análise de Consistência.....	65
4.3.6 Elaboração das margarinas em planta piloto.....	65
4.3.7 Avaliação das margarinas.....	66
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1 Caracterização das gorduras comerciais padrão	68
5.2 Formulações através de redes neurais.....	73
5.3 Caracterização das Formulações propostas pela rede	81
5.4 Curvas de fusão e cristalização (DSC) e isotermas de cristalização (RMN) das Gorduras padrão e “Blends” formulados.....	86
5.4.1 Curvas de cristalização e fusão (DSC).....	86

5.4.2 Isotermas de cristalização (RMN).....	92
5.5 Consistência dos Blends formulados, comparados às respectivas Gorduras Padrão.	96
5.6 Avaliação das margarinas produzidas em planta piloto	101
5.6.1 Consistência (“Yield value”).....	101
5.6.2 Características Sensoriais das margarinas.....	104
5.6.3 Estabilidade das margarinas (Ciclização)	106
6 CONCLUSÕES	109
7 REFERÊNCIAS	110

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Conteúdo de AGT em diversos produtos e países.....	31
TABELA 2. Curvas de sólidos para margarinas de usos doméstico, industrial, e manteiga.....	42
TABELA 3. Classificação de produtos gordurosos segundo “Yield Value” (consistência).....	47
TABELA 4. Formulação das margarinas produzidas.....	60
TABELA 5. SFC das Gorduras comerciais utilizadas como gorduras padrões.....	69
TABELA 6 . Composição em ácidos Graxos das gorduras comerciais.....	70
TABELA 7. Composição Triacilglicérica das gorduras padrão.....	70
TABELA 8. Composição Triacilglicérica das formulações elaboradas segundo o grau de saturação dos AG.....	72
TABELA 9. Soluções propostas pela rede a partir do perfil da Gordura padrão 1.....	75
TABELA 10. Soluções propostas pela rede a partir do perfil da Gordura padrão 2.....	76
TABELA 11. Soluções propostas pela rede a partir do perfil da Gordura padrão 3.....	77
TABELA 12. Soluções propostas pela rede a partir do perfil da Gordura padrão 4 (Bunge).....	78
TABELA 13. Composição em Ácidos Graxos das Formulações propostas pela rede.....	81
TABELA 14. Composição Triacilglicérica das formulações.....	83
TABELA 15. Composição Triacilglicérica das formulações elaboradas segundo o grau de saturação dos AG.....	84
TABELA 16. Comportamento térmico durante a Cristalização e Fusão da Gordura padrão 1 e formulação sugerida pela rede.....	87
TABELA 17. Comportamento térmico durante a Cristalização e Fusão da Gordura padrão 2 e formulação sugerida pela rede.....	88
TABELA 18. Comportamento térmico durante a Cristalização e Fusão da Gordura padrão 3 e formulação sugerida pela rede.....	88
TABELA 19. Comportamento térmico durante a Cristalização e Fusão da Gordura padrão 4 e formulação sugerida pela rede.....	89

TABELA 20. Parâmetros de cristalização da Gordura Padrão 1 e “Blends” formulados.....	93
TABELA 21. Parâmetros de cristalização da Gordura Padrão 2 e “Blends” formulados.....	93
TABELA 22. Parâmetros de cristalização da Gordura Padrão 3 e “Blends” formulados.....	94
TABELA 23. Parâmetros de cristalização da Gordura Padrão 4 e “Blends” formulados.....	95
TABELA 24. Consistência e SFC da Gordura 1 e “Blends”.....	96
TABELA 25. Consistência e SFC da Gordura 2 e “Blends”.....	97
TABELA 26. Consistência e SFC Gordura 3 e “Blends”.....	98
TABELA 27. Consistência e SFC da Gordura 4 e “Blends”.....	98
TABELA 28. Consistência das margarinas <i>Controle</i> e <i>Teste</i>	102
TABELA 29. Características observadas por especialistas após avaliação sensorial para os parâmetros <i>Sabor</i> e <i>Espalhabilidade</i>	105
TABELA 30. Estabilidade das margarinas por ciclização.....	107
TABELA 31. Composição em lipídios totais, trans e saturados por porção das margarinas.....	108

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Produção mundial das principais oleaginosas.....	25
FIGURA 2. Representação dos ácidos oléico, eláidico e esteárico, destacando-se as configurações <i>cis</i> e <i>trans</i>	27
FIGURA 3. Modelo básico do Neurônio Artificial (x = dados de entrada; w = pesos sinápticos, F = função de ativação; y = dados de saída).....	50
FIGURA 4. Tela de entrada do programa Mix.....	62
FIGURA 5. Tela de listagem das soluções sugeridas pelo Mix.....	62
FIGURA 6. Fluxograma do processamento da margarinas em planta piloto.....	66
FIGURA 7. Perfil de sólidos das gorduras interesterificadas (A e B) utilizadas na criação e treinamento da rede.....	74
FIGURA 8. Termogramas de fusão e cristalização da gordura padrão 1 (a) e formulação 1A (b).....	87
FIGURA 9. Termogramas de fusão e cristalização da gordura padrão 2 (a) e formulação 2C (b).....	88
FIGURA 10. Termogramas de fusão e cristalização da gordura padrão 3 (a) e formulação 3B (b).....	89
FIGURA 11. Termogramas de fusão e cristalização da gordura padrão 4 (a) e formulação 4B (b).....	89
FIGURA 12. Isotherma de Cristalização da Gordura Padrão 1 e “Blends” formulados.....	93
FIGURA 13. Isotherma de Cristalização da Gordura Padrão 2 e “Blends” formulados.....	94
FIGURA 14. Isotherma de Cristalização da Gordura Padrão 3 e “Blends” formulados.....	94
FIGURA 15. Isotherma de Cristalização da Gordura Padrão 4 e “Blends” formulados.....	95
FIGURA 16. Consistência dos Blends formulados e Gordura Padrão 1.....	97
FIGURA 17. Consistência dos Blends formulados e Gordura Padrão 2.....	97
FIGURA 18. Consistência dos Blends formulados e Gordura Padrão 3.....	98
FIGURA 19. Consistência dos Blends formulados e Gordura Padrão 4.....	99
FIGURA 20. Conteúdo de gordura sólida da gordura padrão (Gordura 1) e “blend” formulado pela rede (1A).....	102
FIGURA 21. Consistência das margarinas <i>Controle</i> e <i>Teste</i>	102
FIGURA 22. Espalhabilidade após 24h de produção da margarina <i>Teste</i> (a) e margarina <i>Controle</i> (b).....	106
FIGURA 23. Margarinas <i>Teste</i> (a) e <i>Controle</i> (b) após 24h a 35°C - 1°Ciclicização.....	107
FIGURA 24. Margarinas <i>Teste</i> (a) e <i>Controle</i> (b) após 48h a 35°C - 2°Ciclicização.....	108

1 INTRODUÇÃO

Os óleos e gorduras são alimentos fundamentais da dieta e, além de constituir a principal fonte energética do organismo (9 kcal/g), aportam elementos indispensáveis, como vitaminas lipossolúveis, ácidos graxos essenciais e esteróides precursores de hormônios, contribuindo para a palatabilidade e aroma dos alimentos (GURR; HARWOOD, 1996)

Atualmente, tem-se enfatizado a importância da ingestão de ácidos graxos ω -3, a redução de ácidos graxos saturados (AGS) e, o controle da ingestão de ácidos graxos *trans* (AGT). Os ácidos graxos *trans* estão presentes naturalmente nas gorduras provenientes de animais ruminantes, podem ser originados em pequenas quantidade na etapa de desodorização de óleos, e no processo de fritura de alimentos, mas a principal fonte de AGT na alimentação são os óleos e gorduras vegetais parcialmente hidrogenados, que contribuem com cerca de 80 a 90% de todos os isômeros *trans* provenientes da dieta (MARANGONI e ROUSSEAU, 1995; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2004; MARTIN; MATSHUSHITA, 2004).

Tecnologicamente, a formação de ácidos graxos *trans* durante a hidrogenação é de grande utilidade, pois eles conferem às gorduras hidrogenadas características físicas semelhantes às das gorduras provenientes de animais, ou seja, maior ponto de fusão, associada à modificação das características químicas e sensoriais (AZEVEDO; GONÇALVES, 1999). A necessidade de substituir as gorduras parcialmente hidrogenadas com isômeros *trans* se deve principalmente ao aumento no risco de doenças cardiovasculares. Em 1990, Mensink e Katan mostraram que a ingestão elevada de AGT aumentava os níveis da lipoproteína de baixa densidade (LDL-c) de maneira similar aos ácidos graxos saturados.

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. Dentre as alternativas disponíveis, a interesterificação tem sido uma ferramenta de grande

importância, pois promove alteração na distribuição dos ácidos graxos nos triacilglicerídios, modificando a natureza física e o comportamento dos lipídios, disponibilizando produtos sem isômeros *trans*. Porém, além dessas vantagens, as gorduras interesterificadas podem apresentar limitações para aplicação em alguns produtos (GRIMALDI, 2007). Para que a gordura final utilizada na formulação dos produtos adquira características técnicas adequadas, geralmente são necessárias misturas de óleos e gorduras de diversas fontes.

As características finais de produtos como margarinas, cremes vegetais e gorduras especiais dependem das características físicas e químicas de óleos e gorduras utilizados em sua formulação. Para isto, são elaboradas diferentes bases gordurosas, para que misturadas em proporções adequadas (“blending”) se obtenha as características específicas de cada produto.

Os sistemas de bases utilizados na formulação de gorduras resultam de respostas práticas obtidas ao longo do tempo, ou seja, são baseados na experiência do formulador. Quando um novo produto é desenvolvido, uma série de cálculos são realizados para determinar as características resultantes de diferentes combinações de bases gordurosas. Após esta etapa, a formulação é elaborada em escala laboratorial, onde é feita a confirmação dos dados das misturas calculadas determinando-se principalmente, o teor de gordura sólida (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002). Desta maneira, os métodos convencionais utilizados pelas empresas para testes de formulação de gorduras envolvem muitos procedimentos de tentativa e erro, podendo acarretar perdas econômicas, além de exigir disponibilidade de tempo e matérias-primas (BLOCK *et al.*, 1997).

Na indústria de óleos e gorduras, programas de computação são utilizados para gerenciar, supervisionar e operar linhas de produtos. As Redes Neurais Artificiais (RNA) são técnicas computacionais que apresentam um modelo matemático inspirado na estrutura neural de organismos inteligentes e que adquirem conhecimento através da experiência. Block *et al.* (1997) demonstraram ser possível a utilização das redes neurais como alternativa aos procedimentos convencionais de formulação de gorduras especiais. Gorduras especiais foram

formuladas utilizando redes neurais a partir de gorduras hidrogenadas e óleo refinado de soja, sendo, as redes neurais, consideradas altamente eficientes (BLOCK *et al.*, 1999). A alta capacidade de previsão das redes neurais também foi verificada por Block *et al.* (2003), que em testes de produção de margarinas em planta piloto indicaram que as redes neurais são capazes de formular produtos com as mesmas características apresentadas por produtos formulados por métodos convencionais.

Portanto, a utilização de uma rede neural, criada e treinada com gorduras interesterificadas, poderá possibilitar a obtenção de formulações com características específicas para aplicação em produtos isentos de isômeros *trans*, baseadas nos dados de cada gordura estabelecidos e inseridos no programa, tornando-se uma alternativa para as indústrias que produzem gorduras para diversas aplicações.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleos e gorduras vegetais

Os óleos e gorduras são alimentos fundamentais da dieta e, além de constituir a principal fonte energética do organismo (9 kcal/g), aportam elementos indispensáveis, como vitaminas lipossolúveis, ácidos graxos essenciais e esteróides precursores de hormônios, contribuindo para a palatabilidade e aroma dos alimentos (GURR; HARWOOD, 1996). Em adição às qualidades nutricionais, os óleos e gorduras conferem consistência, características de fusão específicas aos produtos que os contêm, atuam como meio de transferência de calor durante o processo de fritura, podendo afetar a estrutura, estabilidade, qualidade na estocagem e características sensoriais dos alimentos (YOUNG, 1985).

Apenas uma pequena quantidade de óleos e gorduras brutos são adequados para fins comestíveis até que sejam processados. Pesquisadores têm desenvolvido processos para a modificação destes óleos e gorduras para que sejam cada vez mais utilizados pela indústria alimentícia. Técnicas de processamento permitem alterações como refino, mudanças de cor e textura, eliminação de odores e sabores indesejáveis, alterações nas características de fusão e cristalização, reorganização da estrutura molecular e possibilitam a mistura e separação de frações para uso específico. Avanços nos processos tecnológicos de lipídios no século passado resultaram num grande aumento da disponibilidade de óleos e gorduras para a alimentação humana. Inovações como desodorização, hidrogenação, fracionamento e interesterificação têm permitido o desenvolvimento de produtos que satisfazem as exigências funcionais e nutricionais (O'BRIEN, 2004).

Aproximadamente 85% de todos os óleos produzidos são utilizados em alimentos. Com base na população mundial (6,5 bilhões de pessoas), a produção

de gorduras comestíveis poderia fornecer potencialmente 470 kcal/pessoa por dia (JANDACEK, 2008).

Em termos de volume de produção mundial, os óleos mais importantes são: soja, palma, canola e girassol (LOVATELLI, 2005). Dentre as oleaginosas produzidas no mundo a soja é a mais abundante, representando 56% do total produzido, sendo o Brasil responsável por 28% da produção mundial da soja. Os dados da produção mundial das principais oleaginosas no ano de 2008 são apresentados na Figura 1.



Figura 1. Produção mundial das principais oleaginosas em 2008 (SOYSTATS, 2009)

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*, maioneses, molhos para salada, culinária, margarinas e outros (BASTIN, 1990).

A composição dos principais óleos vegetais comestíveis produzidos mundialmente tem se tornado uma grande evolução e foco nas áreas de saúde e nutrição. Nos últimos anos, vem sendo enfatizada a importância da ingestão de ácidos graxos ω -3, a redução de ácidos graxos saturados e mais recentemente, o controle da ingestão de ácidos graxos *trans* (MARTIN; MATSHUSHITA; SOUZA, 2004).

2.2 Ácidos Graxos Trans (AGT) em alimentos

2.2.1 Ocorrência e formação de AGT nos alimentos

Ácidos graxos insaturados podem existir nas configurações *cis*, em que os átomos de hidrogênio encontram-se paralelos, e *trans*, em que os átomos estão dispostos de forma diagonal, com diferentes propriedades físico-químicas. O ângulo das duplas ligações na posição *trans* é menor que seu isômero *cis* e sua cadeia de carbonos é mais linear, resultando em uma molécula mais rígida com propriedades físicas diferentes, inclusive no que se refere à estabilidade termodinâmica (LARQUÉ; ZAMORA; GIL, 2001; VASCONCELOS-COSTA; BRESSAN; SABARENSE, 2006).

Os ácidos graxos *trans* (AGT) são isômeros geométricos e de posição dos AG insaturados naturais, tendo ponto de fusão mais elevado quando comparado com seu isômero *cis* correspondente e próximo ao ponto de fusão do ácido graxo saturado com mesmo número de átomos de carbono. Sendo assim, os isômeros *trans* podem ser considerados como um intermediário entre um ácido graxo original insaturado e um ácido graxo completamente saturado (O'BRIEN, 1998; VASCONCELOS-COSTA, BRESSAN, SABARENSE, 2006).

Os AGT de maior ocorrência são os monoinsaturados (Figura 2), mas vários isômeros diinsaturados, ou mesmo triinsaturados, podem ser formados a partir dos ácidos linoléico e linolênico (SANIBAL, MANCINI FILHO, 2004).

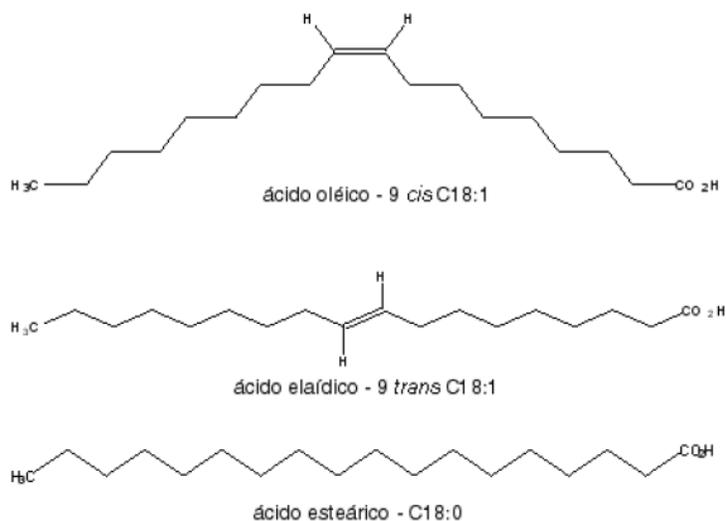


Figura 2. Representação dos ácidos oléico, eláidico e esteárico, destacando-se as configurações *cis* e *trans* (VALENZUELA; KING; NIETO, 1995).

Os ácidos graxos *trans* podem estar presentes naturalmente em gorduras originadas de animais ruminantes, como resultado do processo de biohidrogenação pela flora microbiana do rúmen. Larqué, Zamora e Gil (2001) estimam que 2 a 8% dos isômeros *trans* da dieta sejam provenientes desta fonte e ingeridos principalmente nos laticínios. AGT também podem ser originados no processo de desodorização de óleos vegetais ($\pm 2\%$) e em operações de fritura de alimentos. Porém o processo de hidrogenação de óleos vegetais constitui a principal fonte de ácidos graxos *trans* na dieta, contribuindo com cerca de 80 a 90% de todos os isômeros *trans* provenientes da dieta (MARANGONI e ROUSSEAU, 1995; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2004; MARTIN; MATSHUSHITA, 2004).

O processo de hidrogenação de óleos, gorduras e derivados consiste na modificação da composição, estrutura, consistência, reatividade frente à oxidação, decomposição térmica e outras reações químicas dos lipídios. Este processo também pode alterar o comportamento físico da matéria-prima, como as propriedades de fusão e tensão superficial (ARIAANSZ; ENGELHARD, 2005).

Entre 6 e 8 milhões de toneladas de óleo vegetal hidrogenados produzidos nos Estados Unidos por ano são utilizados na produção de margarinas, “shortenings” e óleos para salada (CRAIG-SCHMIDT; TEODORESCU, 2008). No Brasil, a hidrogenação comercial de óleos vegetais teve início na década de 50, visando a produção de gorduras técnicas (“shortenings”), margarinas e gorduras para frituras, substituindo as gorduras animais, sendo largamente empregadas na produção de margarinas, coberturas de chocolate, biscoitos, produtos de panificação, sorvetes, massas e batatas “chips”, entre outros (MARTIN *et al.*, 2005).

Os AGT, geralmente, são consumidos em maiores quantidades em países industrializados, com valores médios, em 2001, entre 2 e 8g/dia, o que corresponde a 2,5% do total energético ou a 6-8% da ingestão diária total (LARQUÉ, ZAMORA, GIL, 2001). Segundo Hunter (2005), a ingestão média estimada de ácidos graxos *trans* nos EUA era de 5,3 g/pessoa/dia, enquanto em 14 países europeus essa ingestão varia de 1,2-6,7 g/pessoa/dia.

2.2.2 AGT na saúde e legislação

O conhecimento da quantidade de AGT na dieta é de fundamental importância devido aos efeitos adversos que esses isômeros provocam no organismo. A preocupação com os efeitos dos AGT na saúde têm aumentado nos últimos anos. Estudos têm citado que estes isômeros são estruturalmente similares às gorduras saturadas, modificam as funções metabólicas das gorduras poliinsaturadas e competem com os ácidos graxos essenciais em vias metabólicas complexas. Além disso, têm sido incluídos entre os lipídios dietéticos que atuam como fatores de risco para a doença arterial coronariana, modulando a síntese do colesterol e suas frações e atuando sobre os eicosanóides, sendo apontados como causadores do aumento desfavorável do colesterol LDL e a redução da lipoproteína de alta densidade, HDL. Assim, a redução ou eliminação na dieta dos

ácidos graxos *trans* tem sido fortemente abordada nas recomendações nutricionais (JANDACEK, 2008).

Em 1990, na Holanda, um estudo observou que uma dieta enriquecida com ácido eláidico (C18:1 *trans*), comparada com outra enriquecida com ácido oléico (C18:1 *cis*), aumentou o colesterol total e o LDL, diminuindo a concentração do HDL (ASCHERIO, 2006).

Segundo Katz (2006), os AGT podem modificar a função celular através da interação com regiões hidrofóbicas. Evidências mostraram que a configuração dos AGT influencia na interação entre membranas lipídicas e membranas protéicas, modificando o seu funcionamento, podendo acarretar arritmias cardíacas. Uma vez que estes podem interferir nas funções das membranas celulares, há razões para se acreditar que também afetem a sensibilidade da insulina e, conseqüentemente o risco de diabetes. É possível que pequenas quantidades de AGT consumidas por um longo período de tempo, possam ser clinicamente relevantes. Dados apontam que os efeitos dos AGT em indivíduos saudáveis são insignificantes no que diz respeito à insulina, mas podem agravar a saúde de pacientes portadores de diabetes ou insulino-resistentes (RISÉRUS, 2006).

Sobre a saúde materno infantil, as concentrações de ácidos graxos *trans* ingeridos pela mãe estão associadas às concentrações encontradas no leite materno. Além do leite, os isômeros podem ser transferidos ao feto pela via placentária. Os estudos sugerem que os AGT afetariam o crescimento intra-uterino devido à inibição do metabolismo dos ácidos graxos essenciais, pelas enzimas dessaturases (COSTA; BRESSAN; CÉPHORA, 2006).

A ingestão reduzida de isômeros *trans* nos alimentos tem sido recomendada pela Organização Mundial de Saúde desde 1995. Em 1999, a "Food and Drug Administration (FDA)" sugeriu que a quantidade de AGT fosse incluída em rótulos de produtos (FDA, 1999). A legislação brasileira, de acordo com a RDC nº360 (23 de dezembro de 2003), estipulou que até 31 de julho de 2006 os alimentos industrializados deveriam expressar em sua rotulagem nutricional os teores de ácidos graxos *trans*, juntamente com a declaração dos teores de

gorduras totais e saturadas. No Brasil, somente podem ser considerados alimentos zero *trans*, os alimentos que contenham teores de isômeros *trans* menor ou igual a 0,2 g por porção (ANVISA, 2003).

2.3 Alternativas para produção de gorduras “zero” *trans* ou “low” *trans*

Com as evidências dos efeitos prejudiciais dos AGT na saúde, as indústrias alimentícias têm procurado alternativas que viabilizem o controle de isômeros *trans* em seus produtos e 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.

Margarinas e produtos de mesa, assim como outros alimentos, têm sofrido reformulação para redução ou eliminação do conteúdo de ácidos graxos *trans*. A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos realizados sobre o teor de ácidos graxos *trans* em alimentos nas últimas décadas, observando-se a redução desses isômeros nos produtos industrializados nos últimos anos.

Atualmente, a presença de AGT nos alimentos demanda atenção à comunidade científica, aos profissionais de saúde e aos consumidores sobre os efeitos desses isômeros na saúde.

Tabela 1. Conteúdo de AGT em diversos produtos e países

Origem/Produto	Período	% <i>Trans</i>	Referência
EUA – Margarinas	1970-1990	10–27	MARANGONI E
Canadá – Margarinas	1970-1990	10–50	ROUSSEAU, 1995
Brasil – Margarinas cremosas		20,7	
Brasil – Margarinas duras		32,2	
Brasil – Cremes vegetais	1990	23,1	SOARES FRANCO, 1990
Brasil – Gorduras Hidrogenadas		39,7	
Brasil – Margarinas Suave/Dura	1993	13,4-38	BARRERA-ARELLANO E BLOCK, 1993
Alemanha - Margarinas	1994	22	CRAIG-SCHMIDT E
Alemanha - Margarinas	1999	5	TEODORESCU, 2008
Brasil – Bases gordurosas hidrogenadas para margarinas	1997	36-59,7	BLOCK, 1997
Alemanha – Shortenings	1994	12	CRAIG-SCHMIDT E
	1999	6	TEODORESCU, 2008
EUA – Margarinas duras	2000	23,40	CHULICH, LEON-CAMACHO E ROMERO, 2005
Brasil – Margarinas	2000	0 – 16	BADOLATO, 2000
Brasil – Margarinas e Cremes Vegetais	2006	0,7–3,3	GIOIELLI, 2007

O desafio da indústria de alimentos na substituição da gordura *trans* está em desenvolver formulações que apresentem funcionalidade equivalente e viabilidade econômica, não acarretando também aumento substancial do teor de ácidos graxos saturados nos alimentos. Assim, novas tecnologias têm sido desenvolvidas para reduzir ou eliminar a presença de AGT nos alimentos, como modificação do processo de hidrogenação química para a produção de gorduras parcialmente hidrogenadas com baixos teores de AGT, produção de sementes de

oleaginosas com a composição em ácidos graxos modificada por técnicas de engenharia genética, uso de óleos tropicais (por exemplo, óleos de palma, palmiste e babaçu) e óleos fracionados, mistura de óleos totalmente hidrogenados (sem isômeros *trans*) com óleos líquidos não hidrogenados (que não apresentam isômeros *trans* em sua composição) e interesterificação de óleos e gorduras (TARRAGO-TRANI et al., 2006; VALENZUELA; KING; NIETO, 1995).

