

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS  
ALIMENTOS**

Bruna Mattioni

**APLICAÇÃO DE REDES NEURAIIS NA FORMULAÇÃO DE  
GORDURAS PARA MASSA FOLHADA BASEADA EM  
GORDURAS INTERESTERIFICADAS DE SOJA E ALGODÃO**

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência dos  
Alimentos da Universidade Federal de  
Santa Catarina para a obtenção do grau  
de Mestre em Ciência dos Alimentos.

Orientadora: Prof.a Dr.a Jane Mara  
Block

Florianópolis

2010



Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da  
Universidade Federal de Santa Catarina

M444a Mattioni, Bruna

Aplicação de redes neurais na formulação de gorduras para massa folhada baseada em gorduras interesterificadas de soja e algodão [dissertação] / Bruna Mattioni; orientadora, Jane Mara Block. - Florianópolis, SC, 2010.  
158 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos.

Inclui referências

1. Ciência dos alimentos. 2. Redes neurais (Computação). 3. Gordura. I. Block, Jane Mara. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos. III. Título.

CDU 663/664



Bruna Mattioni

APLICAÇÃO DE REDES NEURAIIS NA FORMULAÇÃO DE  
GORDURAS INTERESTERIFICADAS PARA MASSA FOLHADA

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência dos Alimentos”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos.

Dra. Renata Dias de Mello Castanho Amboni - UFSC/CCA/CAL  
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos  
Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof.<sup>a</sup>, Dr.<sup>a</sup> Alicia de Francisco - UFSC – CCA - CAL

Prof. Dr. Pedro Luiz Manique Barreto - UFSC – CCA - CAL

Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano - UNICAMP – FEA

Prof.<sup>a</sup>, Dr.<sup>a</sup> Jane Mara Block - UFSC – CCA – CAL - Orientadora

Aprovada pela banca examinadora em 22 de setembro de 2010.



## **DEDICATÓRIA**

Dedico a meus pais Laurindo e Luiza e  
a meu mano Jarbas.



## AGRADECIMENTOS

À Professora Dra. Jane Mara Block pela oportunidade concedida e pela orientação.

Ao Programa de Pós-Graduação pela oportunidade concedida e pelo apoio.

Ao secretário Sérgio pelo apoio burocrático e amizade.

Ao Professor Dr. Daniel Barrera-Arellano pelo apoio fundamental para realização deste projeto.

Ao Professor Dr. Pedro Manique Barreto pela tutoria.

A Profa. Dra. Caroline Joe Steel pela parceria.

À empresa Triângulo pelo fornecimento de matérias-primas e demais recursos utilizados.

À empresa Bunge 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.

As amigos e amigas do Laboratório de Óleos e Gorduras – FEA/UNICAMP, Renato, Kelly, Rita, Chiu, Rodrigo, Raquel, Julice, pelo aprendizado, pelo acolhimento e carinho. Em especial a Kelly que treinou as redes neurais, aos vários e-mails trocados...

As amigas e amigos Profa Alicia, Nise, Gabi, Juci, Isma, Bruna S., Taíza, Tati, Cris Copetti, Graci C. Borges, Isma, Paula, Ana Cristina, Val, Ana Claudia, Luciano, Mari, Cosinho (André), Tui, Fer, pela aprendizagem, pelo apoio, pelos chimarrões, pelo carinho. A Gisele pelo carinho e pela paciência.

Aos meus pais que sempre estiveram presente, mesmo a distância, dando-me conforto nos momentos difíceis, e estímulo para seguir em frente.

A meu namorado Ronaldo pelo carinho, apoio, amizade e compreensão.

A todos que contribuíram para realização deste trabalho e não estão mencionados aqui, muito obrigada.



## **EPIGRAFE**

Ten paciencia, claridad mental y fortaleza para enfrentar todos tus momentos, el resultado que vemos en nuestras vidas es el resultado de la interacción de todos los que nos rodean por lo tanto siempre será complejo, pero con una visión clara de lo que se quiere lograr, siempre se podrá obtener el resultado esperado.

(Luis Días)



## RESUMO

A partir de diferentes estudos científicos que comprovaram que o consumo de ácidos graxos trans formados durante o processo de hidrogenação industrial exerce efeitos negativos sobre a saúde humana. O processo de interesterificação e a formulação utilizando gorduras interesterificadas, óleos totalmente hidrogenados e óleos vegetais se tornou uma alternativa importante para a produção de gorduras zero trans. Os métodos convencionais utilizados pelas empresas para a formulação de gorduras envolvem procedimentos de tentativa e erro, podendo acarretar perdas econômicas, de tempo, energia e matéria prima. As Redes Neurais Artificiais são modelos matemáticos que se assemelham às estruturas neurais biológicas e que tem capacidade computacional adquirida por meio de aprendizado e generalização. São ferramentas utilizadas nas mais diversas áreas para prever, classificar, otimizar, controlar, entre outras aplicações, com intuito de solucionar problemas. O objetivo do presente trabalho foi formular gorduras para massa folhada utilizando redes neurais construídas e treinadas com gorduras interesterificadas de base soja e algodão (Rede1) e base soja (Rede 2). As gorduras obtidas através das Redes Neurais e a performance dos produtos formulados com as mesmas foram comparadas com uma gordura comercial padrão. Os dados de entrada no programa para obtenção de formulações foram o teor de gordura sólida (SFC) e o ponto de fusão de uma margarina comercial para folhados (Rede 1) e uma base oleosa para folhados (Rede 2). A partir dos resultados, foram selecionadas 3 formulações de cada rede, todas com SFC e ponto de fusão semelhante ao solicitado. Observou-se que o SFC e o ponto de fusão previstos pelas redes apresentaram valores muito próximos aos determinados experimentalmente. As gorduras formuladas pelas Redes foram utilizadas na confecção de massas folhadas e os resultados obtidos para volume específico e altura destas, foram menores quando comparados com a gordura comercial para folhados (Rede 1), já a formulação apresentada pela Rede 2 teve maiores volume específico e altura quando comparados com a base oleosa para folhados e iguais a margarina comercial para folhados. Os resultados obtidos indicaram que a utilização de redes neurais demonstrou ser uma ferramenta útil para elaboração de blends para massa folhada zero trans.

**PALAVRAS-CHAVE:** Redes Neurais, gorduras interesterificadas, formulação de gorduras, massa folhada.



## ABSTRACT

Scientific studies have demonstrated that the consumption of trans fatty acids formed during the industrial hydrogenation process has negative effects on human health. The intersterification process and the formulations using intersterified fats, fully hydrogenated oils and vegetable oils have become important alternatives for the production of zero trans. The conventional methods used industrially for fat formulation involve trial and error procedures, which can yield financial, time, energy and raw material losses. Artificial neural networks are mathematical models that resemble the neurologic biological structures and have computational capacity acquired by learning and generalization. These are tools used in the most diversified areas to prevent, classify, optimize and control, among other applications, in order to solve problems. The objective of the present study was to formulate fats for puff pastry using neurological networks built and trained with intersterified soybean and cottonseed oils (Network 1), and soybean oil (Network 2). The fats obtained from the Neurological networks and the performances of their products were compared with a standard commercial fat. The data entered in the program to obtain the formulations were the solid fat content (SFC) and the melting point of a commercial margarine for sheeted products (Network 1), and an oil base for sheeted dough (Network 2). From the results, 3 formulations were selected from each Network, with SFC and melting point similar to the standard. It was observed that the SFC and the melting points predicted by the Networks had very close values to those experimentally detected. The fats formulated from the Networks were used in puff pastry and the results for specific volume and height were lower when compared to the commercial fat for puff pastry products (Network 1), however, the formulation presented by the Network 2 had higher values for volume and height than the oil base for puff pastry and similar results to the commercial margarine for puff pastry. The results obtained indicated that the utilization of neurological networks proved to be a good tool to elaborate blends for puff pastry zero trans.

**KEY-WORDS:** Neural networks, intersterified fats, fat formulation, puff pastry



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Éster de glicerol com três ácidos graxos, ou seja, triacilglicerol. ....	29
Figura 2. Reação de hidrogenação do ácido oléico. ....	38
Figura 3 Estruturas e pontos de fusão dos ácidos esteárico, oléico e elaídico.. ....	39
Figura 4. Representação esquemática da reação de interesterificação. ....	41
Figura 5. Mecanismo de reação proposto para interesterificação química via formação do ânion enolato (A) e adição a carbonila (B).. ....	43
Figura 6. Representação esquemática de estrutura de rede espacial (A) e dos ângulos e dimensões individuais das células que compõe a rede espacial (B). ....	46
Figura 7. Representação esquemática da forma paralela (A) triclinica, perpendicular (B) ortorrômbica e sub-celula (C) hexagonal. ....	47
Figura 8. Representação esquemática do comprimento de duas (DCL) e três cadeias (TCL) de ácidos graxos (modificado).....	48
Figura 9. Representação esquemática do processo de folhagem da massa folhada.....	55
Figura 10. Modelo de ilustração dos neurônios que representam a arquitetura fixada.. ....	61

Figura 11. Desenho em corte transversal de um trocador de calor (Unidade A) em um sistema Votator.....	64
Figura 12. Desenho em corte seccional da unidade de trabalho e agitação Unidade B.....	65
Figura 13. Diagrama de fluxo de um sistema Votator para manufatura de <i>Shortening</i> . ....	67
Figura 14. Curva de SFC de uma margarina comercial para massa folhada. (Acervo do autor). ....	70
Figura 15. Gráfico representativo da análise de perfil de textura. Altura do pico positivo = Firmeza, A1= Consistência ou Coesividade, Fraturabilidade = força significativa de quebra, A2= Adesividade, Altura do pico negativo = força máxima de adesão. ....	72
Figura 16. Gráfico resultante da análise de textura onde no eixo X está o tempo (segundos) e no eixo Y está a força (em Kg) necessária para cortar a massa. ....	73
Figura 17. Gráfico resultante da análise de textura onde no eixo X está o tempo (segundos) e no eixo Y está a força (em Kgf) necessária para cortar a massa. ....	82
Figura 18. Tela de entrada de dados. ....	85
Figura 19. Tela com o resumo das soluções apresentadas pela rede por ordem de erro. ....	86
Figura 20. Tela com detalhes do perfil de sólidos previsto pela rede para cada solução.....	87
Figura 21. Fluxograma das etapas de processamento das margarinas. ....	89

Figura 22. Isoterma de cristalização das gorduras formuladas e da margarina comercial para massa folhada utilizada como padrão pela Rede1.....	103
Figura 23. Isoterma de cristalização das gorduras formuladas e da base oleosa para folhados utilizada como padrão pela Rede 2. ....	105
Figura 24. Fotos das margarinas após processamento em planta piloto sistema Gerstenberg e Agger S.A crystallizer...	111
Figura 25. Foto das massas folhadas após assada. Rede 1. ..	115
Figura 26. Foto das massas folhadas após assada. Rede 2 ..	118



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor de gordura sólida (SFC) (%) das gorduras bases (G1, G2, G3 e G4), da margarina comercial (MC) e da base oleosa para massa folhada (BO).....	76
Tabela 2. Composição em ácidos graxos e índice de iodo das matérias primas (G1, G2, G3, G4 e OS), da margarina comercial (MC) para folhados e da base oleosa (BO) para folhados. ....	77
Tabela 3. Condições teste de processamento da margarina. ...	90
Tabela 4. Ingredientes e respectivas quantidades utilizadas na formulação das massas folhadas. ....	91
Tabela 5. Ingredientes e respectivas quantidades usados na formulação das massas folhadas. ....	92
Tabela 6. Teor de gordura sólida (SFC) (%) das gorduras bases (G1, G2, G3 e G4), da margarina comercial (MC) e da base oleosa para massa folhada (BO).....	93
Tabela 7. Composição em ácidos graxos e índice de iodo da margarina comercial (MC) para folhados e da base oleosa (BO) para folhados. ....	95
Tabela 8. Soluções apresentadas pela Rede 1, ordenadas pelo erro, desconsiderando as soluções repetidas. ....	97
Tabela 9. Perfil de sólidos (%) da margarina comercial para folhados (MP) e das formulações previstas pela Rede 1 e determinadas experimentalmente.....	98
Tabela 10. Soluções (%) apresentadas pela Rede 2, ordenadas pelo erro, desconsiderando as soluções repetidas. ....	98

Tabela 11. Perfil de sólidos (%) da base oleosa para folhados (BO) e das formulações previstas pela Rede 2 e determinadas experimentalmente.....	99
Tabela 12. Composição em ácidos graxos (%) e Índice de Iodo das gorduras formuladas pela Rede 1 (F1, F2 e F3) e pela Rede 2 (F'1, F'2 e F'3). .....	100
Tabela 13. Tempos de indução ( $\tau$ SFC), SFC máximo ( $SFC_{m\acute{a}x}$ ), valores da constante de Avrami (K) e do expoente de Avrami (n) da margarina comercial para folhados e formulações propostas pela Rede 1 a 25 °C. ....	104
Tabela 14. Tempos de indução ( $\tau$ SFC), SFC máximo ( $SFC_{m\acute{a}x}$ ), valores da constante de Avrami (K) e do expoente de Avrami (n) da base oleosa para folhados e formulações propostas pela Rede 2 a 25 °C. ....	106
Tabela 15. Composição em triacilgliceróis (TAG) da base oleosa para folhados (BO) e das formulações obtidas pela Rede 2. ....	107
Tabela 16. Classes de triacilgliceróis (TAG) (%) das matérias-primas e das formulações.....	109
Tabela 17. Valores de volume específico para massa folhada formuladas com 30,16 e 34,13% de margarina comercial, antes e após o forneamento. ....	113
Tabela 18. Valores de volume específico e altura para massa folhada formuladas com diferentes tempos de espera entre as folhagens antes e após o forneamento. ....	114
Tabela 19. Valores de volume específico e altura para massa folhada confeccionadas com as formulações propostas pela	

Rede 1 (F1, F2 e F3) e com a margarina comercial para folhados (MC) antes e após o forneamento..... 116

Tabela 20. Valores de volume específico e altura para massas folhadas confeccionadas com diferentes números de camadas de massa. .... 117

Tabela 21. Valores de volume específico e altura para massa folhada confeccionadas com diferentes margarinas após o forneamento..... 119



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>29</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>33</b>
2.1. OBJETIVO GERAL .....	33
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	33
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>35</b>
3.1. SOJA E ÓLEO DE SOJA.....	35
3.2. MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS GORDURAS.....	36
3.2.1. Hidrogenação .....	37
3.2.2. Fracionamento.....	40
3.2.3. Interesterificação .....	41
3.3. CRISTALIZAÇÃO DE GORDURAS .....	44
3.3.1. Tamanho de Cristal, Cristalização e Poliformismo .....	44
3.4. GORDURAS ESPECIAIS .....	49
3.4.1. Massa Folhada.....	54
3.5. FORMULAÇÃO DE GORDURAS – BLENDING.....	57
3.5.3 Processo de <i>Blending</i> .....	58
3.5.4. Redes Neurais.....	59
3.6 PROCESSAMENTO DE GORDURAS ESPECIAIS .....	62
3.6.1. Temperagem.....	68
3.7 AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DE GORDURAS ESPECIAIS .....	69
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>75</b>
4.1. MATÉRIAS-PRIMAS .....	75
4.1.1 Para o treinamento das redes e elaboração das gorduras foram utilizados:.....	75

4.1.1.1 Rede 1:.....	75
4.1.1.2 Rede 2:.....	75
4.1.2 Como gorduras padrão foram utilizadas: .....	78
4.1.3 Ingredientes para confecção das massas folhadas:.....	78
4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS .....	78
4.2.1 Teor de Gordura Sólida (SFC - Solid Fat Content).....	78
4.2.2 Ponto de Fusão-Dropping Point.....	78
4.2.3 Ponto de Fusão (PF).....	79
4.2.4 Isoterma de cristalização.....	79
4.2.5 Composição em ácidos graxos.....	80
4.2.6 Composição em triacilgliceróis.....	80
4.2.7 Índice de Iodo calculado .....	81
4.2.8 Volume específico .....	81
4.2.9 Altura Máxima.....	81
4.2.10 Textura.....	81
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	82
4.4 REDES NEURAIS .....	83
4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	83
4.5.1 Caracterização das matérias-primas.....	83
4.5.2 Operação da Rede .....	84
4.5.3 Formulação e avaliação das gorduras formuladas .....	87
4.5.4 Produção de margarina para massa folhada utilizando Planta Piloto.....	88
4.5.5. Produção e avaliação das massas-folhadas .....	91
4.5.5.1 Rede 1 .....	91
4.5.5.2 Rede 2.....	91
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>93</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	93
5.2 FORMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS GORDURAS FORMULADAS .....	97
5.3. PRODUÇÃO DE MARGARINA PARA MASSA FOLHADA UTILIZANDO PLANTA PILOTO .....	111
5.3.1 Produção e avaliação das massas-folhadas .....	112
5.3.1.1 Rede 1 .....	114
5.3.1.2 Rede 2.....	118

<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>123</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>125</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>143</b>



## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O nome lipídio vem da palavra grega, *lipos*, que significa gordura (SOLOMONS & FRYHLE, 2002). Os óleos e gorduras (compostos de ésteres de glicerol com três ácidos graxos, Figura 1.) representam aproximadamente 99% dos lipídios de origem vegetal e animal. A classificação entre óleos e gorduras depende do estado físico, que é líquido para óleos e sólido para gorduras. A composição em ácidos graxos (AG), em triacilgliceróis (TAG), a estrutura cristalina, o ponto de fusão e a associação de óleos e gorduras com a água e outras moléculas não lipídicas são características que estão intimamente ligadas às propriedades de textura e à sua funcionalidade em produtos de panificação (SENANAYAKE e SHAHIDI, 2005; FENNEMA, 2005; COULTATE, 2004). Os óleos e gorduras da dieta têm um importante papel nutricional, já que são fontes de calorias e ácidos graxos essenciais, atuam como transportadores de vitaminas e aumentam a palatabilidade dos alimentos (FENNEMA, 2005; COULTATE, 2004). Além disso, o seu papel na origem de certas enfermidades tem sido discutido há muitas décadas. Atuam também como isolantes elétricos recobrendo os axônios, nos impulsos nervosos (SOLOMONS & FRYHLE, 2002).

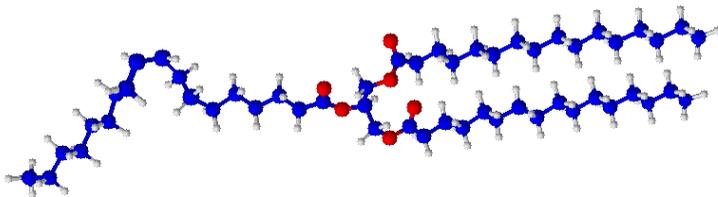


Figura 1. Éster de glicerol com três ácidos graxos, ou seja, triacilglicerol. (SOLOMONS & FRYHLE, 2002).

Os ácidos graxos insaturados presentes nos óleos e gorduras podem apresentar configurações geométricas *cis* ou *trans*, que indicam

se os grupos alquil estão no mesmo ou em distintos planos geométricos na molécula (FENNEMA, 2005). A configuração mais encontrada para os ácidos graxos insaturados é a configuração *cis*, porém alguns processos podem isomerizar a dupla ligação *cis* para *trans*, tais como a hidrogenação (química) e a biohidrogenação, que acontece em animais ruminantes (LEDOUX *et al*, 2007; LÉGER, 2007).

Biologicamente, os ácidos graxos *trans* (AGTs) participam das mesmas rotas metabólicas que os ácidos graxos insaturados *cis*, bioconversão, oxidação e armazenamento, e são incorporados aos lipídios do sangue e nas membranas fosfolipídicas. Desde a década de 1990, os AGTs têm sido associados a disfunções metabólicas, como o aumento da fração LDL-colesterol (*Low-Density Lipoprotein*) e diminuição da fração HDL-colesterol (*High Density Lipoprotein*) que são marcadores importantes para as doenças cardiovasculares. Dessa forma, há uma recomendação dos principais órgãos de saúde para substituição das gorduras parcialmente hidrogenadas por gorduras que não contenham ácidos graxos *trans*. A Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) não recomenda ingestão superior a 1% das calorias totais diárias (GERBER *et al*, 2007; CODEX, 2004; MARTIN *et al*, 2005).

Dessa forma a gordura vegetal parcialmente hidrogenada, maior fonte de AGTs na dieta, está sendo gradualmente substituída por outras gorduras, que não contenham AGTs (LÉGER *et al*, 2007; CHARDIGNY *et al*, 2007).

Nas últimas décadas houve um crescente número de trabalhos sobre gorduras especiais, os chamados *shortenings*. Block (1997), Ract e Gioielli (2008), Grimaldi *et al*, (2000), Chiara *et al* (2003), já falavam do uso cada vez maior de gorduras especiais no Brasil e em todo mundo, gorduras estas utilizadas na confecção de produtos de panificação e confeitaria, chocolates, derivados lácteos, entre outros. Sendo assim, a composição em ácidos graxos está relacionada com a aplicação, desde o manuseio até o consumo.

Uma das alternativas da indústria para reduzir o teor de *trans* em produtos alimentícios é o uso de novas variedades de oleaginosas modificadas por métodos tradicionais de cruzamento entre plantas e métodos modernos de engenharia genética, provocando modificações da composição de ácidos graxos, bem como, a reformulação dos alimentos utilizando novos ingredientes (BLOCK, 2009).

Com o objetivo de produzir alimentos sem gorduras *trans*, os processos de hidrogenação total, interesterificação química e enzimática e fracionamento, estão sendo usados pela indústria (BLOCK, 2009).

Esses processos são menos versáteis e requerem matérias-primas com alto teor de ácidos graxos saturados, como a gordura de palma, usada para obter diferentes teores de gordura sólida a diferentes temperaturas. Estas gorduras, pela baixa disponibilidade no mercado, apresentam alto valor (BLOCK, 2009; CASTRO *et al*, 2004). Desta forma, é de grande importância o estudo de matérias-primas alternativas para o desenvolvimento de gorduras sem *trans* a partir de matérias-primas mais baratas e disponíveis no Brasil, como a soja. Em relação ao consumo de óleos vegetais, no Brasil após os *trans*, houve expressiva redução no uso da soja, que foi gradativamente substituída por outros óleos e gorduras vegetais. 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 interesterificação e os processos de fracionamento), representa 47% das matérias-primas utilizadas, seguido pelo óleo de soja (35%) e algodão (17%). A migração destas matérias-primas ocorreu principalmente para o seguimento de frituras e margarinas, e foram lideradas por empresas com maiores recursos financeiros (BLOCK, 2009).