Segundo Block (2009), o uso de novas variedades de oleaginosas modificadas pelos procedimentos tradicionais de reprodução de sementes e por métodos modernos de genética, modificações na composição em ácidos graxos por diferentes tecnologias, bem como a reformulação de produtos utilizando novos ingredientes, seriam alternativas para a produção de gorduras livres de isômeros *trans*. No Brasil, as principais opções para novas variedades seriam óleo de soja alto oléico e alto esteárico, porém não são matérias-primas comercialmente disponíveis. Estima-se que em 5 a 10 anos, o Brasil será capaz de produzir variedades de soja geneticamente modificada em quantidades adequadas e a preços competitivos.

De acordo com Grimaldi (2006), eliminar os AGT não é fácil nem simples, pois a substituição das gorduras parcialmente hidrogenadas com alto teor de *trans* pelas gorduras de baixo teor de *trans* requer, em alguns casos, a alteração de boa parte das formulações, a fim de garantir a mesma performance final do produto. Tecnicamente, a gordura *trans* se comporta como um produto saturado de ponto de fusão elevado, o que precisa ser compensado quando é eliminado da composição.

Uma das alternativas que vem sendo adotadas para a redução dos AGT nos produtos é o uso do óleo de palma que possui um ponto de fusão ao redor de 40°C, sem a necessidade de alterações através de processos de transformação. No Brasil, o óleo de palma também é conhecido como óleo ou azeite de dendê (REKSON, 2007).

O fracionamento é um processo de modificação de óleos e gorduras completamente reversível, que envolve uma cristalização parcial, seguida da

separação por filtração das frações sólidas e líquidas (CHIU; GIOIELLI; SOLIS, 2002).

A mistura de óleos totalmente hidrogenados, sem isômeros *trans*, com óleos líquidos não hidrogenados, naturalmente sem AGT, é uma estratégia para reduzir ou eliminar o conteúdo destes isômeros nas gorduras para margarinas e *shortenings*. A dureza e espalhabilidade dos produtos devem ser ajustadas variando a proporção de sólidos e líquidos na mistura (VALENZUELA; KING; NIETO, 1995).

A interesterificação é um processo que modifica a distribuição dos ácidos graxos na cadeia de triacilgliceróis de óleos ou gorduras vegetais e/ou animais sem, no entanto, alterar sua composição em ácidos graxos. Neste processo, ocorre a simultânea quebra de ligações éster existentes e formação de novas ligações nas moléculas glicéridicas, resultando numa gordura sem ou com baixo teor de isômeros *trans* (ROZENDAAL, 1992).

Na indústria, também tem sido comum a substituição da hidrogenação parcial de lipídios pelos métodos combinados de fracionamento e interesterificação ou hidrogenação total e interesterificação para a fabricação de margarinas e bases gordurosas com diversas aplicações (GIOIELLI, 2002).

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 óleos ou produtos gordurosos. O custo de processos tais como a interesterificação e o fracionamento não são mais altos que os custos de uma hidrogenação tradicional. Deste modo, 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 (NIELSEN, 2006).

Pesquisas de mercado indicam que 65% dos produtos alimentícios brasileiros são rotulados como "livre de *trans*", o que indica a alta migração pela indústria alimentícia brasileira para o segmento de gordura "low *trans*" (BLOCK, 2009).

2.4 Gorduras Interesterificadas

Considerada como uma alternativa ao processo de hidrogenação parcial, a interesterificação pode ser utilizada para conferir aos óleos e gorduras a funcionalidade desejada. A interesterificação altera propriedades físicas, como ponto de fusão, curva de sólidos, espalhabilidade e estrutura cristalina. Desta maneira, a interesterificação apresenta-se como um método mais eficiente do que a simples mistura para alterar características de fusão e cristalização de óleos e gorduras, e o produto da reação encontra aplicação no campo dos *shortenings*, margarinas e substitutos da manteiga de cacau (GIOIELLI, 1998; DE-GREYT; KELLENS, 2001).

Na reação de interesterificação, os ácidos graxos permanecem inalterados, mas ocorre a redistribuição dos mesmos nas moléculas dos triacilgliceróis, resultando na modificação da composição triacilglicéridica, cuja característica final é totalmente determinada pela composição total em ácidos graxos das matérias-primas iniciais. O processo consiste, portanto, em quebra simultânea de ligações éster e formação de novas ligações nas moléculas glicéridicas (ROZENDAAL, 1992; RIBEIRO et al, 2007).

Existem dois tipos de interesterificação em uso corrente: química e enzimática. No processo enzimático, biocatalisadores, tais como lipases microbianas, são utilizados para promover a migração acila nas moléculas acilglicéridicas. Na interesterificação química, largamente utilizada, o catalisador empregado com maior frequência é o metóxido de sódio (MeONa), embora outras bases, ácidos e metais estejam disponíveis. Alquilatos de sódio são reconhecidamente os catalisadores mais ativos, inclusive a temperaturas relativamente baixas, entre 50 e 90 °C (MARANGONI e ROUSSEAU, 1995).

As mudanças nas propriedades de fusão e solidificação de óleos e gorduras interesterificados devem-se as proporções relativas dos componentes glicéridicos após o rearranjo dos ácidos graxos. Conseqüentemente, a estabilidade e características inerentes de produtos interesterificados podem ser preditas. Na maioria dos casos, a interesterificação acarreta o aumento no ponto de fusão do

produto, mediante a introdução de ácidos graxos saturados na posição *sn-2* do glicerol e aumento nos níveis de triacilgliceróis dissaturados e trissaturados. Logo, é possível a obtenção de produtos plásticos com consistência característica dos *shortennings* (KOK, 1999).

Interesterificação de misturas de óleos vegetais totalmente hidrogenados ou de frações mais saturadas, como estearina de palma com óleos líquidos, tem sido utilizada para produção de gorduras com ausência de AGT e com propriedades funcionais específicas (CASTILLO, 2008).

Kok (1999) estudou a interesterificação de óleo de soja altamente saturado, contendo 23,3 % de ácido palmítico e 20% de ácido esteárico, na preparação de margarina sem AGT. O produto da intereterificação apresentou ponto de fusão igual a 34,5°C, enquanto o óleo inicial apresentava ponto de fusão de 9,5°C. Acima de 33°C, foi observada pequena quantidade de gordura sólida (menor que 7%). O produto interesterificado produzido foi misturado com um óleo de soja de composição típica para a produção de margarina, apresentando pequenas diferenças em termos sensoriais comparadas a margarinas comerciais

Zeitoun (1993) reportou a interesterificação química de óleo de soja totalmente hidrogenado com nove diferentes óleos vegetais: canola, soja, girassol, algodão, milho, palma, amendoim, açafião e coco, na proporção de 1:1. Os resultados indicaram que os óleos com alto conteúdo de ácido palmítico (C16:0), principalmente óleos de palma e algodão, estiveram relacionados ao perfil de sólidos e comportamento de cristalização próprios de margarinas tradicionais.

De acordo com Barrera-Arellano (2007) o sucesso da redução ou eliminação de ácidos graxos *trans* pode incluir a interesterificação de gorduras soja-soja, abundantes em nosso país. Enquanto isso não é alcançado, têm-se falta de matérias-primas e altos custos quando utilizando outras alternativas.

2.5 Aplicação de óleos e gorduras

Os óleos e gorduras, 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).

A quantidade de gorduras consumidas anualmente no Brasil é de aproximadamente 500.000 toneladas métricas, exceto as utilizadas em serviços de alimentação. Antes da transição por parte das indústrias para gorduras “low *trans*”, o óleo de soja representava 79% das matérias-primas utilizadas, seguido pelo óleo de algodão (21%). Após essa transição, o óleo de palma (que apresenta características mais adequadas para os processos de interesterificação e fracionamento), representa 47% do matérias-primas utilizadas, seguido pelos óleos de soja (35%) e algodão (17%). A migração destas matérias-primas ocorreu principalmente para o segmento de frituras e margarinas, e foi liderada por empresas maiores, com mais recursos financeiros (BLOCK, 2009).

As funções das gorduras nos alimentos são bastante variadas, mas na maioria deles contribuem com as qualidades gustativas, fato este que ficou bastante evidenciado com a introdução de alimentos sem gordura (“fat-free”). Em produtos como bolos, tortas, coberturas tipo glacê, biscoitos tipo “cookies” e massas, as gorduras têm efeito fundamental na estrutura e qualidade final dos produtos (O'BRIEN, 1995).

As gorduras especiais são produtos formulados para satisfazer requerimentos bem específicos, muitas vezes únicos, com critérios de formulação rígidos (O'BRIEN, 1995; BLOCK, 1997). Também conhecidas como “shortenings”, as gorduras especiais podem ser um só óleo ou gordura, ou a combinação de

diversos óleos e gorduras, processados ou não para modificar suas características originais, podendo conter emulsificantes, antioxidantes e outros ingredientes que são adicionados com a finalidade de melhorar ou adaptar suas características específicas (HUMPHREY; NARINE, 2004). Estas gorduras encontram-se em crescente demanda, devido a sua utilização em uma grande variedade de produtos. A composição, assim como as características dos “shortenings”, dependerão da aplicação a qual serão destinados, para atender e garantir a funcionalidade desejada e específica do produto final. Como exemplo, uma margarina precisa ser nutricionalmente adequada e espalhável; uma gordura para massa folhada tem que resultar em um volume adequado e boa definição de camadas e, um recheio para biscoito, não pode provocar sensação de cerosidade na boca (STAUFFER, 2006).

As características físicas mais importantes dos óleos e gorduras são o ponto de fusão, o conteúdo de gordura sólida e a forma de cristalização dos triglicerídios. Este conjunto de características é responsável pela aparência, consistência e plasticidade das margarinas,, cremes vegetais e gorduras especiais (HUI, 1996).

2.6 Margarinas

A margarina foi inventada em 1869 pelo francês Hipolyte Mège Mouriès em resposta a um prêmio oferecido por Napoleão III para a pessoa que pudesse produzir um substituto da manteiga adequado para suas tropas. Atualmente, é um produto de alta tecnologia com características próprias e muitas variações (ALPHEN, 1969; GIOIELLI, 1996).

A legislação sobre margarina no Brasil está a cargo do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). De acordo com a Portaria nº 372 de 04 de setembro de 1997, margarina é “*o produto gorduroso em emulsão estável com leite ou seus constituintes ou derivados, e outros ingredientes, destinados à alimentação humana com cheiro e sabor característico*”. Os óleos

e/ou gorduras utilizados na formulação das margarinas podem ser modificados total ou parcialmente por processos de hidrogenação e/ou interesterificação e/ou fracionamento e/ou qualquer outro que seja tecnologicamente adequado. A referida portaria estabelece parâmetros bem definidos de identidade e qualidade da margarina, descrevendo detalhadamente ingredientes obrigatórios, opcionais e a lista de aditivos permitidos (BRASIL, 1997).

A margarina é uma emulsão do tipo água em óleo (A/O), na qual a fase aquosa está finamente dispersa na fase gordurosa contínua na forma de gotículas, ou seja, os glóbulos de água são conservados separados por cristais de gordura. Além disso, contêm emulsificantes, conservantes e aditivos (corantes, aromas, vitaminas, antioxidantes). A composição da fase gordurosa e o processo de fabricação dependem da aplicação que será dada ao produto (LEME, 2005).

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 barras. As margarinas suaves em potes devem apresentar espalhabilidade em temperatura de refrigeração e não devem sofrer exsudação do óleo, enquanto as do tipo em barra devem ser suficientemente firmes para não perderem o formato de empacotamento (MISKANDAR, 2005).

Os principais tipos de margarinas produzidas são: Chrysam (1985), Hoffmann (1989) e Gioielli (1996),

- *Margarinas duras*, mais adequadas para fritura, cozimento e panificação;
- *Margarinas cremosas*, apresentam alto poder de espalhabilidade, mesmo à temperatura de refrigeração;

- *Margarinas "aeradas"*, onde há incorporação de 10-40% de nitrogênio durante o resfriamento, provocando um volume cerca de 50% maior. Como a densidade é menor, diminui a quantidade de calorias recebidas em cada porção;

- *Margarina Líquidas*, são misturas de óleos líquidos ou levemente hidrogenados, com pequenas quantidades (cerca de 5%) de gordura dura. O índice de gorduras sólidos é baixo e quase o mesmo em todas as temperaturas, o que garante sua fluidez;

- *Margarinas para uso industrial*, as margarinas para panificação são preparadas misturando uma base gordurosa para margarinas duras, com 4-8% de gorduras e/ou monoacilgliceróis. As margarinas para massa folhada exigem etapas especiais de temperagem e cristalização para desenvolver altos níveis de maleabilidade.

A composição da fase gordurosa e o processo de fabricação de margarinas são definidos dependendo da sua aplicação futura. Independentemente do equipamento para a cristalização, uma planta para produção de margarina e produtos relacionados, tipicamente incluirá tanques de armazenamento de gorduras, assim como também para emulsificantes, fase aquosa e preparação da emulsão. A planta também inclui setores com equipamentos para pasteurização e refusão. O processo de fabricação de margarinas consiste basicamente nos seguintes sub-processos: preparo da fase aquosa e da fase oleosa; preparo da emulsão; pasteurização; resfriamento e cristalização; empacotamento ou refusão (GERSTENBERG SCHRÖEDER, 2007).

2.7 Parâmetros de qualidade para margarinas

Praticamente não existem especificações definidas para produtos elaborados, tais como margarinas e gorduras de uso industrial, devendo cada fabricante ou cliente estabelecer seus próprios padrões (WOERFEL, 1995). O uso de medidas físicas de óleos e gorduras pela indústria está associado ao controle

de qualidade, pesquisa e desenvolvimento de novos produtos. 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 (BECKER-ALMEIDA, 2008).

Dependendo da aplicação do produto a ser elaborado, uma propriedade que deve ser levada em conta é a plasticidade. Gorduras especiais com pequena variação no teor de sólidos em uma ampla faixa de temperatura são definidas como gorduras plásticas. Essa plasticidade é desejável em muitos produtos, permitindo usá-los sob temperaturas diversas sem que haja perda da capacidade de aeração, nem de sua consistência (WOERFEL, 1995; GRIMALDI, GONÇALVES, ESTEVES, 2000). A consistência é outro aspecto funcional importante das gorduras plásticas, que são misturas de cristais de gordura sólida e óleo líquido. A relação entre essas duas fases e o caráter cristalino da fase sólida, determinam a consistência e a firmeza dos produtos (DEMAN; BEERS, 1988)

2.7.1 Conteúdo de gordura sólida

Os valores de conteúdo de gordura sólida (SFC) medidos a diferentes temperaturas podem ser usados para analisar atributos relacionados à performance da gordura, como aparência geral, facilidade de envase, espalhabilidade e exsudação de óleo (NOOR-LIDA, 2002).

Os métodos mais usados para a determinação da curva de sólidos são: conteúdo de gordura sólida, através da técnica que utiliza a ressonância magnética nuclear (RMN), e índice de gordura sólida, determinada pela dilatométrica. O método de RMN é mais rápido, mais preciso e fornece resultados mais próximos ao teor absoluto de gordura sólida em relação a técnicas como dilatométrica e análise térmica diferencial (TIMMS, 1985). A espectrometria de ressonância magnética nuclear tem sido o método mais utilizado para a determinação do conteúdo de gordura sólida.

Na indústria de margarinas e gorduras vegetais existe uma faixa de variação permitida para o teor de sólidos do produto final. Esta faixa costuma ser mais estreita para produtos de mesa e mais ampla para produtos industriais, podendo variar por tipo de produto ou entre as diferentes empresas, sendo também diferente entre as temperaturas consideradas. Em temperaturas menores, a variação aceitável é maior e, em temperaturas maiores, a variação deve ser menor (BLOCK, 1997).

No desempenho de margarinas, o índice ou conteúdo de gordura sólida é de grande importância para avaliar alguns parâmetros. O teor de gordura sólida na faixa de 0 a 10°C está relacionado com a espalhabilidade do produto sob resfriamento; na faixa de 15 a 20°C, é importante para o acondicionamento do produto na embalagem e para o armazenamento, à temperatura de 25°C influencia a estabilidade do produto à temperatura ambiente; e à temperatura de 35°C, determina as propriedades de fusão na boca (CHYSAM, 1985; GIOIELLI, 1996). Em alguns sistemas contendo gorduras, como margarinas e chocolates, é desejável a presença de alto teor de sólidos à temperatura ambiente para propiciar uma estrutura cristalina adequada nos produtos processados e baixo teor de sólidos em altas temperaturas, de modo que ocorra uma fusão fácil na boca (WOERFEL, 1995).

Em estudo realizado por Gioielli (1996), foram observadas as faixas de variação encontradas em diferentes tipos produtos gordurosos comerciais (margarinas, manteigas e produtos de panificação) (Tabela 2).

Tabela 2. Curvas de sólidos para margarinas de usos doméstico, industrial e manteiga.

Tipo de margarina	Conteúdo de Gordura Sólida				
	10°C	20°C	30°C	35°C	40°C
Cremosa	10-25	6-15	2-5	0-2	0
Dura	20-50	15-30	3-10	0-5	0
Líquida	2-5	2-5	1-3	0-2	0
Panificação	20-50	15-25	8-15	2-5	0
Massa folhada	40-50	25-40	10-20	5-10	3-8
Manteiga	45-60	14-25	3-6	0	-

Fonte: Gioielli, 1996

2.7.2 Composição e cristalização de gorduras

As propriedades físicas dos óleos e gorduras são influenciadas não apenas pelo comprimento e número de duplas ligações dos AG, mas também pela distribuição dos AG nas posições dos triacilglicerídios (TAG). 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). A posição na qual os ácidos graxos estão ligados ao glicerol terá considerável influência no seu comportamento de cristalização.

É importante conhecer a composição em TAG de uma base gordurosa para aplicação em margarina, por estes compostos serem responsáveis por certas propriedades físicas e funcionais. 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 triacilglicerídios trissaturados, com pontos de fusão entre 54º e 65ºC, e alguns dissaturados, com pontos de fusão de 27º a 42ºC, são os responsáveis pela estrutura do produto. Estes últimos são importantes para as propriedades orais próximas à temperatura

corporal. Os monosaturados, com pontos de fusão de 1º a 23ºC, são importantes para as propriedades sensoriais e estão relacionados ao desempenho à temperatura ambiente. Os triinsaturados, com pontos de fusão de -14 a 1ºC, são importantes para a maciez do produto, além de serem fatores nutricionais, contendo os AG poliinsaturados (HOFFMANN, 1989).

Cristal é uma estrutura construída a partir de um padrão tridimensional simples de átomos, íons ou moléculas, repetido constantemente. Trata-se de uma agregação empacotada de átomos ou moléculas, mantidos fortemente unidos por forças interatômicas ou intermoleculares, em um padrão geométrico altamente ordenado, com espaçamentos definidos (GIOIELLI, 1999).

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). 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 o resfriamento lento forma cristais maiores, resultando no aparecimento de grânulos (KHEIRI, 1985).

O comportamento dos cristais é de fundamental importância na qualidade de produtos como margarina. Os cristais de triacilgliceróis associam-se entre si, formando uma estrutura tridimensional que retém o óleo líquido. Os cristais podem ter a forma de agulhas ou lâminas com comprimentos de 0,1 a 20 µm ou mais, e não se comportam como partículas individuais e podem crescer juntos, formando uma rede tridimensional. Além disso, também podem apresentar tendência a aglomerar-se, formando pequenos grumos, com poucos pontos de contato. Essa diferença é refletida na espalhabilidade e na exsudação de óleo em margarinas, mesmo que elas tenham igual porcentagem de gordura sólida (GIOIELLI, 1996).

No processo de cristalização, é necessária a supersaturação da solução a uma dada temperatura, sendo que o menor cristal que nela possa existir é denominado núcleo de cristalização. Após a formação de cristais devido à nucleação primária, ocorre a nucleação secundária, na qual os cristais menores se

redissolvem e os maiores continuam o crescimento pela incorporação de outras moléculas presentes no líquido supersaturado ao núcleo do cristal. O crescimento se desenvolve do núcleo para a periferia, sendo proporcional à supersaturação. Na cristalização industrial de gorduras, a agitação é a principal causa da nucleação secundária (TIMMS, 1985).

Os triacilglicerídios das gorduras normalmente podem apresentar-se em três formas polimórficas básicas, conhecidas como α , β e β' . A forma cristalina α é a menos estável, de menor ponto de fusão e a forma β é a mais estável, de maior densidade e ponto de fusão. Com relação ao empacotamento da cadeia, a forma α é hexagonal, a β é ortorrômbica e a β' é triclínica. As gorduras são monotrópicas, ou seja, a ordem das transformações cristalinas ocorre de α para β' e desta para β e são irreversíveis, exceto por fusão ou recristalização (TIMMS, 1995; O'BRIEN, 1998; MARANGONI, 2002).

Embora a maioria dos triacilglicerídios sólidos sejam altamente estáveis na fase β , alguns, de menor ponto de fusão, são estáveis na fase β -prima, tendendo à formação de cristais muito pequenos. O tamanho dos cristais é importante na formulação e homogeneidade de "*shortenings*", influenciando na qualidade e vida de prateleira dos produtos (JANDACEK, 2008).

Como a forma α é muito instável, os óleos e gorduras podem ser divididos em apenas duas categorias, de acordo com seus estados de cristalização: β' e β . Estão incluídos na categoria β os óleos de soja, açafrão, girassol, gergelim, amendoim, milho, oliva, as gorduras de coco e (palmiste), a banha e a manteiga de cacau. Na categoria β' estão os óleos de algodão, colza, palma, baleia e arenque, gordura do leite, sebo e banha rearranjada (CHRYSAM, 1985). Em geral, as gorduras com baixa variabilidade de triacilgliceróis (composição homogênea) tendem a apresentar a forma β , enquanto as de composição heterogênea tendem à forma β -prima (O'BRIEN, 1998).

As propriedades de textura de um produto gorduroso solidificado estão amplamente relacionadas ao tipo de cristal formado. Gorduras com cristais na forma β' são mais macias, propiciam boa aeração e propriedades de cremosidade.

Contrariamente, a forma polimórfica β tende a produzir cristais granulares largos, gerando produtos arenosos e com baixo potencial de aeração (SATO, 2001).

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; BECKER-ALMEIDA, 2008).

O DSC 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 do 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).

2.7.3 Textura

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo de materiais quando submetidos à ação das forças. A textura pode ser considerada como uma manifestação das propriedades reológicas do material. É um atributo importante dos alimentos, visto que afeta o processamento, manuseio, vida de prateleira e

aceitação pelo consumidor. O conhecimento das propriedades reológicas de alimentos semi-sólidos como as margarinas, é importante para o projeto do processo, no controle de qualidade e no desenvolvimento de novos produtos (HOFFMANN, 1989).

As propriedades reológicas das gorduras plásticas podem ser determinadas através de testes que aplicam pequenas ou grandes deformações. Estes últimos incluem o emprego de cones com compressão uniaxial. Dados provenientes de medidas reológicas podem fornecer informações importantes sobre a estrutura de redes cristalinas em gorduras (MARANGONI; ROUSSEAU, 1998). Devido à dificuldade em realizar comparações de medidas de dureza em margarinas e produtos gordurosos, as quais eram realizadas através de diversos tipos de instrumentos, Haighton (1959) descreveu o parâmetro denominado *yield value*. O *yield value* é um parâmetro obtido pela conversão de dados de penetração, resultantes da medida de consistência através de penetrômetro de cone, sendo 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. A partir deste parâmetro, Haighton classificou as gorduras desde muito macias até muito duras, a uma determinada temperatura de aplicação, em função da propriedade subjetiva da espalhabilidade (Tabela 3). 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 (BECKER-ALMEIDA, 2008).