Com o intuito de obter uma gordura específica para massa folhada, realizamos este projeto em parceria com a UNICAMP, a empresa Triângulo Alimentos S.A. e a Danisco do Brasil Ltda. As gorduras formuladas tiveram como base uma gordura totalmente hidrogenada de soja que foi interesterificada com óleo de soja, produzindo duas bases interesterificadas, uma com alto e outra com baixo ponto de fusão. Estas e óleo de soja foram usadas nas formulações de gorduras em proporções diferentes, previstas por um programa de inteligência artificial chamado rede neural, para uso na confecção de massas folhadas.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Formular, produzir e estudar a performance de gorduras interesterificadas de soja com “zero trans” para massa folhada e comparar com uma gordura comercial.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Caracterizar as matérias-primas e o óleo de soja utilizado para formular as gorduras através da determinação do ponto de fusão, teor de sólidos a diferentes temperaturas, composição em ácidos graxos e composição em triacilgliceróis.

Formular gorduras para massa folhada utilizando gorduras interesterificadas de soja e óleo de soja e algodão com base nas proporções previstas por um programa computacional baseado em redes neurais.

Caracterizar as gorduras formuladas através da determinação do ponto de fusão, teor de sólidos a diferentes temperaturas, isotermas de cristalização, composição em ácidos graxos, composição em triacilgliceróis.

Produzir em planta piloto margarinas para massa folhada com a gordura padrão e com a gordura formulada que apresentar as características de fusão e cristalização mais próximas da gordura padrão.

Utilizar as margarinas produzidas em escala piloto na confecção de massas folhadas.

Avaliar a performance das gorduras (formuladas e comercial) nas massas folhadas produzidas através da determinação da textura, volume específico, altura e visualmente.

Estudar o efeito das diferentes matérias-primas, do teor de sólidos e das características de cristalização e fusão das gorduras formuladas e comercial na performance dos produtos acabados.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. SOJA E ÓLEO DE SOJA

A soja (*Glycine max*) é uma planta leguminosa da família das Papilionoidea e do grupo das Faseoleas. Após a floração, a primeira etapa da formação da fruta, ocorre o desenvolvimento de uma vagem contendo até quatro sementes. A semente da soja é constituída de uma cobertura suave (casca) e um embrião (POUZET, 2000).

A soja, originária da China, é consumida em larga escala nos países asiáticos, sob diversas formas, desde o século XV antes de Cristo. Seu cultivo mundial somente teve início no último século, quando a semente foi introduzida nos Estados Unidos para ser utilizada como matéria-prima para a extração de óleo vegetal comestível, posteriormente foi difundida na Europa e América do Sul (POUZET, 2000).

O grão da soja contém cerca de 18 a 20% de óleo e o farelo representa cerca de 79%, de um total de 45% de proteína (DORSA, 2004). O processo de refino não afeta a composição dos ácidos graxos dos triacilgliceróis (TAG), somente remove a maior parte dos TAG, ácidos graxos livres (AGL), pigmentos e fosfolipídios, entre outros. O óleo de soja possui um elevado conteúdo de ácido graxo oléico, linoléico, linolênico em sua composição, sendo que o último varia de acordo com o clima e variedade da semente (SIPOS e SZUHAI, 2000).

O óleo de soja é o segundo óleo mais consumido no mundo, perdendo apenas para o de palma (BARBOSA *et al*, 2008, SOYSTAT, 2009). De acordo com a SoyStat®, em 2008 a produção mundial de soja foi de 220,9 milhões de toneladas, representando 56% do total de de sementes oleaginosa produzidas no mundo. Já o consumo óleo de soja mundial ficou em 41,3 milhões de toneladas, contra 40,2 milhões de toneladas da palma, em 2008.

O Brasil é atualmente o maior exportador mundial de grão de soja, e o segundo maior produtor mundial, perdendo apenas para os Estados Unidos (SOYSTAT, 2009). Na safra 2007/2008 observou-se

uma produção de 60,1 milhões de toneladas, importação de 101 mil toneladas, a exportação de 2,5 milhões toneladas, e o consumo interno ficou em 3,6 milhões toneladas (ABIOVE, 2008; BARBOSA *et al*, 2008; CONAB, 2008; MAPA, 2008).

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2009) a perspectiva de plantio para a cultura da soja no País indica um crescimento na área a ser plantada entre 2,6 e 4,2%, passando de 21.728.400 hectares plantados na safra anterior, para um intervalo entre 22.283.100 e 22.648.100 hectares, correspondendo um aumento de área entre 554.700 hectares e 919.700 hectares. O incremento é observado em todas as unidades da federação que produzem a oleaginosa (dentre as quais Rio Grande do Sul, Paraná e Goiás são as principais), este aumento se deve as melhores perspectivas de exportação e baixos preços do milho e do algodão. O Esmagamento está previsto em 32,0 milhões de toneladas resultando em um consumo total de 36,4 milhões de toneladas.

Por essas razões o óleo de soja é considerado hoje o mais abundante e barato óleo vegetal comercializado no Brasil, portanto, uma excelente matéria-prima para uso em diversas áreas, principalmente alimentos.

## 3.2. MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS GORDURAS

Os triacilgliceróis (TAG's) são a base para a produção de "spreads" como margarinas e manteigas. Uma propriedade importante dos TAG's é seu comportamento de fusão em determinado produto e, na sua contribuição na textura do produto. O comportamento de fusão de óleos e gorduras é resultado de uma complexa interação entre o grande número de TAGs, e dos diferentes tipos e posição dos ácidos graxos (AG). Logo, a modificação na composição ou distribuição dos ácidos graxos resultará na mudança no comportamento de fusão (ROB & DIKS, 2002).

O processo tecnológico de modificação de óleos e gorduras tem sido uma área de grande interesse neste século, com o objetivo de se obter *shortenings* com propriedades de fusão e cristalização desejadas. Esta área inclui os processos como fracionamento, hidrogenação, interesterificação e blending (GUNSTONE, 1998; SENANAYAKE & SHAHIDI, 2005).

Alguns óleos comestíveis contêm frações líquidas e frações cristalizadas que podem ser separadas por fracionamento (MEZTROTH, 2005). O fracionamento se dá entre dois ou mais componentes de um óleo ou gordura dependendo de sua solubilidade (em óleos líquidos ou solventes) e seu ponto de fusão. A fração com maior ponto de fusão é chamada de “estearina” e a com menor ponto de fusão de “oleína”. O processo de hidrogenação (criado em 1897, por Sabatier e Senderens) consiste na redução do ponto de fusão de óleos pela redução das duplas ligações dos AGs, na presença de um catalisador. O processo de interesterificação de gorduras é uma técnica que vem ganhando cada vez mais espaço, onde uma gordura e um óleo, ou duas gorduras são submetidas a um processo de rearranjo na molécula do TAG. O blending é um processo onde dois ou mais óleos e/ou gorduras são misturados para se obter um produto com composição e consistência desejáveis (GUNSTONE, 1998; SENANAYAKE & SHAHIDI, 2005).

Para execução do presente trabalho o óleo de soja foi submetido ao processo de hidrogenação total, seguido de interesterificação com óleo de soja para obtenção de duas gorduras bases, usadas como matéria-prima, juntamente com óleo de soja no processo de blend para obtenção de gorduras para massa folhada.

### **3.2.1. Hidrogenação**

Os principais objetivos da hidrogenação são: converter um óleo líquido em uma gordura plástica, e melhorar a estabilidade oxidativa. Após uma purificação preliminar que remove lipídios polares e outras substâncias que tendem a contaminar o catalisador, o óleo é exposto ao gás hidrogênio sob altas pressões (2 a 10 atm) e temperaturas (160 a 220 °C) na presença do catalisador (0,01 a 0,2% de níquel finamente moído). Entre as principais reações estão a saturação das duplas ligações com hidrogênio, a isomerização de algumas duplas ligações de cis para trans e a migração da dupla ligação ao longo da cadeia carbônica. Após o término do processo de hidrogenação, o catalisador é removido por filtração (GUNSTONE, 1998; COULTATE, 2004; SENANAYAKE e SHAHIDI, 2005).

A reação de hidrogenação é uma reação de adição nucleofílica. Os ácidos graxos insaturados são absorvidos até a superfície do catalisador pela dupla ligação, forma-se um complexo capaz de ligar um átomo de hidrogênio (H) a dupla ligação estabilizando a ligação  $\pi$ , esse

complexo reage pela adição de um segundo H, saturando a dupla ligação. Apesar de a molécula existir com um complexo  $\pi$ , a dupla ligação C-C não existe mais e a molécula pode girar livremente ao redor da temporária ligação simples C-C do complexo. Se a reação não prossegue com a adição do segundo H e a dupla ligação é reconstituída pela desintegração o primeiro H, a dupla ligação originalmente cis pode ser restabelecida ou uma dupla ligação trans pode ser formada (BOLCKSCH, 1997).

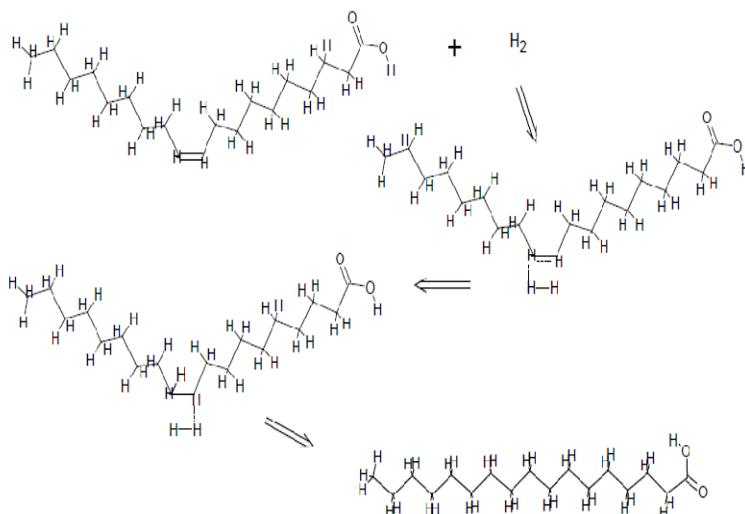


Figura 2. Reação de hidrogenação do ácido oléico. Fonte: BOLCKSCH, 1997

A hidrogenação é favorecida por alta concentração de hidrogênio sobre o catalisador, caso contrário, o processo favorece a isomerização. Portanto, o catalisador, a temperatura de reação, a pressão de hidrogênio e o grau de agitação são fatores importantes para um bom desempenho da reação de hidrogenação. Uma gordura parcialmente hidrogenada geralmente contém acima de 35 % de ácidos graxos trans, podendo alcançar até 50 ou até mesmo 70 %, em casos de contaminação do catalisador (GUNSTONE, 1998).

Devido às suas características estruturais, os ácidos graxos trans (AGTs) possuem ponto de fusão mais elevado quando comparados com seus isômeros cis correspondentes, porém inferior ao ponto de fusão do ácido graxo saturado com mesmo número de átomos de carbono. Um

ácido graxo cis apresenta um dobra na molécula o que dificulta seu empacotamento molecular (resultando em uma gordura de baixo ponto de fusão), já um ácido graxo saturado com o mesmo número de carbonos apresenta-se linear e por isso de fácil empacotamento (resultando em uma gordura de alto ponto de fusão), já um isômero trans, apresenta uma dobra menor que o cis correspondente, mas não é linear (resultando em uma gordura de ponto de fusão intermediário) (Figura 3.2). Por esta razão, a formação de isômeros trans foi considerada vantagem tecnológica, uma vez que favorecem a obtenção de níveis de sólidos desejáveis (COULTATE, 2004; RIBEIRO *et al*, 2007).

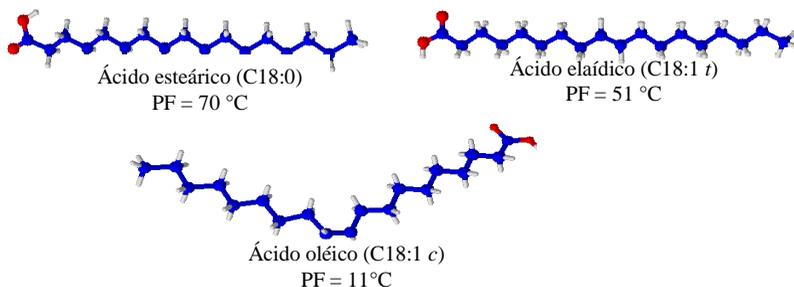


Figura 3 Estruturas e pontos de fusão dos ácidos esteárico, oléico e eláídico. Fonte: RIBEIRO *et al*, 2007.

Atualmente, a preocupação com os efeitos dos AGTs na saúde tem aumentado, em parte, devido à similaridade destes isômeros com as gorduras saturadas, mas principalmente, pela associação dos AGTs às modificações nas funções metabólicas das gorduras poliinsaturadas e competição com os ácidos graxos essenciais em vias metabólicas complexas (MARTIN *et al*, 2005; GERBER *et al*, 2007; LÉGER *et al*, 2007; RIBEIRO *et al*, 2007).

Estudos sugerem uma relação direta entre o consumo de AGTs e com o aumento do LDL-colesterol, além de uma redução do HDL-colesterol, afetando de modo desfavorável a razão LDL/HDL, em comparação à modificação causada apenas pelos ácidos graxos saturados. Adicionalmente, pesquisas relatam que os trans aumentam a lipoproteína a (Lpa) e os níveis de TAG plasmáticos, que estão independentemente associados com o aumento do risco de doenças cardiovasculares. Além destes fatores, os trans apresentam implicações na etiologia de várias desordens como resistência insulínica e acúmulo

de gordura abdominal e visceral (MARTIN *et al*, 2005; LÉGER *et al*, 2007; KAVANAGH *et al*, 2007; RIBEIRO *et al*, 2007).

No Brasil, a resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003, dispõe sobre a rotulagem dos AGTs, porém esta é limitada, pois se refere a quantidade na porção. Assim, quando a porção do alimento apresentar quantidade menor ou igual a 0,2 g de ácidos graxos trans, a informação nutricional será expressa como “zero trans” ou “0 trans” ou “não contém trans”, o que pode estar subestimando o teor de AGTs consumido (BRASIL, 2003).

Como alternativa em substituição a gordura vegetal parcialmente hidrogenada com trans, têm-se usado gorduras totalmente hidrogenadas, fracionadas e interesterificadas (CHIU & GIOIELLI, 2002; GRIMALI *et al*, 2005; LÉGER *et al*, 2007, RIBEIRO *et al*, 2009).

### 3.2.2. Fracionamento

Óleos e gorduras não são quimicamente homogêneos, mas uma mistura de diferentes TAGs, cada qual com seu ponto de fusão influenciando as propriedades físicas, resultando assim em óleos e gorduras com diferentes faixas de fusão. Teoricamente estas faixas podem ser muito estreitas assumindo boa separação por fracionamento. O fracionamento é usado para melhorar a funcionalidade e agregar valor aos produtos, hoje o principal óleo fracionado é a palma (BOLCKISCH, 1997).

Há três técnicas de fracionamento: a seco, com detergente e com solventes orgânicos.

O fracionamento a seco (Dry Fractionation) de óleos e gorduras consiste na separação dos triacilgliceróis de acordo com seu ponto de fusão através da cristalização (CHIU & GIOIELLI, 2002). A oleína e a estearina são separadas por filtração. Inicialmente o óleo é completamente fundido e então resfriado até uma temperatura desejada para que haja o início da nucleação dos cristais, após a porção saturada estar completamente cristalina, esta é separada da porção líquida por decantação, seguido de filtração (BOLCKISCH, 1997; DORSA, 2004). Além do blend, o fracionamento é o método mais econômico no processamento de lipídios, pois se trata de um processo puramente físico, comparado às modificações químicas tais como a hidrogenação e a interesterificação, que alteram os TAGs (CHIU & GIOIELLI, 2002).

No fracionamento com detergente (Lanza Fractionation) o óleo é totalmente fundido, resfriado, na porção saturada cristalina é

adicionado uma solução detergente (ex. solução de lauril sulfato de sódio com sal em excesso para evitar emulsificação) que envolve a superfície do cristal, formam-se então, duas fases que podem ser separadas por decantação pela diferença de densidade. A fase aquosa contendo os cristais de gordura é aquecida até o ponto de fusão da estearina, as fases separam-se e o detergente é removido por centrifugação (BOLCKISCH, 1997; DORSA, 2004).

O fracionamento com solvente (Wet Fractionation) é baseado na diferença de solubilidade das frações do óleo em solventes orgânicos a certas temperaturas. O fracionamento com solvente conduz a uma separação muito mais precisa, porque a cristalização pode ser influenciada não somente pela mudança na temperatura, mas também pela variação na quantidade de solvente. A estearina se dissolve em um solvente e a oleína em outro, após a separação ocorre a evaporação dos solventes (BOLCKISCH, 1997).

### 3.2.3. Interesterificação

Uma fonte alternativa para a produção de gorduras com comportamento de fusão e cristalização desejável sem a formação de AGTs é a interesterificação de gorduras naturais ou fracionadas. Os produtos obtidos desta forma poderão conter mais ácidos graxos saturados que seus equivalentes parcialmente hidrogenados, mas eles não conterão AGTs (GUNSTONE, 1998). A reação de interesterificação é definida como o processo de troca de grupos acila entre dois triacilgliceróis (Figura 3.3) (CASTRO *et al*, 2004; SENANAYAKE & SHAHIDI, 2005; AKOH *et al*, 2007).

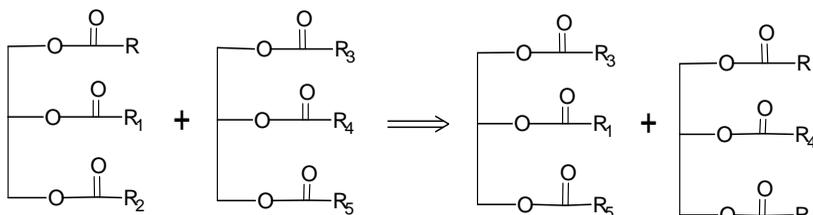


Figura 4. Representação esquemática da reação de interesterificação. Fonte: CASTRO *et al*, 2004.

A interesterificação geralmente é conduzida em batelada de 10 a 15 toneladas (80-90 °C por 30 – 60 minutos) com um custo não muito

diferente ao da hidrogenação parcial. Além disso, não requer equipamentos caros por não usar gases explosivos. Para obter um produto com as propriedades desejadas um óleo é interesterificado com uma gordura que pode ser tanto uma estearina fracionada quanto uma gordura láurica ou um óleo totalmente hidrogenado. Este último é uma alternativa cientificamente aceitável, porém o termo “hidrogenado” obrigatoriamente deve ser apresentado no rótulo do produto, entretanto a maioria dos consumidores não reconhece a diferença entre hidrogenação parcial (com AGTs) e hidrogenação total (sem AGTs) (GUNSTONE, 1998).

Com catalisadores químicos óleos naturais e óleos fracionados, que apresentam suas cadeias acila organizadas naturalmente, tornam-se randomizadas após a interesterificação. Não há mudança na composição de AG, somente na composição dos TAG, o que leva à modificação das propriedades físicas. Uma esterificação mais seletiva pode ser alcançada pela interesterificação enzimática (ROUSSEAU *et al.*, 1996; GUNSTONE, 1998; DIAZ GAMBOA & GIOELLI, 2003; AHMADI & MARANGONI, 2009). Lee, Akoh & Lee (2008), Ahmadi & Marangoni (2009), Ribeiro *et al.* (2009c) observaram mudanças no SFC e no ponto de fusão de blends após a interesterificação, devido ao rearranjo do AG nos TAGs.

Há dois mecanismos propostos para a interesterificação química alcalina, com formação de ânion enolato ou adição nucleofílica à carbonila. Com o uso de alcoolato (por exemplo, metóxido de sódio), este remove um hidrogênio do carbono  $\alpha$ , resultando na formação de enolato e carbânion (nucleofílico), este último ataca os grupos carbonila, formando um intermediário  $\beta$ -ceto-éster e glicerato, estes atacam outras carbonilas, o processo segue até atingir o equilíbrio termodinâmico. Pelo mecanismo de adição à carbonila, catalisador ataca a carbonila levemente carregada positivamente da uma das duplas ligações ésteres de um dos três ácidos graxos do TAG para formar um intermediário tetraédrico. O ester metílico de ácido graxo é então liberado, retomando ao íon glicerato (catalisador) que transfere os grupos acil do glicerol e assim, a reação se propaga (Figura 3.4). Ácido, água ou peróxidos, quando presentes no óleo prejudicam a ação do catalisador (GUNSTONE, 1998; SENANAYAKE e SHAHIDI, 2005; ROUSSEAU e MARANGONI, 2008).

Além de catalisadores químicos, podem ser empregados catalisadores biológicos, que são as enzimas. A interesterificação usando lipase como catalisador pode ser um eficiente meio para produção de

gorduras com propriedades físicas e químicas desejáveis (LEE *et al*, 2007).

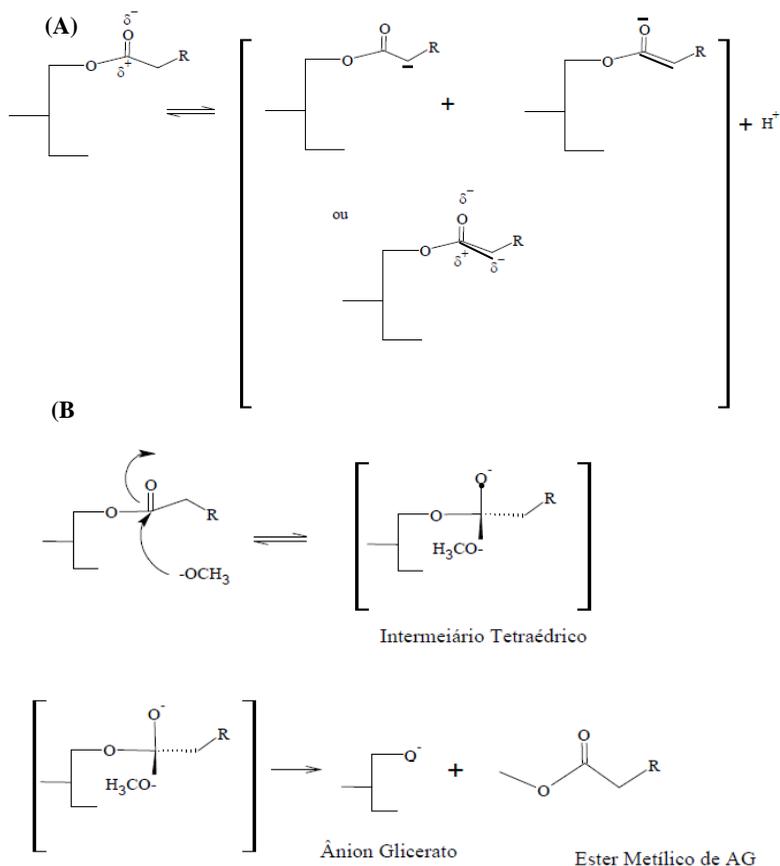


Figura 5. Mecanismo de reação proposto para interesterificação química via formação do ânion enolato (A) e adição a carbonila (B). Fonte: Rousseau & Marangoni, 2008.