A textura de gorduras é influenciada por diversos fatores como número, tamanho e tipo de cristais; viscosidade do líquido; tratamento pela temperatura; trabalho mecânico, além do conteúdo de gordura sólida do material (GIOIELLI, 1996).

Tabela 3- Classificação de produtos gordurosos segundo o “Yield Value” (consistência).

"Yield value" (gf/cm²)	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)

2.8 Formulação de gorduras para uso específico

As propriedades físicas desejáveis em determinada gordura (SFC, ponto de fusão, índice de iodo, teor de poliinsaturados) são alcançadas através da formulação, no processo conhecido como “blending”, onde várias bases e/ou óleos vegetais são misturados. O número e a complexidade das bases utilizadas na formulação de uma gordura dependem do produto final desejado. O conjunto de bases disponíveis varia entre as diferentes empresas como resultado de respostas práticas obtidas ao longo do tempo para se alcançar especificações de um novo produto (BLOCK, 1997). A utilização de bases pode minimizar faltas ou excessos de produto final, reduzindo custos, e quanto maior o número de bases, maior a flexibilidade para alcançar as especificações do produto acabado (CHRYSAM, 1985).

Na formulação de produtos de mesa, geralmente se utilizam 2 ou mais componentes, que podem ser divididos em 3 categorias diferentes: óleos vegetais, gorduras semi-sólidas (ponto de fusão entre 32 e 34°C) e gorduras duras (ponto de fusão em torno de 40°C) (DAY, 1994).

No desenvolvimento de um novo produto, várias etapas são realizadas dentro da empresa. Entre elas, a definição do uso e do mercado consumidor, passando pelo setor de desenvolvimento de novos produtos e adaptação da

planta piloto. A importância do processo de formulação é evidente, na medida em que a qualidade do produto final está diretamente relacionada com o sucesso desta etapa. Restrições relacionadas ao processo produtivo (disponibilidade de matérias-primas, estoques e desempenho da planta) e questões econômicas (custo do produto final) também são problemas enfrentados pelos formuladores (LEFEBVRE, 1983).

A especificação para um novo produto, na maioria das vezes, depende da experiência e conhecimento do formulador, que a cada solução encontrada aumenta seu o conhecimento, em um processo acumulativo que, além de demorado, é trabalhoso e pouco produtivo (BLOCK, 1997).

A partir do início da década de 80, com o auxílio dos computadores, várias técnicas foram desenvolvidas para otimizar o processo de formulação, tanto técnica quanto economicamente. Dentre os métodos disponíveis estão seleções a partir de arquivo de fórmulas, onde as flutuações nos preços das matérias-primas podem ser acompanhadas pela adição de novas fórmulas que são escolhidas de acordo com os preços vigentes e matérias-primas disponíveis (LEFEBVRE, 1983). Outro método seria o da equivalência estatística, que se baseia na idéia de linearização, onde considera-se que cada componentes contribui de forma linear no teor de sólidos da mistura final, tendo a desvantagem de que a linearização só é válida para composições muito limitadas, pois em óleos e gorduras muito sólidas os valores de SFC e ponto de fusão não são lineares devido ao efeito eutético, sendo necessárias misturas em escala laboratorial e análises para confirmação desses possíveis efeitos (LEFEBVRE, 1983; CHRYSAM, 1985). Além destas, existem técnicas próprias de cada empresa, como banco de dados ou a experiência do formulador que normalmente trabalha há muito tempo na empresa.

Apesar da grande contribuição exercida pela implementação de computadores, os métodos convencionais de formulação ainda envolvem muitos procedimentos de tentativa e erro e dependem muito dos formuladores que apresentam alto grau de especialização adquirido por experiência. Assim, as dificuldades aumentam quando se trata da formulação de novos produtos ou de

gorduras produzidas sob medida, devido à dificuldade de se prever as características do produto final a partir das características individuais das matérias-primas utilizadas na formulação (SMALLWOOD, 1989).

2.9 Redes Neurais

As características finais de produtos como margarinas, cremes vegetais e gorduras especiais dependem das características físicas e químicas dos óleos e gorduras que participam da sua formulação. O número e a complexidade das bases utilizadas dependem do produto final que se deseja produzir (BLOCK *et al.*, 1995).

De acordo com GHOTRA *et al.* (2002), os sistemas de bases utilizados na formulação de gorduras resultam de respostas práticas obtidas ao longo do tempo, ou seja, são baseados na experiência do formulador. Para o desenvolvimento de novos produtos são realizados cálculos para determinar as características resultantes de várias combinações de bases, e, posteriormente, desenvolve-se a formulação em escala laboratorial, onde se confirmam os dados das misturas calculadas determinando-se principalmente, entre outras características, o teor de gordura sólida.

O procedimento convencional de formulação de gorduras envolve um processo demorado e trabalhoso. Se o procedimento não for realizado de maneira adequada, situações como reprocessamento, perdas econômicas ou perda de clientes causada pela rejeição do produto podem ocorrer. Também estão envolvidas questões econômicas relacionadas à disponibilidade de matérias-primas que, de acordo com as flutuações dos preços, podem ocasionar um impacto financeiro significativo (SMALLWOOD, 1989).

Na indústria de óleos e gorduras, programas de computação são utilizados para gerenciar, supervisionar e operar linhas de produção de óleos, margarinas, manteigas e maioneses. A automação permite a obtenção de produtos de melhor

qualidade e com menor custo. Segundo Brito (1994), os sistemas especialistas e as redes neurais se destacam no controle de processos.

Redes Neurais Artificiais (RNA) são técnicas computacionais que apresentam um modelo matemático inspirado no conceito da estrutura neural de organismos inteligentes e que adquirem conhecimento através da experiência. A RNA é um sistema de processamento computacional muito útil quando não se dispõe de informações matemáticas exatas, além de ser capaz de resolver previsões de problemas lineares e não lineares. A rede é composta de camadas simuladas de elementos de processamento, os quais são denominados de neurônios artificiais (MUKESH, 1996; CERQUEIRA *et al.*, 2001). Os neurônios artificiais (Figura 3) recebem os sinais e os passam às camadas intermediárias do programa, por meio de conexões matemáticas. Cada neurônio processa uma parte das informações, o que ocorre em paralelo, e automaticamente as distribui através das diferentes unidades que compõem a rede. As unidades de processamento transferem as somas ponderadas de informações por uma função de ativação, usualmente uma função sigmoideal, que contém um grande número de sinais informativos, os quais são convertidos para valores definidos durante a operação de treinamento e teste (SOUSA *et al.*, 2003).

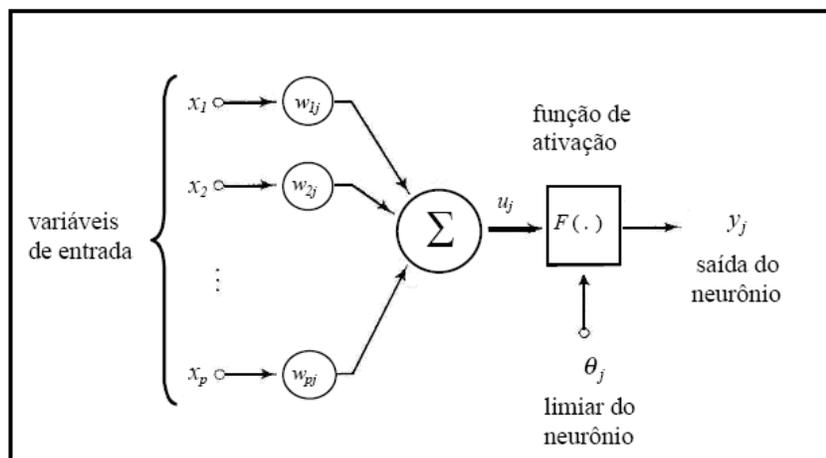


Figura 3. Modelo básico do Neurônio Artificial (x = dados de entrada; w = pesos sinápticos, F = função de ativação; y = dados de saída). FONTE: Cardoso (1999)

A capacidade de uma rede neural depende, principalmente, da sua estrutura paralela distribuída e de sua habilidade de aprender e, como consequência, generalizar. Segundo Haykin (2001) e Barbosa (2005), Algumas das características importantes das redes neurais são:

- Tolerância a falhas, que permite que a rede continue a apresentar resultados aceitáveis, no caso de falha de algum neurônio. A informação contida na rede está distribuída por todos os seus elementos, possibilitando que, mesmo que parte da rede seja destruída, a informação esteja contida nos elementos restantes e possa ser recuperada.

- Generalização, que possibilita à rede obter saídas adequadas como resposta a dados de entrada desconhecidos, ou seja, não pertencentes ao conjunto de treinamento.

- Capacidade de aprendizagem, processo que envolve a modificação dos pesos sinápticos de uma rede através da aplicação de um conjunto de pares de treinamento, para os quais se conhece, previamente, a saída que se deseja obter.

- O treinamento é repetido até que a rede atinja um nível em que não haja mudanças significativas nos pesos.

- Habilidade de aproximação - Dada a capacidade de aprendizado, a rede tem a possibilidade de encontrar qualquer mapeamento entrada/saída, e, desde que os dados sejam representativos do processo de que se esteja tratando e desde que sejam adequadamente escolhidos a arquitetura de rede e o seu algoritmo de treinamento, as redes são capazes de aproximar funções contínuas de qualquer ordem.

Há uma série de algoritmos de aprendizagem utilizados na composição de redes neurais, os quais operam de maneira diferente. Além disso, as redes diferem também em sua topologia ou organização dos neurônios. Redes de multicamadas que se utilizam do algoritmo *backpropagation*, no qual o aprendizado se dá por um processo de retropropagação do erro são as mais difundidas (BLOCK, 1997).

Durante a fase de treinamento, os valores previstos são subseqüentemente comparados com o valor real e as conexões entre as unidades de processamento, com seus devidos pesos, são modificadas para minimizar o desvio entre os valores. Isto é possível devido à estrutura da rede, onde cada unidade de uma dada camada é conectada a cada unidade integrante da camada vizinha. A rede mede o erro entre o valor obtido e o valor desejado, usando o algoritmo para ajustar os pesos das interconexões, reduzindo o erro nas determinações subseqüentes. Pela utilização desta estrutura de rede, o programa continua a fazer alterações nas conexões internas, através do processo de tentativa e erro, até atingir um determinado nível de certeza (HAYKIN, 2001).

Embora as redes neurais artificiais demonstrem uma grande capacidade de previsão, apresentam também algumas limitações, dentre as quais destaca-se que todos os processos de interconexões entre neurônios e camadas, correção do erro e previsão do valor desejado, são efetuados de maneira que não há uma inferência direta. Além disso, deve-se ter cuidado para evitar a saturação da rede ou *overtraining*, o que faz com que, se o treinamento se estender por períodos muito longos, a rede tome decisões arbitrárias, especializando-se no grupo de variáveis utilizado no treinamento e perdendo sua capacidade de generalização (MEHROTRA *et al.*, 1997).

Segundo Block *et al.* (1999), a incorporação das redes neurais no processo industrial proporciona maior automação e reduz o trabalho laboratorial necessário para a formulação por métodos convencionais. Além disso, as redes neurais, por oferecerem múltiplas soluções para cada produto, podem ser de grande utilidade para pesquisa e desenvolvimento.

Atualmente, um grande número de redes neurais com diferentes estruturas e métodos de aprendizagem estão disponíveis e aumentam a cada ano. Entretanto, o campo das redes neurais é ainda muito novo e passível de desenvolvimento e novas aplicações (BLOCK, 2003). Este procedimento computacional vem sendo utilizado na área de óleos e gorduras.

Romero *et al.* (1991) utilizaram redes neurais no reconhecimento e classificação de óleos e misturas de óleos vegetais a partir de suas composições químicas em ésteres de ácidos graxos. Goodacre e Kell (1993) previram a adulteração de óleo de oliva virgem com outros óleos vegetais, usando uma rede neural treinada com dados de espectro de massa do óleo de oliva. Vale e Zambiasi (2000) verificaram que a estabilidade de óleos vegetais pode ser prevista com sucesso aplicando o programa de Rede de Inteligência Artificial, quando se utiliza o índice de peróxido como parâmetro de estabilidade. Izadifar (2005) utilizaram redes neurais para prever os teores de isômeros *trans*, ácido oléico, ácido linoléico e ácido linolênico durante o processo de hidrogenação de óleos vegetais

Block *et al.* (1997) demonstraram ser possível a utilização das redes neurais como alternativa aos procedimentos convencionais de formulação de gorduras especiais. Gorduras especiais foram formuladas utilizando redes neurais a partir de gorduras hidrogenadas e óleo refinado de soja, sendo a rede considerada altamente eficiente (BLOCK *et al.*, 1999). A alta capacidade de previsão das redes neurais também foi verificada por Block *et al.* (2003), que em testes de produção de margarinas em planta piloto indicaram que as redes neurais são capazes de formular produtos com características idênticas às apresentadas pelas formuladas por métodos convencionais.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo aplicar a tecnologia de redes neurais para elaborar formulações de “blends” para aplicação em margarina “zero trans” com gorduras interesterificadas.

3.2 Objetivos específicos

- Obtenção de formulações, pela rede neural, para aplicação em margarinas “zero trans”, através da solicitação de respostas a partir dos dados de SFC e ponto de fusão de gorduras comerciais fornecidas pela indústria, indicadas para aplicação em margarinas.
- Elaboração e caracterização dos “blends” propostos pela rede neural.
- Comparação do comportamento térmico, através de curvas de fusão e cristalização, isotermas de cristalização e consistência das amostras comerciais padrão com as respectivas formulações propostas pela rede para cada padrão.
- Produção em escala piloto de duas margarinas de mesa tipo dura, sendo preparadas, uma com a gordura padrão e outra com um “blend” sugerido pela rede, avaliando e comparando-as quanto à consistência, sabor, espalhabilidade e estabilidade da emulsão.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matérias-primas

a) Gorduras utilizadas no treinamento da rede neural e na elaboração dos “blends”:

- Duas gorduras interesterificadas base soja (A e B) fornecidas pela empresa Triângulo Alimentos.
- Óleo de soja refinado comercial.

b) Duas gorduras comerciais “zero trans”

- **Gordura 1** (Base Gordurosa interesterificada para margarina) com adição de 10% de óleo de soja.
- **Gordura 2:** para aplicação em margarina.

c) Duas gorduras comerciais “alto trans”:

- **Gordura 3 e Gordura 4:** para aplicação em margarinas.

Para a elaboração das formulações de margarinas, produzidas em planta piloto foram utilizados os seguintes ingredientes:

- Fase aquosa: cloreto de sódio, benzoato de sódio, leite em pó desnatado e sorbato de potássio;
- Fase oleosa: gorduras estudadas, beta-caroteno, DIMODAN® UP/B, antioxidante GRINDOX™ 204 e aroma de manteiga.

4.2 Métodos Analíticos

4.2.1 Conteúdo de gordura sólida (RNM)

O conteúdo de gordura sólida foi determinado por ressonância magnética nuclear, utilizando um Espectrômetro BRUKER pc120 Minispec, segundo o método Cd 16b- 93 da "American Oil Chemists' Society" – (AOCS) (2004). Método direto, leitura das amostras em série nas temperaturas de 15; 20; 25; 30; 35; 37,5 e 40°C, com temperagem inicial (105°C por 15 minutos , 1h a 0°C) e 30 minutos em cada temperatura de leitura.

4.2.2 Ponto de fusão – Dropping point

O *Dropping point* foi determinado segundo método AOCS Cc 18-80 (2004), utilizando equipamento Mettler FP90 Control Unit.

4.2.3 Composição em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos foi determinada utilizando um Cromatógrafo em fase gasosa com coluna capilar – CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM, com injetor automático e detector de ionização de chama (FID). Na esterificação utilizou-se BF₃ (trifluoreto de boro) como reagente, de acordo com o método AOCS Ce 1-62 (2004) e os ésteres metílicos de ácidos graxos foram preparados de acordo com método Ce 2-66 (AOCS, 2004), em coluna capilar DB – 23 AGILENT (50% cianopropil-metilpolisiloxano), dimensões 60 m, diâmetro int: 0,25 mm, 0,25 µm filme. O programa de temperatura do forno foi de 110°C-5min, 110°C-215°C (5°C/min), 215°C-24min; temperatura do detector: 280°C; temperatura do injetor: 250°C; gás de arraste: hélio; Razão Split 1:50; volume injetado: 1,0 µL .

A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos.

4.2.4 Composição Triacilglicérica

A composição em triacilgliceróis foi determinada segundo o método AOCS Ce 5b-89 (2004) em cromatógrafo gasoso capilar “CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM”. Foi utilizada uma coluna capilar DB-17HT AGILENT CATALOG: 122-1811 (50%-Phenil-metilpolisiloxane), com 15 metros de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e contendo 0,15 µm de filme. As condições foram: injeção *split*, razão de 1:30; temperatura da coluna: 250°C, programada até 350°C numa razão de 5°C por minuto; gás de arraste: hélio, numa vazão de 1,0 mL por minuto; temperatura do injetor: 360°C; temperatura do detector: 375°C; volume injetado: 1,0 µL; a concentração da amostra foi de 100 mg/5mL em tetrahidrofurano.

A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos de outras amostras utilizadas como padrões.

4.2.5 Índice de Iodo

Para a determinação do Índice de Iodo foi utilizado o método Cd 1c-85 da AOCS (2004).

4.2.6 Comportamento térmico

As curvas de cristalização e fusão foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry) conforme o método AOCS Cj 1-94 (2004), utilizando um analisador térmico JADE DSC acoplado ao

Thermal Analysis Controller Cooler TAC 7/DX, com sistema de manuseio de dados Pyris Series Thermal Analysis System v8.0.

As condições de determinação foram:

- peso da amostra: ~ 10 mg;
- curva de cristalização: 10 min (80°C), 80°C a -40°C (10°C/min);
- curva de fusão: 30min (-40°C), -40°C a 80°C (5°C/ min).

4.2.7 Isoterma de cristalização

As isotermas de cristalização foram elaboradas realizando-se uma temperagem inicial das amostras (100°C por 15min, 1h a 70°C). A leitura foi realizada a 25°C sob banho térmico ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) no Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear BRUKER pc120 Minispec (WASSEL, YOUNG, 2007).

4.2.8 Consistência

- Preparo das amostras

As amostras foram acondicionadas em béqueres de 50 mL e aquecidas a aproximadamente 70°C (até completa fusão) em forno de microondas. O acondicionamento das amostras foi feito em ambiente controlado, 12 h em temperatura de refrigeração (5 a 10°C) e 24 h em estufa (BOD) nas temperaturas de leitura (10, 20, 25, 30, 35 e 40°C).

- Análise das amostras

As amostras foram analisadas através de um teste de penetração com cone acrílico de 45°, em analisador de textura TA-XT2i da Stable Micro Systems, controlado por computador. Os testes foram realizados utilizando-se:

Distância = 10 mm

Velocidade = 2,0mm/s

Tempo = 5 s

A partir destas condições, obteve-se a força de compressão em gf. Os dados de penetração foram convertidos em um parâmetro independente do peso e tipo do cone, com a utilização da equação proposta por Haighton (1959), para o cálculo do “Yield Value”:

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

C= “yield value”, em g/cm²

K= fator que depende do ângulo do cone

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

p= profundidade de penetração (mm/10)

Considerando as condições dos testes de compressão, com ângulo do cone de 45º, realizados com o texturômetro, a equação assumiu a seguinte forma:

$$C = \frac{4700 \times W}{100^{1,6}}$$

4.2.9 Fabricação de margarinas em escala piloto

Para testar a eficiência das formulações em condições reais, foram selecionadas uma gordura padrão comercial e uma formulação proposta pela rede, com perfil similar para a produção de duas margarinas de mesa.

As margarinas foram elaboradas na Planta Piloto da empresa Danisco (Cotia – SP), modelo Perfector (1+1) X 57 Gerstenberg & Agger A/S, constituída de um tanque de emulsão com capacidade para 8 kg, duas unidades de frio (cristalizadores) com unidades de pino intermediárias para trabalho mecânico.

As duas margarinas foram produzidas nas mesmas condições e com os mesmos ingredientes e aditivos (item 4.1), sendo padronizadas como margarinas com 67% de lipídios, de acordo com formulação base sugerida pela DANISCO (Tabela 4).

Tabela 4. Formulação das margarinas produzidas

Ingredientes	(%)
Água	31,0
Sal (Cloreto de Sódio)	1,5
Benzoato de Sódio	0,05
Sorbato de Potássio	0,05
Leite em pó desnatado	0,10
Fase Aquosa Total	33,0
Gordura	66,3
DIMODAN® UP/B	0,6
Beta caroteno	0,003
Aroma manteiga	0,04
Antioxidante GRINDOX™ 204	0,03
Fase Gordurosa Total	67,0

4.2.10 Rede Neural

A criação e treinamento da Rede Neural utilizada para formular gorduras para aplicação em produtos de funcionalidade específica (massas folhadas, recheio de biscoitos e panificação) foi realizada no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP (GANDRA et al., 2009a), utilizando o programa MIX – Programa para formulação de gorduras com redes neurais (BARRERA-ARELLANO *et al.*, 2005).

A rede neural, do tipo “perceptron” com função de ativação do tipo sigmóide, é constituída de duas camadas intermediárias e uma camada de saída. A camada de entrada, que usualmente não é considerada na contagem do número de camadas, é constituída de oito variáveis, representando o perfil de sólidos e o ponto de fusão dos produtos formulados. Nas camadas intermediárias foram utilizados quinze neurônios, e na camada de saída três neurônios, representando a formulação do produto (porcentagem de cada uma das 3 matéria-primas propostas para a obtenção do perfil desejado no produto final).

O programa Mix, onde está inserida a rede neural treinada com gorduras interesterificadas possui duas ferramentas de busca por formulações: a ferramenta “busca por soluções”, que encontra múltiplas e diferentes formulações com o perfil de sólidos e ponto de fusão dentro da faixa de variação determinada; a outra ferramenta “busca por soluções aproximadas”, encontra soluções com perfil aproximado, o melhor que pode ser alcançado através das bases gordurosas utilizadas, porém fora da faixa de variação proposta. Nesta última, são listadas somente duas soluções por busca, podendo realizar-se diversas buscas, embora as formulações propostas apresentem pouca variação entre si. A figura 4 ilustra a tela de entrada do programa, onde são inseridos os dados de entrada para realização de busca por soluções.

Na listagem das soluções propostas pelo Mix a partir do perfil solicitado, as formulações podem ser selecionadas avaliando-se os parâmetros técnicos (perfil de sólidos e ponto de fusão), custo e disponibilidade de matérias-primas ou outros. A figura 5 apresenta a listagem das soluções sugeridas pelo Mix, e as ferramentas disponíveis nesta mesma tela do programa.

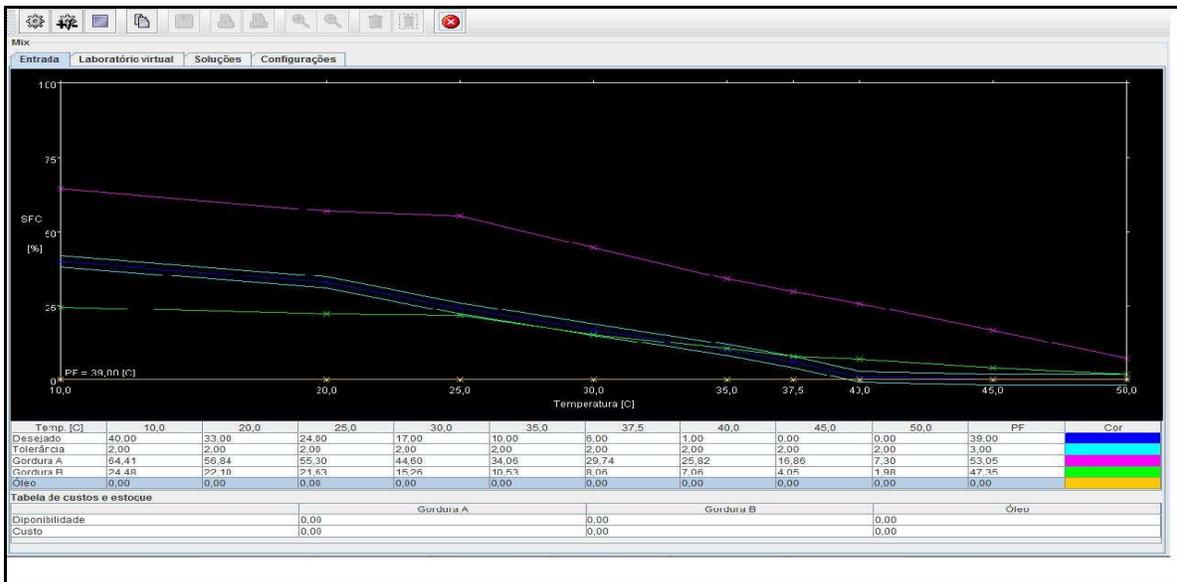


Figura 4. Tela de entrada do programa Mix.