Para a interesterificação enzimática usam-se lípases como catalisadores. As lípases possuem uma estrutura tridimensional específica e ativa em um ambiente aquoso, com grupos polares expostos e grupos não polares situados internamente na molécula. Ao contrario de

outras enzimas, a natureza de uma reação lipolítica, catalisada por lipases é muito complexa, onde os substratos lipídicos são insolúveis em água. Para manter ativa a lipase, a imiscibilidade dos lipídios em água torna o meio de reação heterogêneo pela formação de uma interface líquido-líquido. A interface é o ponto onde a lipase pode acessar o substrato e catalisar a reação. A atividade da lipase pode ser facilmente influenciada pela natureza da interface, propriedades interfaciais e área interfacial. A interface ativa a enzima por adsorção, que ajuda na abertura da tampa (aba Flap) do sítio catalítico. Um aumento na área interfacial aumenta a quantidade de enzima adsorvida sobre a interface, e isso ocorre porque um aumento na área interfacial aumenta a atividade da enzima em um sistema heterogêneo óleo-água. A interação com o substrato resulta na formação de um intermediário tetraédrico, seguido pela formação do íon carbânio, porém na reação enzimática, a hidroxila do resíduo aminoácido da serina 82 (da tríade catalítica) da enzima se comporta como nucleófilo e ataca a ligação éster do carbono  $\alpha$  (COSTA & AMORIM, 1999; AKOH *et al*, 2007; LEE *et al*, 2007).

Durante o processo de interesterificação em grande escala, ocorrem problemas de processamento, como a separação de ácidos graxos livres, ésteres etílicos de ácidos graxos, entre outros. Estes produtos devem ser separados para que se obtenha um maior grau de pureza nos ácidos graxos reestruturados (FILLETI Jr., 2005).

Apesar de o processo de interesterificação apresentar vantagens, há um problema relacionado com a matéria-prima, pois na prática as gorduras mais usadas são gordura de palma, gordura de coco, embora existam trabalhos com outras matérias-primas, como manteiga de cacau, gordura animal, gordura de manga. Estas gorduras não são abundantes no Brasil, resultando em um *shortening*, spread ou margarina (será discutido no item 3.4) de maior custo (REDDY & JEYARANI, 2001; DÍAZ GAMBOA & GIOIELLI, 2006; LEE *et al*, 2007; LIU *et al*, 2007).

### **3.3. CRISTALIZAÇÃO DE GORDURAS**

#### **3.3.1. Tamanho de Cristal, Cristalização e Poliformismo**

A cristalização das gorduras desempenha um papel essencial no controle

das propriedades físicas das gorduras, pois estas têm a capacidade de existir em diferentes formas cristalinas (com diferentes tipos, formas e tamanhos de cristais, tipos de empacotamento e estabilidade termodinâmica) (MARAGONI *et al*, 2008).

O processo de cristalização inicia-se quando uma solução supersaturada é resfriada. O resfriamento conduz ao início da nucleação, após iniciado, o processo de cristalização se propaga, formando agregados cristalinos. Durante o crescimento, o cristal passa por diferentes formas meta-estáveis até sua estabilização; a taxa de crescimento dos cristais é diretamente proporcional ao resfriamento e ao grau de saturação (FENNEMA, 2005; DÍAS & GIOIELLI, 2006; AKOH e MIN, 2008). Um resfriamento lento conduz a formação de cristais grandes, enquanto que um resfriamento rápido conduz a formação de cristais pequenos (DÍAS & GIOIELLI, 2006; AKOH e MIN, 2008).

O tamanho do cristal tem a maior influencia sobre as propriedades reológicas de sólidos plásticos, sendo, portanto, um fator crítico a ser considerado nas formulações. Quando um blend de óleos e gorduras é submetido a um resfriamento estático, conduz a formação de cristais grandes com baixo número de cristais, e, quando a área superficial total é insuficiente para reter a fase líquida dentro da matriz cristalina ocorre a separação do óleo. Por outro lado, o resfriamento rápido do mesmo blend, resulta em um maior número de cristais, além de cristais muito menores, com uma área superficial muito maior possibilitando que a fase líquida esteja aderida mais efetivamente a superfície do cristal, essa gordura assim resfriada será mais estável, mais firme e possuirá uma grande faixa de plasticidade (METZROTH, 2005).

Cada fonte de óleo possui uma composição e distribuição dos ácidos graxos na sua molécula de TAG que influencia no ponto de fusão e na estrutura cristalina da gordura sólida de maneira que nem sempre é desejável, por exemplo, se todos os ácidos graxos representados pela letra R sejam diferentes ( $R1 \neq R2 \neq R3$ ) o TAG é assimétrico e, blends de gorduras com alta proporção de TAG assimétricos tendem a desenvolver consistência granular desagradável sob resfriamento, já TAG simétricos tendem a cristalizar formando agulhas que resultam em produtos de textura macia (MEZTROT, 2005).

Os triacilgliceróis podem existir em uma série de arranjos cristalinos diferentes, cada um com seu ponto de fusão, padrão de cristalografia em Raio-X, e espectro no infravermelho característico, essa propriedade é chamada de polimorfismo. Em estado cristalino, os

átomos ou moléculas adotam posições rígidas formando uma estrutura tridimensional, altamente ordenada e repetível. O centro de um átomo ou um ponto conveniente de uma molécula pode ser considerado ponto de referência para representar esta regularidade, assim a ordem espacial tridimensional resultante denomina-se “rede espacial” (Figura 3.5A), esta rede possui todas as propriedades de simetria de um cristal. Todas as unidades de uma rede espacial são idênticas, portanto, os ângulos ( $\gamma$ ,  $\alpha$  e  $\beta$ ) e dimensões ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) de qualquer uma das células são parâmetros constantes (Figura 3.4B) (BECKETT, 1994; WIDLAK, 2001; COULTATE, 2004; FENNEMA, 2005; AKOH e MIN, 2008).

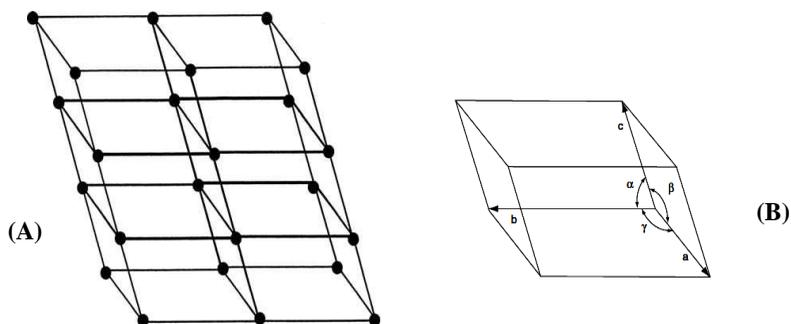


Figura 6. Representação esquemática de estrutura de rede espacial (A) e dos ângulos e dimensões individuais das células que compõe a rede espacial (B).  
Fonte: (AKOH e MIN, 2008).

De acordo com a geometria de cada célula, que irá se repetir e formar a rede tem-se diferentes formas de cristalização, existem sete formas conhecidas sendo que as principais são  $\alpha$  (hexagonal),  $\beta'$  (ortorrômbica) e  $\beta$  (triclínica) (Figura 3.6). Nos cristais, as camadas dos triacilgliceróis podem estar arranjadas perpendicularmente (forma  $\alpha$ ) ou obliquamente (formas  $\beta'$  e  $\beta$ ) aos planos paralelos dos grupos glicerol e dos grupos metil terminal (BECKETT, 1994).

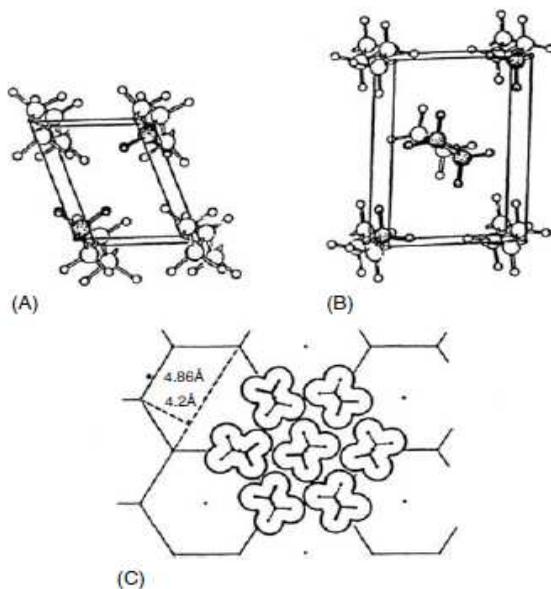


Figura 7. Representação esquemática da forma paralela (A) triclínica, perpendicular (B) ortorrômbica e sub-celula (C) hexagonal. Fonte: (AKOH e MIN, 2008).

Todas as moléculas de TAG arranjam-se em forma de cadeira, duas destas formam uma unidade dimérica que permanece inalterada através de todas as transições polimórficas. Uma camada pode ter tamanho correspondente ao comprimento de duas ou três cadeias de ácidos graxos (Figura 3.7) sendo conhecidas, respectivamente, como forma DCL (Double-Chain Length) ou forma TCL (Triple-Chain Length), e com as moléculas de triglicerídios sobrepostas (COULTATE, 2004; BECKETT, 1994; FENNEMA, 2005).

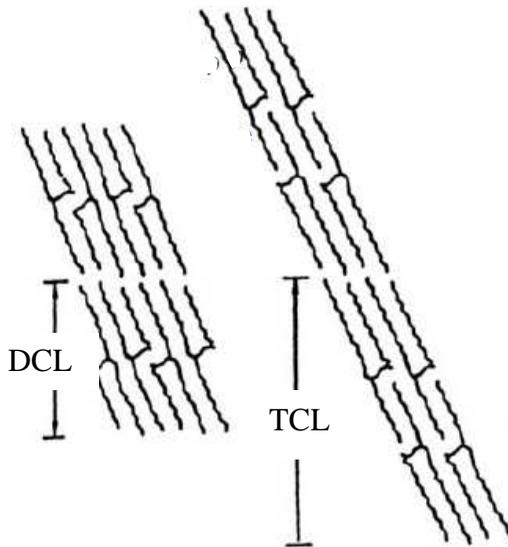


Figura 8. Representação esquemática do comprimento de duas (DCL) e três cadeias (TCL) de ácidos graxos (modificado). Fonte: (AKOH e MIN, 2008).

Na forma  $\alpha$  os eixos das cadeias arranjam-se de forma linear, enquanto que a parte principal das cadeias de hidrocarbonetos oscila em torno do eixo vertical. Do ponto de vista de encaixe molecular, a forma  $\alpha$  é pouco desejada, pois apresenta uma região irregular no grupo metil terminal. Devido a esta irregularidade, seria de esperar que as cadeias de hidrocarbonetos possuíssem alto grau de mobilidade (cristais líquidos), o que induz a uma rápida transformação para outra forma com melhor encaixe entre as cadeias (BECKETT, 1994). Quando comparadas as formas polimórficas, a forma  $\alpha$  apresenta menor energia livre de nucleação, portanto menos estável eu as outras formas que apresentam maior energia livre de nucleação (MARANGONI, 2002).

As gorduras com predominância do tipo  $\beta'$  tendem a formar pequenos cristais na forma de agulha, exibindo uma textura lisa, aerada, com excelentes propriedades de cremosidade, ideal para incorporar bolhas de ar e suspender as partículas de farinha e açúcar (REDDY & JEYARANI, 2001; COULTATE, 2004; FENNEMA, 2005; MEZTROT, 2005), principalmente em bolos e sorvetes. Óleos de palma e algodão em suas formas líquidas e parcialmente hidrogenadas são frequentemente incluídos em formulações de *shortenings* e

margarinas para promover a cristalização  $\beta'$  (MEZTROTH, 2005). A formação de isômeros trans na hidrogenação parcial de óleos favorece a formação de formas  $\beta'$  (DÍAZ & GIOIELLI, 2006). As gorduras predominantemente  $\beta$  formam grandes cristais, os quais resultam em uma textura granulada; embora difíceis de serem aeradas, elas são valiosas para alguns produtos de panificação como Pâte Brisée e Pâte Sucrée (COULTATE, 2004; FENNEMA, 2005; MEZTROTH, 2005). O óleo de soja totalmente hidrogenado, girassol, milho, amendoim, canola, oliva coco, manteiga de cacau e a banha tendem a cristalizar na forma  $\beta$  (MEZTROTH, 2005; DÍAZ & GIOIELLI, 2006).

As cadeias de carbono de ácidos graxos saturados podem adotar várias conformações que tendem a ser estendida, pois isso minimiza as repulsões estéricas entre os grupos metileno vizinhos. Ácidos graxos saturados e triacilgliceróis de ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e com as atrações de Van der Waals são fortes, eles possuem pontos de fusão relativamente elevados. Os pontos de fusão aumentam com o aumento do peso molecular. A configuração cis da ligação dupla de um ácido graxo insaturado, presente num triacilglicerol impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização cristalina, causando a redução da atração de Van der Waals, entre as moléculas (SOLOMONS & FRYHLER, 2002).

### **3.4. GORDURAS ESPECIAIS**

Gorduras especiais usadas em panificação são produtos com faixa de consistência que vai desde um óleo líquido até gorduras plásticas com alto ponto de fusão (JACOB & LEELAVATHI, 2007). Os óleos e as gorduras têm um papel importante na panificação. A gordura é utilizada para lubrificar a massa, formar complexos com o amido (impedindo a retrogradação) e com as proteínas, aumentar o volume (pela incorporação de ar na massa), conferir maciez, melhorar as qualidades gustativas e aumentar a vida de prateleira do produto, além de melhorar a transferência de calor na massa (COULTATE, 2004; STAUFFER, 2005).

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, podendo ser usada sob temperaturas diversas sem que haja perda da capacidade de aeração nem de sua consistência (GRIMALDI *et al*, 2000).

As gorduras comestíveis comercialmente preparadas para uso em frituras, produtos de panificação, e com ingrediente em recheios, gelados entre outros itens, são formuladas pela mistura de diferentes tipos de gorduras e são chamadas de *shortenings*. Este nome se deve ao fato de que quando a gordura é misturada à farinha previne a retrogradação do amido, literalmente “encurtando-a”, resultando em um bom produto. *Shortenings* são tipicamente formados por 100% de gorduras animal e/ou vegetal, que foram cuidadosamente processados e desodorizados. A forma mais reconhecida e usada apresenta maciez e plasticidade com aroma suave e odor não detectável, e ainda, alguns tipo apresentam cor e aroma de manteiga (METZROTH, 2005).

Um *shortening* é um exemplo clássico de uma gordura plástica altamente funcional, preparada comercialmente sob leve refrigeração, plastificando e temperando corretamente o blend de óleos e gorduras fundidos. A plasticidade de um *shortening* se deve a presença da fase líquida e sólida, onde a fase sólida deve estar finamente dispersa em toda matriz sólido-líquido e unida por forças internas de coesão em uma adequada proporção (METZROTH, 2005, KARABULUT & TURAN, 2006), formando uma matriz cristalina tridimensional assim, a fase sólida retém a porção líquida, conferindo plasticidade e rigidez ao sistema. Um desempenho satisfatório dessas gorduras depende principalmente da consistência e de sua estrutura cristalina, sendo que consistência depende da razão de sólido para líquido a diferentes temperaturas (CHRYSAM, 1985; REDDY e JEYARANI, 2001).

Gorduras para panificação requerem plasticidade associada a uma ampla faixa de fusão. A porção sólida de um *shortening* contribui para a estrutura da massa e do produto final, e a entrada de bolhas de ar durante a fase de mistura. Estas duas funções são as chaves para selecionar o *shortening* adequado para uma determinada aplicação (O'BRIEN, 2005; JACOB & LEELAVATHI, 2007, BLOCK, 1997).

As propriedades de um óleo ou gordura que determinam seu uso em produtos de panificação são: 1) a relação entre a fase sólida e a fase líquida; 2) a plasticidade do *shortening* sólido e 3) a estabilidade oxidativa deste óleo (STAUFFER, 2005; BRAIPSON-DANTHINE e DEROANNE, 2004).

Em pães o volume aumenta de acordo com a quantidade de gordura plástica acrescentada à massa, até um limite de 5% de gordura (sobre o peso da farinha), porém entre 3 e 4% consegue-se o mesmo

efeito. Isto porque a massa expande durante um longo tempo na presença de *shortenings* (STAUFFER, 2005).

*Shortenings* para bolos e bolachas doces devem ajudar a melhorar a incorporação de ar na massa. O *shortening* deve ser sólido, mas também plástico, de modo a circular cada bolha de ar. Para Cake donuts os *shortenings* devem ser emulsificados para maior incorporação de ar na massa, assim, quando a massa é frita, uma grande quantidade de água é evaporada, em contra partida, igual volume de óleo é absorvido pela massa, por isso a gordura usada na fritura dos donuts deve apresentar alto ponto de fusão, deste modo o produto final apresentará características de textura e crocância desejáveis. Já para bolachas salgadas os *shortenings* devem ter a capacidade de formar camadas, pois as camadas de gordura formam regiões de baixa tensão do amido, resultando na textura escamosa e crocante da bolacha (STAUFFER, 2005). Em cookies, além de contribuir com lubrificação e incorporação de bolhas de ar na massa, a gordura previne o desenvolvimento excessivo do glúten (JACOB & LEELAVATHI, 2007)

*Shortenings* com ampla faixa de plasticidade apresentam propriedades de cremosidade com larga faixa de trabalho e tolerância ao aquecimento, por isso não devem apresentar-se muito firmes a uma temperatura ente 10-16 °C e nem muito macios a 32-38 °C, mantendo assim, muito do seu conteúdo de gordura sólida sob uma ampla faixa de temperatura (METZROTH, 2005; O'BRIEN, 2005). Essas características permitem o uso desse tipo de *shortening* para em panificação principalmente em folhados, onde se requer plasticidade, mas ao mesmo tempo consistência firme (O'BRIEN, 2005).

Em *Shortenings* com curta faixa de plasticidade, o importante é a estabilidade oxidativa e rápida fusão, por isso, destinados a frituras, nondairy (Substitutos de Gordura de Leite), recheio de bolachas, confeitos que requerem estabilidade de aromas (O'BRIEN, 2005). O valor de gordura sólida pode ser maior que 50 a 10°C, mas geralmente menor que 10 a 40 °C, o que indica que não podem ser trabalhados sob uma ampla faixa de temperatura. Tendem a ser duros e quebradiços a 18,3 °C e macios a 32,2 °C (METZROTH, 2005).

*Shortenings* fluídos são suspensões fluídas de gordura em óleo, com pequena porcentagem de gordura sólida, onde a fase líquida pode ou não ser hidrogenada dependendo da consistência do produto final e da estabilidade oxidativa requerida. Estes foram desenvolvidos para produtos alimentícios onde a capacidade de fluir, em temperatura ambiente e abaixo dessa, é o importante (O'BRIEN, 2005), apresentam

cerca de 10 % de gordura sólida a 10 °C (BLOCK *et al*, 1999). *Shortening* líquidos são óleos límpidos, com SFC plano contendo normalmente baixíssimo conteúdo de gordura sólida e/ou emulsificantes. São usadas tanto para culinária como para saladas, onde a forma de cristalização não é o mais importante, mas sim, a fluidez, homogeneidade e estabilidade, por isso, apresentam uma curva de sólidos plana. *Shortenings* líquidos e fluidos são usados em saladas e em fritura industrial, neste caso sua funcionalidade vai além da transferência de calor no meio, pois interagem com os componentes do alimento para desenvolver um alimento único, com sabor e odor satisfatórios (METZROTH, 2005).

*Shortenings* chips são produtos de óleos comestíveis solidificados com alto ponto de fusão, formato de flocos de fácil manuseio, para uma função específica em um produto alimentício. Os quais são tradicionalmente produtos de gordura saturada conhecida como gordura dura ou estearina (O'BRIEN, 2005; BLOCK 1997).

*Shortenings* em pó podem ser obtidas de duas maneiras: 1) atomizados por spray dry ou 2) atomizados depois de refrigerados. A atomização de gordura refrigerada se dá pela pulverização da gordura sólida sob um rolo refrigerador que irá triturar e peneirar as partículas quebradas (O'BRIEN, 2005). Para a atomização por spray dry são usados *shortenings* parcialmente hidrogenados encapsulados em material solúvel em água, o conteúdo de gordura é em torno de 75 e 80% (METZROTH, 2005; O'BRIEN, 2005).

*Shortening* de uso geral foram desenvolvidos para uso doméstico e para permitir a produção de uma variedade de produtos de padaria, por empresas que não podem estocar itens especiais, contém emulsificantes para realçar a cremosidade e melhorar a retenção de ar, apresentam tipicamente uma ampla faixa de plasticidade, a qual é essencial, pois estes produtos devem resistir a grandes variações de temperatura durante a expedição e estocagem (METZROTH, 2005).

Um *shortening* manufaturado pode ser usado como gordura base, assim uma base ou uma série de bases são necessárias para cada produto diferente. As vantagens do uso de gorduras base são duas: controle e eficiência. A gordura base é a gordura feita com características de ampla faixa de temperatura para ser trabalhada e apresentar tolerância ao aquecimento (O'BRIEN, 2005).

*Shortenings* especiais (roll-in) são produtos especialmente usados para panificação. Seu principal uso é em massas folhadas, onde a gordura é posta sobre a massa espichada e estas são dobradas formando camadas intercaladas de massa e gorduras (SIMOVIC *et al*, 2009). Um

*shortening* para massa folhada deve apresentar 40% ou mais de gordura sólida a 10°C e cerca de 20% de gordura sólida a 33,3 °C (METZROTH, 2005). Em folhados a gordura fica entre as camadas de massa, e é manipulada para formar uma camada consistente de massa alternada com gordura. Nessa categoria de produtos, encaixam-se as massas folhadas, o folhado Dinamarquês e os croissants (KAYLEGIAN, 1999).

*Shortenings* especiais têm sido formulados para aplicações específicas incluindo bolos, misturas prontas para bolo, pão, Danish e massa-folhada, pastel, bolacha, bolachas doces, sorvetes, cremes, recheios, coberturas, substitutos de gordura do leite, fritura, etc (BLOCK, 1997; GRIMALDI *et al*, 2000; REDDY e JEYARANI, 2001 CHIU e GIOIELLI, 2002; BRAIPSON-DANTHINE e DEROANNE, 2004; KARABULUT *et al*, 2004; METZROTH, 2005; ADHIKARI *et al*, 2009; RIBEIRO *et al*, 2009c; BLOCK, 1992) classificou diferentes gorduras comerciais em líquida, moles, de consistência intermediária, semi-dura e muito dura, de acordo com o perfil de sólidos.

Além das gorduras específicas usadas há ainda as margarinas, as quais são emulsões do tipo água em óleo, onde a fase aquosa esta dispersa de forma contínua em forma de gotas na fase oleosa (YOUNG & WASSEL, 2008). No Brasil é obrigatória a presença de leite ou derivados, além de água, óleo ou gordura e vitamina A, e opcional o uso de cultura de fermentação, sal, gema de ovo, amido, açúcares, proteínas, maltodextrina, e outras vitaminas e sais minerais. É permitido o uso de aditivos como acidulantes, antioxidantes, conservantes, corantes, emulsificantes, reguladores de acidez, realçadores de sabor, aromatizantes, estabilizantes desde que respeitados os limites da legislação (BRASIL, 1997). Cada aditivo tem sua função específica na margarina auxiliando na plastificação, aroma, maciez, textura, cor, estabilidade e varia de acordo com a legislação de cada país e a aplicação de cada margarina. A fase oleosa é composta pela gordura, aromas, vitaminas lipossolúveis, emulsificantes e carotenos; a fase aquosa é composta por água, sais, leite ou leite em pó e conservantes (BOLCKISCH, 1998).

Assim como *shortenings* suas propriedades podem ser ajustadas para padaria e cozinha. A fase oleosa da margarina não é homogênea, mas consiste de uma rede de gordura cristalina e de aglomerados de cristais de gordura com óleo líquido. A estabilidade mecânica da margarina se deve a rede cristalina bem como a estabilidade da emulsão. As ligações das gotas de água finamente dispersas contribuem para a

estabilização da emulsão. Para alcançar certa consistência, a rede cristalina construída, tem que ser intencionalmente destruída por trabalho excessivo, e pela aglomeração dos cristais a estabilidade é recuperada. O crescimento dos cristais continua após o produto ter sido processado e envasado, então a margarina passa por uma etapa de maturação até que a cristalização se completa (BOLCKISCH, 1998).

Na indústria de margarinas e gorduras vegetais existe uma faixa de variação permitida em relação ao conteúdo de gordura sólida 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).

### **3.4.1. Massa Folhada**

A massa folhada é um produto de confeitaria consumido no mundo todo. É composto basicamente por farinha de trigo; gordura; água; sal e não contém fermento, nem biológico nem químico, porém apresenta uma estrutura complexa. Os ingredientes são misturados e a massa é espichada com rolos para obter-se uma camada de massa que será coberta, em parte, por uma camada de gordura e fechada formando um sanduíche (Figura 3.8), este sanduíche será espichado com rolos formando camadas, a operação de laminação e prega se repete dando lugar a múltiplas camadas alternadas de massa e gorduras, esse processo é realizado em etapas, com pequenos intervalos de descanso, quando assada, a gordura funde e a massa libera umidade, que se torna vapor “soprando” as camadas de massa, formando uma delicada estrutura escamosa e quebradiça (HOSENEY, 1991; HAY, 1993; METZROTH, 2005; STAUFFER, 2005). A qualidade final do produto depende da qualidade da massa, da farinha e da gordura, e do processo subsequente. Para que o sistema ocorra adequadamente, a gordura utilizada deve ter propriedades físicas corretas e, como as características da gordura se alteram rapidamente com a temperatura, se deve controlar cuidadosamente a temperatura da massa (HOSENEY, 1991; HAY, 1993; STAUFFER, 2005, 2006). A laminação é um processo aplicado em produtos de panificação para sustentar a estrutura de camadas antes de assar e promover uma estrutura quebradiça após assar, essa estrutura

quebradiça é essencial em massas folhadas, croissant e Danish (KAZIER & DYER, 1995).

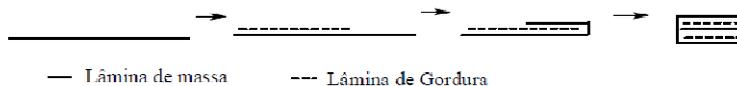


Figura 9. Representação esquemática do processo de folhagem da massa folhada. Fonte: KAZIER & DYER (1995).

A qualidade da massa folhada é avaliada pelo alto valor de peso e volume específicos, além de aceitáveis características de textura e da sensação característica que este alimento causa na boca (HAY, 1993; STAUFFER, 2005). As propriedades reológicas da massa água-farinha também estão relacionadas com a quantidade e a composição das proteínas da farinha, as quais são desenvolvidas para promover certo grau de elasticidade na massa para laminação (HAY, 1993; KAZIER & DYER, 1995; STAUFFER, 2005). As propriedades físicas da farinha de trigo hidratada é resultado de interações covalentes e não covalentes das proteínas do trigo. Estas interações são alteradas no processo de mistura e desenvolvimento da massa, os efeitos químicos específicos incluem: rompimento de ligações dissulfeto, distensão e ruptura da cadeia, alteração dissulfeto-sulfidril, formação de ligações cruzadas ditirosina, interação de radicais livres e principalmente reorganização das ligações de hidrogênio (ROBERTSON *et al*, 2006).

A água na massa transforma-se em vapor durante o forneamento e a gordura cria um meio impermeável, o vapor fica em cima de cada camada, forçando uma expansão devido à pressão de vapor crescente embaixo de cada camada impermeável (KAZIER & DYER, 1995). Próximo ao fim do ciclo de panificação a gordura funde totalmente e é absorvida pela massa promovendo uma textura amanteigada e delicada (HAY, 1993; KAZIER e DYER, 1995; STAUFFER, 2005). A gordura para massa folhada deve possuir características estruturais específicas com uma plasticidade predeterminada, firmeza e perfil de sólidos. Embora a manteiga seja tradicionalmente a gordura usada para massa folhada, foi gradualmente substituída por outras gorduras, as quais, geralmente apresentam uma curva de sólidos plana, com considerável teor de sólidos a altas temperaturas (SIMOVIC, *et al*, 2009; KAZIER e DYER, 1995).

Os *shortenings* para massa folhada devem ter plasticidade e firmeza bem específica, com estabilização na forma  $\beta'$ , para formar uma contínua e inquebrável camada, enquanto a mesma é trabalhada, tornando-se cada vez mais fina possibilitando a formação de camadas sobrepostas, o que contribui para a estrutura quebradiça do produto final. Se a gordura é significativamente mais dura que a massa à temperatura de refrigeração, então quando uma massa após o descanso é espichada, a gordura não se espalhará uniformemente entre as camadas de massa e é provável que as perfure. Se a gordura for muito macia a temperatura ambiente, então, assim que houver um aquecimento da massa enquanto ela for espichada com rolos a gordura ensopará a massa, e as camadas adjacentes de massa se unem, e o efeito de camadas se perde (STAUFFER, 2005). O efeito desejado é obtido com a mistura de gorduras com ponto de fusão relativamente alto e gorduras mais líquidas que contribuirão com as características de plasticidade por uma ampla faixa de temperatura (CHRYSAM, 1985; BLOCK, 1997; REDDY & JEYARANI, 2001).

GARCÍNUNO & GARCIA (2005) com o objetivo de compreender a importância do tempo de repouso da massa sobre a qualidade do produto final, observaram que massas folhadas produzidas com trigo com médio a alto valor protéico apresentam maior altura e volume específico quando a massa é submetida a repouso entre as folhagens. SIMOVIC *et al* (2009) observaram que diferentes tempos de repouso provocam diferenças significativas na altura, volume específico e atributos sensoriais.

Uma gordura para folhar deve promover as melhores características sensoriais, sem deixar a sensação de cera ou sebo no céu da boca. Tradicionalmente a manteiga foi usada como gordura para laminar em muitos países, porém sua aplicação é limitada a baixas temperaturas, como as de refrigeração, além disso, o alto teor de saturados e colesterol, e o preço, acabam limitando seu uso. Margarina com 80% de lipídeos também são muito usadas, essas geralmente apresentam alto teor de gordura sólida, mas baixo ponto de fusão, evitando que o produto final apresente a sensação de cera ou sebo no céu da boca. A margarina para folhar deve ser capaz de suportar os processos de extrusão e laminação e não deve ser absorvida pela massa (KAZIER & DYER, 1995).

KAZIER & DYER (1995) falam do uso de meios para laminação, em substituição a margarinas, manteiga e *shortening*, sem gordura ou com teor reduzido de gordura, como géis de carboidratos, porém devido a suas propriedades hidrofílicas, o resultado é uma massa

semelhante a um pão. Os mesmo autores obtiveram bons resultados usando margarinas com reduzido teor de gordura.

POPPER (2009) patenteou o uso da enzima sulfidriloxidase na estabilização da massa para massa folhada, croissant e Danish Pastry e obtiveram bons resultados principalmente em relação a volume e sabor. OKAMOTO e YAMAWAKI (2009) patentearam uma emulsão de água em óleo zero trans (fase lipídica rica em oleína de palma) para uso para folhagem de massa folhada, croissant e Danish Pastry, resultando em produtos com excelente aroma e textura. BUWALDA *et al*, (2009) patentearam uma emulsão de água em óleo com amido (amilomaltase na fase aquosa) com reduzido teor de gordura para uso para folhar massa folhada, resultando em um produto final com boas características. BRILL-NEUMANN e HENTSCHEL (2009) patentearam gordura com alto teor de saturados principalmente ácido palmítico, para uso para folhar massa folhada.

### 3.5. FORMULAÇÃO DE GORUDRAS – BLEDING

A primeira mistura de gorduras, que deu origem a primeira margarina, foi patenteada e manufaturada em 1869 por Hippolyte Mege Mories, um químico francês, que misturou tecido do ubre de vaca (tratado previamente com suco gástrico) com a nata do leite, em um processo que deu origem a porção sólida que foi trabalhada e salgada (CHRYSAN, 2005).

As matérias-primas usadas para confecção dos *shortenings* e margarinas evoluíram de uma gordura natural para blends de óleos com gorduras sólidas, depois para gorduras parcialmente hidrogenadas e posteriormente para blends com aditivos como emulsificantes, antioxidantes, antiespumantes, quelantes de metais, entre outros. Atualmente os *shortenings* são ingredientes essenciais em praticamente todos os tipos de produtos alimentícios preparados, pois afetam a estrutura, estabilidade, flavor, qualidade de armazenamento, características sensoriais e aparência visual do alimento preparado (O'BRIEN, 2005).

### 3.3.3 Processo de Blending

Óleos e gorduras podem ser misturados para produzir óleos (ou gordura) com uma composição em ácidos graxos específica, ou com estabilidade oxidativa e consistência específica. Em um processo chamado blending diferentes gorduras são misturadas com o objetivo de obter um produto adequado a cada especificação, sendo que o número de gorduras usadas depende da especificidade do produto final (BLOCK, 1997; BLOCK *et al*, 1999; METZROTH, 2005; SHAHIDI & SENANAYAKE, 2009). Blends de duas ou mais gorduras são usados principalmente na formulação de margarinas, *shortenings*, óleos para fritura, óleos para saladas e alguns outros óleos especiais. Este é um processo que requer poucos investimentos, e não é necessário modificar quimicamente os componentes que serão misturados. A consistência do produto pode ser estabelecida usando alguns critérios analíticos, como a composição em ácidos graxos, conteúdo de gordura sólida, índice de iodo, ponto de fusão, entre outros (SENANAYAKE & SHAHIDI, 2005).

A escolha das gorduras para o blend segue três critérios: o alcance das propriedades físicas requeridas, exigências de rotulagem e considerações fisiológicas e nutricionais (BOCKISCH, 1998). O desafio da indústria de alimentos na substituição da gordura trans em diversos produtos reside no desenvolvimento de formulações que apresentem funcionalidade equivalente e viabilidade econômica, não acarretando aumento substancial do teor de ácidos graxos saturados em alimentos (RIBEIRO *et al*, 2007).

Em escala industrial, o processo de blending requer um tanque e um medidor (onde as proporções serão medidas, fundidas e homogeneizadas). O tanque para o blending deve contar com um sistema de agitação e aquecimento, para assegurar a completa uniformidade do produto. Em alguns casos usa-se atmosfera modificada com nitrogênio, para proteger o produto da oxidação (CHIU & GIOIELLI, 2002; SENANAYAKE & SHAHIDI, 2005).

Tradicionalmente o blend é feito de modo empírico, pois o pesquisador determina possíveis misturas e após estas são caracterizadas, assim ocorrem muitos erros de formulações, sendo necessário formular e caracterizar diversas formulações, e muitas destas não chegam nem perto do resultado desejado. Geralmente adota-se um planejamento com seis experimentos (proporções 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100, quando se tratam de dois componentes) para

realização dos blendings (CHIU & GIOIELLI, 2002; PÉREZ-MARTÍNEZ *et al*, 2007; ZAIDUL *et al*, 2007).

### 3.3.4. Redes Neurais

Em 1997, Block *et al*, propuseram um método alternativo para a formulação de gorduras, método este baseado no uso de redes neurais.

As Redes Neurais Artificiais (RNAs), são ferramentas de inteligência artificial utilizadas nas mais diversas áreas de aplicação para prever, classificar, otimizar, controlar, entre outras aplicações, com intuito de solucionar problemas (BLOCK, 1997; BLOCK *et al*, 1999; VALE & ZAMBIAZI, 2000; POPPI *et al*, 2001; SOUSA *et al*, 2003; CORRÊA *et al*, 2006; BHATTACHARYA & PETEL, 2007; OGLIARI *et al*, 2008).

As RNAs são inspiradas na arquitetura do cérebro humano e representam uma classe de modelos não lineares, capazes de aprender com exemplos. Apresentando estrutura em rede, na qual a informação é passada para uma camada de entrada, processadas em camadas intermediárias e reproduzidas em uma camada de saída. O modelo de uma rede é definido pelo número de neurônios de cada camada e pelos pesos de cada uma das conexões entre camadas (SOUSA, 2003; OGLIARI *et al*, 2008).

As interconexões representam conhecimento, baseada nesta estrutura, as conexões são ajustadas em ordem de armazenamento de informação relacionando as características de entradas e respectivas saídas, assim, como resultado natural, a informação fica armazenada na rede (fase de treinamento) (SOUSA, 2003; OGLIARI *et al*, 2008). O conhecimento armazenado é distribuído ao longo das conexões da rede, e cada conexão pode representar uma parte da informação, sendo esta a sua principal característica (OGLIARI *et al*, 2008).

Para o treinamento, Sousa (2003) cita duas formas de aprendizagem, a supervisionada e a não supervisionada, sendo que, a forma mais comentada e usada seja a aprendizagem supervisionada, na qual a informação é fornecida à rede através dos dados de entrada e dos resultados desejados. Neste modo, a rede utiliza os dados da entrada e, através de pesos, tenta chegar ao resultado desejado pelo supervisor.

Entre os tipos de redes, a mais simples (usada em sistemas supervisionados) é a Backpropagation, este algoritmo utiliza a retroalimentação onde os pesos são modificados durante o cálculo de

modo que o próximo peso será dado em função do peso atual, da diferença entre a saída desejada e a atual e, da taxa de aprendizado, chegando ao fim quando os resultados reproduzem adequadamente a saída desejada, assim o desvio padrão entre os dados é sempre o menor possível (VALE & ZAMBIAZI, 2000; SOUSA, 2003).

Considerando que o conhecimento pode ser representado como parâmetros de um problema, a habilidade da rede em predizer (resultar na melhor probabilidade de escolha) geralmente excede a dimensão paramétrica do problema, com isso, a relação entre os pesos das conexões e a informação armazenada não é direta. As redes apresentam algumas limitações, uma vez que a saturação da rede ou overtraining, resultante de uma fase de treinamento muito longa, faz com que a rede comece a tomar decisões arbitrárias, especializando-se no grupo de variáveis utilizado no treinamento e perdendo sua capacidade de generalização. Supondo que uma rede seja treinada para convergir adequadamente para o melhor e mais apropriado peso, é possível fazer generalizações usando características relacionadas ao aprendizado de entrada e saída (VALE & ZAMBIAZI, 2000; OGLIARI *et al*, 2008).

De acordo com Ogliari *et al* (2008) a melhor arquitetura e intervalos de predição para ser usado no aperfeiçoamento de resultados é a arquitetura de multicamadas (três camadas) (Figura 3.9), onde há uma camada de entrada de dados (camada X) com 5 neurônios (j), uma segunda intermediária (camada A) com mais 5 neurônios (k), por fim uma de saída (camada B) de dados com 1 neurônio (L), e os pesos são dados pelas conexões formadas entre as camadas ( $w_{1jk}$  e  $w_{2k}$ ). Porém, Ganjyal *et al* (2006) encontrou diferentes arquiteturas de redes neurais para descrever a taxa de expansão, índice de absorção de água e velocidade da rosca com base nas propriedades da farinha e amido de arroz extrusado.

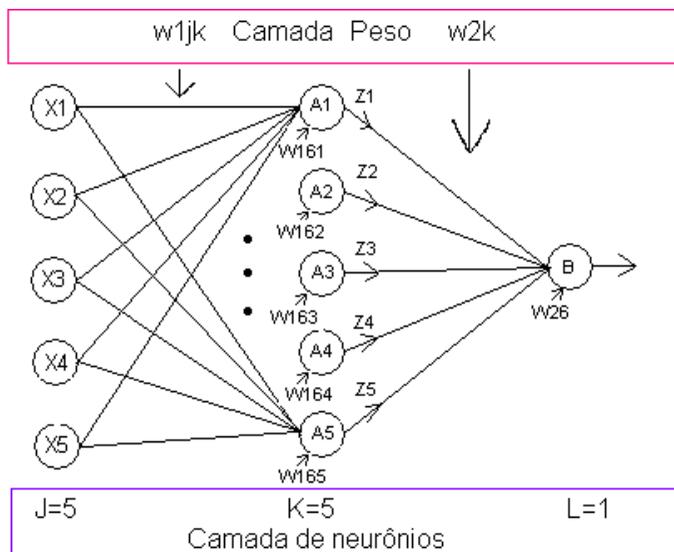


Figura 10. Modelo de ilustração dos neurônios que representam a arquitetura fixada. Fonte: (OGLIARI *et al*, 2008).

Em 1997, Block, construiu, treinou e avaliou três redes neurais, utilizando a de melhor desempenho na formulação de gorduras hidrogenadas. O modelo utilizado contou com seis neurônios na camada de entrada, seis neurônios em cada camada intermediária e três na camada de saída. Como dados de entrada foram fornecidos à rede o conteúdo de gordura sólida a diferentes temperaturas, sendo solicitado a melhor formulação utilizando três matérias-primas (duas bases hidrogenadas e um óleo), também, foi inserido um sistema suporte da tomada de decisão que considerou a disponibilidade de matéria-prima e custo. Além da formulação a rede forneceu um perfil de sólidos de todas as soluções propostas em ordem crescente de erro.

Partindo do princípio que a automação do processo apresenta vantagens para a indústria, pois acelera o processo e diminui custos, principalmente de tentativa e erro, várias áreas vem utilizando as RNAs, Corrêa *et al* (2006) usaram as redes para o desenvolvimento de sistemas viários no planejamento de transportes; Sousa *et al*, (2003) propuseram a determinação da quantidade de carne mecanicamente separada em salsichas comerciais por redes neurais; Vale & Zambiasi, (2000) aplicaram as redes para prever a estabilidade de óleos vegetais; 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; Horimoto *et al* (1995) usaram diferentes variáveis de processo e de composição do trigo para prever o volume da massa de pães elaborados de diferentes cultivares de trigo através de uma rede neural (Brainmaker software); Zambiasi e Przybylski (2000) usaram as redes neurais para prever a estabilidade de óleos vegetais pelo índice de oxigênio, usando a composição química como grupo de treinamento; Bathacharya & Patel (2007) usaram redes neurais para prever os parâmetros de dispersão da cobertura de maltodextrinas em alimentos a partir dos parâmetros reológicos da cobertura; Cerqueira *et al* (2001) utilizou calibração multivariada para otimização de redes neurais para determinação de nitrogênio em folhas de trigo.

### 3.6 PROCESSAMENTO DE GORDURAS ESPECIAIS

A consistência final de *shortenings* e margarinas não dependem apenas do tipo de gorduras e óleos usados na formulação, mas também, do processo pelo qual são submetidos, equipamentos e condições usadas na sua solidificação, e, condições sobre as quais estes produtos são estocados para posterior utilização. Blends líquidos corretamente formulados podem ser convertidos em sólidos plásticos, somente quando nos equipamentos empregados há controle sob o sistema de resfriamento (METZROTH, 2005). O processo de plastificação ou cristalização controlada é uma seqüência de etapas de cristalização a diferentes temperaturas e aplicação de força mecânica (BOLCKISH, 1998), é mais do que simplesmente reduzir a temperatura para promover a solidificação, tem o objetivo de melhorar a aparência, estabilidade, textura, funcionalidade, uniformidade e permitir reprodutibilidade em *shortenings* e margarinas (O'BRIEN, 2003).

A propriedade de super-resfriamento que o TAGs apresentam, é um fator crítico no processo de plastificação, a sua capacidade de apresentar-se líquido mesmo em temperaturas abaixo de seu ponto de fusão, se deve ao fato de as gorduras apresentarem polimorfismo. Na prática, a temperatura para a qual o produto é super-resfriado, processado e envasado, é controlada para resultar em um produto com ampla faixa de trabalho. A dimensão do super-resfriamento ao qual o *shortening* ou margarina é submetido pode afetar não somente sua consistência, mas também seu ponto de fusão e solidificação (O'BRIEN, 2003). Para que haja a formação de cristais pequenos, *shortenings* ou

margarinas devem ser resfriados muito rapidamente, tão rápido que virtualmente não haja formação de cristais, embora haja frio suficiente para apresentar níveis significativos de gordura sólida. Para que seja possível o produto não pode permanecer mais de 20 segundos no trocador de calor, e o líquido refrigerante deve apresentar alta eficiência (amônia ou cloroflourcarbono). Quando se inicia a cristalização, se o produto não for submetido a um processo de agitação e trabalho mecânico, tornar-se-á muito duro (O'BRIEN, 2003; METZROTH, 2005).

A forma pela qual a teoria de plasticidade e cristalização foram aplicadas e empregadas, na prática, pode ser discernida observando os equipamentos de produção comercial (METZROTH, 2005). Existem dois métodos diferentes para processamento de margarinas: Churn-Drum (processo descontínuo) ou por meio de Trocadores de calor com superfície raspada (processo contínuo), o último também empregado no processamento de *shortenings* (BOLCKISH, 1998).

No processo descontínuo Churn-Drum a margarina é emulsificada em um sistema de bate-deira que consiste de um cilindro com dois pontos para refrigeração, em seguida a emulsão é levada a um batedor onde refrigerado sob rotação horizontal. Posteriormente a margarina é envasada e estocada até a cristalização ser completa (BOLCKISH, 1998).

Para o processo contínuo o sistema além de trocadores de calor com raspadores de superfície, os ingredientes são homogeneizados e bombeados para trocadores de calor, onde a combinação é resfriada, cristalizada e sofre trabalho mecânico (BOLCKISH, 1993; METZROTH, 2005; WAUKESSHA CHERRY-BURRELL, 2010). As condições de processamento do *shortening* ou margarina dependem do modelo do equipamento, a empresa Waukesha Cherry-Burrell, desenvolveu o sistema mais conhecido chamado Votator, em um dos modelos o *shortening* é formulado a temperatura variando entre 49 e 60 °C, passando então, gravimetricamente, para o tanque de armazenamento de matéria-prima, para manter o nível constante há uma válvula flutuante; o *shortening* fundido é retirado deste tanque por uma bomba rotativa com deslocamento positivo. Ar ou outro gás inerte é injetado na gordura fundida para auxiliar na saída do tanque, uma válvula de contra-pressão mantém a pressão constante a 24 bar. Esses fatores são necessários para manter a densidade do *shortening* constante, este apresenta cerca de 10 a 15% de ar uniformemente incorporado. A incorporação de ar ou outro gás inerte resulta em um produto com aspecto branco e cremoso,

brilhoso, macio, homogêneo, com maior volume final, e com reduzido teor calórico e teor de gordura saturada na porção. Um trocador de calor do tipo casco e tubo (shell-and-tube), pré-resfria o *shortening* até seu ponto de fusão, este, com uma menor carga de calor, flui diretamente para a unidade A (Figura 3.10), de 2 cilindros, onde o *shortening* é super-resfriado até aproximadamente 18 °C, ou até a temperatura determinada requerida para alcançar a plasticidade desejada. O *shortening* é então, conduzido para a unidade B, onde sofre agitação e trabalho mecânico suficiente para cristalização e plastificação ideal, um diagrama do processo é apresentado na Figura 3.12 (O'BRIEN, 2003; METZROTH, 2005).