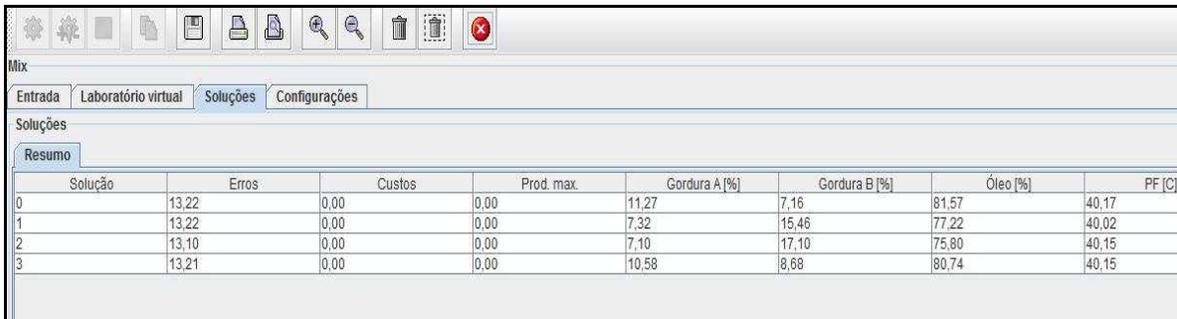


Figura 5. Listagem das soluções propostas pelo Mix

4.2.11 Análise Estatística

Para as determinações analíticas de consistência realizadas nos “blends”, os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), aplicando-se o teste de Tukey ($p < 0,05$) para a comparação das médias, utilizando-se o programa Statistica[®] 5.0 (Stasoft, USA).

4.3 Procedimento Experimental

4.3.1 Caracterização das amostras comerciais

As amostras comerciais foram caracterizadas quanto ao perfil de sólidos nas temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35, 37,5 e 45°C, ponto de fusão, e quanto à sua composição em ácidos graxos e triacilglicerídica, conforme as metodologias descritas nos itens 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4, respectivamente.

4.3.2 Operação da rede neural

A Rede Neural utilizada foi construída e treinada para a formulação de “blends” para aplicação em produtos “zero trans” com perfil de sólidos e pontos de fusão mais altos, conforme as matérias-primas descritas no item 4.1.

Após alimentar a rede com os valores do conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão das gorduras comerciais para aplicação em margarinas, foi estabelecida uma faixa de variação para a busca de respostas, $\pm 2\%$ para teor de gordura sólida e $\pm 3^\circ\text{C}$ para ponto de fusão, que são valores aproximados às faixas normalmente utilizadas pelas indústrias de bases gordurosas para aplicação em diversos produtos.

Estabelecidos os parâmetros, foram então solicitadas à rede formulações com o perfil de sólidos e ponto de fusão desejados, de acordo com a aplicação requerida, utilizando-se a ferramenta de “Busca” convencional e “Busca por soluções aproximadas”. Devido às características das gorduras interesterificadas, foi necessário trabalhar com a “Busca por soluções aproximadas” até que fossem listadas aproximadamente seis formulações diferentes, já que esta ferramenta proporciona duas formulações por cada busca realizada, e as formulações não diferem muito entre si, devido às limitações das matérias-primas. Das seis formulações propostas, para cada padrão (gordura comercial) foram selecionadas

três formulações diferentes, de acordo com os parâmetros técnicos, ou seja, formulações com conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão mais próximo ao desejado. Nesta etapa, além de respostas múltiplas (formulações com diferentes proporções das matérias-primas) a partir do solicitado, o Mix fornece uma previsão do perfil de sólidos de todas as soluções propostas, podendo também ordenar por ordem crescente de erro, disponibilidade ou custo. A avaliação da solução em função do erro (parâmetro técnico) permite verificar o quanto o perfil sugerido pela rede está distante do perfil desejado (solicitado). As opções disponibilidade e custo apresentam a quantidade máxima que pode ser produzida e o custo de cada solução (formulação sugerida pelo programa) e são muito úteis na indústria.

Os três “blends” selecionados para cada gordura comercial, com base no menor erro, foram elaborados em escala laboratorial, de acordo com a proporção indicada para cada matéria-prima (Gorduras interesterificadas A e B e óleo de soja) e analisadas inicialmente quanto ao seu conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão, para um comparativo entre os valores determinados e os valores preditos pela rede. Assim, obteve-se:

- Para a gordura comercial 1: Formulações **1A, 1B, 1C**
- Para a gordura comercial 2: Formulações **2A, 2B, 2C**
- Para a gordura comercial 3: Formulações **3A, 3B, 3C**
- Para a gordura comercial 4: Formulações **4A, 4B, 4C**

4.3.3 Caracterização dos produtos propostos

Após a determinação do conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão das formulações para comparação com os valores preditos pela rede neural, os “blends” foram analisados e caracterizados quanto à composição em ácidos graxos e composição triacilglicerídica, através das metodologias descritas nos itens 4.2.3 e 4.2.4.

4.3.4 Isoterma de Cristalização (RMN) e Curvas de Fusão e Cristalização (DSC)

As isotermas de cristalização por RMN das gorduras comerciais padrão e dos “blends” formulados propostos pelo Mix foram determinadas conforme metodologia do item 4.2.7, fazendo-se um comparativo entre a gordura comercial e as formulações similares elaboradas, avaliando-se o tempo de cristalização, período de nucleação e teor máximo de sólidos na temperatura proposta (25°C).

Para complementar, selecionou-se uma formulação dentre as três elaboradas para cada gordura comercial, e determinaram-se as Curvas de Fusão e Cristalização por DSC (método 4.2.6) do “blend” selecionado e de sua gordura padrão para comparação de seus comportamentos térmicos a partir dos termogramas.

4.3.5 Análise de Consistência

As gorduras comerciais e as formulações elaboradas (propostas pelo Mix) foram analisadas e comparadas entre si quanto à consistência. As amostras foram acondicionadas em estufa BOD e analisadas em triplicata, nas temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35, 40 e 45°C, sucessivamente, conforme metodologia descrita em 4.2.8.

4.3.6 Elaboração das margarinas em planta piloto

Para testar o comportamento real dos “blends” formulados foram realizados dois ensaios em planta piloto. Das gorduras estudadas, selecionou-se uma gordura comercial analisada, para produção da margarina *Controle*, e um “blend” sugerido pelo programa a partir desta gordura comercial, para elaboração da margarina *Teste*. Foram selecionadas, a *Gordura comercial 1*, por se tratar de uma gordura interesterificada e uma formulação sugerida pelo Mix, *1 A*.

Condições de processamento

Para a elaboração do produto, 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 $42 \pm 0,5^\circ \text{C}$. O cristalizador utilizou duas unidades de frio (tubo 1/ tubo 2), onde a temperatura do processo foi de -10°C no tubo 1 e -15° a -19°C no tubo 2. A vazão do sistema foi de 32 kg/h e a unidade de batimento operou a 750 rpm.

As margarinas foram envasadas em potes plásticos de 100 g, seladas com papel alumínio e mantidas sob refrigeração ($\pm 10^\circ\text{C}$). A Figura 6 apresenta o fluxograma do processo de elaboração das margarinas.

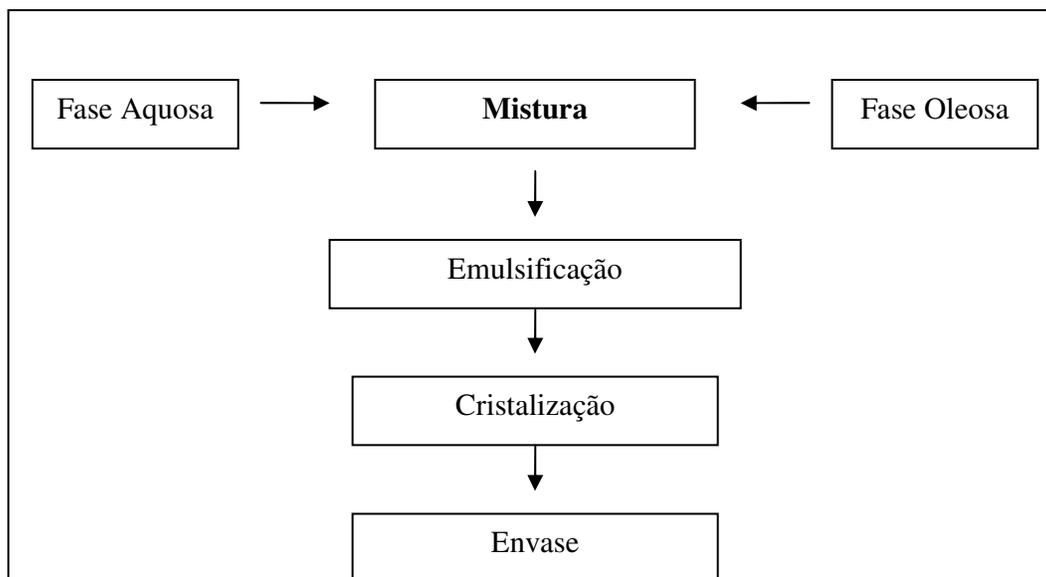


Figura 6. Fluxograma do processamento das margarinas em planta piloto

4.3.7 Avaliação das margarinas

As duas margarinas elaboradas (margarina *Controle* e margarina *Teste*) foram avaliadas e comparadas entre si, quanto a:

- Consistência: as amostras de margarinas foram acondicionadas e analisadas em triplicata nas temperaturas de 10, 20, 25, 30 e 35°C.

- Características sensoriais: as margarinas foram analisadas sensorialmente por especialistas, na planta piloto, de acordo com procedimento de rotina da empresa. Foram avaliados os parâmetros espalhabilidade e sabor. A espalhabilidade foi avaliada após 48h de produção.

- Estabilidade por ciclicização (metodologia utilizada na empresa Danisco): as margarinas foram analisadas quanto à estabilidade da emulsão (exsudação de óleo ou água), através de metodologia específica da empresa.

A metodologia consiste em duas ciclicizações, que representam a exposição do produto a diferentes temperaturas após ser retirado da refrigeração:

1° Ciclicização: as amostras permanecem à temperatura de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ por 48h para completa cristalização e depois são expostas por 24 h à temperatura de $\pm 35^{\circ}\text{C}$ e são analisadas. Logo após esta análise, permanecem novamente por 24 h à temperatura de refrigeração e são analisadas.

2° Ciclicização: as amostras são mantidas à temperatura de 35°C por 48 h e analisadas e, posteriormente são submetidas à refrigeração ($5-10^{\circ}\text{C}$) por mais 72h e analisadas novamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das gorduras comerciais padrão

A composição em ácidos graxos das amostras comerciais pode ser observada na tabela 5. As gorduras 1, 2 e 3, provavelmente, são gorduras a base de óleo ou gordura de palma, devido aos teores de ácido palmítico e oléico determinados, sendo que a Gordura 1 pode conter uma pequena quantidade de palmíste, pelas quantidades de ácido láurico. As composições em ácidos graxos das gorduras 3 e 4 evidenciou a presença de óleos parcialmente hidrogenados, devido aos elevados teores de isômeros trans presentes (11,28% e 24,6%, respectivamente). Devido ao conteúdo de ácido palmítico e linoléico, provavelmente na gordura 4 foram utilizadas gorduras de soja como matéria-prima majoritária.

CÁCERES (2008), descreveu a composição de óleo de palma e palmíste, sendo o ácido palmítico mais abundante no óleo de palma (39,3-47,5%), e no palmíste o ácido láurico (48-49,9%), o ácido linoleico representa 2 a 3% no palmíste e 9 a 12% no óleo de palma. BECKER-ALMEIDA (2008) encontrou valores de 23% e 11,1% em ácido palmítico para os óleos líquidos de algodão e soja respectivamente. Block (1997) utilizou gorduras hidrogenadas na formulação de “Blends” para margarinas, determinando valores entre 7 e 14% para o ácido esteárico (C 18:0) e 4 a 19% de ácido linoléico (C18:2), e o conteúdo de ácidos graxos trans variou de 36 a 59%. Ribeiro *et al* (2009) determinou a composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado e óleo de soja totalmente hidrogenado, obtendo 23,17 e 0,11% para ácido oléico, 11,3 e 11,5% para ácido palmítico, 3,4 e 86,6% para ácido esteárico, 54,8 e 0,18% para ácido linoléico e 5,4 em ácido linolenico, respectivamente.

Tabela 5. Composição em ácidos Graxos das gorduras comerciais

Composição em Ácidos Graxos (%)	Gordura 1	Gordura 2	Gordura 3	Gordura 4
C6:0- capróico	0,02	0,04	-	-
C8 – caprílico	0,24	0,03	0,18	-
C10 – cáprico	0,24	0,03	0,18	-
C12 – láurico	3,46	0,40	2,58	0,27
C14 – mirístico	1,95	1,09	1,56	0,24
C16:0 – palmítico	33,28	41,31	32,66	11,61
C16:1 – palmitoléico	0,13	0,18	0,15	0,08
C17:0 – margárico	0,09	0,10	0,10	0,1
C18:0 – esteárico	9,24	0,03	9,00	14,75
C18:1 <i>trans</i>	1,30	0,85	9,78	21,07
C18:1 – oléico	33,06	34,83	24,54	39,36
C18:2 <i>trans</i>	0,38	0,22	1,33	2,84
C18:2 – linoléico	14,61	14,16	16,80	7,42
C18:3 <i>trans</i>	0,16	-	0,17	0,69
C18:3 – linolênico	0,94	0,14	0,16	0,27
C20:0 – araquídico	0,41	0,37	0,36	0,44
C20:1 – gadoléico	0,15	0,12	0,08	0,14
C22:0 – behênico	0,18	0,08	0,21	0,48
C24:0 – lignocérico	0,11	0,09	0,11	0,19
Saturados	49,26	49,47	46,98	28,1
Monoinsaturados	33,36	35,16	24,79	39,61
Polinsaturados	15,54	14,29	16,96	7,69
Trans Totais	1,84	1,07	11,28	24,6
Índice de iodo	56,4	55,1	50,8	47,6

As Gorduras 1 e 2 podem ser consideradas gorduras “low trans” devido ao baixo teor de ácido graxos *trans* determinados.

Tabela 6. Composição triacilglicerídica das gorduras comerciais (padrões).

Cadeia	TG	Gordura 1 (%)	Gordura 2 (%)	Gordura 3 (%)	Gordura 4 (%) *
C44	MMP LaOM	2,94			
C46	LaPS	4,35		1,66	
	LaOP			2,17	
	LaPL	3,48		2,04	
C48	PPP			7,89	
	LaOS	4,22	8,64	1,29	0,55*
	MOP	2,48	1,63		
C50	LaOO	5,91	0,52	1,58	
	PPS	8,34	2,53	3,43	8,42*
	PPO		29,32	10,89	
C52	PPL	6,28	9,47	10,83	
	PSS	3,52	1,12	2,22	
	POS	4,09	5,49	4,24	32,54*
C54	POO	8,37	21,59	12,14	
	POL	6,24	8,71	9,22	
	PLL	6,63	3,98	4,75	
	SSS	1,63	0,61		
	SOS	4,75	2,20	6,23	
	OOO	3,03	0,83	10,93	
	SOL	6,24	1,30	2,88	
	LOO	5,79	1,01	1,62	58,49*
	LLO	6,00	1,06	0,42	
	LLL	1,20			
	SOO			0,65	
	PLnL				
	Outros	4,36		2,50	

*= valores de TAG determinados somente quanto ao numero de carbonos

Tabela 7. Composição triacilglicerídica das formulações elaboradas segundo o grau de saturação dos ácidos graxos.

Amostras	SSS	SSU	SUU	UUU
Gordura 1	25,00	21,08	33,39	16,02
Gordura 2	12,90	48,11	36,10	2,90
Gordura 3	15,20	37,69	31,64	12,97
Gordura 4	-	-	-	-

S= Saturado U=Insaturado

As tabelas 6 e 7 apresentam, respectivamente, os grupos de triacilglicerídios individuais e por grau de saturação determinados nas amostras comerciais. Óleos e gorduras, no geral, são considerados amostras complexas, devido ao grande número de diferentes triacilglicerídios que os compõem. A identificação de triacilglicerídio torna-se então um processo difícil, no qual o número de possíveis formas estruturais é muito grande comparado ao número de ácidos graxos presentes (RIBEIRO *et al.*, 2009).

No entanto, os resultados de triacilglicerídios (Tabela 6) obtidos também indicam que a gordura 1 possivelmente trata-se de uma gordura base palma interesterificada, devido a grande variedade de triacilglicerídios formados em quantidade relativamente pequena. Durante a interesterificação de óleo de palma e óleo de palmiste foi observado que amostras interesterificadas apresentaram melhor distribuição dos triacilgliceróis originais (CÁCERES, 2008). Segundo Grimaldi (1999), os TAG com 50 e 52 carbonos são os mais abundantes em óleo de palma não interesterificado, sendo os valores destes grupos de TAG determinados também em maior quantidade nas gorduras 2 e 3, enquanto após a interesterificação o grupo com 54 carbonos tem um considerável aumento, o que observa-se na Gordura 1 quando comparado com a gordura 2.

CÁCERES (2008) estudando a interesterificação química de óleo e estearina de palma verificou que o óleo de palma antes da interesterificação apresentava valores de 6,7% para o grupo C48, 46,6% de C50, 43,5% de C52 e 3,4% de C54, o que observa-se ser similar às gorduras comerciais 2 e 3, confirmando a possibilidade de gordura base palma. De acordo com BERNARDINI (1983), os TAG mais importantes no óleo de palma são: PPP (ponto de fusão 65° C), PPS (63° C), PPO (34,5° C), POS (31° C), POO (18° C) e LOO (15° C), os quais apresentaram maiores teores na gordura padrão 2.

A gordura 4 possivelmente é uma gordura bases soja ou algodão, devido ao alto teor de triacilglicerídios dos grupos C50, C52, C54. A gordura 4 não foi determinada quanto à disposição dos ácidos graxos nos triacilglicerídios, pois o cromatograma não apresentou definição dos picos, podendo somente ser avaliada

quanto ao número de carbonos. Este fato pode ser atribuído ao alto teor de ácidos graxos *trans* na amostra, o que pode ter interferido na análise e definição dos picos de triacilglicerídios. Do mesmo modo, WADA (2007) analisando óleo de soja hidrogenado, devido ao alto teor de ácidos graxos *trans* não obteve resultados consistentes para os tipos de TAG.

Analisando-se os TG em relação ao grau de saturação (Tabela 7), observa-se que a gordura 1 apresenta uma quantidade bem maior de SSS e também de UUU, em relação às outras gorduras comerciais, enquanto as gorduras 2 e 3 apresentam maiores quantidades dos triacilglicerídios intermediários (SSU e SUU). A gordura 2 apresentou uma quantidade muito pequena de UUU.

O perfil de sólidos das gorduras comerciais para aplicação em margarinas analisadas, nas temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35, 37,5, 45°C e ponto de fusão, podem ser observados na tabela 8.

Tabela 8. SFC das Gorduras comerciais utilizadas como gorduras padrões (%)

Gorduras	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	45°C	PF
Gordura comercial 1	43,47	27,18	19,35	12,44	7,34	5,02	0	39,0
Gordura comercial 2	51,44	32,09	22,23	14,56	9,33	6,59	0,47	40,0
Gordura comercial 3	63,81	43,56	32,63	22,24	13,84	10,02	0,39	43,0
Gordura comercial 4	57,53	38,92	28,93	19,02	10,42	7,30	1,36	42,0

Apesar do SFC e ponto de fusão das amostras comerciais (Tabela 8) fornecidas serem bastante distintos, os fabricantes indicaram a mesma aplicação comercial. De acordo com os resultados obtidos, a gordura comercial 1 apresenta um perfil mais próximo ao ideal para margarina de mesa (tipo dura), devido ao SFC e ponto de fusão mais baixos, enquanto as gorduras 2, 3 e 4 apresentam um perfil de sólidos e ponto de fusão mais elevados, o que caracteriza gorduras para aplicação em margarinas para fins culinário ou industrial, conforme classificação feita a partir do perfil de margarinas e produtos comerciais (GIOIELLI, 1996).

A criação e treinamento da rede teve por finalidade a formulação de produtos como recheio de biscoito, massa folhada e produtos de panificação (biscoitos, bolos), utilizando matérias-primas com alto teor de sólidos principalmente em temperaturas mais altas. Para melhores resultados na formulação de margarinas, foram solicitadas às empresas gorduras comerciais para margarinas duras, verificando-se assim a possibilidade de utilização da rede também para estes produtos.

As curvas de fusão e cristalização, isotermas de cristalização e consistência das amostras padrões estão apresentadas nos itens 5.4.1, 5.4.2 e 5.5, como comparativo às formulações elaboradas através da rede.

5.2 Formulações através de redes neurais

Os valores determinados de conteúdo de gordura sólida (SFC) e ponto de fusão (*Dropping point*) das gorduras comerciais para aplicação em margarinas duras foram utilizados como dados de entrada no programa para obtenção de formulações com perfil semelhante. Após alimentação dos dados, realizou-se a busca por soluções com o perfil solicitado, não obtendo-se respostas com a ferramenta principal “Busca por soluções”. Neste caso foi utilizada, então, a ferramenta “Busca por soluções aproximadas”, a qual lista duas soluções por cada etapa de busca, sendo estas pouco diferentes quanto à composição das matérias-primas (Gordura A, B e óleo), e o perfil alcançado não encontra-se dentro da faixa de variação solicitada (2% para SFC e 3°C para ponto de fusão), porém apresenta o perfil mais próximo possível do solicitado, estabelecido pelas características das matérias-primas utilizadas na construção da rede (óleo de soja comercial, gordura interesterificada soja-algodão e gordura interesterificada soja-soja).

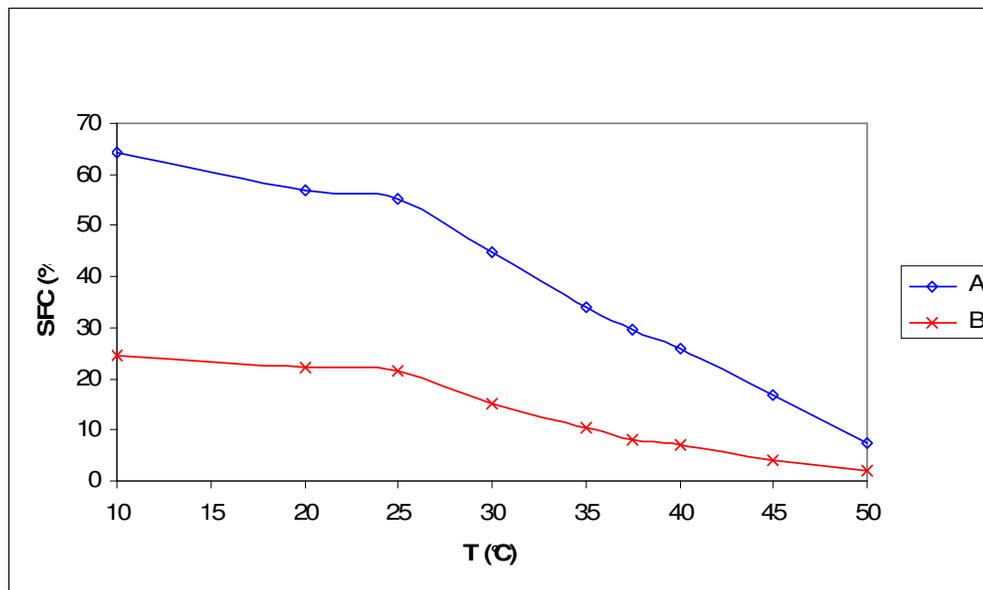


Figura 7. Perfil de sólidos das gorduras interesterificadas (A e B) utilizadas na criação e treinamento da rede.