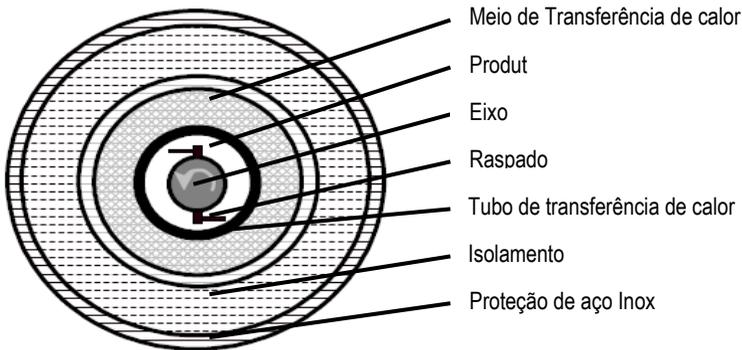


Figura 11. Desenho em corte transversal de um trocador de calor (Unidade A) em um sistema Votator. Fonte: WAUKESSHA CHERRY-BURRELL (2010).

A unidade B trata-se de um cilindro encamisado com pinos presos na forma de espiral nas paredes e no eixo central que gira dentro da unidade (Figura 3.11). Para uma ótima plasticidade, o produto super-resfriado deve ser mecanicamente trabalhado durante a formação e crescimento dos cristais, até todo o calor latente de cristalização ser dissipado (BOLCKISH, 1993; O'BRIEN, 2003), esse calor latente provoca uma elevação na temperatura de 5 a 8°C, na unidade B (METZROTH, 2005).

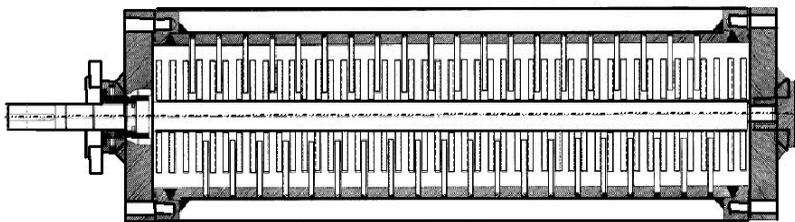


Figura 12. Desenho em corte seccional da unidade de trabalho e agitação Unidade B. Fonte: METZROTH (2005).

O *shortening* totalmente plastificado é forçado a passar por uma válvula de extrusão, que mantém a pressão interna das unidades A e B em cerca de 17 a 20 bar, essa pressão com a extrusão, garantem a completa dispersão do gás e a quebra de alguns agregados cristalinos. Uma segunda válvula de extrusão, e uma bomba de reforço desenvolvem a força necessária para que a massa cristalina e viscosa flua até o envase. A capacidade do sistema pode ser ampliada, variando o número de unidades de frio e trabalho (METZROTH, 2005). A seqüência de resfriadores e cristalizadores dependem da matéria-prima e das propriedades desejadas ao produto final (BOLCKISH, 1993).

Outros sistemas semelhantes foram desenvolvidos por outras empresas, a Crown Iron Company desenvolveu o trocador de calor Chemetator, para manufatura de *shortenings* e margarinas, com 4 cilindros de resfriamento, com motores e sistemas de refrigeração individuais. A Gerstenberg & Agger S.A., desenvolveu o Gerstenberg e Agger System, para manufatura de *shortenings* e margarinas, com 4 cilindros de resfriamento com 2 sistemas independentes de refrigeração, em um sistema para manufatura de margarina para folhados com 6 cilindros de refrigeração com 3 sistemas independentes de refrigeração, que exercem pressão de 180 bar sob o produto (METZROTH, 2005).

Block *et al* (2003) valeu-se de uma planta piloto modelo Perfector 3 x 57 Gertenberg & Agger para obtenção de diferentes margarinas formuladas com 2 bases hidrogenadas e um óleo a partir de dados obtidos por uma rede neural. Ahmadi & Marangoni (2009) usaram equipamento Votator para texturizar *shortenings* para cookies, com o objetivo de melhorar a plasticidade, por meio de processamento, onde a gordura derretida foi rapidamente resfriada em uma unidade de refrigeração, na qual ocorreu a cristalização sob cisalhamento, esse

processo não só melhora a plasticidade e textura da mistura, mas também remove calor de cristalização da amostra. Os mesmos autores observaram que o tratamento térmico e mecânico afetaram a aparência e a morfologia dos cristais de gordura, tornando-os menores, com maior agregação e maior uniformidade, quando comparados com os mesmo cristais de gorduras antes do processamento.

Liu, *et al* (2009), utilizou um cristalizador Gerstenberg & Agger na produção de *shortenings* e margarinas, o sistema era formado por dois tanques de fusão, um sistema de refrigeração e uma unidade de trabalho e agitação.

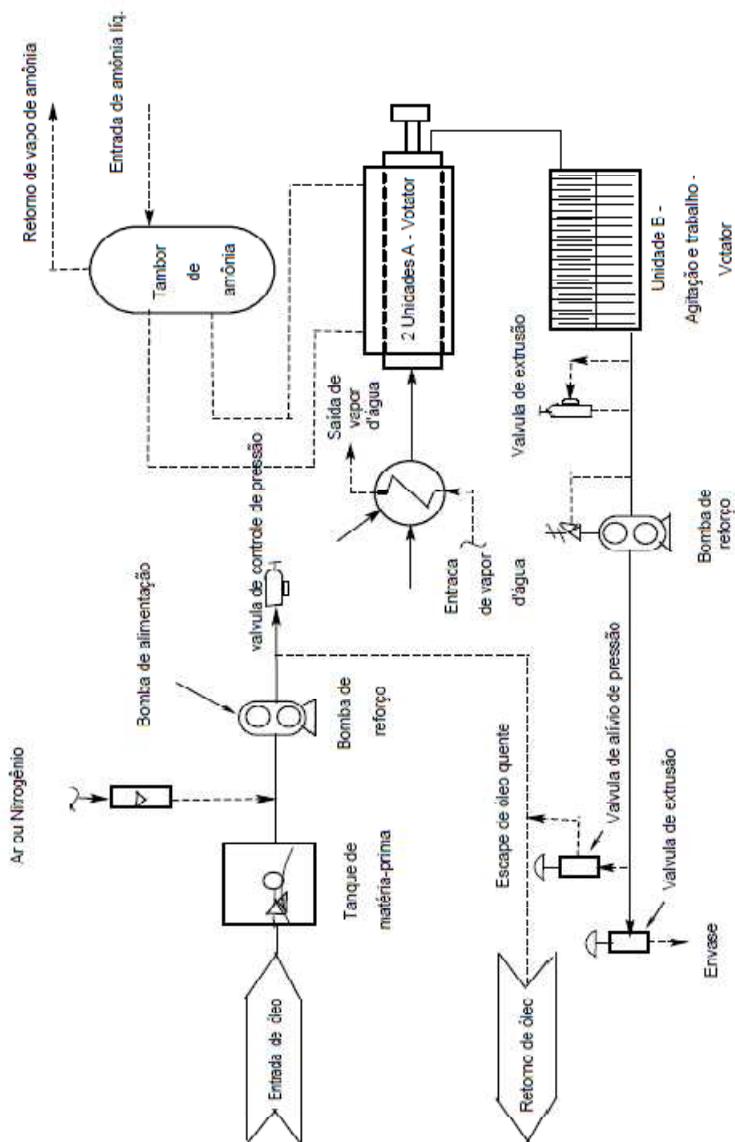


Figura 13. Diagrama de fluxo de um sistema Votator para manufatura de Shortening. Fonte: METZROTH (2005).

### 3.6.1. Temperagem

Imediatamente após a cristalização, um *shortening*, que requer uma consistência plástica deverá passar pelo processo de temperagem, que consiste na estocagem da gordura por 40 horas ou mais em um estado de repouso a uma temperatura ligeiramente acima da temperatura preparada. Na prática, a 29 °C por 24-72 horas ou o suficiente para a forma do cristal estabilizar. O primeiro propósito da temperagem é condicionar a solidificação da gordura assim que ela resistirá a largas variações na temperatura durante a estocagem e ainda terá uma consistência uniforme quando retornar a 21-24 °C, que é temperatura de uso da maioria do *shortenings* (O'BRIEN, 2005).

Existem três parâmetros de processo de cristalização que devem ser controlados simultaneamente para se obter boa temperagem: temperatura, tempo de cristalização e velocidade de agitação (COHEN, 2004; O'BRIEN, 2005).

Um *shortening* é considerado temperado quando a estrutura cristalina da fração sólida atinge o equilíbrio pela formação de uma matriz cristalina estável que captura a porção líquida. A mistura de componentes de alto e baixo ponto de fusão passa por uma transformação na qual a fração com baixo ponto de fusão é derretida e recristalizada para um maior ponto de fusão, numa forma mais estável. Esse processo pode levar de 1 a 10 dias dependendo da formulação e do empacotamento desejado. Após a etapa inicial, alguns cristais  $\alpha$  ainda estão presentes, estes cristais derretem e recristalizam na forma  $\beta'$  durante a temperagem (estes cristais  $\beta'$ , são preferidos pela sua maior plasticidade, especialmente para aplicações em cremes e folhados) (O'BRIEN, 2005).

O efeito da temperagem sobre a plasticidade pode ser demonstrado por testes de performance. Em alguns casos a textura passa por algumas mudanças durante a temperagem, apresentado um amaciamento quando comparado a um *shortening* não temperado. O efeito da temperagem pode ser identificado com o tato ou plasticidade do *shortening*; um produto temperado é mais macio com melhor plasticidade enquanto que o não temperado é mais frágil com menor plasticidade. Após a formação do cristal  $\beta'$ , se o *shortening* formado for transferido para uma temperatura fria tornar-se-á permanentemente duro e frágil e os esforços para estes produtos se reestruturarem, por sujeitá-las a condições de temperagem, são inúteis (O'BRIEN, 2005).

### 3.7 AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DE GORDURAS ESPECIAIS

Um importante parâmetro é a composição em TAG's determinante na caracterização das propriedades físicas e na forma cristalina do produto formulado (GRIMALDI *et al*, 2005). Todos os passos de cristalização representam a transição de uma forma polimórfica menos estável para uma forma mais estável. Por isso, a forma mais estável apresenta maior PF (ADHIKAR *et al*, 2009).

O conteúdo de gordura sólida (SFC – sigla em inglês para Solid Fat Content) é a porcentagem de gordura que está sólida em diversas temperaturas, e estes valores são necessários para compreender as propriedades físicas de gorduras (LEE, AKOH & LEE, 2008). O SFC a diferentes temperaturas é quantificado usando aparelho de ressonância magnética nuclear (RMN), no qual é determinada a porcentagem de todos os núcleos de hidrogênio (prótons) na amostra. A comparação dos núcleos de hidrogênio entre a fase líquida e sólida é dado sobre o total de núcleos de hidrogênio na fase sólida (AOCS, 2003). Em *shortenings* e margarinas a porcentagem de gordura sólida é determinada em diferentes temperaturas para de obter um perfil de sólidos usado como indicador da faixa de plasticidade. Os pontos mais importantes são a 10 °C usado com indicação da consistência durante a cristalização e refrigeração, a 21,1 °C para simular as condições de uso, a 33,3 °C para aproximar a sensação da gordura com o alimento na boca quando se está comendo (METZOTH, 2005).

As margarinas são preferidas neste tipo de aplicação em função do aroma, mas a vaporização da umidade, durante o assamento, também contribui para aumentar o volume e o efeito das camadas nos produtos. A gordura anidra do leite é considerada ideal para formulação de massa folhada, por suas características sensoriais e pelo comportamento térmico desta gordura, pois apresenta perfil lipídico de uma gordura de alto ponto de fusão. (DEFFENSE, 1993; CLYDE, 2005). Na Figura 14, observa-se um perfil de sólidos de um *shortening* comercial para massa folhada, Jeffrey, *et al* (2008) citam *shortenings* ponto de fusão entre 46 e 50 °C para massa folhada.

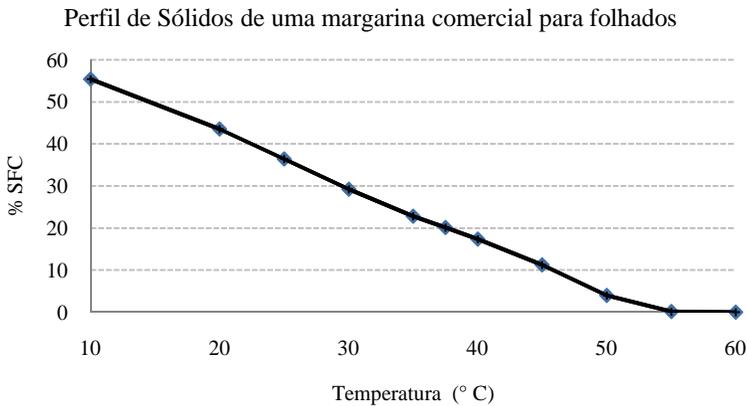


Figura 14. Curva de SFC de uma margarina comercial para massa folhada. (Acervo do autor).

Durante a cristalização da maioria dos TAGs, a formação dos núcleos cristalinos e seu crescimento são eventos que ocorrem quase simultaneamente a diferentes taxas, há também, uma contínua variação das condições que a cristalização se processa (TORO-VAZQUEZ *et al*, 2001). A cinética de cristalização influencia profundamente a estrutura final das gorduras e está intrinsecamente associada com suas propriedades plásticas e reológicas. O modelo de Avrami descreve um evento no qual há uma fase lag inicial, onde a cristalização ocorre lentamente, e em seguida há um rápido aumento na massa cristalina e, finalmente um plateau de cristalização é alcançado. A teoria de Avrami considera que a cristalização ocorre entre a nucleação e o crescimento do cristal, e assume que as condições de transformação são isotérmicas, que a nucleação ocorre espacial e arbitrariamente, que a cinética de crescimento é linear, na qual a velocidade de crescimento da nova fase depende unicamente da temperatura e não do tempo. A equação original de Avrami, que consiste no modelo mais utilizado para descrição cinética na fase de transformação isotérmica, foi utilizada para a cristalização

a 25 °C é a seguinte (RIBEIRO *et al*, 2009b; TORO-VAZQUEZ *et al*, 2001):

$$\frac{CGS(t)}{CGS(\infty)} = 1 - e^{-zt^n}$$

onde  $CGS(t)$  descreve o conteúdo de gordura sólida (%) em função do tempo e  $CGS(\infty)$  o teor de gordura sólida quando o tempo tende ao infinito,  $k$  é a constante de Avrami  $n$  é a velocidade de cristalização e é dependente da temperatura, que considera tanto o processo de nucleação (instantâneo ou esporádico) como o crescimento do cristal, e  $n$  é o expoente de Avrami, que indica mecanismo de crescimento de cristais. O expoente de Avrami  $n$  é uma função combinada dependente do tempo, parte da nucleação e o número de dimensões na qual o crescimento acontece. Os parâmetros de Avrami prôvem informações sobre a natureza do processo de cristalização. A nucleação pode ser instantânea com surgimento de todos os núcleos, uma vez que se inicia o processo, ou com núcleos esporádicos, com número de núcleos crescendo linearmente com o tempo. O crescimento pode ser sob a forma de agulhas, discos ou esferulitos, em 1, 2 ou 3 dimensões respectivamente (RIBEIRO et al, 2009b; TORO-VAZQUEZ et al, 2001). Contudo o modelo de Avrami não descreve nem informações sobre o tamanho nem informações sobre seu estado polimórfico (TORO-VAZQUEZ et al, 2001).

Em alimentos, a textura é percepção resultante de interações entre os alimentos e seus consumidores (SÜHNEL, 2007). Em alimentos com alto teor de gordura a textura é influenciada pela estrutura e pelas propriedades mecânicas da rede cristalina da gordura (MARANGONI, 2002). Em massa folhada a textura e o volume específicos são determinantes. Uma textura desejável é maximizada pelo grau de laminação ou número de camadas necessário para um produto final delicado e quebradiço. A capacidade da gordura para formar uma camada fina e contínua entre as camadas de massa é um fator crítico das etapas padrão de laminação (KAZIER e DYER, 1995). Saufer (2005, 2006), Hay (1993), Hosoney (1991) e Kazier & Dyer (1995), ressaltam a importância da textura em folhados. Saint-Eve et al (2009) avaliando a textura de queijos, concluiu que a gordura é um dos parâmetros experimentais que mais influenciou em seu estudo, já que as características físico-químicas e sensoriais foram significativamente modificadas por este parâmetro.

Bourne, em 1982, já descreveu que a textura de um alimento é responsável pelas sensações táteis devido a um estímulo físico resultante do contato entre alguma parte do corpo e do alimento. Utilizando um texturômetro é possível obter alguns dados em relação a textura de um alimento, plotando a força pelo tempo obtemos um gráfico (Figura 15) onde a altura do pico é definido como firmeza, a área positiva (Figura 15

- A1) é definida como consistência ou coesividade, a fraturabilidade é a força significativa de quebra, a área negativa (Figura 15 -A2) é definida como adesividade, o pico negativo como força máxima de adesão.

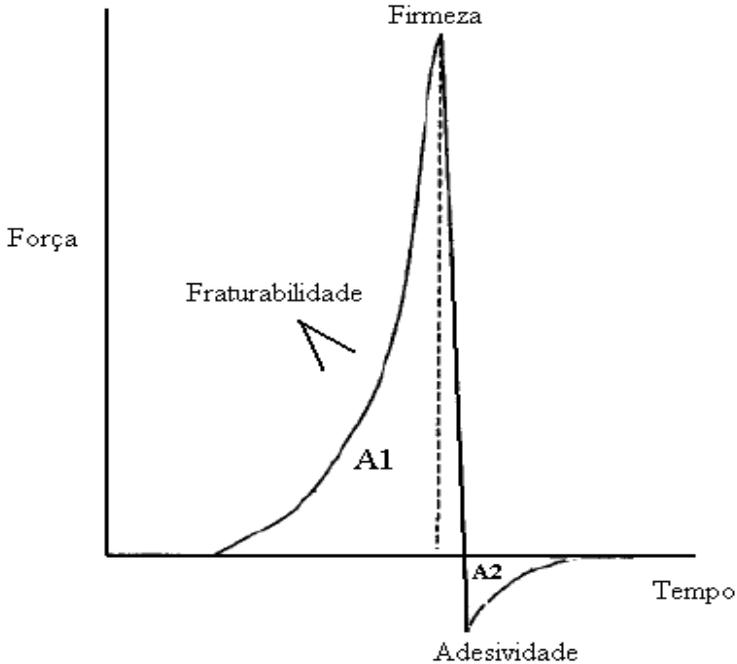


Figura 15. Gráfico representativo da análise de perfil de textura. Altura do pico positivo = Firmeza, A1= Consistência ou Coesividade, Fraturabilidade = força significativa de quebra, A2= Adesividade, Altura do pico negativo = força máxima de adesão. Fonte: SIMAS, 2008.

Os parâmetros de textura por métodos instrumentais apresentaram excelente correlação com a avaliação sensorial. Instrumentos de medida de textura são formados por um sistema de direção que move a célula teste, sendo que a célula teste suporta o alimento e a força aplicada sobre ela e um sistema de medida de força e registro, onde o sistema de registro plota o histórico completo da mudança de força durante todo o teste (BOURNE, 1982).

No caso da massa folhada, não podemos usar análise de perfil de textura, que resulta em um gráfico com apresentado na Figura 15 e, sim avaliar as características de firmeza interpretando o gráfico da

Figura 16. Onde firmeza é a força máxima de penetração do probe, pico 1, (Figura 16) e fracturabilidade interna (sendo considerados os picos menores com força necessária para romper as camadas internas da massa folhada, picos 2 a 4, Figura 16).

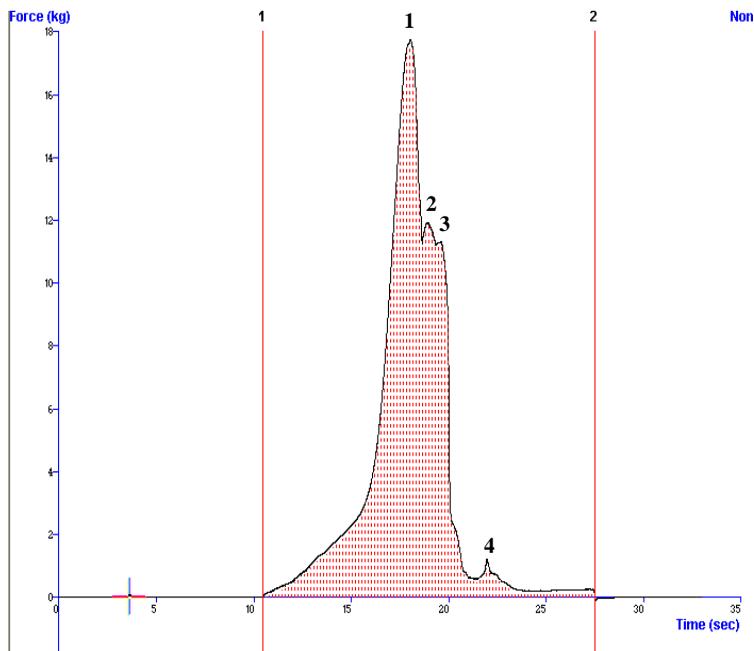


Figura 16. Gráfico resultante da análise de textura onde no eixo X está o tempo (segundos) e no eixo Y está a força (em Kg) necessária para cortar a massa. A força no pico 1 é a Firmeza, os picos de 2 a 4, são picos de fratura interna da massa.



## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1. MATÉRIAS-PRIMAS**

#### **4.1.1 Para o treinamento das redes e elaboração das gorduras foram utilizados:**

##### *4.1.1.1 Rede 1:*

- Óleo de soja da marca Liza (Cargill Agrícola.) - (OS);
- Gordura interesterificada produzida com óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH) e óleo de algodão (Gordura 1 – G1);
- Gordura interesterificada produzida com óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH) e óleo de soja (Gordura 2 – G2).

##### *4.1.1.2 Rede 2:*

- Óleo de soja da marca Liza (Cargill Agrícola.) - (OS);
- 2 gorduras interesterificadas produzidas com óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH) e óleo de soja (Gorduras 3 e 4 – G3 e G4).