A Figura 7 apresenta o perfil de sólidos das duas gorduras interesterificadas, utilizadas como matérias-primas para a elaboração dos “blends”. Os pontos de fusão das gorduras A e B são, respectivamente, 53 e 47,3°C. Devido ao ponto de fusão e o teor de sólidos mais elevados dessas gorduras, mais indicadas para produtos como recheios de biscoitos ou panificação, os perfis dos produtos obtidos pelo programa, durante a etapa de formulação, não foram muito próximos ao solicitado como verificado por BLOCK (1997), quando formulou bases para margarinas com redes neurais a partir de gorduras hidrogenadas com performance específica para produtos de mesa, obtendo resultados muito semelhantes ao solicitado.

Nesta etapa foram realizadas três buscas, totalizando seis formulações, das quais foram selecionadas três formulações para cada gordura comercial padrão, considerando os parâmetros técnicos (conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão mais próximos ao solicitado).

Tabela 9. Soluções propostas pela rede a partir do perfil da Gordura padrão 1

				Temperaturas (°C)							
Gordura Padrão 1 (perfil solicitado) (%)				10	20	25	30	35	37,5	45	PF (°C)
				43,47	27,18	19,35	12,44	7,34	5,02	0	39,00
Soluções	Formulação (%)			Temperaturas (°C)							
	Gordura A	Gordura B	Óleo	10	20	25	30	35	37,5	45	PF
#1	8,6	68,83	22,57	21,36	20,35	17,50	12,63	9,12	7,05	3,48	46,99
			(*)	20,27	19,3	18,34	12,55	8,89	7,16	3,07	44,10
#2	14,96	50,51	34,53	20,47	19,26	15,64	11,61	8,60	6,67	3,31	46,39
			(*)	19,71	19,16	16,01	11,78	8,41	6,92	3,13	44,51
#3	9,7	45,14	45,16	15,73	14,44	11,50	8,58	6,30	4,94	2,41	45,39
			(*)	15,63	14,79	11,63	8,5	6,11	4,89	2,41	43,10
#4	9,90	62,88	27,22	20,42	19,41	16,25	11,81	8,59	6,64	3,27	46,58
#5	12,64	60,31	27,05	21,52	20,44	17,07	12,49	9,15	7,09	3,51	46,71
#6	11,96	61,56	26,48	21,40	20,34	17,04	12,44	9,09	7,04	3,48	46,72

#1 #2 #3 = Soluções selecionadas e formuladas para as seguintes etapas (*) = dados determinados experimentalmente

Tabela 10. Soluções propostas pela rede a partir do perfil da Gordura padrão 2

				Temperaturas (°C)							
Gordura Padrão 2 (perfil solicitado) (%)				10	20	25	30	35	37,5	45	PF (°C)
				51,44	32,09	22,23	14,56	9,33	6,59	0,47	40,00
Formulação (%)				Temperaturas (°C)							
Soluções	Gordura A	Gordura B	Óleo	10	20	25	30	35	37,5	45	PF
#1	3,91	89,01	7,08	22,90	21,55	20,71	14,63	10,26	7,95	3,93	47,60
			(*)	25,07	24,33	20,59	14,60	10,60	8,52	4,09	45,60
#2	13,78	70,22	16,00	24,83	23,54	20,79	15,10	10,97	8,56	4,24	47,76
			(*)	26,46	25,75	21,24	15,80	11,33	9,10	4,72	45,72
#3	8,23	80,18	11,59	23,36	22,12	20,28	14,49	10,33	8,03	3,97	47,57
			(*)	23,77	22,73	21,50	14,90	10,68	8,85	4,26	45,85
#4	7,74	82,41	9,85	23,76	22,43	20,89	14,90	10,59	8,25	4,08	47,67
#5	7,14	82,74	10,13	23,45	22,16	20,63	14,69	10,43	8,11	4,01	47,62
#6	5,73	84,61	9,66	22,99	21,72	20,36	14,45	10,22	7,93	3,92	47,60

#1 #2 #3 = Soluções selecionadas e formuladas para as seguintes etapas

(*) = dados determinados experimentalmente

Tabela 11. Soluções propostas pela rede a partir do perfil da Gordura padrão 3

Gordura Padrão 3 (perfil solicitado) (%)			Temperaturas (°C)								
			10	20	25	30	35	37,5	45	PF (°C)	
			63,81	43,56	32,63	22,24	13,84	10,02	0,39	43,00	
Soluções	Formulação (%)			Temperaturas (°C)							
	Gordura A	Gordura B	Óleo	10	20	25	30	35	37,5	45	PF
#1	39,89	48,68	11,43	37,19	34,49	30,51	23,25	17,28	14,08	7,08	49,70
			(*)	36,40	34,55	31,00	23,98	17,71	15,11	7,57	47,90
#2	31,32	64,15	4,53	34,83	32,19	29,71	22,18	16,25	13,17	6,58	49,47
			(*)	35,22	31,39	30,18	23,26	16,93	14,45	7,00	47,53
#3	35,48	54,81	9,71	35,28	32,78	29,25	22,08	16,33	13,23	6,62	49,46
			(*)	34,97	31,87	29,95	23,20	16,73	14,49	6,88	47,23
#3	32,10	61,79	6,02	35,09	32,46	29,73	22,26	16,35	13,26	6,63	49,45
#4	35,01	56,77	8,22	35,76	33,13	29,87	22,51	16,62	13,49	6,75	49,47
#1	35,98	54,35	9,67	35,80	33,22	29,68	22,43	16,60	13,47	6,75	49,42

#1 #2 #3 = Soluções selecionadas e formuladas para as seguintes etapas

(*) = dados determinados experimentalmente

Tabela 12. Soluções propostas pela rede a partir do perfil da Gordura padrão 4 (Bunge)

			Temperaturas (°C)								
Gordura Padrão 4 (perfil solicitado) (%)			10	20	25	30	35	37,5	45	PF (°C)	
			57,53	38,92	28,93	19,02	10,42	7,30	1,36	42,00	
Formulação (%)			Temperaturas (°C)								
Soluções	Gordura A	Gordura B	Óleo	10	20	25	30	35	37,5	45	PF
#1	21,54	71,69	6,77	29,98	27,99	25,86	18,95	13,78	10,97	5,45	48,74
			(*)	30,80	27,00	26,11	19,87	14,01	12,00	5,80	46,90
#2	24,47	68,38	7,15	31,70	29,52	27,11	20,03	14,63	11,72	5,83	48,99
			(*)	30,70	27,94	26,81	20,44	14,89	12,65	5,96	47,10
#3	28,97	60,45	10,58	32,42	30,28	27,01	20,17	14,87	11,92	5,94	49,04
			(*)	31,63	29,54	27,46	21,09	15,13	12,95	5,77	47,99
#4	23,67	69,63	6,69	31,21	29,07	26,80	19,75	14,40	11,51	5,73	48,81
#5	21,23	71,99	6,78	30,13	28,12	26,01	19,07	13,86	11,05	5,49	48,64
#6	22,25	69,73	8,02	30,27	28,28	25,91	19,05	13,89	11,06	5,50	48,60

#1 #2 #3 = Soluções selecionadas e formuladas para as seguintes etapas

(*) = dados determinados experimentalmente

As Tabelas 9, 10, 11 e 12 apresentam as seis formulações propostas, com a proporção de cada matéria-prima, o perfil de sólidos e pontos de fusão, previstos pela rede para cada uma, sendo destacadas as três formulações selecionadas, e apresentados, junto ao perfil previsto, o perfil determinado após a elaboração dos “Blends”, assim como o ponto de fusão destes.

Após a solicitação de respostas a partir do perfil de gorduras comerciais, observou-se que a rede neural construída com gorduras interesterificadas não apresentou a mesma eficiência verificada por Block (1997) e Block *et al.* (2003), quando foram formulados produtos baseados em perfis de produtos comerciais, com gorduras hidrogenadas. As gorduras interesterificadas não apresentam um comportamento previsível como acontecia com gorduras hidrogenadas, devido à redistribuição randômica dos ácidos graxos, além disso, as gorduras utilizadas nesta rede apresentam perfil característico de produtos interesterificados base soja, os quais apresentam uma curva de SFC pouco inclinada (flat), o que dificulta a elaboração de “blends” com perfil similar ao de gorduras de outras fontes, como palma, palmíste e soja parcialmente hidrogenada, entre outros.

O conteúdo de gordura sólida, previsto pela rede e determinado experimentalmente apresentaram, em relação ao solicitado, maiores diferenças nas temperaturas de 10°C e 45°C, apresentando pouca diferença entre 25°C e 35°C, que são temperaturas importantes para produtos como margarinas, pois representam a temperatura ambiente e de fusão na boca. O perfil de sólidos alcançado pelos produtos formulados com as matérias-primas da rede, por apresentarem uma curva pouco inclinada, apresentam pequena redução na quantidade de sólidos com o aumento da temperatura, permanecendo uma quantidade maior, comparada às gorduras padrão, nas temperaturas finais da curva (37,5 e 45°C). O teor de sólidos é relativamente alto na temperatura corporal (35 a 40°C), o que pode resultar na limitação da aplicação dos “Blends” para determinados produtos, no caso de margarinas pode gerar produtos caracterizados sensorialmente como “emulsões fechadas”, ou seja, produtos com fusão mais lenta na boca (BANWART, 2009).

De acordo com os resultados de SFC e ponto de fusão determinados após a elaboração das formulações selecionadas, verificou-se que a rede apresenta previsibilidade muito boa em relação aos valores de SFC, os quais apresentaram-se muito similares para todas as formulações propostas selecionadas para cada uma das gorduras padrão. O ponto de fusão também apresentou valores próximos ao previsto pela rede, o que foi bastante favorável, já que na indústria de produtos gordurosos a faixa de variação que se trabalha chega até $\pm 4^{\circ}\text{C}$, o que foi observado nas fichas técnicas dos produtos fornecidos pelas empresas. A eficiência da rede neural, construída e treinada com gorduras interesterificadas, para formular “Blends” baseada em dados utilizados e não utilizados no treinamento da mesma foi verificada por Gandra *et al.* (2009), utilizando como dados de entrada o SFC nas temperaturas de 10, 20, 25, 30, 37,5 e 40°C.

Tabela 13. Composição em Ácidos Graxos das Formulações propostas pela rede

Ácidos Graxos (%)	1 A	1 B	1 C	2 A	2 B	2 C	3 A	3 B	3 C	4 A	4 B	4 C
C6:0- capríco				-	-	-				-	-	-
C8 – caprílico	0,08	0,07	0,06	0,09	0,09	0,09	0,12	0,12	0,12	0,11	0,11	0,11
C10 – cáprico	0,07	0,07	0,05	0,08	0,08	0,08	0,11	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10
C12 – láurico	0,73	0,74	0,58	0,78	0,87	0,81	1,32	1,23	1,26	1,06	1,10	1,15
C14 – mirístico	0,39	0,41	0,33	0,41	0,46	0,43	0,68	0,64	0,65	0,55	0,57	0,60
C16:0 – palmítico	11,64	11,71	11,32	11,69	11,95	11,80	13,11	12,86	12,95	12,42	12,54	12,67
C16:1-palmitoléico	0,09	0,10	0,10	0,09	0,10	0,09	0,12	0,11	0,12	0,10	0,11	0,11
C17:0 – margárico	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
C18:0 – esteárico	25,11	23,10	19,51	28,30	27,65	27,86	33,16	33,50	32,86	31,30	31,69	31,56
C18:1 <i>trans</i>	0,54	0,49	0,40	0,62	0,60	0,61	0,74	0,75	0,74	0,70	0,71	0,70
C18:1 – oléico	17,54	17,46	18,29	17,34	16,87	17,16	14,56	15,00	14,85	15,89	15,66	15,42
C18:2 <i>trans</i>	0,48	0,40	0,38	0,56	0,48	0,53	0,39	0,46	0,42	0,49	0,48	0,44
C18:2 – linoléico	37,81	39,62	42,51	35,05	35,81	35,51	31,78	31,31	31,93	32,93	32,67	32,88
C18:3 <i>trans</i>	0,12	0,19	0,25	0,04	0,09	0,06	0,06	0,02	0,05	0,04	0,04	0,06
C18:3 – linolênico	4,06	4,35	4,96	3,57	3,62	3,62	2,59	2,58	2,66	2,99	2,91	2,90
C20:0 – araquídico	0,46	0,44	0,43	0,48	0,47	0,47	0,47	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
C20:1 – gadoléico	0,14	0,13	0,14	0,14	0,13	0,14	0,09	0,10	0,10	0,12	0,11	0,11
C22:0 – behênico	0,44	0,41	0,41	0,46	0,43	0,45	0,40	0,42	0,40	0,43	0,42	0,41
C24:0 – lignocérico	0,17	0,17	0,16	0,18	0,17	0,17	0,16	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
Continua...												

Saturados	39,21	37,25	32,97	42,58	42,30	42,28	49,66	49,66	49,14	46,75	47,27	47,38
Monoinsaturados	17,77	17,70	18,53	17,57	17,10	17,39	14,77	15,22	15,07	16,11	15,88	15,64
Polinsaturados	41,87	43,97	47,47	38,62	39,43	39,13	31,78	33,89	34,59	35,91	35,57	35,78
Trans Totais	1,14	1,08	1,03	1,22	1,18	1,20	1,14	1,23	1,21	1,22	1,22	1,20
Índice de iodo	91,4	95,2	102,5	85,2	86,2	85,9	74,1	74,1	75,2	78,7	77,9	78,0

Tabela 14. Composição Triacilglicéridica das formulações

Cadeia	TG	1 A	1 B	1 C	2 A	2 B	2 C	3 A	3 B	3 C	4 A	4 B	4 C
C46	MPP	0,08	0,15	0,09	0,04	0,13	0,08	0,40	0,31	0,35	0,21	0,24	0,28
C48	PPP	0,18	0,31	0,20	0,08	0,28	0,17	0,83	0,66	0,74	0,44	0,51	0,61
C50	PPS	1,90	1,86	1,46	2,06	2,21	2,11	3,19	3,04	3,07	2,66	2,75	2,84
	POP	1,51	1,46	1,35	1,62	1,59	1,60	1,72	1,75	1,72	1,69	1,69	1,69
	PLP	2,51	2,59	2,61	2,42	2,51	2,46	2,61	2,54	2,59	2,51	2,52	2,55
C52	PSS	4,81	4,68	3,69	5,28	5,58	5,38	7,92	7,60	7,65	6,69	6,91	7,09
	POS	3,25	2,91	2,51	3,71	3,52	3,61	3,92	4,07	3,93	3,90	3,91	3,85
	POO	9,28	8,73	7,95	10,07	9,80	9,93	10,79	10,97	10,77	10,57	10,62	10,54
C54	POL	6,41	6,77	7,37	5,86	5,99	5,94	5,09	5,01	5,13	5,38	5,31	5,34
	PLnL	0,82	1,26	1,64	0,26	0,58	0,42	0,42	0,16	0,35	0,25	0,26	0,38
	PLL	8,12	9,06	10,19	6,81	7,36	7,11	6,20	5,80	6,16	6,28	6,24	6,43
	SSS	4,58	4,32	3,45	5,13	5,23	5,14	7,01	6,87	6,84	6,17	6,33	6,41
	SOS	3,36	2,96	2,50	3,90	3,67	3,78	4,13	4,31	4,16	4,12	4,13	4,05
	SOO	1,46	1,24	1,24	1,69	1,44	1,57	1,00	1,22	1,10	1,38	1,33	1,21
	OOO	8,85	8,23	7,12	9,84	9,64	9,71	11,37	11,46	11,28	10,77	10,90	10,86
	SOL	7,07	6,12	5,72	8,15	7,25	7,72	6,50	7,24	6,78	7,49	7,36	6,98
	LOO	13,01	12,17	12,24	13,82	12,83	13,37	11,04	11,89	11,42	12,53	12,30	11,87
	LLO	9,17	10,01	11,41	7,85	8,18	8,05	6,12	5,93	6,21	6,76	6,61	6,70
LLL	9,75	11,10	12,89	7,81	8,54	8,21	6,46	5,95	6,46	6,81	6,70	6,94	
LLLn	2,09	2,56	3,10	1,44	1,74	1,59	1,24	1,01	1,20	1,23	1,21	1,31	
	Outros	1,80	1,52	1,26	2,15	1,95	2,05	2,05	2,21	2,09	2,16	2,15	2,07

Tabela 15. Composição Triacilglicéridica das formulações elaboradas segundo o grau de saturação dos AG.

S= Saturado U= Insaturado

Amostras	SSS	SSU	SUU	UUU
1 A	11,55	10,63	33,16	42,86
1 B	11,32	9,92	33,17	44,07
1 C	8,90	8,97	34,12	46,76
2 A	12,59	11,66	32,84	40,76
2 B	13,44	11,28	32,42	40,92
2 C	12,88	11,45	32,69	40,93
3 A	19,35	12,39	29,99	36,22
3 B	18,48	12,67	30,40	36,24
3 C	18,66	12,40	30,29	36,57
4 A	16,18	12,21	31,35	38,10
4 B	16,75	12,25	31,12	37,73
4 C	17,22	12,13	30,89	37,69

As Tabelas 13, 14 e 15 apresentam, respectivamente, as composições em ácidos graxos e triacilglicéridica (por grupos e grau de saturação) das formulações propostas pela rede para Gordura 1 (1A, 1B, 1C), 2 (2A, 2B, 2C), 3 (3A, 3B, 3C) e 4 (4A, 4B, 4C).

A partir dos resultados apresentados, pode-se observar que as composições das formulações não diferem muito entre si, pois as matérias-primas utilizadas foram as mesmas (Gorduras Interesterificadas A e B, e óleo de soja). Em todas as formulações predominam os ácidos oléico (C18:1), variando de 14,8 a 17,5%, e linoléico (C18:2), com valores entre 31,3 a 42,5%, abundantes em gorduras provenientes de soja, e ácido esteárico (C18:0), 19,5 a 33,5%, característico de produtos de soja interesterificados com óleo de soja totalmente hidrogenado. Ribeiro *et al.*(2009) encontrou valores de 23,2% de ácido oléico, 54,8% de ácido linoléico e 11,3% de ácido palmítico para óleo de soja refinado e para óleo de soja totalmente hidrogenado predominou o ácido esteárico (86,6%).

O ácido palmítico (C16:0) também contribuiu significativamente na composição dos “Blends”, variando de 11,3 a 13,1%.

Segundo Jeyarani e Reddy (2003), 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.

Com relação as triacilgliceróis formados, considerando a composição em ácidos graxos determinada, as formulações elaboradas apresentaram uma grande variedade de TAG, sendo que os que apresentarem maiores teores foram: POO (7,9 a 10,9%), LOO (11,0 a 13,8%), OOO (7,1 a 11,4%), LLO (5,9 A 11,4%), LLL (5,9 A 12,8). Alguns ácidos graxos presentes na mistura avaliada e que não constituem as espécies triacilglicéricas verificadas na Tabela 14, provavelmente contribuíram para a formação de triacilgliceróis em quantidades mínimas, de difícil separação ou detecção, os quais não foram considerados. Ribeiro (2009) estudando a interesterificação química de óleo de soja refinado com óleo de soja totalmente hidrogenado na proporção de 60:40 respectivamente, encontrou valores de 1-1,3% para OLO, 5,4 a 7,4% de LLO e 7,6 a 9,3% de LLL.

Segundo Neff, List e 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, devido aos menores teores de OOS, POS, PPS, SOS, PSS e SSS, que são compostos de maior ponto de fusão. Da mesma maneira, os “blends” formulados apresentaram baixos valores destes TAG.

As amostras dos “blends” formulados apresentaram no geral maiores teores de SUU e UUU (29,9 a 34 e 36,2 a 46,7 %, respectivamente). Os triacilgliceróis SUU normalmente são abundantes em produtos interesterificados e os UUU apresentaram valores altos devido à presença do óleo de soja nas formulações, observando-se valores maiores nas formulações que continham maior teor de óleo (1A,1B,1C), as quais também apresentaram menores teores de SSS e SSU. Segundo O'Brien (2004), as propriedades de alimentos gordurosos podem ser relacionadas à composição triacilglicérica da gordura que os compõe. Os triacilgliceróis SSU, com pontos de fusão entre 27 a 42 °C são responsáveis pela estrutura destes produtos, triacilgliceróis SUU, os quais se fundem entre 6 e 23°C, são importantes no que se refere às propriedades de fusão à temperatura corporal e plasticidade dos mesmos à temperatura ambiente. Logo, o acréscimo nos teores de SSU e SUU promovido

pela interesterificação química está associado ao aumento da funcionalidade tecnológica, à melhoria das características sensoriais e, portanto, ao maior potencial de aplicação desta gordura interesterificada em alimentos (RIBEIRO, 2009).

Bornaz e colaboradores (1993) avaliando os grupos de triacilglicerídios e a firmeza de manteigas, concluíram que as frações SUU diminuem a firmeza, enquanto as frações SSU e SSS contribuem com o aumento da firmeza de manteigas, com ponto de fusão variando de 27-42°C e 56-65°C, respectivamente.

5.4 Curvas de fusão e cristalização (DSC) e isotermas de cristalização (RMN) das Gorduras padrão e “Blends” formulados

5.4.1 Curvas de cristalização e fusão (DSC)

A calorimetria de varredura diferencial fornece medidas diretas sobre a energia envolvida nos processos de fusão e cristalização. Quando uma gordura é aquecida, esta pode exibir fases múltiplas 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 indicador da forma polimórfica dos cristais, pois a forma cristalina mais estável possui ponto de fusão maior (ZEITOUN et al., 1993).

A tendência de cristalização dos óleos e gorduras, segundo O' Brien (1995), depende do conteúdo de ácido palmítico, da distribuição e posição dos ácidos palmítico e esteárico na molécula do triacilglicerídio, do grau de hidrogenação e do grau de randomização do ácido graxo na molécula do triacilglicerídio.

Na curva de fusão, a temperatura de pico, equivale à temperatura onde o efeito é máximo, onde ocorre a fusão completa dos cristais, e a entalpia de fusão, corresponde ao calor latente, ou seja, a energia que deve ser fornecida à amostra para que ocorra a fusão dos cristais (CHIU, 2006). No fenômeno de cristalização, ao iniciar o processo ocorre a liberação de energia (fenômeno exotérmico) (BÉCKER-ALMEIDA, 2008). A temperatura do pico, nesse caso,

corresponde à temperatura de completa cristalização da fração, enquanto a entalpia de cristalização é a energia liberada para a formação completa dos cristais.

As curvas de fusão e cristalização por DSC das gorduras comerciais padrão foram determinadas e comparadas com as curvas de uma das formulações propostas pela rede para cada uma das gorduras. A gordura padrão 1 foi comparada com a formulação 1A, a Gordura 2 com a formulação 2C, a Gordura 3 com a formulação 3B e a Gordura 4 com a formulação 4B. Os valores de temperatura de pico e entalpias de fusão e cristalização, e os respectivos termogramas das amostras são apresentados, respectivamente, nas Tabelas 16, 17, 18 e 19.

Tabela 16. Comportamento térmico durante a Cristalização e Fusão da Gordura padrão 1 e formulação sugerida pela rede

Fusão		
Parâmetros	Gordura Padrão 1	Formulação 1A
Temperatura pico 1 (°C)	-28,64	-
Temperatura pico 2 (°C)	9,34	11,90
Temperatura pico 3 (°C)	39,34	27,10
Entalpia 1 (J/g)	2,4090	-
Entalpia 2 (J/g)	58,234	51,5512
Entalpia 3 (J/g)	33,9205	37,8838
Cristalização		
Parâmetros	Gordura Padrão 1	Formulação 1A
Temperatura pico 1 (°C)	24,01	28,51
Temperatura pico 2 (°C)	6,14	10,98
Entalpia 1 (J/g)	-10,5075	-10,7028
Entalpia 2 (J/g)	-32,1573	-27,5044

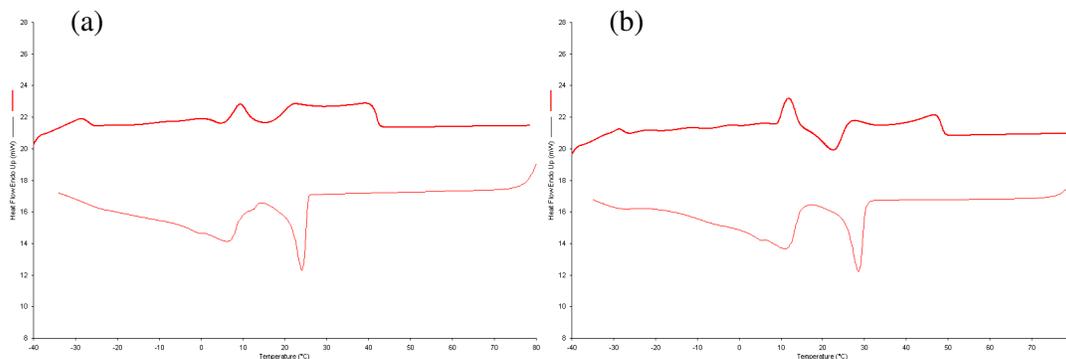


Figura 8. Termogramas de fusão e cristalização da gordura padrão 1 (a) e formulação 1A (b).

Tabela 17. Comportamento térmico durante a Cristalização e Fusão da Gordura padrão 2 e formulação sugerida pela rede

Fusão		
Parâmetros	Gordura Padrão 2	Formulação 2C
Temperatura pico 1 (°C)	1,15	13,22
Temperatura pico 2 (°C)	21,83	27,75
Entalpia 1 (J/g)	63,9175	64,9862
Entalpia 2 (J/g)	56,9236	47,2098
Cristalização		
Parâmetros	Gordura Padrão 2	Formulação 2C
Temperatura pico 1 (°C)	21,36	30,21
Temperatura pico 2 (°C)	0,69	11,49
Entalpia 1 (J/g)	-16,1861	-13,1260
Entalpia 2 (J/g)	-41,5924	-37,6781

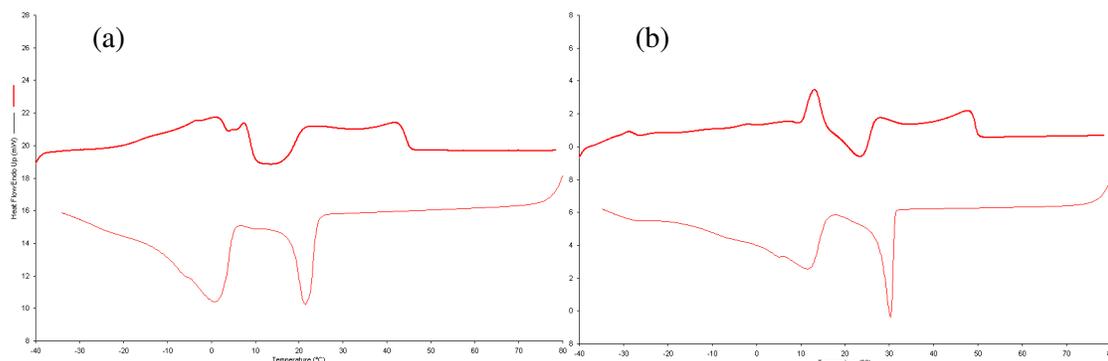


Figura 9. Termogramas de fusão e cristalização da gordura padrão 2 (a) e formulação 2C (b).

Tabela 18. Comportamento térmico durante a Cristalização e Fusão da Gordura padrão 3 e formulação sugerida pela rede

Fusão		
Parâmetros	Gordura Padrão 3	Formulação 3B
Temperatura pico 1 (°C)	41,57	15,31
Temperatura pico 2 (°C)	-	48,82
Entalpia 1 (J/g)	76,7787	68,3834
Entalpia 2 (J/g)	-	50,4826
Cristalização		
Parâmetros	Gordura Padrão 3	Formulação 3B
Temperatura pico 1 (°C)	24,23	32,58
Temperatura pico 2 (°C)	2,50	13,32
Entalpia 1 (J/g)	-18,8261	-17,3378
Entalpia 2 (J/g)	-33,1591	-35,5205

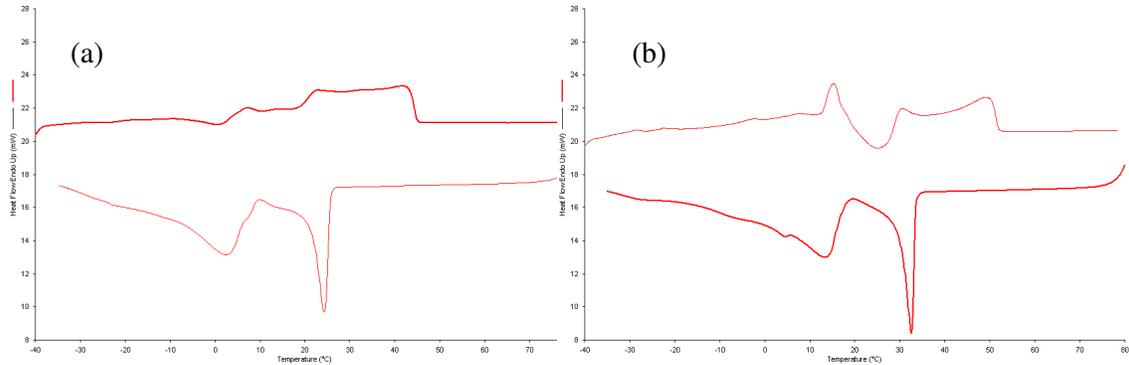


Figura 10. Termogramas de fusão e cristalização da gordura padrão 3 (a) e formulação 3B (b).

Tabela 19. Comportamento térmico durante a Cristalização e Fusão da Gordura padrão 4 e formulação sugerida pela rede

Fusão		
Parâmetros	Gordura Padrão 4	Formulação 4B
Temperatura pico 1 (°C)	-8,89	14,48
Temperatura pico 2 (°C)	34,26	29,50
Entalpia 1 (J/g)	12,2734	63,3977
Entalpia 2 (J/g)	47,8943	48,6789
Cristalização		
Parâmetros	Gordura Padrão 4	Formulação 4B
Temperatura pico 1 (°C)	9,81	31,73
Temperatura pico 2 (°C)	-	12,83
Entalpia 1 (J/g)	-40,4291	-15,5309
Entalpia 2 (J/g)	-	-32,5604

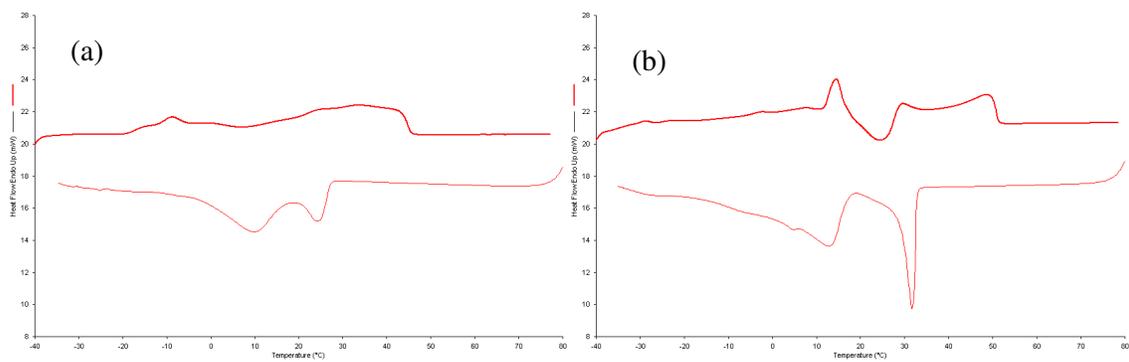


Figura 11. Termogramas de fusão e cristalização da gordura padrão 4 (a) e formulação 4B (b).

Os termogramas das amostras analisadas são apresentados nas figuras 8, 9, 10 e 11, respectivamente para a gordura padrão e para o “blend” formulado.

As gorduras comerciais 1 e 2 apresentaram comportamentos de fusão e cristalização muito similares às respectivas formulações propostas pela rede (figura 8 e 9). A gordura 1 apresentou um pequeno pico com temperatura de $-28,6^{\circ}\text{C}$, o que pode ser atribuído a uma pequena fração de compostos insaturados presentes. Esse pico também foi observado na formulação 1A, porém não foi considerado nos cálculos, pois provavelmente equivale a uma fração de compostos insaturados presentes em proporções muito pequenas.

Os valores de temperatura dos picos na fusão e cristalização da Gordura 1 foram próximos aos valores das temperaturas dos picos da formulação da rede (1A), e os valores de energia necessária para a fusão e energia liberada na cristalização das frações foram muito próximas em ambas gorduras.

A Gordura 2 apresentou valores de temperatura de pico de fusão e cristalização diferentes para uma das frações comparadas à formulação da rede (2C), o que pode ser observado na figura 9. Na curva de fusão a primeira fração teve temperatura de pico de $1,15^{\circ}\text{C}$ na gordura padrão, enquanto a formulação 2C teve temperatura de pico de $13,22^{\circ}\text{C}$ na primeira fração, caracterizando a presença de grupos de triacilglicerídios que fundem por completo a uma temperatura menor na gordura padrão. Na cristalização, a gordura padrão apresentou uma temperatura de cristalização total das frações ($21,36^{\circ}\text{C}$ e $0,69^{\circ}\text{C}$) menor que a formulação da rede ($30,21^{\circ}\text{C}$ e $11,49^{\circ}\text{C}$), evidenciando um comportamento de cristalização mais lenta, característica da gordura de palma, enquanto as gorduras interesterificadas, no geral, têm uma cristalização mais rápida. Porém os valores de entalpia, ou seja, a energia necessária para fusão das frações e a energia liberada na cristalização, foram próximas entre as duas amostras.

A Gordura padrão 3 apresentou apenas uma temperatura de pico na curva de fusão ($41,57^{\circ}\text{C}$), a qual foi mais próxima à temperatura do segundo pico da formulação da rede (3B), que fundiu por completo a temperatura de $48,82^{\circ}\text{C}$, porém esta apresentou uma outra fração com temperatura de pico de

15,31°C, caracterizando grupos de triacilgliceróis com menor ponto de fusão (figura 8). As temperaturas de pico de cristalização também indicaram uma cristalização mais rápida da formulação da rede, assim como os resultados obtidos na isoterma de cristalização por RMN (item 5.4.2). Os resultados de Entalpia na cristalização foram semelhantes nas duas amostras, ou seja a energia liberada na cristalização dos compostos das duas amostras foi muito similar.

A Gordura padrão 4 apresentou temperatura do primeiro pico de fusão menor que a formulação da rede, porém a diferença foi menor no segundo pico de fusão, o que indica a provável presença de uma fração de menor ponto de fusão na amostra padrão, o que também foi evidenciado pelos valores de Entalpia, já que a energia necessária para a fusão da primeira fração na gordura padrão (12,27 J/g) foi muito menor que a formulação da rede ,4B (63,4 J/g). A curva de cristalização da amostra padrão apresentou apenas um pico, o qual apresentou temperatura próxima ao segundo pico da formulação da rede (9,81°C e 12,83°C, respectivamente), assim como as Entalpias obtidas (figura 9).

As gorduras padrões 3 e 4 apresentaram comportamento de fusão e cristalização muito diferentes das formulações elaboradas, a diferença de comportamento dos picos pode ser atribuída a diferença nos teores e tipos de triacilgliceróis, e também à presença de isômeros trans, o que caracteriza formação de cristais de comportamentos e pontos de fusão diferentes, não fundindo nem cristalizando de maneira similar.

No geral, as amostras dos “blends” formulados pelo programa da rede neural apresentaram os picos, tantos nas curvas de fusão e cristalização, mais deslocados para a direita, o que caracteriza uma cristalização inicial mais rápida, como observado também nas isotermas de cristalização determinadas. Embora apresentem um teor de SSS menor do que as gorduras comerciais analisadas iniciaram cristalização em menor tempo.

Nos “blends” formulados pela rede (1A, 2C, 3B, 4B) foram observadas que parte das curvas de fusão apresentaram-se abaixo da linha de base. Essa característica foi observada por Nassu e Gonçalves (1999) em um estudo

realizado com óleo de palma, sendo tal efeito considerado um efeito exotérmico, ou seja, a recristalização de uma parcela da gordura, seguida da sua fusão junto a fração sólida do óleo em estudo. Efeito semelhante também foi também observado por Chiu (2006), na avaliação do comportamento térmico da estearina da gordura de frango antes e após a interesterificação química.

Fenômenos como recristalização, podem ser atribuídos ao fato de que as formulações são sistemas gordurosos modificados por misturas, o que pode constituir um sistema heterogêneo com características variadas. Segundo Chiu (2006), as interações que ocorrem entre os triacilglicerídios nas misturas promovem alterações nas propriedades físicas das gorduras, como seus comportamentos de fusão e cristalização. Podem ser observados fenômenos como formação de soluções sólidas contínuas, formadas por triacilglicerídios muito similares, com compatibilidade total entre os componentes; sistemas eutéticos, quando os componentes diferem-se em volume molecular e forma polimórfica, sem grande diferença no ponto de fusão; e a formação de compostos, onde os componentes empacotam-se formando compostos de maior ponto de fusão (TIMMS, 1984).

A recristalização, observada nas curvas de fusão das amostras, pode ser atribuída também à cristalização não estabilizada das gorduras utilizadas na formulação dos “blends”, embora cristalizem mais rapidamente, não apresentam uma cristalização completa ou estabilizada. Este fato se deve às características dos grupos de triacilglicerídios que compõe as amostras.

5.4.2 Isotermas de cristalização (RMN)

As isotermas de cristalização das gorduras padrão foram comparadas às 3 formulações elaboradas, propostas pela rede neural para cada uma das gorduras padrão.

Os resultados obtidos permitem observar as diferenças na velocidade de cristalização e no teor final de gordura sólida das amostras na temperatura de estudo (25°C), a qual foi determinada para representar uma condição ambiente.

As Tabelas 20, 21, 22 e 23 apresentam os parâmetros avaliados nas isotermas das gorduras padrão e os respectivos “Blends” formulados, assim como as Figuras 12, 13, 14 e 15 apresentam o teor de sólidos em função do tempo de cada gordura padrão comparada às 3 formulações propostas.

Tabela 20. Parâmetros de cristalização da Gordura Padrão 1 e “Blends” formulados

Amostras	Período de nucleação (min)	Teor máximo de sólidos (%)
Gordura padrão 1	9	14,78
1 A	8	12,20
1 B	7	11,80
1 C	8	8,64

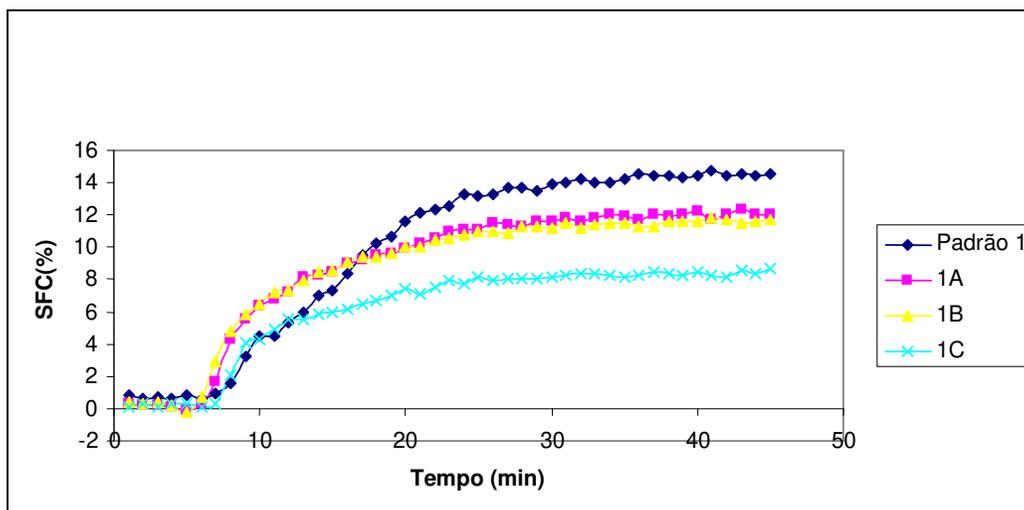


Figura 12. Isoterma de Cristalização da Gordura Padrão 1 e “Blends” formulados

Tabela 21. Parâmetros de cristalização da Gordura Padrão 2 e “Blends” formulados

Amostras	Período de nucleação (min)	Teor máximo de sólidos (%)
Gordura padrão 2	11	14,60
2 A	7	14,43
2 B	7	15,19
2 C	7	14,71

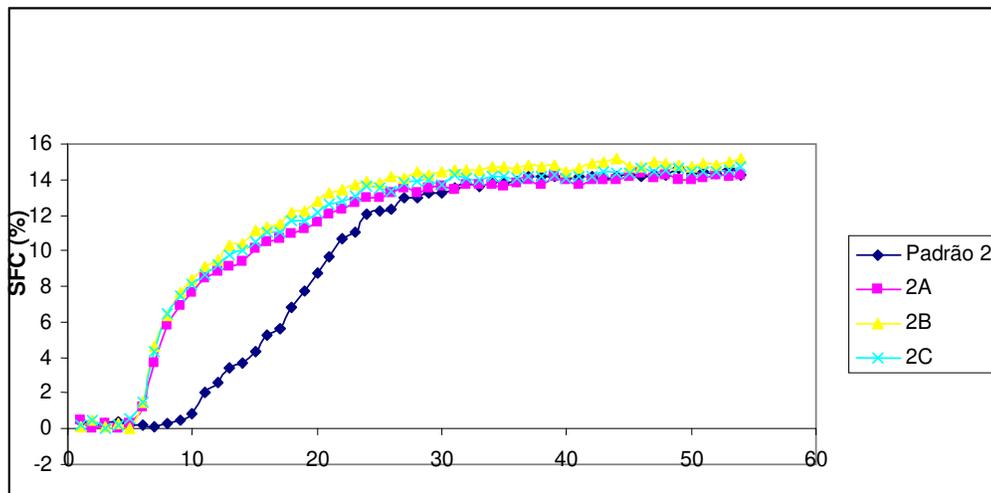


Figura 13. Isoterma de Cristalização da Gordura Padrão 2 e “Blends” formulados

Tabela 22. Parâmetros de cristalização da Gordura Padrão 3 e “Blends” formulados

Amostras	Período de nucleação (min)	Teor máximo de sólidos (%)
Gordura padrão 3	10	21,451
3 A	6	22,477
3 B	6	22,268
3 C	5	21,719

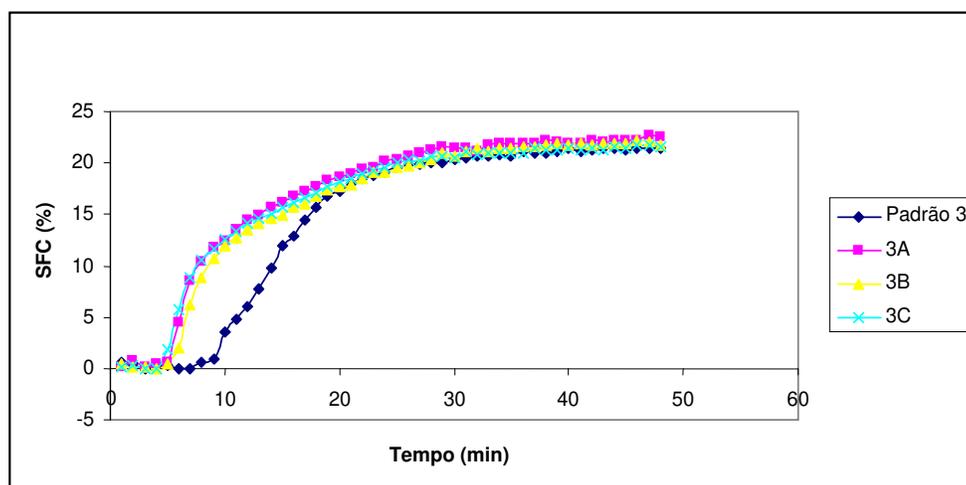


Figura 14. Isoterma de Cristalização da Gordura Padrão 3 e “Blends” formulados

Tabela 23. Parâmetros de cristalização da Gordura Padrão 4 e “Blends” formulados

Amostras	Período de nucleação (min)	Teor máximo de sólidos (%)
Gordura padrão 4	12	20,06
4 A	6	18,64
4 B	6	19,54
4 C	6	19,75

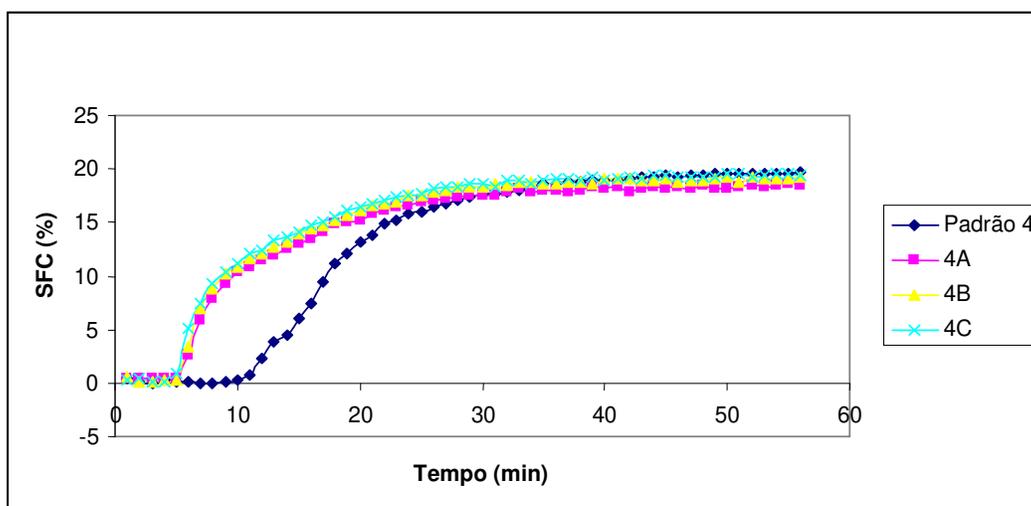


Figura 15. Isoterma de Cristalização da Gordura Padrão 4 e “Blends” formulados

Os “blends” formulados pela rede apresentaram, no geral, cristalização mais rápida que as gorduras padrões, sendo a Gordura 1 mais próxima às formulações propostas. Desta maneira, observa-se que produtos contendo gorduras interesterificadas tendem a cristalizar mais rapidamente, já que a Gordura comercial padrão 1 trata-se de uma gordura interesterificada, e as formulações da rede são elaboradas a partir de bases interesterificadas e óleo de soja.

Na Gordura padrão 1 o período de nucleação, ou seja, o tempo de início da formação dos cristais, foi muito similar às formulações propostas pela rede. O teor máximo de sólidos (% máxima de sólidos obtida na temperatura de análise) foi maior para a gordura padrão, diferindo-se pouco das formulações 1A e 1B, apresentando maior diferença em relação à formulação 1C, o que era

esperado conforme os valores de SFC previstos e determinados e os teores de SSS nas amostras, o que foi maior na amostra padrão.

A Gordura 4 apresentou a maior diferença de tempo no período de nucleação comparada às formulações da rede, o que também foi verificado na análise por DSC, evidenciando uma cristalização mais rápida das formulações interesterificadas, no entanto o teor máximo de sólidos não apresentou diferença expressiva. As Gorduras 2 e 3 também apresentaram período de nucleação em tempo maior do que as formulações, ou seja, cristalização mais lenta, porém teor máximo de sólidos muito próximos.

5.5 Consistência dos Blends formulados, comparados às respectivas Gorduras Padrão.

As Tabelas 24, 25, 26 e 27 apresentam, respectivamente, os valores determinados (calculados conforme a equação proposta por Haighton (1959)). para “Yield Value” das gorduras padrões e dos “blends” formulados pelo programa Mix.