As gorduras G1, G2, G3 e G4 foram produzidas pela empresa Triângulo Alimentos S.A.

O perfil de sólidos das gorduras base utilizadas como matéria-prima para o treinamento e na formulação das gorduras da Rede 1 (G1 e G2) e da Rede 2 (G3 e G4), da margarina comercial para massa folhada

(MC) e da base oleosa (BO) para folhados podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1. Teor de gordura sólida (SFC) (%) das gorduras bases (G1, G2, G3 e G4), da margarina comercial (MC) e da base oleosa para massa folhada (BO).

	Temperatura (°C)									
	10	20	25	30	35	37,5	40	45	50	PF
G1	64,4	56,8	55,3	44,6	34,1	29,7	25,8	16,9	7,3	53,1
G2	24,5	22,1	21,6	15,3	10,5	8,1	7,1	4,1	2,0	47,4
G3	65,2	57,8	54,4	46,2	35,0	30,9	27,1	19,6	12,9	56,8
G4	29,0	27,1	22,8	18,0	13,9	12,1	10,5	7,2	4,3	50,4

A composição em ácidos graxos das matérias-primas utilizadas pelas Redes 1 e 2 (G1, G2, G3, G4 e OS), esta apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Composição em ácidos graxos e índice de iodo das matérias primas (G1, G2, G3, G4 e OS), da margarina comercial (MC) para folhados e da base oleosa (BO) para folhados.

Nomenclatura	Ácido Graxo (%)				
	G1	G2	G3	G4	OS
Ácido Caprílico (C:8)	0,2	0,1	-	-	-
Ácido Cáprico (C10:0)	0,2	0,1	-	-	-
Ácido Láurico (C12:0)	2,4	0,8	0,1	0,1	-
Ácido Mirístico (C14:0)	1,2	0,4	0,2	0,1	0,1
Ácido Palmítico (C16:0)	15,8	11,6	11,3	11,1	10,1
Ácido Palmitoléico (C16:1)	-	-	0,1	0,1	0,1
Ácido Esteárico (C18:0)	46,1	29,5	51,7	27,6	3,9
Ácido Elaídico (C18:1 <i>t</i> )	1,1	0,7	-	-	-
Ácido Oléico (C18:1)	9,2	17,4	10,5	17,9	21,8
Ácido Linolelaídico (C18:2 <i>t</i> )	0,2	0,6	-	0,2	0,2
Ácido Linoléico (C18:2)	22,3	34	22,2	37,2	55,4
C18:3 <i>t</i>	-	-	-	0,4	-
Ácido Linolênico (C18:3)	0,2	3,4	2,5	4,1	7,6
Ácido Araquídico (C20:0)	0,5	0,5	0,6	0,5	0,4
Ácido Gadoléico (C20:1)	-	0,2	0,1	0,2	0,2
Ácido Behênico (C22:0)	0,3	0,5	0,5	0,5	0,4
Ácido Lignocérico (C24:0)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
$\Sigma$ Saturados	66,7	43,6	64,6	40,1	14,9
$\Sigma$ Monoinsaturados	10,5	18,8	10,7	18,1	22,1
$\Sigma$ Poliinsaturados	22,7	38	24,7	41,8	63,1
$\Sigma$ <i>Trans</i>	1,3	1,3	-	0,5	0,2
Índice de Iodo	48,9	85,2	54,9	92,9	134,9

#### **4.1.2 Como gorduras padrão foram utilizadas:**

- Uma base oleosa (BO) para folhados (Triângulo Alimentos S.A.), emulsificada em planta piloto da Empresa Danisco para produção de uma margarina;
- Margarina comercial (MC) para massa folhada da marca Gradina (Bunge Alimentos S.A.), adquirida no comércio local.

#### **4.1.3 Ingredientes para confecção das massas folhadas:**

Farinha de trigo Tipo 1 Nordeste (Nordeste Alimentos), sal refinado e iodado cisne (Refinaria Nacional de Sal S.A.), açúcar refinado especial Alto Alegre (Usina Alto Alegre S.A.) e água.

### **4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS**

#### **4.2.1 Teor de Gordura Sólida (SFC - Solid Fat Content)**

O teor de gordura sólida (SFC – Solid Fat Content) foi determinado por Ressonância Magnética Nuclear (RMN), nas temperaturas 10, 20, 25, 30, 35, 37,5, 40, 45, 50, 55 e 60°C em Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear BRUKER pc120 Minispec, de acordo com o método Cd 16b-93 (AOCS, 2004), com as seguintes modificações: as amostras foram temperadas em banho-maria a 0°C por 2 horas e, permaneceram nas temperaturas de leitura por uma hora, conforme Ribeiro *et al* (2009a).

#### **4.2.2 Ponto de Fusão-Dropping Point**

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

### 4.2.3 Ponto de Fusão (PF)

O Ponto de Fusão foi determinado pelo cálculo da temperatura correspondente a 4% de gordura sólida, obtida da curva de SFC por RMN, utilizando as temperaturas já descritas através de uma equação polinomial de segunda ordem ajustada com ajuda do software estatística 6.0 (KARABULUT *et al*, 2004).

### 4.2.4 Isoterma de cristalização

As amostras foram submetidas a uma temperagem inicial (fusão a 100 °C por 15 min, 1 h a 70 °C) e o teor de gordura sólida foi determinado a 25 °C ± 0,5 °C em Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (Campos, 2005). Os dados foram adquiridos automaticamente, com medida a cada minuto durante 1,5 h. A caracterização da cinética de cristalização foi avaliada de acordo com o período de indução ( $\tau_{SFC}$ ) referente ao início da formação dos cristais e o teor de gordura sólida máximo (SFC<sub>máx</sub>), foi aplicada a equação de Avrami:

$$\frac{CGS(t)}{CGS(\infty)} = 1 - e^{-kt^n}$$

onde CGS(t) descreve o conteúdo de gordura sólida (%) em função do tempo e CGS( $\infty$ ) o teor de gordura sólida quando o tempo tende ao infinito, k é a constante de Avrami, n é a velocidade de cristalização e é dependente da temperatura, que considera tanto o processo de nucleação (instantâneo ou esporádico) como o crescimento do cristal, e n é o expoente de Avrami, que indica mecanismo de crescimento de cristais (MCGAULEY & MARANGONI, 2002; RIBEIRO *et al*, 2009b).

#### 4.2.5 Composição em ácidos graxos

A Composição em ácidos graxos foi determinada por Cromatografia Gasosa – método Ce 1-62 (AOCS, 2004). Os ésteres metílicos foram obtidos de acordo com Hartmann e Lago (1973) e injetados em cromatógrafo CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM com injetor automático, coluna capilar (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm DB 23 AGILENT / 50% cianopropil-metilpolisiloxano), utilizando Hélio como gás de arraste, temperatura do injetor 250 °C, split 1:50, temperatura inicial da coluna de 110 °C-5 min, 110 °C-215 °C (5 °C/min), 215 °C-24 min. O gás de make up utilizado foi H<sub>2</sub>, e detector FID a temperatura de 280 °C, volume injetado de 1,0 µL.

A composição em ácidos graxos foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos e normalização de área, sendo expressa como porcentagem.

#### 4.2.6 Composição em triacilgliceróis

A composição em triacilgliceróis foi determinada segundo o método Ce 5b-89 (AOCS, 2004) em cromatógrafo gasoso GC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM, coluna capilar (15 m x 0,25 mm x 0,15 µm DB-17 HT AGILENT / 50%-Fenil-metilpolisiloxano), gás de arraste He, temperatura do injetor 360 °C, split 1:30, temperatura inicial da coluna de 250 °C, programada até 350 °C (5 °C/min), vazão de 1,0 mL/min; temperatura do detector 375 °C; volume injetado 1,0µL; a concentração da amostra foi de 20 mg/mL em tetrahydrofurano.

A composição em triglicerídios foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões e normalização de área, sendo expressa como porcentagem.

#### **4.2.7 Índice de Iodo calculado**

O Índice de Iodo calculado pelo método Cd 1c-85 (AOCS, 2004).

#### **4.2.8 Volume específico**

As massas foram cortadas em retângulos de 8 x 5 cm, o volume nas massas folhadas foi determinado pelo método de deslocamento de sementes de painço, em recipiente de dimensões 30 x 20 x 15 cm. O volume específico foi calculado dividindo-se o volume deslocado pelo peso da massa e os resultados foram expressos em cm<sup>3</sup>/Gm de acordo com o método 10-05.01 (AACC, 2000).

#### **4.2.9 Altura Máxima**

As massas foram cortadas em retângulos de 8 x 5 x 0,7 cm. Após assadas, a altura na porção mais alta foi medida com paquímetro digital CAPILER-JOMARCA com escala de 0 a 150 mm.

#### **4.2.10 Textura**

Para as análises de textura foi utilizado Texturômetro TA- XT2i da Stable Micro Systems, controlado por computador, com probe de corte de HDP/BS (compression platens, largura de 100 mm), considerando os seguintes parâmetros de operação: velocidade pré-teste de 1,0 mm/s; velocidade de teste de 2,0 mm/s; velocidade de pós-teste de 10,0 mm/s. Foi avaliado o atributo de Firmeza (força máxima de penetração do probe), representado pelo pico 1, conforme pode ser observado na Figura 17.

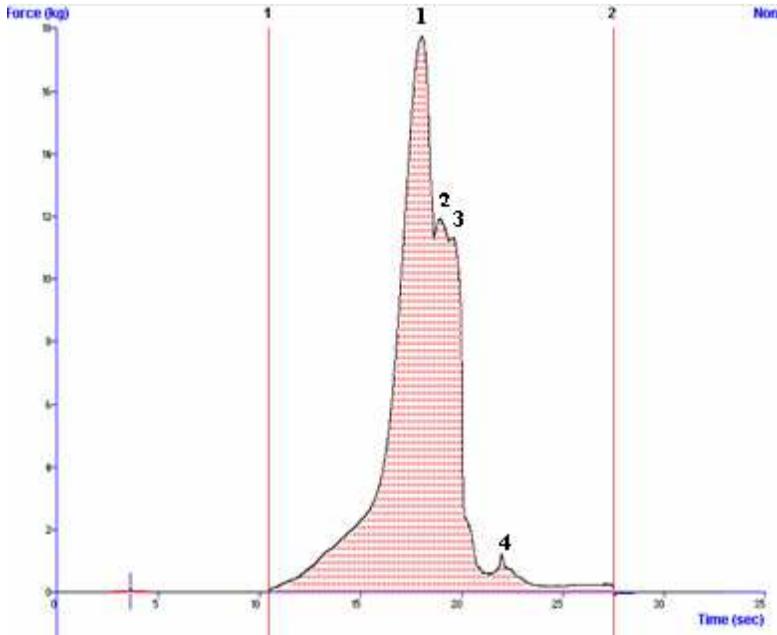


Figura 17. Gráfico resultante da análise de textura onde no eixo X está o tempo (segundos) e no eixo Y está a força (em Kgf) necessária para cortar a massa. O pico 1 representa a firmeza da massa.

### 4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

As análises de SFC, Ponto de Fusão, Composição em ácidos graxos, Composição em triacilgliceróis foram realizadas em duplicata e o resultado foi expresso como média. Somente para SFC das formulações e SFC previsto pelas redes neurais foi aplicado ANOVA e T-Teste, para verificar diferença significativa entre os dados.

SFC determinado experimentalmente e SFC obtido com resposta pelas Redes Neurais foram submetidos a ANOVA e T-teste ( $p < 0,05$ ).

As análises de volume específico, altura e firmeza das massas folhadas foram realizadas com três repetições e cada repetição avaliada em triplicata ( $n = 9$ ). A análise estatística foi realizada através do programa Statistica 6.0. Os resultados obtidos foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) para verificar diferença significativa entre os tratamentos. Os diferentes teores de óleo

de soja adicionados nas formulações formam submetidos a análise de correlação com  $k$  e  $n$  ( $p < 0,05$ ).

## 4.4 REDES NEURAIS

Foi utilizado o Programa de redes neurais MIX para formulação de gorduras (BARRERA-ARELLANO *et al*, 2005). Duas Redes Neurais foram criadas e treinadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP (GANDRA *et al*, 2009, GANDRA *et al*, 2009a).

Tanto a Rede 1 com a Rede 2 são do tipo “perceptron”, com função de ativação do tipo sigmoidal, são constituídas de uma cada de entrada (que normalmente não é considerada na contagem das camadas), duas camadas intermediárias e uma camada de saída. A Rede 1 apresenta a seguinte topologia:

- camada de saída: 8 variáveis para a Rede 1 (perfil de sólidos em 7 temperaturas e ponto de fusão) e, 10 variáveis para a Rede 2 (perfil de sólidos em 9 temperaturas e ponto de fusão);
- camadas intermediárias: 15 neurônios;
- camada de entrada: 3 neurônios (porcentagem de cada matéria-prima).

## 4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.5.1 Caracterização das matérias-primas

O óleo refinado, as gorduras interesterificadas usadas nas formulações e as gorduras para massa folhada utilizadas como padrão foram caracterizadas através do teor de gordura sólida, ponto de fusão, composição em ácidos graxos e índice de iodo, conforme metodologias descritas nos itens 4.2.1, 4.2.2, 4.2.5 e 4.2.7, respectivamente.

## 4.5.2 Operação da Rede

Foram treinadas 2 redes: A Rede 1 com óleo de soja (OS) e as gorduras 1 e 2 (G1 e G2), que são gorduras interesterificadas a base de soja, contendo uma mistura de soja totalmente hidrogenada e óleo de algodão (Rede 1). A Rede 2 foi treinada com matérias-primas derivadas somente de soja (gorduras G3 e G4 e óleo de soja).

A **Rede 1** foi treinada com 63 exemplos de blends com diferentes proporções de cada matéria-prima. Após do treinamento, foi determinada a eficiência da rede neural em formular gorduras e prever o perfil de sólidos, solicitando formulações de blends de gorduras de uso específico, não utilizadas no treinamento. A rede neural apresentou alta eficiência, com coeficientes de correlação maiores ou iguais a 0,9944 (GANDRA *et al*, 2009, GANDRA *et al*, 2009a).

A **Rede 2** foi treinada de modo semelhante a Rede 1, porém as matérias-primas utilizadas foram as gorduras soja-soja G3 e G4 e o OS.

Foram inseridos no programa MIX os dados de SFC e PF da margarina comercial na Rede 1 e os dados de SFC e PF da Base Oleosa para Folhados na Rede 2, foi estipulada tolerância máxima de 10 % a 10 °C, e 5 % nas demais temperaturas e no PF (Figura 18), considerando a divergência nas matérias-primas do padrão em relação às utilizadas no treinamento e formulações dos *shortenings* para massa-folhada.

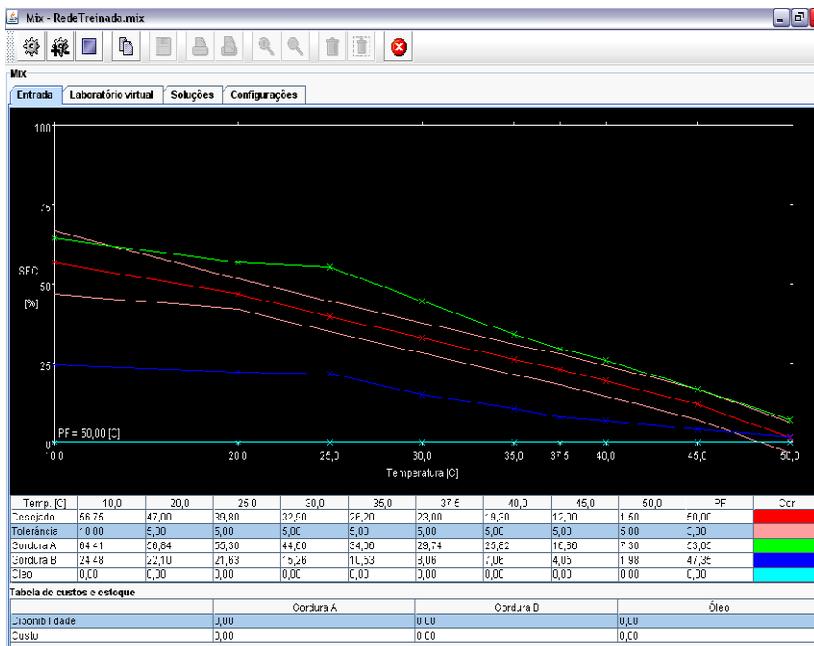


Figura 18. Tela de entrada de dados. Na linha de “Desejado” foi inserido o perfil de sólidos e PF correspondente ao perfil do padrão, na linha “Tolerância” foi estipulada uma tolerância máxima que pode ser aceita como variação. Clicando no ícone busca por soluções (🔍) a rede começa fazer conexões em um determinado tempo.

Estabelecidas as condições, o programa processou os dados e apresentou um resumo de todas as soluções possíveis com diferentes porcentagens de matéria-prima necessária para formular gorduras com as características desejadas (Figura 19). Entre as soluções encontradas pela rede há varias repetidas, que devem ser desconsideradas.

Solução	Erros	Custos	Prod. max.	Gordura A [%]	Gordura B [%]	Oleo [%]	PF [C]
0	2,08	0,00	0,00	68,30	31,70	0,00	51,37
1	2,08	0,00	0,00	68,30	31,70	0,00	51,37
2	1,84	0,00	0,00	72,49	21,40	6,11	51,47
3	2,08	0,00	0,00	68,30	31,70	0,00	51,37
4	2,08	0,00	0,00	68,30	31,70	0,00	51,37
5	1,85	0,00	0,00	81,86	0,00	18,14	51,56
6	1,85	0,00	0,00	81,86	0,00	18,14	51,56
7	1,85	0,00	0,00	81,86	0,00	18,15	51,56
8	1,85	0,00	0,00	81,86	0,00	18,14	51,56
9	1,91	0,00	0,00	69,09	0,00	18,91	51,63
10	2,08	0,00	0,00	68,30	31,70	0,00	51,37
11	2,08	0,00	0,00	68,30	31,70	0,00	51,37
12	2,08	0,00	0,00	68,30	31,70	0,00	51,37
13	2,00	0,00	0,00	60,00	31,70	0,00	51,37
14	2,09	0,00	0,00	67,90	32,10	0,00	51,34

Figura 19. Tela com o resumo das soluções apresentadas pela rede por ordem de erro.

Além das formulações a rede previu o perfil de sólidos para cada solução, como pode ser observado na Figura 20. Clicando em cada solução e no ícone “+” abre a tela com detalhes do perfil de sólidos previsto pela rede para aquela solução.



Figura 20. Tela com detalhes do perfil de sólidos previsto pela rede para cada solução.

Esta previsão permite uma análise minuciosa das respostas obtidas, uma vez que o perfil de sólidos desejado pode ser comparado com o previsto pela rede, auxiliando na tomada de decisão.

### 4.5.3 Formulação e avaliação das gorduras formuladas

Entre as 5 diferentes soluções apresentadas pela Rede 1 foram escolhidas 3 com maior variação possível entre as matérias-primas. Elas foram formuladas seguindo as proporções definidas pela rede. As formulações e a margarina padrão foram avaliadas quanto ao teor de gordura sólida, ponto de fusão, isoterma de cristalização a 25°C, composição em ácidos graxos e índice de Iodo, conforme metodologias descritas nos itens 4.2.1, 4.2.2, 4.2.5, 4.2.5 e 4.2.7 respectivamente. Já a Rede 2, apresentou 7 diferentes soluções, das quais 3 foram escolhidas, que também foram formuladas e avaliadas quanto aos mesmos itens das

formulações da Rede 1, e adicionalmente, foi determinada sua de composição em triacilglicerídios conforme item 4.2.6.

#### **4.5.4 Produção de margarina para massa folhada utilizando Planta Piloto**

A gordura padrão e uma das soluções obtidas pela Rede 2 foram submetidas ao processo de emulsificação e processamento padronizado na empresa Danisco do Brasil Ltda, a fim de se obter uma margarina para confecção das massas folhadas. As margarinas foram processadas em um sistema Gerstenberg e Agger S.A crystallizer (Copenhague, Dinamarca) piloto para cristalização e plastificação de *shortenings* e margarinas.

Para obtenção da margarina, foram utilizados na emulsão 80 % de fase lipídica e 20 % de fase aquosa. A fase aquosa foi composta por 16,9 % de água (fase aquosa), 2 % de sal (saborizante), 0,05 % de Benzoato de Sódio (conservante), 0,05 % de sorbato de potássio (conservante), e 1 % de açúcar. A fase lipídica foi composta de 78,517 % de gordura para massa folhada, 1 % de GRINDSTED® PS 404 Blend de ésteres de poliglicerol de ácidos graxos (aromatizantes/estabilizantes), 0,4 % de lecitina (emulsificante/estabilizante), 0,04 % de GRINDOX™ 204 (TBHQ) (antioxidante), 0,003 % de  $\beta$ -caroteno (corante) e 0,04 % de aroma de manteiga (aromatizante).

Todos os ingredientes foram pesados e levados para banho-maria a 75 °C para fusão completa. Em seguida, os ingredientes foram levados para o tanque de emulsão e bombeados para uma unidade fria (A1) (trocaador de calor de superfície raspada), uma unidade de trabalho mecânico (C\*1), outra unidade fria (A2) e, em seguida, passaram por mais uma unidade de trabalho (C\*2), onde havia na entrada um filtro com furos grandes e dentro um conjunto de pinos. Após, a margarina passou por uma unidade de descanso (B) e foi estocada a 20°C por 48h para que ocorresse a completa cristalização. Ao final, foi mantida sob temperatura de refrigeração (+ 5 a 8 °C) até o uso, conforme Figura 21.