Tabela 24. Consistência e SFC da Gordura 1 e “Blends”

T (°C)	Gordura 1		1 A		1 B		1 C	
	Consistência gf/cm ²	SFC (%)						
10	4930,36 ^a	43,47	3614,79 ^b	20,27	2552,00 ^c	19,71	1346,27 ^d	15,63
20	2092,26 ^a	27,18	613,20 ^b	19,30	432,45 ^c	19,16	148,92 ^d	14,79
25	1415,74 ^a	19,35	326,94 ^b	18,34	236,08 ^b	16,01	111,18 ^c	11,63
30	783,21 ^a	12,44	266,08 ^b	12,55	205,27 ^c	11,78	92,03 ^d	8,50
35	301,60 ^a	7,34	188,22 ^b	8,89	170,58 ^b	8,41	90,02 ^c	6,11
40	103,98 ^a	2,44	82,86 ^a	5,44	-	5,28	-	3,22
45	-	-	-	3,07	-	3,13	-	2,41

Médias de consistência na mesma linha seguidas de letras idênticas não diferem significativamente entre si (p>0,05)

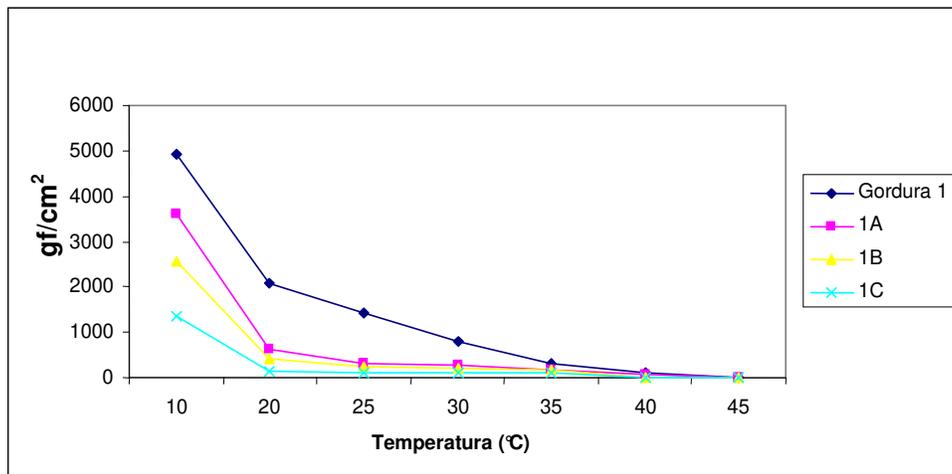


Figura 16. Consistência dos Blends formulados e Gordura Padrão 1

Tabela 25. Consistência e SFC da Gordura 2 e “Blends”

T(°C)	Gordura 2		2A		2B		2C	
	Consistência Gf/cm ²	SFC (%)						
10	5107,36 ^a	51,44	4395,92 ^b	25,07	4755,75 ^{ab}	26,46	4541,16 ^{ab}	23,77
20	1206,71 ^a	32,09	900,01 ^b	24,33	1024,21 ^b	25,75	985,90 ^b	22,73
25	687,22 ^a	22,23	457,16 ^b	20,59	1024,21 ^b	21,24	525,98 ^b	21,50
30	331,8 ^a	14,56	355,27 ^{ab}	14,6	369,07 ^b	15,8	395,62 ^c	14,90
35	135,35 ^c	9,33	258,31 ^b	10,6	332,46 ^a	11,33	303,20 ^a	10,68
40	-	-	149,95 ^a	7,14	109,64 ^a	7,64	116,29 ^a	6,70
45	-	0,47	-	4,09	-	4,72	-	4,26

Médias de consistência na mesma linha seguidas de letras idênticas não diferem significativamente entre si (p>0,05)

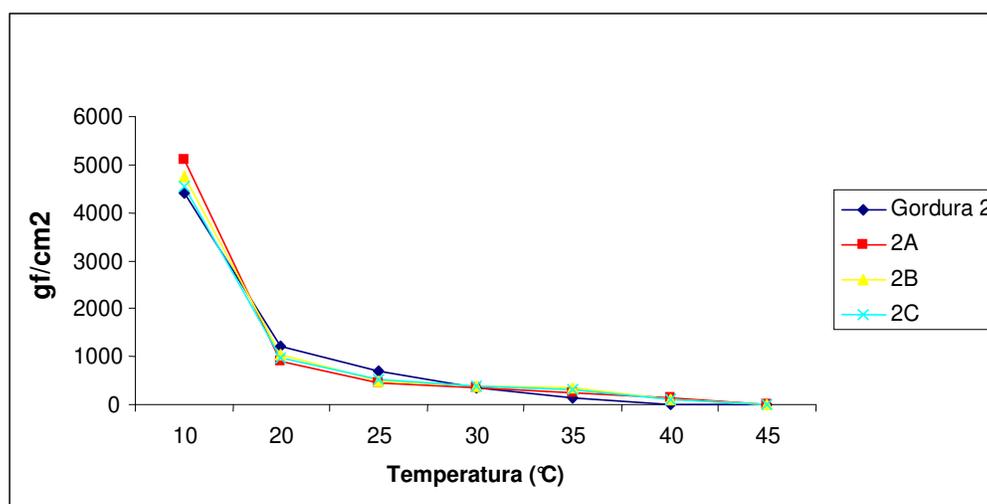


Figura 17. Consistência dos Blends formulados e Gordura Padrão 2

Tabela 26. Consistência e SFC Gordura 3 e “Blends”

T (°C)	Gordura 3		3A		3B		3C	
	Consistência Gf/cm ²	SFC (%)						
10	6300,58 ^a	63,81	7158,01 ^a	36,4	6368,58 ^a	35,22	7288,57 ^a	34,97
20	3405,36 ^a	43,56	3467,08 ^a	34,56	2964,52 ^a	31,40	3048,67 ^a	31,88
25	1907,48 ^a	32,63	1775,96 ^{ab}	31,01	1487,98 ^c	30,18	1661,51 ^{bc}	29,95
30	1772,31 ^a	22,24	1357,61 ^b	23,98	1158,30 ^b	23,27	1359,49 ^b	23,21
35	688,11 ^c	13,84	1206,94 ^a	17,71	1082,50 ^b	16,93	1159,65 ^a	16,73
40	178,12 ^b	-	593,11 ^a	12,35	551,53 ^a	11,75	623,34 ^a	11,59
45	-	0,39	299,88 ^{ab}	7,57	251,43 ^b	7,00	345,84 ^a	6,89

Médias de consistência na mesma linha seguidas de letras idênticas não diferem significativamente entre si (p>0,05)

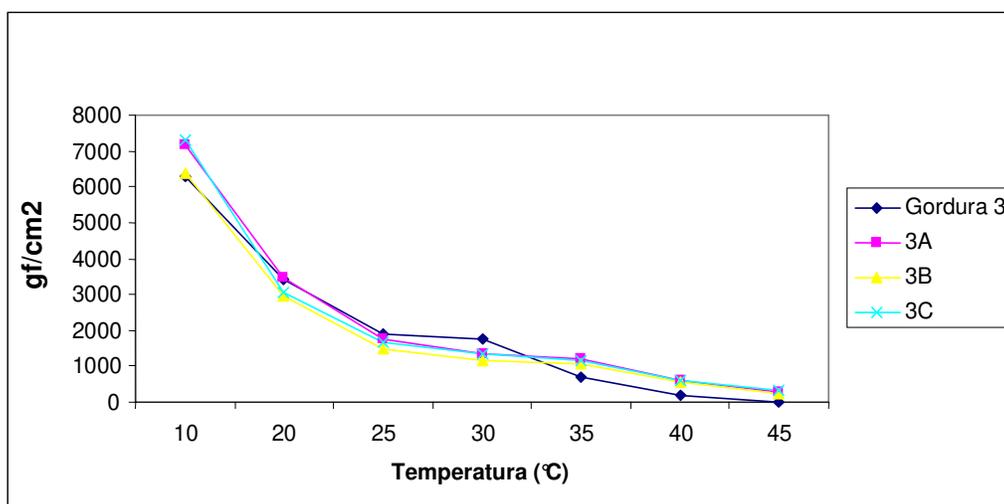


Figura 18. Consistência dos Blends formulados e Gordura Padrão 3

Tabela 27. Consistência e SFC da Gordura 4 e “Blends”

T(°C)	Gordura 4		4A		4B		4C	
	Consistência gf/cm ²	SFC (%)						
10	5089,55 ^c	57,53	6099,59 ^c	30,80	6556,99 ^b	30,70	6855,68 ^a	31,63
20	2448,63 ^a	38,92	2127,03 ^b	27,00	2502,17 ^a	27,94	2237,61 ^b	29,54
25	2477,32 ^a	28,93	955,70 ^b	26,11	1065,99 ^b	26,81	2237,61 ^c	27,46
30	1772,31 ^a	19,02	1206,94 ^b	19,88	1082,50 ^b	20,44	1159,65 ^b	21,09
35	213,05 ^c	10,42	699,03 ^b	14,02	812,60 ^b	14,89	1068,13 ^a	15,13
40	-	4,46	152,81 ^b	9,63	146,17 ^b	9,75	451,02 ^a	10,13
45	-	1,36	136,35 ^a	5,81	221,70 ^a	5,96	221,77 ^a	5,77

Médias de consistência na mesma linha seguidas de letras idênticas não diferem significativamente entre si (p>0,05)

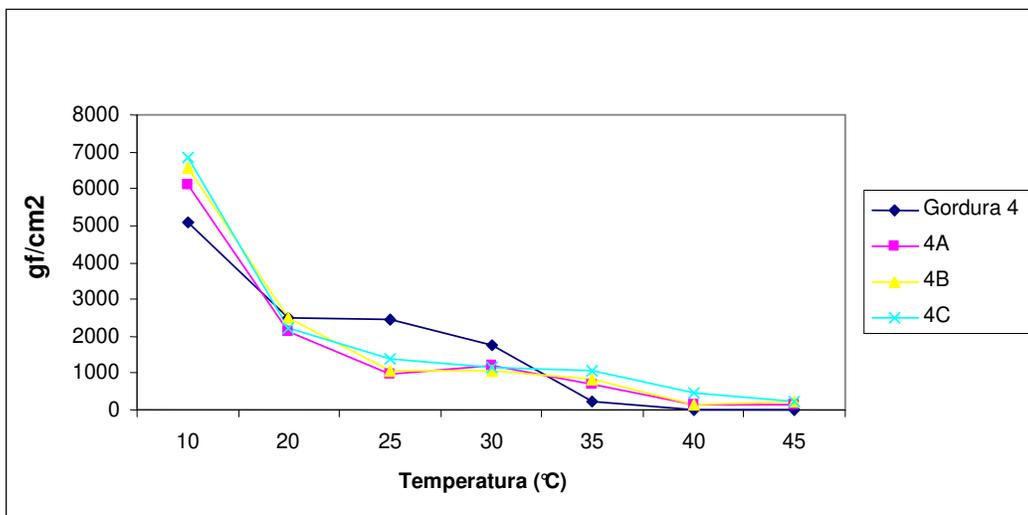


Figura 19. Consistência dos Blends formulados e Gordura Padrão 4

A avaliação da Consistência da gordura 1 e as respectivas formulações elaboradas mostrou que essas gorduras não apresentaram curvas de consistência similares (Figura 16), sendo a formulação 1A mais próxima da gordura padrão, porém o perfil de sólidos dessas amostras acompanham a diferença de consistência observada. Os menores valores de consistência das formulações podem ser relacionados com a menor quantidade de triacilgliceróis trissaturados e dissaturados-monosaturados e maiores valores de diinsaturados-monosaturados e triinsaturados desses “blends”, comparados com os da gordura padrão, que apresenta altos teores de SSS e SSU (25,0 e 21,08%, respectivamente), e apenas 16,02% de UUU, enquanto as formulações da rede apresentam valores de 36,2 a 46,7% de UUU.

A Gordura 2 apresentou-se muito similar às formulações elaboradas quanto aos valores de Consistência (Figura 17). Porém, as formulações apresentaram valores de consistência muito próximos aos da gordura padrão na temperatura de 10°C, sendo que o SFC nesta faixa é bem menor nas formulações da rede. Esse efeito pode ter ocorrido devido à cristalização mais rápida das amostras formuladas pela rede (interesterificadas), enquanto a gordura padrão, provavelmente base palma, apresenta uma cristalização mais lenta, assim no intervalo de tempo em que as amostras permanecem para cristalizar antes da análise de Consistência pode não ter sido suficiente para a estabilização dos cristais da gordura padrão. A gordura padrão e “blends”

formulados apresentaram valores próximos de triacilgliceróis SSS, o que pode ter influenciado na similaridade de suas consistências, porém a gordura padrão apresentou maiores valores de triacilgliceróis SSU e SUU, enquanto as formulações nas formulações da rede foram predominantes os TAG SUU e UUU.

As gorduras 3 e 4 apresentaram consistências semelhantes aos “Blends” formulados nas temperaturas avaliadas (Figuras 18 e 19 respectivamente), com exceção da faixa entre 25 e 30°C na gordura padrão 3 e 20 a 25°C para a Gordura padrão 4, onde observa-se um desvio, quando comparados aos valores determinados para as formulações da rede. Nesse desvio, houve um pequeno aumento nos valores de consistência, o que pode ter sido ocasionado por isômeros trans presentes nessas amostras, já que o desvio foi maior na gordura 4 e menor na gordura 3, o que confirmaria a influência dos AGT, observando-se os teores desses ácidos graxos (Tabela 6), os quais são maiores na Gordura 4.

A queda brusca nos valores de consistência de todas as gorduras na faixa de 10 a 20°C, deve-se à alta proporção de TAG que se fundem nesta faixa de temperatura, provavelmente os monossaturados-diinsaturados (SUU), que apresentam pontos de fusão de 1º a 23ºC (HOFFMANN, 1989).

Observando-se também os valores determinados nas isotermas de cristalização por RMN à 25°C (item 5.4.2) para as gorduras comerciais e os respectivos “blends” formulados, pode-se perceber que a gordura 1 apresenta teor máximo de sólidos superior aos “blends”, assim como os valores de consistência. As gorduras 2 e 3, apresentam valores de consistência próximos para a gordura padrão e os “blends” comparados, o que também foi observado quanto ao teor máximo de sólidos determinado na isoterma. A gordura 4 apresenta teor de máximo de sólidos pouco acima dos valores determinados para os “blends” formulados, o que foi observado nos valores de consistência, principalmente na faixa de 25 a 30°C.

5.6 Avaliação das margarinas produzidas em planta piloto

De acordo com os resultados obtidos e avaliados para todas as gorduras comerciais e às respectivas formulações propostas, foram selecionadas duas gorduras para fabricação de margarina de mesa, com a finalidade de testar e comparar o comportamento real de uma formulação proposta pela rede neural e a gordura comercial utilizada como padrão, a qual gerou os dados de entrada no programa para busca de soluções.

Selecionou-se a gordura padrão 1, por apresentar um perfil de sólidos mais próximo ao perfil de uma gordura para aplicação em margarina classificada como dura. Para o comparativo foi utilizada a formulação 1A, proposta pela rede, a qual apresentou características físicas e comportamento de fusão e cristalização próximos a gordura padrão.

Após o processamento em planta piloto, com condições de processo e formulações iguais para as margarinas *Controle* e *Teste*, de acordo com padronização da empresa foram feitas às avaliações dos produtos, quanto à Consistência, Características sensoriais e Estabilidade por ciclagem.

5.6.1 Consistência (“Yield value”)

Margarinas com fortes redes cristalinas são duras e quebradiças, porém com cristais isolados são macias e oleosas. As boas margarinas estão entre esses extremos, não sendo tão quebradiças nem tão macias. Quando os cristais se fundem, pela elevação da temperatura, a rede enfraquece e o produto torna-se mais macio, idealmente, todos os cristais devem derreter alguns graus abaixo da temperatura do corpo, resultando em total quebra da emulsão na boca (HAIGHTON, 1976).

A Tabela 28 apresenta os valores de consistência determinados para as margarinas produzidas.

Tabela 28. Consistência das margarinas *Controle* e *Teste* (“Yield Value”)

Temperatura (°C)	Margarina Controle (gf/cm ²)	Margarina Teste (gf/cm ²)
10	1325,37 ^a	950,65 ^b
20	379,04 ^a	345,20 ^a
25	305,01 ^a	272,72 ^a
30	139,20 ^a	126,44 ^a
35	0	0

Médias na mesma linha seguidas de letras idênticas não diferem significativamente entre si (p>0,05)

A diferença observada na consistência das margarinas produzidas somente foi significativa na temperatura de 10°C, o que pode ser atribuída à diferença no teor de gordura sólida nesta faixa de temperatura entre as gorduras utilizadas, ou à rede cristalina formada, que pode ter sido mais forte na gordura da margarina teste, e assim resultando em uma margarina dura e quebradiça, que geralmente apresenta consistência menor, devido a fraturabilidade que influencia nos valores determinados.

De acordo com os critérios definidos por HAIGHTON (1959) e DEMAN *et. al.* (1979), a espalhabilidade satisfatória encontra-se em valores de consistência entre 125 e 800 g/cm².

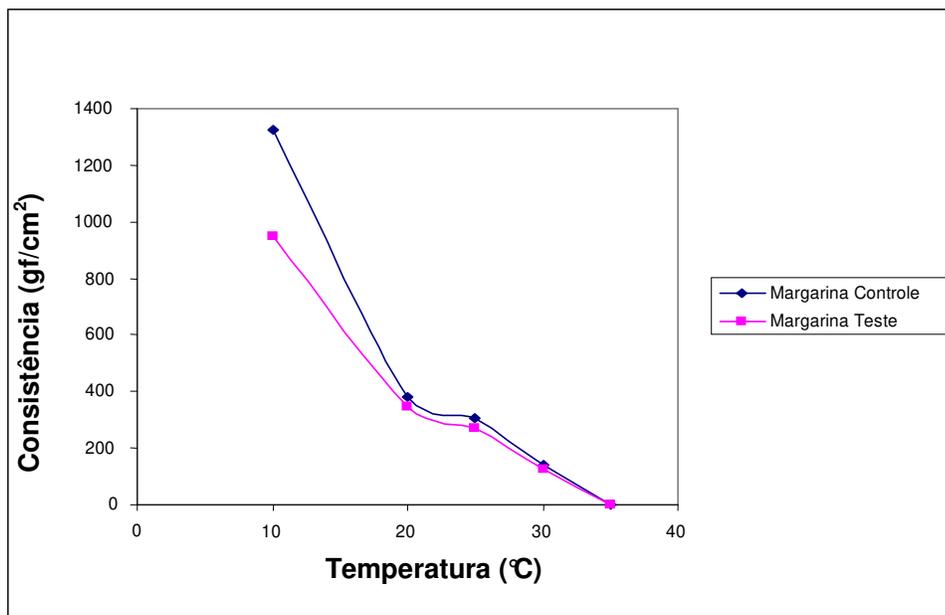


Figura 20. Consistência das margarinas *Controle* e *Teste*.

A Figura 20 apresenta os valores de Consistência em função da temperatura para as duas margarinas produzidas. As margarinas Controle e Teste apresentaram-se muito fluidas à temperatura ambiente, favorecendo a fusão do produto na temperatura corporal, porém na temperatura de refrigeração apresentaram valores acima da faixa considerada satisfatória para espalhabilidade. As duas margarinas podem ser consideradas espalháveis nas temperaturas de 20 a 30°C.

A Figura 21 apresenta o SFC das gorduras utilizadas na elaboração das margarinas *Controle* (Gordura 1) e *Teste* (1A). Conforme observado, a maior diferença entre os valores foi na faixa de 10 a 20°C, o que foi observado também nos valores de Consistência determinados. Porém, a margarina *teste* apresentou melhores valores de SFC e Consistência para os padrões estabelecidos para margarina de mesa, considerando os valores que foram estabelecidos por Haighton (1959) para espalhabilidade desejável (200 a 800 gf/cm²), sendo classificadas como “plásticas e espalháveis” acima de 20°C, e na temperatura de 10°C a margarina Teste apresentou valores de “Yield Value” mais próximos a esta classificação (950,65 gf/cm²).

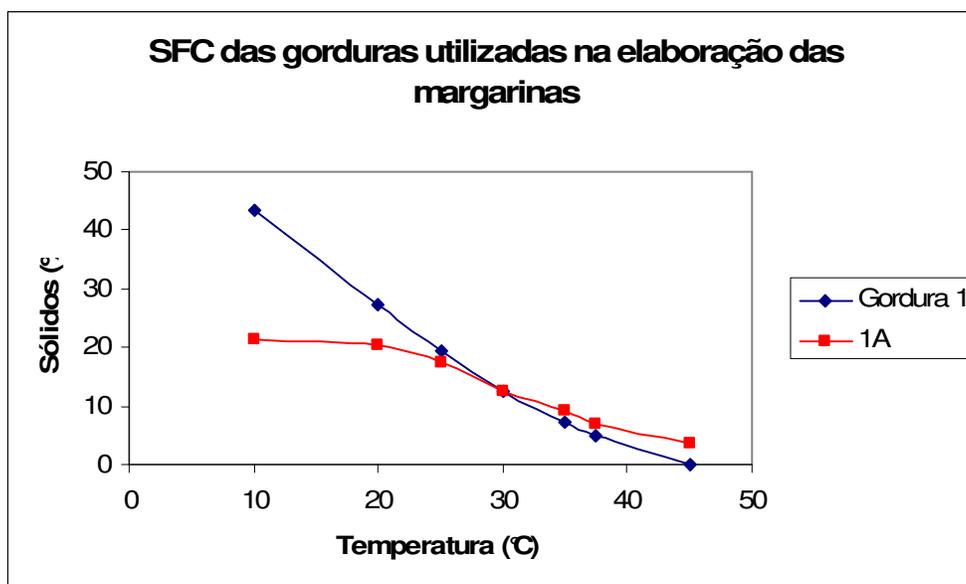


Figura 21. Conteúdo de gordura sólida da gordura padrão (Godura 1) e “blend” formulado pela rede (1A).

As margarinas elaboradas também apresentaram valores de consistência mais próximos à margarinas cremosas comerciais estudadas por Gioielli (1996), as quais apresentaram valores de “Yield Value” de 709 e 824 gf/cm² a 10°C, 113 e 44 gf/cm² a 30°C, o que caracteriza as margarinas produzidas como produtos com textura semelhantes a produtos nacionais comercializados.

Demam *et al.* (1989), estudando textura de gorduras em produtos gordurosos, concluíram que a textura de margarinas não é dependente apenas do tipo de gordura utilizada, mas também de fatores de processamento, como resfriamento, cristalização e temperagem, modificando a rede cristalina do produto.

5.6.2 Características Sensoriais das margarinas

As margarinas Controle e Teste foram analisadas quanto aos parâmetros *sabor e espalhabilidade*, por especialistas da empresa Danisco, que trabalham com testes na planta piloto da própria empresa.

As amostras foram analisadas após 48 horas de produção (tempo em que ficam em repouso), mantidas sob temperatura de refrigeração (5-10°C) para completa cristalização do produto. A Tabela 29 apresenta os resultados obtidos após avaliação dos especialistas para os parâmetros analisados: sabor e espalhabilidade.

As margarinas produzidas apresentaram-se pouco diferentes em relação a sabor, enquanto ao parâmetro espalhabilidade, a margarina *Teste*, apresentou menor qualidade, observando-se a presença de pequenos cristais de gordura durante o espalhamento sob uma superfície lisa.

Tabela 29. Características observadas por especialistas após avaliação sensorial para os parâmetros *Sabor e Espalhabilidade*

Margarina	Sabor	Espalhabilidade
Controle	Sabor manteiga láctea mais fresca	Espalhamento liso sem cristais de gordura
Teste	Sabor manteiga láctea fresca suave	Espalhamento arenoso, com pequenos cristais de gordura

As gorduras utilizadas nas formulações das margarinas *Controle* e *Teste* (Gordura 1 e 1A) são gorduras interesterificadas, e como observado em suas composições triacilglicéridicas, apresentaram grande distribuição de triacilglicéris, o que pode ter favorecido a formação de cristais na forma β' , porém a gordura 1A utilizada na formulação da Margarina *Teste* pode também apresentar cristais na forma estável β , devido à presença de óleo de soja em sua composição (CHRYSAM, 1989). A presença de cristais na forma β pode resultar na formação de arenosidade no produto, já que esta forma polimorfa é caracterizada por cristais maiores, o que não é desejável no caso de margarinas.

O comportamento dos cristais durante o processamento de margarinas é determinante em características como espalhabilidade, a qual pode ser influenciada pela formação dos cristais, que podem crescer juntos formando uma forte rede ou também apresentar tendência a aglomerar, formando pequenos grumos (GIOIELLI, 1996).

Na cristalização, a velocidade de transformação é dependente do grau de homogeneidade dos triacilglicéris. Gorduras com baixa variabilidade de triacilglicéris transformam-se rapidamente na forma estável β . Gorduras que consistem em uma distribuição randômica de triacilglicéris podem apresentar a forma β' indefinidamente. Além disso, fatores como formulação, velocidade de resfriamento, calor de cristalização e nível de agitação, afetam o número e o tipo dos cristais formados (HUI, 1996; SATO, 2001).

De acordo com List *et al.* (1995), a textura e espalhamento de margarinas dependem, principalmente, de dois fatores: conteúdo de gordura

sólida da fase gordurosa e condições de processamento na etapa de resfriamento e cristalização da emulsão.

Desta maneira, a margarina Teste não foi considerada de menor qualidade, já que foi produzida com formulação e condições de processo padronizados e baseados na gordura comercial padrão, utilizadas rotineiramente pela empresa onde foram realizados os testes.