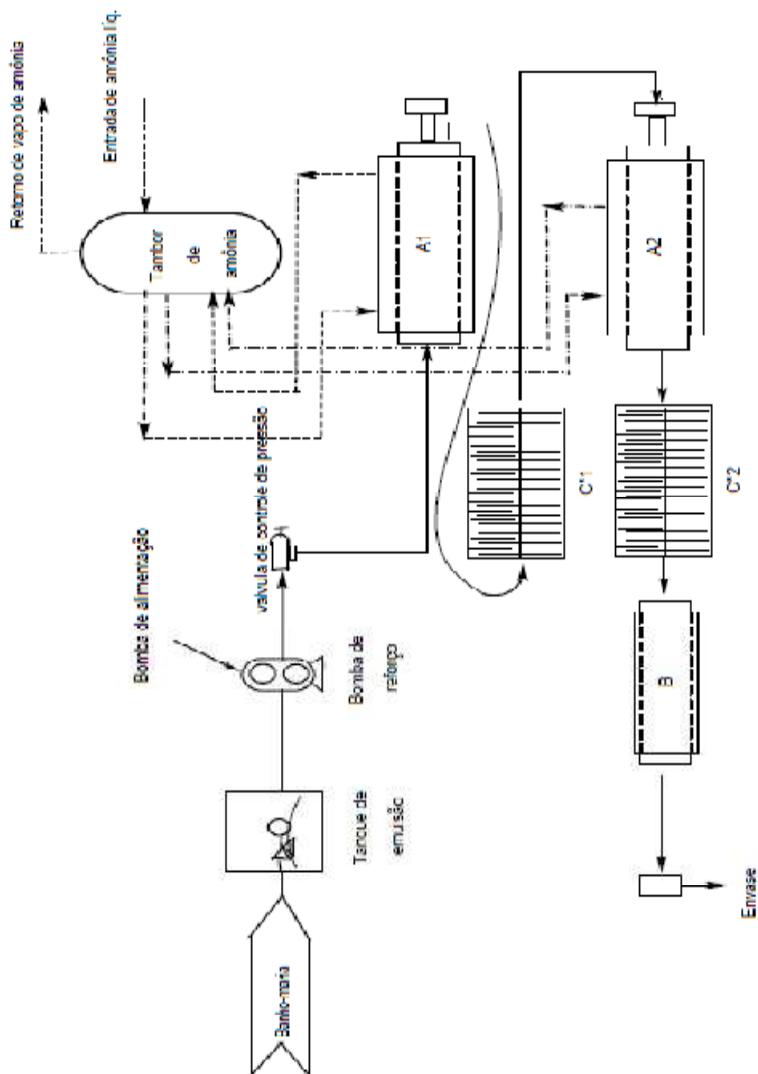


Figura 21. Fluxograma das etapas de processamento das margarinas. A1 = unidade fria, C\*1 = unidade de trabalho mecânico, A2 = unidade fria 2, C\*2 = unidade de trabalho acoplada a filtro com pinos, B = unidade de descanso. Linhas pontilhada representam a linha de amônia. Linhas cheias representam fluxo da produção da margarina.

Para obter uma margarina com boa plasticidade foram realizados 4 testes onde as condições de temperatura e configurações do processo foram variadas, de conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Condições teste de processamento da margarina.

	Teste I	Teste II	Teste III	Teste IV
Banho-Maria (°C)	70	70	75	75
Temperatura no tanque de emulsão (°C)	48	48	54	50
Velocidade de agitação no tanque de emulsão (rpm)	1000	1000	800	800
Tempo de homogeneização no tanque de emulsão (min)	15	15	15	15
Fluxo da bomba (kg/h)	5	5	5	5
Temperatura de entrada/saída de NH <sub>3</sub> (°C)	10 / 10	10/10	0 / 0	7 / 10
Configurações do processo	A1-A2-B	A1-A2-C*-B	A1-C*1-A2-C*2-B	A1-C*1-A2-C*2-B
Cristalizador 1 – temperatura de entrada (°C)	44,4	44,4	27,3	48,8
Cristalizador 2 – temperatura de entrada (°C)	34,9	34,9	27,3	24,0
Temperatura na unidade de descanso (°C)	10	19,5	14,8	16,5

A1 e A2 = Unidade A de frio composta por trocadores de calor com superfície raspada. C\*1 e C\*2 = Unidade intermediária de trabalho com filtro e pinos. B = Unidade de descanso.

#### 4.5.5. Produção e avaliação das massas-folhadas

##### 4.5.5.1 Rede 1

As bases oleosas formuladas pelas Redes 1 e a margarina comercial foram usadas na produção de massas-folhadas de acordo com as proporções indicadas na Tabela 4.

Tabela 4. Ingredientes e respectivas quantidades utilizadas na formulação das massas folhadas.

Ingrediente	Quantidade (%)
Base oleosa para Folhar	30,16
Farinha	45,23
Sal	0,90
Açúcar	1,10
Água	22,61

Fonte: Scheuer, 2009.

As massas folhadas foram produzidas em escala laboratorial, para a produção das massas folhadas, a farinha, o sal o açúcar e a água foram homogeneizados e sovados manualmente até obter-se uma massa firme e elástica o suficiente para ser espichada sem se romper. A massa foi espichada com rolo em formato retangular com as dimensões 30 x 20 cm. A margarina e os *shortenings* foram abertos com rolo de tamanho suficiente para cobrir um terço da massa e esta foi fechada em forma de envelope de três partes iguais. A partir disso, foram feitas laminações com intervalos de descanso da massa de 35 minutos. Foram realizadas 2 dobras em 3 partes e 2 dobras em 4 partes, resultando em 432 camadas de massa intercaladas de gordura. Após um dia de descanso em geladeira (+ 10 °C), a massa foi novamente espichada até a espessura de 8 mm, cortada e levada para assar em forno pré-aquecido a 180 °C por 20 minutos.

Após o forneamento, as massas foram fotografadas e o volume específico e altura foram determinados conforme itens 4.2.9 e 4.2.10 respectivamente

##### 4.5.5.2 Rede 2

As margarinas formuladas nos testes III (Base oleosa formulada pela Rede 2) e IV (Base Óleosa para folhados) e uma margarina para

folhados (usada como controle) foram empregadas na produção de massas-folhadas de acordo com o procedimento da Tabela 5.

Tabela 5. Ingredientes e respectivas quantidades usados na formulação das massas folhadas.

Ingrediente	Quantidade (%)
Margarina para Folhar	30,16
Farinha	45,23
Sal	0,90
Açúcar	1,10
Água	22,61

Fonte: Scheuer, 2009.

Para a produção das massas folhadas, a farinha, o sal, o açúcar e a água foram homogeneizados e sovados em batedeira para massa pesada (Kitchen Aid – 2 Kg) até obter-se uma massa firme e elástica o suficiente para ser espichada sem se romper. A massa foi espichada com rolo em formato retangular com dimensões de 30 x 20 cm. As margarinas foram abertas com rolo de tamanho suficiente para cobrir um terço da massa. Esta foi fechada em forma de envelope de três partes iguais. A partir disso foram feitas laminações com intervalos de descanso da massa de 35 minutos. Foram feitas 2 dobras em 3 partes e 1 em 4 partes, resultando em 108 camadas de massa intercaladas de gordura. Após um dia de descanso em geladeira (+ 10 °C), a massa foi novamente espichada até a espessura de 7 mm, cortada e levada para assar em forno de lastro (Forno de Lastro HAAS) pré-aquecido a 180 °C por de 20 minutos.

Após o forneamento, as massas foram fotografadas e o volume específico, altura e textura foram determinados conforme itens 4.2.8, 4.2.9 e 4.2.10, respectivamente.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

O perfil de sólidos das gorduras base utilizadas como matéria-prima para o treinamento e na formulação das gorduras da Rede 1 e da Rede 2, da margarina comercial para massa folhada (MC) e da base oleosa (BO) para folhados podem ser visualizadas na Tabela 6.

Tabela 6. Teor de gordura sólida (SFC) (%) das gorduras bases (G1, G2, G3 e G4), da margarina comercial (MC) e da base oleosa para massa folhada (BO).

	Temperatura (°C)									
	10	20	25	30	35	37,5	40	45	50	PF
MC	56,8	47,0	39,8	32,9	26,2	23,0	19,3	12,0	1,5	50,0
BO	55,3	43,5	36,4	29,3	22,8	20,1	17,3	11,3	4,0	50,0

A margarina comercial para folhados (MC) bem como a base oleosa para folhados (BO) apresenta alto teor de sólidos nas temperaturas de refrigeração, porém, apresenta-se com menor teor de sólidos nas temperaturas mais altas. Isso se deve ao alto teor de ácido palmítico, que confere a estas gorduras perfil de derretimento com altos teores de gordura sólida em temperaturas mais baixas e baixo teor de sólidos a temperaturas mais altas.

Usando como matéria-prima óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado Ribeiro *et al* (2009a) demonstraram que a interesterificação de blends dessas matérias-primas modifica significativamente a composição em TAG e conseqüentemente o perfil de sólidos, ponto de fusão e consistência de blends de OS com OSH,

pelas características de perfil de sólidos esses blends foram indicados para diferentes usos, como margarinas e *shortenings* para fritura, panificação e confeitaria.

O perfil de sólidos da margarina comercial para folhados e da base oleosa para folhados está de acordo com o proposto, para *shortenings* para folhados, por Metzroth (2005) (mais de 40% de sólidos a 10°C e cerca de 20% de sólidos a 33,3 °C) e o encontrado por Simovic *et al* (2009) em margarinas comerciais para massa folhada, porém Reddy & Jeyarani (2001) reportaram teores de gordura sólida, em gorduras para folhar comercial, muito acima nas temperaturas citadas, contraditoriamente, Cavillot *et al* (2009) encontraram valores muito inferiores em margarina comercial para folhar com e sem trans que os reportados neste trabalho. Gorduras com valores de sólidos a 10 °C maiores que 50% tratam-se de produtos de consistência bastante dura (BLOCK, 1992). Contudo, todas as gorduras apresentaram ampla faixa de plasticidade, fundamental nesse tipo de produto.

As características de composição em ácidos graxos, índice de iodo, da margarina comercial para folhados e da base oleosa para folhados, estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Composição em ácidos graxos e índice de iodo da margarina comercial (MC) para folhados e da base oleosa (BO) para folhados.

Nomenclatura	% AG	
	MC	BO
Ácido Caprílico (C:8)	-	-
Ácido Cáprico (C10:0)	-	-
Ácido Láurico (C12:0)	0,4	-
Ácido Mirístico (C14:0)	0,7	1
Ácido Palmítico (C16:0)	45,5	42,4
Ácido Palmitoléico (C16:1)	-	0,2
Ácido Esteárico (C18:0)	14,4	4,5
Ácido Elaídico (C18:1 <i>t</i> )	0,4	0,2
Ácido Oléico (C18:1)	22,5	27,9
Ácido Linolelaídico (C18:2 <i>t</i> )	-	0,1
Ácido Linoléico (C18:2)	14,2	20,8
C18:3 <i>t</i>	-	0,1
Ácido Linolênico (C18:3)	1,1	1,8
Ácido Araquídico (C20:0)	0,4	0,4
Ácido Gadoléico (C20:1)	0,1	0,1
Ácido Behênico (C22:0)	0,2	0,2
Ácido Lignocérico (C24:0)	-	0,1
$\Sigma$ Saturados	61,6	48,5
$\Sigma$ Monoinsaturados	23	28,5
$\Sigma$ Poliinsaturados	15,3	22,8
$\Sigma$ <i>Trans</i>	0,4	0,4
Índice de Iodo	47,8	66,3

O principal ácido graxo insaturado na margarina comercial para folhados e na base oleosa para folhados é o ácido oléico (22,5 e 27,9 % respectivamente), o que corrobora com o reportado por Reddy & Jayarani (2001) em *shortenings* comerciais para massa folhada, por

Simovic *et al* (2009) em margarinas comerciais para folhar sem trans, por Cavillot *et al* (2009) em margarinas comerciais para folhar com e sem trans. Os perfil lipídico e índice de iodo encontrados no óleo estão de acordo com a legislação brasileira (BRASIL, 2006) e o reportado por FIRESTONE (1999) e RIBEIRO *et al* (2009a).

Na margarina comercial par folhados e na base oleosa para folhados, o principal ácido graxo saturado é o ácido palmítico (45,5 e 42,4%, respectivamente), o que corrobora com o reportado por Cavillot *et al* (2009) em margarinas com e sem trans para massa folhada, e o reportado por Simovic *et al* (2009) em margarinas sem trans para massa folhada, valores inferiores foram reportados por Ahmadi & Marangoni (2009) em *shortenings* comerciais para cookies.

De acordo com o fabricante fornecedor da margarina comercial para folhados, esta trata-se de um blend de óleo de soja (28,06 %), óleo de palma (18,93 %), estearina de palma (37,86 %) e óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH) (15,14 %). De acordo com o fornecedor da base oleosa para folhados, esta tratava-se de blend de diferentes gorduras com 30 % de óleo de soja. O ácido palmítico é o principal ácido graxo da gordura de palma, bem como, o ácido esteárico é característico do óleo de soja totalmente hidrogenado e, o ácido linoléico é o principal ácido graxo do óleo de soja (FIRESTONE, 1999). O teor de ácido palmítico, linolênico e trans está de acordo com o reportado por outros autores que estudaram margarinas para folhados (SIMOVIC *et al*, 2009; CAVILLOT *et al*, 2009). Reddy & Jeyarani (2001) também, estudando margarinas para folhar reportaram valores de 28,9 % de trans e valores inferiores em ácido palmítico, esteárico e oléico. De acordo com a legislação brasileira, tanto a margarina avaliada por Cavillot *et al* (2009) e Simovic *et al* (2009), como a margarina comercial para folhados e a base oleosa para folhados utilizada no presente trabalho, podem ser considerados livres de trans, pois em uma porção (10g) apresentam menos que 0,2g.

## 5.2 FORMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS GORDURAS FORMULADAS

De acordo com os parâmetros estabelecidos e com as matérias-primas utilizadas (G1, G2 e OS) a Rede 1 apresentou 6 diferentes soluções (Tabela 8).

Tabela 8. Soluções apresentadas pela Rede 1, ordenadas pelo erro, desconsiderando as soluções repetidas.

	Erro	Teor de Gordura (%)		
		G1	G2	OS
Solução (1)	1,65	81,8	0	18,2
Solução (2)	1,82	76,3	12,7	11,0
Solução (3)	1,98	71,3	24,1	4,6
Solução (4)	2,05	69,0	29,4	1,6
Solução (5)	2,1	67,7	32,3	0

Dentre as 5 soluções apresentadas pela Rede 1, as soluções 2, 3 e 5 foram escolhidas por apresentarem todas as matérias primas (G1, G2 e OS) em diferentes proporções. As soluções 2, 3 e 5 foram chamadas de F1, F2 e F3 respectivamente.

O SFC e PF da margarina comercial para folhados (MC) solicitada para a Rede 1 e das formulações previstas pela Rede 1 estão apresentadas na Tabela 9. Esta previsão permitiu uma análise minuciosa das respostas obtidas, uma vez que o perfil de sólidos desejado pode ser comparado com o previsto pela rede, auxiliando na tomada de decisões.

Tabela 9. Perfil de sólidos (%) da margarina comercial para folhados (MP) e das formulações previstas pela Rede 1 e determinadas experimentalmente

	Temperatura °C									PF
	10	20	25	30	35	37,5	40	45	50	
MC	56,7	47	39,8	32,9	26,2	23	19,3	12	1,5	50
P-F1	52,5	47,7	42,7	34,0	25,8	22,5	19,0	11,8	6,1	-
D-F1	53,7	49,1	44,1	35,9	27,4	23,7	20,0	12,2	6,2	1,8
P-F2	52,3	47,4	43,2	34,9	25,8	22,2	18,9	11,6	6,0	-
D-F2	53,5	47,6	44,3	35,9	27,1	23,7	20,0	12,6	6,6	2,0
P-F3	52,0	47,1	43,6	34,2	25,7	22,0	18,8	11,5	5,9	-
D-F3	53,9	47,0	44,7	36,1	27,3	23,4	19,7	12,2	6,5	1,9

P = previsto pela rede; D = determinado experimentalmente. F1=Formulação 1; F2=Formulação 2; F3=Formulação 3.

A Rede 2 encontrou 7 diferentes soluções. Destas, 3 foram formuladas seguindo as proporções da rede. As soluções encontradas pela Rede 2 estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Soluções (%) apresentadas pela Rede 2, ordenadas pelo erro, desconsiderando as soluções repetidas.

	Erro	Soluções (%)		
		G3	G4	OS
Solução (1)	2,38	54,7	38,9	6,4
Solução (2)	2,4	61,0	26,3	12,7
Solução (3)	2,45	49,5	50,5	0,0
Solução (4)	2,52	74,5	0,0	25,5
Solução (5)	2,61	64,7	21,3	14,1
Solução (6)	2,63	70,4	9,8	19,9
Solução (7)	2,88	53,4	46,6	0,0

Dentre as 7 soluções apresentadas pela Rede 2, as soluções 1, 2 e 6 foram escolhidas por apresentarem todas as matérias primas (G1, G2 e OS) em diferentes proporções. As soluções 1, 2 e 6 foram chamadas de F'1, F'2 e F'3, respectivamente.

O SFC e PF da base oleosa para folhados solicitados para a Rede 2 e SFC e PF das formulações previstas pela Rede 2 e determinado experimentalmente está apresentado na Tabela 11.

Tabela 11. Perfil de sólidos (%) da base oleosa para folhados (BO) e das formulações previstas pela Rede 2 e determinadas experimentalmente

	Temperatura °C											PF
	10	20	25	30	35	37,5	40	45	50	55	60	
BO	55,3	43,5	36,4	29,3	22,8	20,1	17,3	11,3	4,0	-	-	55,3
P-F'1	47,2	42,3	37,7	30,1	23,6	20,7	18,0	13,0	8,2	-	-	54,2
D-F'1	47,1	42,1	37,2	29,9	23,3	20,6	18,0	12,8	8,0	3,2	0,4	54,0
P-F'2	47,4	42,3	37,7	30,2	23,6	20,7	18,1	13,0	8,2	-	-	42,3
D-F'2	46,1	41,1	37,5	30,1	23,3	20,7	17,7	13,0	8,1	3,2	0,4	54,1
P-F'3	48,2	43,0	38,5	30,8	24,0	21,2	18,5	13,3	8,5	-	-	54,3
D-F'3	46,8	41,7	38,1	30,6	23,9	21,0	18,2	12,9	8,3	3,3	0,4	54,1

P = previsto pela rede; D = determinado experimentalmente. F'1=Formulação 1; F'2=Formulação 2; F'3=Formulação 3.

Observa-se que os perfis de sólidos previstos pelas Redes 1 e 2 e determinados experimentalmente são semelhantes, o que significa que a rede descreveu muito bem o comportamento das formulações que foram previstas.

Embora diferentes nas proporções de matéria-prima, tanto o conteúdo de gordura sólida como o perfil lipídico são muito semelhantes entre as formulações previstas, pequena diferença ( $p < 0,05$ ) são observadas apenas nas temperaturas de 50 e 55 °C, onde a base oleosa para folhados contém menos gordura sólida e abaixo de 20°C, a mesma, contém maior teor de gordura sólida, porém a esta temperatura o SFC não apresenta grande relevância.

Usando as mesmas gorduras bases oleosas da Rede 1, Garcia (2010) formulou gorduras para margarinas de base soja utilizando a mesma rede neural também utilizada neste trabalho.

Cavillot *et al* (2009) reportaram, em 5 margarinas com trans e 2 sem trans para massa folhada, valores de SFC superiores até 35 °C e inferiores após 40 °C, o que se deve a matéria-prima, na qual é rica em ácido palmítico (~46%), Simovic *et al* (2009) por outro lado utilizou margarinas sem trans para confecção de folhados com teores de sólidos superiores apenas a 10°C e inferiores nas outras temperaturas, aos valores reportados neste trabalho para as formulações propostas pelas Rede 1 e 2. Wassel & Young (2007) reportaram valores próximos, as formulações propostas pelas Redes 1 e 2 deste trabalho, em margarinas para massa folhada sem trans. Em margarinas para folhados é necessário SFC relativamente alto para conferir plasticidade em uma ampla faixa de temperatura. já nos Gorduras com valores de sólidos a 10 °C maiores que 50% tratam-se de produtos de consistência bastante dura (BLOCK, 1992). Diferentemente dos trabalhos acima citados, que pela composição em ácido graxos, supões-se que se tratam de gorduras de base palma, a gordura base usada neste estudo é soja. Não obstante, todas as gorduras apresentaram ampla faixa de plasticidade, fundamental nesse tipo de produto.

A composição em ácidos graxos e Índice de Iodo das gorduras formuladas pela Rede 1 (F1, F2 e F3) e pela Rede 2 (F'1, F'2 e F'3) está apresentada na Tabela 12.

Tabela 12. Composição em ácidos graxos (%) e Índice de Iodo das gorduras formuladas pela Rede 1 (F1, F2 e F3) e pela Rede 2 (F'1, F'2 e F'3).

Nomenclatura	Acido Graxo (%)					
	F1	F2	F3	F'1	F'2	F'3
Ácido Caprílico (C:8)	0,2	0,2	0,2	-	-	-
Ácido Caprico (C10:0)	0,2	0,2	0,2	-	-	-
Ácido Láurico (C12:0)	1,9	1,9	1,9	0,1	0,1	0,1
Ácido Mirístico (C14:0)	1,0	1,0	0,9	0,1	0,1	0,1
Ácido Palmítico (C16:0)	14,6	14,5	14,4	11,2	11,1	11,1
Ácido Palmitoléico (C16:1)	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1

Continua ....

Ácido Esteárico (C18:0)	39,3	40,1	40,7	39,3	39,3	39,9
Ácido Elaídico (C18:1 <i>t</i> )	0,9	0,9	0,9	0,0	0,0	0,0
Ácido Oléico (C18:1)	11,6	11,7	11,9	14,1	13,9	13,5
Ácido Linolelaídico C18:2 <i>t</i>	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1
Ácido Linoléico (C18:2)	27,4	26,7	26,1	30,2	30,4	30,3
C18:3 <i>t</i>	-	-	-	0,1	0,1	0,0
Ácido Linolênico (C18:3)	1,4	1,3	1,2	3,4	3,6	3,7
Ácido Araquídico (C20:0)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ácido Gadoléico (C20:1)	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Ácido Behênico (C22:0)	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5
Ácido Lignocérico (C24:0)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Σ Saturados	58,1	58,8	59,2	51,9	51,9	52,3
Σ Monoinsaturados	12,7	13,0	13,2	14,3	14,1	13,7
Σ Poliinsaturados	29,1	28,2	27,6	33,8	34,1	34,0
Σ <i>Trans</i>	1,1	1,2	1,3	0,2	0,2	0,1
Índice de Iodo	62,9	63,5	60,6	74,8	75,2	75,0

As formulações apresentam elevado teor de saturados (~58,5% Rede 1 e ~52% Rede 2). O principal ácido graxo saturado presente nas formulações é o ácido esteárico, que oscila ao redor de 40%, muito diferente do reportado por Cavillot *et al* (2009) e por Reddy & Jeyarani (2001) em gordura comercial para folhados. O alto teor de ácido esteárico se deve são em decorrência da hidrogenação total que as gorduras bases foram submetidas (antes da interesterificação), Ribeiro *et al* (2009a,c) e Adhikari *et al* (2009) reportam valores de 86,6% de ácido esteárico em óleo de soja totalmente hidrogenado. Ribeiro *et al* (2009d) encontraram valores de 37,54% de ácido esteárico em *blends* interesterificados de OS e OSTH (60:40), o mesmo ácido graxo foi reportado em maior proporção, embora em valores inferiores por Ahmadi & Marangoni (2009) em *shortenings* para cookies a partir de OSTH, óleo de canola totalmente hidrogenado e óleo de girassol alto oléico interesterificados. Do ponto de vista nutricional esse ácido graxo pode ser considerado neutro, assim como os ácidos graxos com menos

de 12 carbonos, pois não está relacionado com o aumento do LDL-colesterol no plasma (GERMAN e DILLARD, 2006). As formulações apresentam valores próximos a 14% de ácido palmítico, este valor está de acordo ao reportado por Ribeiro *et al* (2009a) em blends de OS e Osth. A margarina comercial para folhados apresentou valores de 45,59 % de ácido palmítico, o que está de acordo com o reportado por Cavillot *et al* (2009) e por Reddy & Jeyarani (2001) em margarinas comerciais para folhados, vale ressaltar que o ácido palmítico está relacionado com aumento dos níveis de LDL-colesterol no plasma (ADAMS *et al*, 2009). Não somente nos estudos de Cavillot *et al* (2009), Reddy & Jeyarani (2001), Simovic *et al* (2009) que estudaram massa folhada como os de Adhikari *et al* (2010), Wada (2007), Almenida (2008) entre outros, apontam indicam gorduras especiais sem trans com alto teor de ácido palmítico, evidenciando o uso da palma na substituição do óleo de soja parcialmente hidrogenado.