De acordo com a avaliação feita por especialistas da empresa, uma adaptação no processo, como modificação no tempo e/ou temperatura de cristalização e/ou incorporação de trabalho mecânico adicional, baseando-se nas características próprias do “blend” que será utilizado, possivelmente serão obtidas melhorias na qualidade do produto (BANWART, 2009). Esses testes não foram realizados neste estudo, pois não faziam parte do escopo do projeto.

A figura 22 representa o teste de espalhabilidade das margarinas *Teste* e *Controle*.

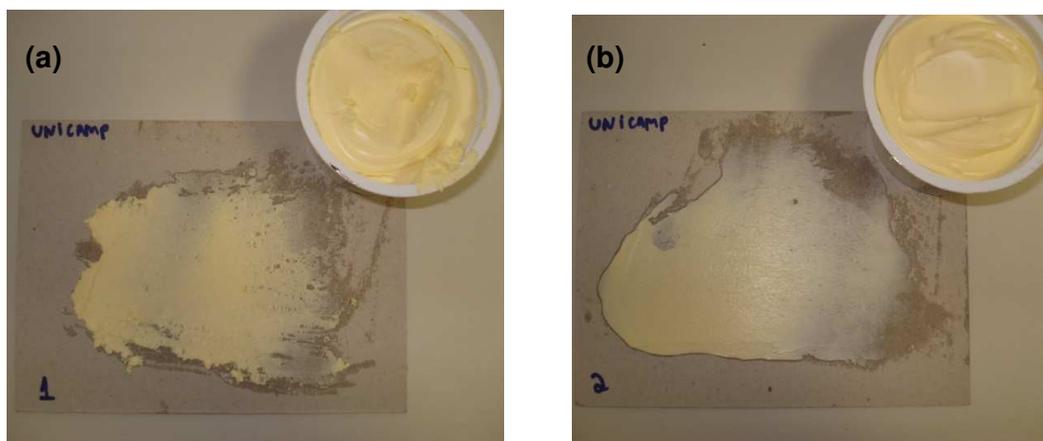


Figura 22. Espalhabilidade após 48h de produção da margarina *Teste* (a) e margarina *Controle* (b)

5.6.3 Estabilidade das margarinas (Ciclização)

As margarinas Controle e Teste foram avaliadas quanto à estabilidade da emulsão (separação das fases da emulsão), através de Ciclização, de acordo com o procedimento específico da empresa Danisco. Os resultados podem ser observados na Tabela 30, de acordo com cada ciclo de avaliação.

A margarina *Teste* apresentou melhor estabilidade da emulsão tanto em temperatura alta quanto em temperatura de refrigeração, comparada à Gordura comercial padrão. A margarina controle apresentou exsudação de óleo à temperatura de 35°C, que foi crescente com o tempo. Na temperatura de refrigeração, ambas as margarinas apresentaram boa estabilidade, sem exsudação de óleo ou água.

Conforme observado, esta melhor estabilidade da margarina *Teste* pode ser atribuída à formação de uma rede cristalina forte, o que proporcionou um melhor aprisionamento do óleo pelos cristais, impedindo também a separação das fases água/óleo.

Tabela 30. Estabilidade das margarinas por ciclização

Amostras	1°Ciclização	2°Ciclização
Margarina <i>Controle</i>	35°C – 24h: pequena liberação de óleo 7°C – 24h: sem liberação de óleo ou água	35°C – 48h: com liberação de óleo 7°C – 72h: sem liberação de óleo ou água
Margarina <i>Teste</i>	35°C – 24h: muito baixa liberação de óleo, menor que a Controle 7°C – 24h: sem liberação de óleo ou água	35°C – 48h: com pouca liberação de óleo 7°C – 72h: com grumos sem liberação de óleo ou água

As Figuras 23 e 24 ilustram as amostras de margarinas submetidas à temperatura de 35°C durante a ciclização (24h e 48h).

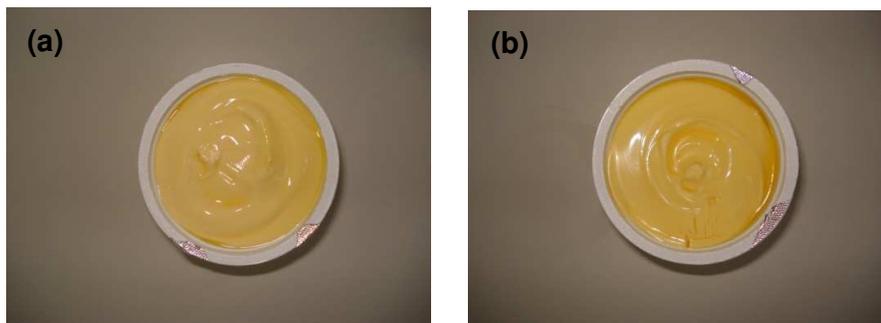


Figura 23. Margarinas *Teste* (a) e *Controle* (b) após 24h a 35°C - 1°Ciclização

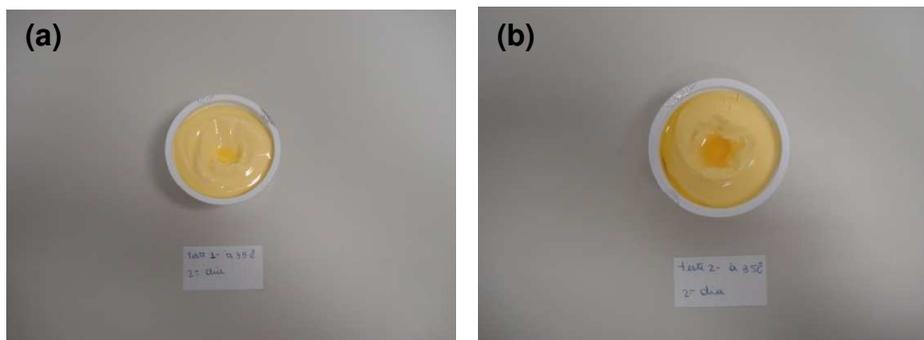


Figura 24. Margarinas *Teste* (a) e *Controle* (b) após 48h a 35°C - 2°Ciclicização

De acordo com a avaliação dos especialistas, a margarina *Teste*, produzida com o “blend” formulado pela rede com as matérias-primas interesterificadas, apresentou melhor estabilidade e não diferiu da margarina controle em relação à fusão na boca, não sendo considerada uma “emulsão fechada”, apesar do alto teor de gordura sólida nas temperaturas entre 30 e 40°C. Isto pode ter ocorrido devido à distribuição de seus triacilglicerídios, conforme discutido nos itens 5.1 e 5.3, uma vez que a gordura 1A apresentou baixos valores de trissaturados e dissaturados-monoin saturados (11,5 e 10,6%, respectivamente).

A margarina *Teste*, além de ser uma margarina considerada “zero trans” (por apresentar quantidade menor que 0,2 g por porção) apresentou também a vantagem da redução no teor de gordura saturada, comparada à margarina *Controle*, reduzindo de 33 para 26% de gordura saturada. A tabela 31 apresenta os valores de gordura total, *trans* e saturada de ambas as margarinas, relativos a uma porção de 10g.

Tabela 31. Composição em lipídios totais, *trans* e saturados por porção das margarinas.

Quantidade por porção*	Margarina Controle	Margarina Teste
Total de lipídios (g)	6,7	6,7
Gordura Trans (g)	0,12 (zero <i>trans</i>)	0,07 (zero <i>trans</i>)
Gordura Saturada (g)	3,3	2,63

* porção = 10g de margarina

6 CONCLUSÕES

A rede neural apresentou uma alta eficiência na previsão do conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão das formulações propostas para alcançar o perfil solicitado, referente às gorduras comerciais utilizadas como padrão.

Devido às características das gorduras interesterificadas utilizadas nesse trabalho, as formulações propostas pela rede apresentaram maiores diferenças no teor de gordura sólida nas temperaturas de 10 a 20°C e 45°C, comparadas ao perfil solicitado.

As formulações propostas pela rede neural apresentaram, no geral, comportamento térmico similar ao das gorduras padrão.

As formulações propostas pela rede, elaboradas com gorduras interesterificadas, apresentam uma cristalização mais rápida que a das gorduras padrão.

Em geral, os valores de consistência das formulações propostas pela rede foram próximos às respectivas gorduras comerciais, apresentando maior diferença somente em relação a uma das Gorduras padrão.

Os testes em planta piloto indicaram que as margarinas fabricadas com a formulação proposta pela rede e com a gordura padrão não apresentaram diferenças quanto à consistência e sabor, observando-se uma maior estabilidade e uma menor espalhabilidade da formulação da rede.

Espera-se que com alguns ajustes ou adaptações no processo de fabricação poderá obter-se produtos com melhor espalhabilidade e de qualidade superior as fabricadas com as gorduras padrão.

7 REFERÊNCIAS

ALPHEN, J. Van – Hippolyte Mège Mouriès, In: STUYVENBERG, J.H. van, ed. **Margarine: an economic, social and scientific history 1869-1969**. Toronto: University of Toronto Press, 1969. p. 5-7.

ANVISA, Visa Legis, Legislação em Vigilância Sanitária, Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php> acesso em 16 de janeiro de 2009.

ARIAANSZ, R.F.; ENGELHARD, D.M.B. **Teoría de la hidrogenación**. Buenos Aires. ASAGA, 2005. En: Editors, Libro 15º Aniversario A&G.

ASCHERIO, A. *Trans fatty acids and blood lipids*. **Atherosclerosis Supplements** 7, p. 25-27. 2006.

AZEVEDO, C.H.; GONÇALVES, L.A.G. Ir-cards x Método AOCS Cd 14-95 na Quantificação de Isômeros Trans em Gorduras Hidrogenadas Brasileiras. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.2, n.1,2; p.175-179, 1999.

BADOLATO, E.S.G. **Aspectos analíticos da determinação de ácidos graxos trans em margarinas e gorduras vegetais hidrogenadas**. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 2000.

BARBOSA, A.H.; FREITAS, M.S.R.; NEVES, F.A. Confiabilidade estrutural utilizando o método de Monte Carlo e redes neurais. **Revista Escola de Minas**, v.58, n.3, p.247-25, 2005.

BARRERA-ARELLANO, D. **Matérias-primas alternativas: prós e contras**. In: WORKSHOP GORDURAS TRANS EM ALIMENTOS, 2007, São Paulo. Disponível em: <<http://www.abia.org.br/anexos/workshopgordurastrans06-08-07.asp>>. Acesso em: 20 agosto 2008.

BARRERA-ARELLANO, D.; BLOCK, J. M. Ácidos grasos trans en aceites hidrogenados: implicaciones técnicas e nutricionales. **Grasas y Aceites**, v. 44, n. 4, p. 286-293, 1993.

BARRERA-ARELLANO, D.; BLOCK, J. M.; GRIMALDI, R.; FIGUEIREDO, M. F.; GOMIDE, F. A .C. E ALMEIDA, R. R. MIX – **Programa para formulação de gorduras com redes neurais**. Registro INPI 98003155. 2005. Campinas – SP, Disponível em: <http://www.cflex.com.br>.

BASTIN, G. J. Q. Productos basados en el haba de soja. IN: **Aceites vegetales y semillas oleaginosas: guia del comerciante**. Principales aceites e semillas en el comercio mundial, BASTIN, G. J. Q., Ginebra, 1990 b, vol. 2, 275 p.

BAWART, A. Responsável técnico. **Danisco Brasil Ltda.** Comunicação Pessoal. Novembro/2009.

BECKER-ALMEIDA, D. F. S. **Desenvolvimento e aplicação de gorduras low trans em margarina e bolo tipo inglês.** 2008. 179p. Tese (doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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.

BLOCK, J.M. **Formulação de Gorduras Hidrogenadas através de redes neurais.** **Campinas, 1997.** 146p. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.

BLOCK, J.M. Strategies for the reduction of *trans* fat consumption in Brazil: Current Status and perspectives. **INFORM.** v.20, n.1, p.53-55, 2009.

BLOCK, J.M.; BARRERA-ARELLANO, D.; FIGUEIREDO, M.; GOMIDE, F.C.; Blending Process Optimization into Special Fat Formulation by Neural Networks. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 12, p. 1537-1541, 1997.

BLOCK, J.M.; BARRERA-ARELLANO, D.; FIGUEIREDO, M.; GOMIDE, F.C.; SAUER, L. Formulation of Special Fats by Neural Networks: A Statistical Approach. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.76, n.11, p.1357-1361, 1999.

BLOCK, J. M. ; BARRERA-ARELLANO, D. ; ALMEIDA, R.; GOMIDE, F.C.; MORETTI, R.B. Formulacion de grasas através de redes neuronales: productos comerciales y producción en planta piloto. **Grasas y Aceites**, v.54, n.3, p.240-244, 2003.

BRASIL. Portaria MAA nº. 372, de 04 de setembro de 1997. **Regulamento técnico de identidade e qualidade da margarina.** Diário Oficial da União, Brasília, DF.

CÁCERES, M. C. **Obtenção de gorduras Low trans por Interesterificação Química.** 2008. 210p. Tese (doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CHIU, M.C. **Síntese de lipídios estruturados por interesterificação de gordura de frango e triacilgliceróis de cadeia média.** 2006. 178p. Tese (doutorado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

- CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A.; SOLIS, V.E.S. Fraccionamento de la grasa abdominal del pollo. **Grasas y Aceites**, v.53, n.3, p.298-303, 2002.
- 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.
- CHULICH, V.I.G., LEÓN-CAMACHO, M.; ROMERO, I.M.V. Contenido en ácidos grasos *trans* de las margarinas: evolución en las últimas décadas y tendencias actuales. **Archivos latinoamericanos de nutrición**, v.55, n.4, 2005.
- CRAIG-SCHMIDT, M.C.; TEODORESCU, C.A. - *Trans- Fatty Acids in Foods*. In: CHOW, C.K. **Ed. Fatty Acids in Foods and Their Health Implications**, 3º Ed., p.377-429, 2008.
- 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.
- 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-GREYT, W.F.J.; KELLENS, M.J. - Improvement of the nutritional and physicochemical properties of milk fat. In: GUSTONE, D. F. **Ed. Structured and modified lipids**, Scotland, p. 285-312, 2001.
- DEMAN, J.M., BEERS, A.M. - Fat crystal networks: structure and rheological properties. **Journal Texture Study**, Westport, v.18, n.4, p.303-318, 1988.
- DEMAN, L.; DEMAN, 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.
- CARDOSO, A.A. **Redes neurais artificiais na avaliação de concentração de tensões em juntas tubulares soldadas**. 1999. 97p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- COSTA, A.G.V.; BRESSAN, J.; CÉPHORA, M.S. Ácidos Graxos *Trans* : Alimentos e efeitos na saúde. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**. V.56, n. 1, p.499-513, 2006.
- CHRYSAM, M.M. Table spreads and shortenings. In: APPLEWHITE, T.H., ed. **Bailey's industrial oil and fat products**. 4. ed. New York: Wiley-Interscience, v.3, p.41-126, 1985.

DAY, R. Diseño de un producto terminado: margarina. **Aceites y Grasas**, Buenos Aires, n. 14, p. 33-39, mar. 1994.

FDA, U.S.F.D.A. **Trans fatty acid in nutrition: labeling, nutrient content claims and health claims**. 2004. Disponível em: <http://www.cfsan.fda.gov/label.html>. Acesso e: 15 de março 2009.

GANDRA, K. M. ; GARCIA, R. K. A. ; BLOCK, J. M. ; BARRERA-ARELLANO, D. Construction and training of a neural network for the formulation of specialty fats using interesterified fats. In: World Congress on Oils and Fats & 28th ISF Congress. **Oils and fats essential for life** - Program & Abstract Book, Sydney, p. 117-118, 2009.

GANDRA, K. M.; GARCIA, R.K.A.; BLOCK,J.M.; BARRERA-ARELLANO, D. Verificación de la eficiencia de una red neuronal para formular grasas especiales a partir de grasas interesterificadas soja-soja. **XII Congreso Latinoamericano de Grass y Aceites**, Rosario, Argentina, p. 96-98, 2009a.

GIOIELLI, L. A. **Misturas Binárias e Ternárias de Gorduras Hidrogenadas na formulação de margarinas**. 1996. 253p. Tese (Livre-Docência). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

GIOIELLI, L. A. Misturas de óleos e gorduras na formulação de produtos gordurosos. **Revista Óleos e Grãos**, São Caetano do Sul, n.32, p.24-28, 1996a.

GIOIELLI, L. A. Lipídios estruturados. IN: CURI, R.; POMPÉIA, C.; MIYASAKA, C. K.; PROCÓPIO, J. **Entendendo a gordura: os ácidos graxos**. São Paulo: Manole, 2002, cap. 33, 457-465.

GIOIELLI, L. A. **Alternativas para produção de gorduras modificadas: Interesterificação**. In: WORKSHOP GORDURAS TRANS EM ALIMENTOS, 2007, São Paulo. Disponível em: <http://www.abia.org.br/anexos/workshopgordurastrans06-08-07.asp>. Acesso em 20 agosto 2007

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A.; ESTEVES, W. Características de Gorduras Comerciais Brasileiras. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.3, p.159-164, 2000.

GRIMALDI, R. **Indústria busca alternativas para substituir a gordura trans**. 2006. Disponível em: http://www.fispal.com/view_noticias.asp?m=6&l=ptb&ope=view&co_noticia=3127&39316,1157407407>. Acesso em: 15 agosto 2008.

GHOTRA, B.S.; DYAL, S.D.; NARINE, S.S. Lipid shortenings: a review. **Food Research International**, v.35, p.1015-1048, 2002.

GURR, M.I.; HARWOOD, J.L. **Lipid Biochemistry: An Introduction**. 4. ed.; Chapman & Hall: London, 1996, p. 162-243.

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.

HAYKIN, S. **Kalman filtering and neural networks**. New York : Wiley, 2001. 284p.

HERRERA, M. L.; FALABELLA, C.; MELGAREJO, M.; AÑÓN, M.C. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 75, p. 1273, 1998.

HOFFMAM, G. The chemistry and technology of edible oil and fats and their high fat products. **London:Academic Press**, 1989

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.

HUI, Y. H. (1996). **Shortening: Science and Technology**. Edible oil & fat products and application technology. In: Bailey's industrial oil and fat products. New York: John Wiley and Sons, 1996. v.3, p.115-160.

HUNTER, J.E. Dietary levels of trans-fatty acid: basic for health concerns and industry efforts to limit use. **Nutrition Research**, v.25, p.499-513,2005.

IZADIFAR, M. Neural network modeling of trans isomer formation and unsaturated fatty acid changes during vegetable oil hydrogenation. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p.227–232, 2005.

JANDACEK, R. Commercial applications of fat in foods. In: Fatty Acids in Foods and Their Health Implications, In: CHOW, C.K. **Ed. Fatty Acids in Foods and Their Health Implications**, 3°Ed., p 473-490, 2008.

LARQUÉ, E.; ZAMORA, S.; GIL, A. Dietary *trans* fatty acids in early life: a review. **Early Human Development**. Oxford, v.65, p.31-41, 2001

LEFEBVRE, J. Finished product formulation. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v. 60, n.2, p.295-300, feb., 1983.

LEME, L. F. Processamento de margarinas e gorduras. Practical short course on Edible Oil and Processing. **Gestemberg Schroder**. Campinas, 2005.

LOVATELLI, C. **Perspectivas para soja 2020**. Congresso IASC Mumbai, 2005. Disponível em: http://www.abiove.com.br/palestras/abiove_pal_iasc05_br.pdf, acesso em: setembro 2009

- KATZ, A.M. Should *trans* fatty acids be viewed as membrane-active drugs. **Atherosclerosis Supplements**. v.7, p. 41-42. 2006.
- KOK, L.L. *Trans-free* margarine from highly saturated soybean oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, V.76, n. 10, p. 1175-1181, 1999.
- MARANGONI, A.G. Crystallization, structure and functionality of fats. **Food Research International**, Barking, v. 35, n. 10, p. 907-908, 2002.
- MARANGONI, A.G.; ROUSSEAU, D. **Engineering triacylglycerols: the role of interesterification**. Trends in Food Science e Technology, v.6, p.329-335, oct. 1995.
- 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.
- MARTIN, C.A.; CARAPELLI R.; VISANTAINER J. V., MATSUSHITA M.; SOUZA N.E. *Trans* fatty acids content of Brazilian biscuits. **Food Chemistry**, v93, p445-448, 2005
- MARTIN, C. A.; MATSUSHITA, 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.
- MEHROTRA, K.; MOHAN, C.K.; RANKA, S. **Elements of artificial neural networks**. Cambridge, Mass: MIT, 344p, 1997.
- MISKANDAR, M.S.; CHE MAN, Y.; YUSOFF, M.S.A.; RAHMAN, R.A. Quality of margarine: fats selection and processing parameters. **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition**., v. 14, n.4, p. 387-395, 2005.
- 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.
- 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. TAG Composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil, and kernel oil blends before and after chemical interesterification. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.79, n.11, p.1137-1144, 2002.

- O.BRIEN, R.D. Soybean oil products utilization: shortenings. IN: ERICKSON, D.R. **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Champaign: AOCS Press, chap.20, p.363-379, 1995.
- O.BRIEN, R.D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications, Second Edition**, chapter 2, 2004.
- RIBEIRO, A. P. B.; MASUCHI, M. H.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G. Interesterificação química de óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado: influência do tempo de reação. *Química Nova*, São Paulo, vol.32, n.4, p.939-945, 2009
- 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**, vol.30, no.5, São Paulo, 2007.
- REKSON, A. O. **Avaliação da Composição em Ácidos Graxos de Margarinas e Creme Vegetal Zero Trans Comercializados no Estado do Rio de Janeiro**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Tecnologia. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 155p, 2007.
- ROMERO, R.A.F.; LANÇAS, F.M.; GUIZO S.J.; BERTON, S.R. Classification of edible oils using neural networks. In: **Proceedings of International Meeting on Fats and Oils Technology – Symposium and Exhibition**. Campinas, São Paulo, 9-11 July, p.82-86, 1991.
- ROZENDAAL, A. Interesterification of oil and fats. **Inform**, v.3, n. 11, 1232 – 1237, 1992.
- RISÉRUS, U. *Trans* fatty acids and insulin resistance. **Atherosclerosis Supplements**, v.7, p.37-39. 2006.
- 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.
- SATO, K. Crystallization behavior of fats and lipids: a review. **Chemical Engineering Science**. v.56,n.7, p.2255-2265, 2001.
- SMALLWOOD, N.J. Using computers for oil blending. **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v.66, n. 5, p. 644-648, may, 1989
- SOARES, L.M.V.; FRANCO, M.R.B. Níveis de isômeros *trans* e composição de ácidos graxos de margarinas nacionais e produtos hidrogenados semelhantes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.10, p.57-71, 1990.
- STAUFFER, C.E. Uso de las grasas y los aceites en productos de panaderia y confiteria. **Grasas y Aceites**, v.3, n.14, p.420-432, 2006.

SOUSA, E.A.; TEIXEIRA, L.C.V.; MELLO, M.R.P.A.; TORRES, E.A.F.S.; NETO, J.M.M. Aplicação de redes neurais para avaliação do teor de carne mecanicamente separada em salsicha de frango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, n.3, p.307-311, 2003.

SOY STATS, 2009. Disponível em: <http://www.soystats.com/2009/Default-frames.htm>. Acesso em: junho/2009

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.

TIMMS, R.E. Physical properties of oils and mixture. **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v.62, n.2, p.241-248, 1985.

VASCONCELOS-COSTA, A. G.; BRESSAN, J.; SABARENSE, C. M. Ácidos Graxos Trans: Alimentos e Efeitos na Saúde. **Archivos latinoamericanos de nutrición**, v.56, n.1, p.12-21, 2006.

VALE, C.M.; ZAMBIAZI, R.C. Previsão de estabilidade de óleos vegetais através da rede de inteligência artificial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.20, n.3, p.342-348, 2000.

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.

YOUNG, F. V. K.; Interchangeability of fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.62, p.372-376, 1985.

WADA, J. K. A. **Produção de gorduras alimentícias zero trans utilizando óleo de palma, estearina de palma e óleo de soja totalmente hidrogenado**. 2007. 157p. Dissertação (mestrado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

WOERFEL, J.B. Formulation of soy oil products. **Grasas y Aceites**, 46(6):357-365, 1995

ZEITOUN, M.A.M.; NEFF, W.E.; LIST, G.R.; MOUNTS, T.L. Physical properties of interesterified fat blends. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.70, n.5, p. 467-471, 1993.