O principal ácido graxo insaturado presente nas formulações é o linoléico (~26% Rede 1 e ~26% Rede 2), esses valores corroboram com o encontrado por Ribeiro *et al* (2009a) em blends interesterificados de OS e Osth (70:30) e Ahmadi & Marangoni (2009) em *shortenings* comerciais para cookies. Contrariamente, outros autores que reportaram ácido oléico como principal ácido graxo insaturado, considerando, que o ácido oléico é mais estável que o ácido linoléico (CAVILLOT *et al*, 2009; REDDY & JEYARANI, 2001; SIMOVIC *et al*, 2009). Em relação aos trans o valor determinado nas gorduras formuladas foi cerca de 1,1% (Rede 1) e 0,2% (Rede 2), de acordo com a legislação brasileira alimentos com valor menor ou igual a 0,2g de ácidos graxos trans na porção são considerados “livres de trans” ou “zero trans”, uma porção de 10g de qualquer uma das formulações contém menos de 0,2g e é considerada zero trans.

Os resultados para as isotermas de cristalização das gorduras formuladas pela Rede 1 e da margarina comercial para folhados podem ser observados na Figura 22.

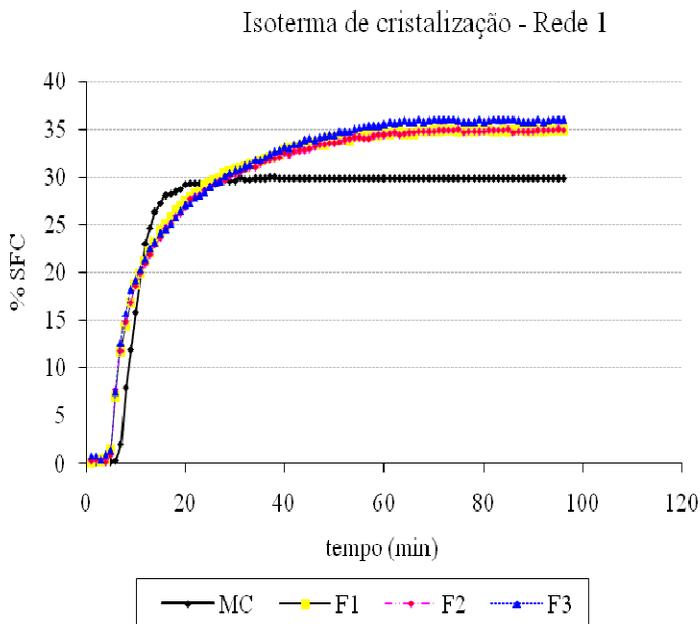


Figura 22. Isoterma de cristalização das gorduras formuladas e da margarina comercial para massa folhada utilizada como padrão pela Rede1.

Os resultados obtidos permitem a avaliação da velocidade de cristalização e do teor final de gordura sólida nas amostras na temperatura utilizada (25 °C). A caracterização da cinética de cristalização foi avaliada de acordo com o período de indução ( $\tau_{SFC}$ ) referente ao início da formação dos cristais e o teor de gordura sólida máximo ( $SFC_{m\acute{a}x}$ ). No estudo de gorduras, o modelo de Avrami descreve uma fase lag inicial, onde a cristalização ocorre lentamente, e em seguida uma massa de cristal de gordura cresce rapidamente (MCGAULEY & MARANGONI, 2002)

A partir das isotermas de cristalização foi aplicada a equação de Avrami, que é o modelo mais utilizado para descrições cinéticas das transformações isotérmicas:

$$\frac{CGS(t)}{CGS(\infty)} = 1 - e^{-zt^n}, \text{ onde:}$$

$CGS(t)$  descreve o conteúdo de gordura sólida (%) em função do tempo,  $CGS(\infty)$  é o SFC limite quando o tempo tende ao infinito,  $K$  é a constante de Avrami (min) que compreende a nucleação dos cristais e a taxa de crescimento e  $n$  é o expoente de Avrami, que indica o mecanismo de crescimento do cristal (MCGAULEY & MARANGONI, 2002; RIBEIRO *et al*, 2009b). Na Tabela 13 podem ser observados dos tempos de indução ( $\tau$ SFC), SFC máximo (SFC<sub>máx</sub>), os valores da constante de Avrami ( $K$ ) e do expoente de Avrami ( $n$ ) da margarina comercial para folhados e formulações propostas pela Rede 1 a 25°C.

Tabela 13. Tempos de indução ( $\tau$ SFC), SFC máximo (SFC<sub>máx</sub>), valores da constante de Avrami ( $K$ ) e do expoente de Avrami ( $n$ ) da margarina comercial para folhados e formulações propostas pela Rede 1 a 25 °C.

	$t$ SFC ( <i>min</i> )	SFC <sub>máx</sub> (%)	$K$	$n$	OS (%)
MC	7	29,89	0,008	2	
F1	5	43,92	0,036	1,2	11
F2	5	34,96	0,036	1,2	4,6
F3	5	35,99	0,037	1,2	0

Observa-se que a formação de cristais (nucleação) se inicia a 7 minutos para a margarina comercial para folhados e a 5 minutos nas formulações da Rede 1 (F1, F2 e F3). A margarina comercial para folhados cristalizou totalmente a 20 minutos, enquanto que as formulações F1, F2 e F3 cristalizaram totalmente a 54, 54 e 55 minutos, respectivamente, o tempo de indução está relacionado com o valor de  $K$ , que é menor na margarina comercial para folhados e maior nas formulações, ou seja quanto maior o tempo de indução menor  $K$ . O valor de  $n$  é o expoente de Avrami e esta relacionado com o tipo de nucleação e a velocidade de nucleação. A margarina comercial para folhados apresentou  $n$  de 3, então, de acordo com McGauley & Marangoni (2002), pode apresentar uma nucleação do tipo esferulítica com núcleos instantâneos ou em forma de discos com núcleos esporádicos, já as formulações que apresentaram valor de  $n$  igual a 1, o tipo de crescimento de cristal, provável, é em forma de agulha com núcleos instantâneos. A margarina comercial apresenta maior tempo de indução, ou seja, a nucleação demora mais para ser iniciada do que nas

formulações, porém, cristaliza mais rápido e com menor conteúdo de sólidos quando comparada com as formulações. Devido a pouca variação no teor de óleo de soja é difícil observar relação entre teor de óleo de soja e o valor de  $k$ , além disso, estes não representam correlação estatística significativa,

As isotermas de cristalização a 25°C da base oleosa para folhados e das gorduras formuladas pela Rede 2 podem ser observadas na Figura 23.

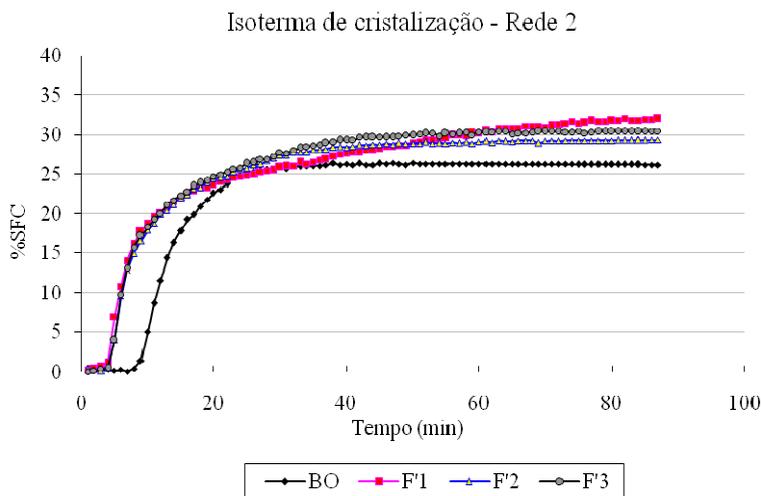


Figura 23. Isoterma de cristalização das gorduras formuladas e da base oleosa para folhados utilizada como padrão pela Rede 2.

Na Tabela 14 podem ser observados dos tempos de indução ( $\tau_{SFC}$ ), SFC máximo ( $SFC_{m\acute{a}x}$ ), os valores da constante de Avrami ( $K$ ) e do expoente de Avrami ( $n$ ) da base oleosa para folhados e formulações propostas pela Rede 2 a 25°C

Tabela 14. Tempos de indução ( $\tau$ SFC), SFC máximo ( $SFC_{\text{máx}}$ ), valores da constante de Avrami (K) e do expoente de Avrami (n) da base oleosa para folhados e formulações propostas pela Rede 2 a 25 °C.

	$\tau$ SFC (min)	$SFC_{\text{máx}}$ (%)	K	n	OS (%)
BO	9	26,43	0,001	2,4	30
F'1	4	32,07	0,069	0,9	6,4
F'2	5	29,33	0,065	1,1	12,7
F'3	5	30,49	0,064	1,0	19,9

Observa-se que o tempo de indução, ou, o tempo necessário para se observar os primeiros cristais de gordura sólida ( $\tau$  SFC (min)) é de 7 minutos para a gordura base para folhados e 4, 5 e 5 minutos nas formulações F'1, F'2 e F'3, respectivamente, o padrão cristalizou totalmente a 32 minutos, enquanto que as formulações F'1, F'2 e F'3 cristalizaram totalmente a 57, 53 e 52 minutos, respectivamente. O tempo de indução está relacionado com o valor de K, que é menor no padrão e maior nas formulações, ou seja, quanto maior o tempo de indução menor K. A base oleosa para folhados apresentou n de 2, de acordo com McGauley & Marangoni (2002), a forma mais provável de nucleação foi esferulítica com núcleos instantâneos ou em forma de discos com núcleos esporádicos, já as formulações que apresentaram valor de n igual a 1, indica que, provavelmente o cristal cresceu em forma de agulha com núcleos instantâneos. Ribeiro *et al* (2009b) reportaram valores de n próximos a 2 para misturas de Osth e óleo de canola após interesterificação. Ract (2006), em isoterma a 10 °C, reportou valores de n inferiores a 1 em misturas de gorduras de leites, óleo de girassol e ésteres de fitosteróis antes e após interesterificação. Observa-se que quanto maior o teor de óleo de soja menor o valor de K, embora não apresente correlação estatística, Ribeiro *et al* (2009) observaram mesmo efeito para óleo de canola, porém com proporções bem distintas óleo e gordura.

Da base oleosa para folhados e das formulações obtidas pela Rede 2, foi determinada a composição triacilglicerólica. Do ponto de vista tecnológico, a composição em TAG é a chave para compreensão de muitas propriedades dos óleos e gorduras (RIBEIRO *et al*, 2009c). A composição em TAG de óleos e gorduras é complexa (ADHIKARI *et*

al, 2009) o que torna a identificação de triacilgliceróis um processo difícil, no qual o número de possíveis formas estruturais é muito grande em relação ao número de ácidos graxos presentes (RIBEIRO, 2009d).

A composição em triacilgliceróis (TAG's) da base oleosa para folhados e das formulações obtidas pela Rede 2 pode ser vista na Tabela 15.

Tabela 15. Composição em triacilgliceróis (TAG) da base oleosa para folhados (BO) e das formulações obtidas pela Rede 2.

Cadeia	TG	Triacilglicerol (%)				
		OS	BO	F'1	F'2	F'3
C44	MPP	-	1,9	-	-	-
	MLP/LPM	-	1,6	-	-	-
C48	PPP	-	21,3	-	-	-
	MPO	-	0,4	-	-	-
C50	PPSt	-	4,1	2,3	2,3	2,3
	POP	0,9	24,9	1,1	1,1	1,1
	PLP	2,8	5,6	1,9	1,9	1,9
C52	PSSt	-	0,6	8,5	8,5	8,6
	POSt	0,7	4,1	4,0	4,0	4,0
	POO	3,4	11,3	1,3	1,3	1,2
	PLSt	1,7	-	7,7	7,6	7,6
	PLO	10,6	5,9	4,4	4,4	4,3
	PLL	15,2	4,2	5,8	5,9	5,9
C54	PLnL	3,2	-	0,2	0,4	0,6
	StStSt	-	-	10,9	10,8	10,9
	StOSt	-	0,5	6,6	6,6	6,7
	StOO	0,8	1,1	0,4	0,4	0,3

Continua...

StLSt	-	-	14,7	14,4	14,3
OOO	3,3	2,1	0,2	0,4	0,7
StLO	2,7	0,8	6,0	5,9	5,8
OLO/OOL	12,2	2,9	2,6	2,8	2,9
StLL	-	-	7,4	7,1	6,9
OLL	17,6	3,3	5,5	5,6	5,6
LLL	20,0	3,4	6,7	6,9	7,0
LLnL	-	-	1,7	1,7	1,8

P= ácido palmítico; St= ácido esteárico; O=ácido oléico; L= ácido linoléico; Ln= ácido linoléico; A= ácido araquídico.

A base oleosa para folhados apresentou menor variação em ralação a composição triacilglicerólica que as formulações, os principais TAG são PPP, POP e POO, estes também são os principais TAG reportados por Wada (2007) e Soares (2010) em estearina de palma, Soares (2010) também reportou estes TAG como os principais em blends contendo estearina de palma e oleína de palma em diferentes proporções, o que sugere a presença de estearina de palma na base oleosa para folhados. De acordo com os resultados encontrados por Garcia (2010), três de cinco das gorduras comerciais identificadas e usadas, eram de base palma, Silva (2010), Adhikari *et al* (2010), Wada (2007) e Almeida (2008) utilizaram gorduras de base palma, interesterificadas com outras matérias primas para produção de gorduras especiais, corroborando com o descrito por Block (2009) que descreve a transição do uso de soja parcialmente hidrogenada para derivados da palma na obtenção de gorduras low trans e zero trans.

Observa-se que o mesmo que ocorre com o SFC e perfil lipídico se repete na composição em triacilgliceróis (TAG). As formulações apresentaram composição em TAGs semelhantes. Os principais TAG trissaturados (S3) encontrados nas gorduras bases são PStSt e StStSt e disaturados (S2I) PLSt, StLSt, o que corrobora com o reportado por Ribeiro *et al* (2009a) em blends de OS com OSTH (60:40 e 50:50). TAG contendo ácido esteárico na molécula, como PStSt, StStSt, StOSt, StLSt, StLL constituem 68,54, 67,53 e 67,18 % do total de TAG das formulações F'1, F'2 e F'3, respectivamente.

Para formular produtos, as propriedades físicas de uma gordura são mais facilmente interpretadas quando os TAG's são designados pelo seu grau de saturação: trissaturados (S3), dissaturados-monoin saturado (S2I), monossaturado-diinsaturado (SI2) e triinsaturado (I3), ao invés de considerar cada espécie de TAG (SOARES, 2010; RIBEIRO *et al*, 2009d).

A Tabela 16 apresenta distribuição dos TAG pelo grau de saturação. As propriedades funcionais de margarinas podem ser relacionadas com TAG que são responsáveis pelas características relacionadas com a fusão na boca e com a textura. Os S3 com ponto de fusão entre 54 e 65 °C e alguns S2I com ponto de fusão entre 27 e 42 °C são responsáveis pela estrutura do produto, estes últimos também são importantes para as propriedades orais próximas as temperaturas corporais. Os SI2 com ponto de fusão de 1 a 23 °C são responsáveis pelas propriedades orais a temperatura ambiente, I3 contribuem para a -14 a 1 °C com a maciez (SOARES, 2010; RODRIGUES & GIOELLI, 2003).

Tabela 16. Classes de triacilgliceróis (TAG) (%) das matérias-primas e das formulações.

	Classes de Triacilgliceróis (%)			
	BO	F'1	F'2	F'3
S <sub>3</sub>	29,5	21,8	21,6	21,8
S <sub>2</sub> I	35,5	36,0	35,6	35,4
SI <sub>2</sub>	23,3	25,5	25,32	24,9
I <sub>3</sub>	11,7	16,7	17,5	17,8

S = ácido graxo saturado, I = ácido graxo insaturado.

Chiu, Grimaldi e Gioielli (2007) observaram, em gordura de frango, que baixos teores de S3 e S2I estão relacionados com baixo SFC a temperatura ambiente e altos teores de S3 e S2I, principalmente em ácido palmítico contribuíram para o elevado SFC a temperatura ambiente, fato este que justifica o elevado SFC da BO e das formulações a temperatura ambiente, o que neste tipo de produto é desejável. Observa-se que embora de matérias-primas diferentes, com diferentes perfis lipídicos e triacilglicerólicos, quando se trata das classes de triglicerídeos, tanto a BO como as formulações apresentam-se semelhantes, assim como o SFC.

Tanto na BO com nas formulações observa-se que as classes de TAG estão distribuídas, mas há predominância de TAG do tipo S2I, o que corrobora com Ribeiro *et al* (2009a) em blends interesterificados de OS:OSTH (50:50). Ribeiro *et al* (2009a) discorreram que o aumento do teor de espécies de TAG S2I e I2S em blends interesterificados de SO:OSTH está associado com funcionalidade tecnológica, melhora as características sensoriais, portanto, apresenta grande potencial para aplicação na indústria de alimentos.

As redes neurais demonstram ser uma ferramenta útil para elaboração de blends com características especiais e pré-determinadas, como no caso de *shortenings* para massa folhada. Os *shortenings* formulados podem ser considerados nutricionalmente melhores que a margarina padrão por apresentar menor conteúdo de trans.

Garcia (2010) utilizando a mesma rede neural do presente estudo formulou blends de base soja para aplicação em margarinas duras, utilizando com dados de entrada SFC e o ponto de fusão de gorduras comerciais padrão para a aplicação requerida. 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.

Block *et al* (1999) treinaram, verificaram a eficiência de redes neurais e formularam diferentes tipos de gorduras específicas concluindo que as redes neurais apresentaram grande capacidade de generalização e resolver problemas, já que 75,9% das formulações apresentadas como solução foram diferentes das formulações usadas no treino. Vale & Zambiasi, (2000) e Zambiasi & Przybylski (2000) as usaram para prever a estabilidade de óleos vegetais; Romero *et al* (1991) utilizaram redes neurais no reconhecimento e classificação de óleos e misturas de óleos vegetais; Ganjyal, *et al* (2006) usaram redes neurais na modelagem de processos de farinha e amido de arroz extrusados e relação aos parâmetros de taxa de expansão, índice de absorção de água e velocidade da rosca, encontrado modelos similares para ambos. Cerqueira *et al* (2001) empregaram calibração multivariada na otimização de arquitetura de redes neurais para determinação de nitrogênio em folhas de trigo.

### 5.3. PRODUÇÃO DE MARGARINA PARA MASSA FOLHADA UTILIZANDO PLANTA PILOTO

A base oleosa para folhados e a formulação F'3 foram submetidas ao processo de emulsificação e processamento padronizado, conforme descrito no item 4.3.2.4, para obtenção de margarinas para massa folhadas em diferentes condições de processo. Num total de 4 testes: onde nos teste I e IV foi processada a base oleosa para folhados e nos teste II e III foi processada a formulação F'3 formulada pela Rede 2. Na Figura 24 estão apresentadas as margarinas obtidas nos testes.

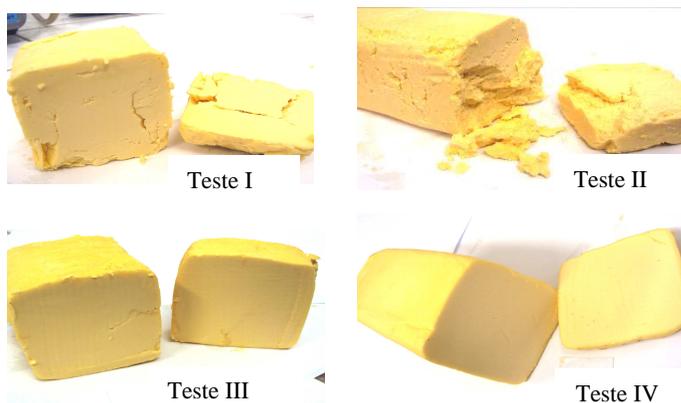


Figura 24. Fotos das margarinas após processamento em planta piloto sistema Gerstenberg e Agger S.A crystallizer.

As margarinas foram submetidas a diferentes condições de temperatura e trabalho mecânico, a fim de se obter a melhor condição, já que a Formulação F'3 obtida pela Rede2, tratava-se de uma matéria-prima de soja-soja, que atualmente não é comercializada, pois apenas blends contendo óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado podem ser encontrados no mercado. De acordo com especialistas da empresa Danisco, as margarinas obtidas nos testes I e II apresentaram aparência ruim, sendo muito quebradiça e sem plasticidade. Entretanto, as margarinas obtidas nos testes III e IV apresentaram melhor aparência, com maior plasticidade logo após o preparo, sendo que a margarina do teste IV apresentou melhor aparência com maior homogeneidade de todos os testes.

Os melhores resultados (testes III e IV) foram obtidos quando novas unidades de trabalho foram acopladas, ou seja, a margarina passou por duas unidades de trabalho mecânico e dois cristalizadores intercalados, antes da unidade de descanso, e esta última a uma temperatura intermediária entre os testes I e II para que a margarina não se apresenta-se nem não quebradiça e nem tão mole.

Garcia (2010) utilizando a mesma rede neural do presente estudo formulou blends de base soja para aplicação em margarinas duras. Uma gordura comercial e uma formulação foram utilizadas para produção de margarinas em um sistema piloto para margarinas 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.

Block *et al* (2003) usando redes neurais treinadas com 2 bases hidrogenadas e óleo de soja produziram diferentes margarinas em planta piloto para margarina modelo Perfecton 3 x 57 Gerstenberg & Agger, não apresentando resultados significativamente diferentes em relação aos padrões comerciais.

### **5.3.1 Produção e avaliação das massas-folhadas**

Para obter massas folhadas com maior volume específico e altura, foram feitos alguns testes preliminares em laboratório, onde foi variado o teor de gordura, o tempo de descanso e por fim o número de camadas. A Tabela 17 apresenta os valores de volume específico para massas folhadas formuladas com 30,16 e 34,13% de margarina comercial para folhados.

Tabela 17. Valores de volume específico para massa folhada formuladas com 30,16 e 34,13% de margarina comercial, antes e após o forneamento.

Teor de Margarina (%)	Volume específico (cm <sup>3</sup> /g)	
	crua	assada
30,2	0,93 ± 0,1 <sup>a</sup>	3,65 ± 0,2 <sup>a</sup>
34,1	0,96 ± 0,0 <sup>a</sup>	3,03 ± 0,1 <sup>b</sup>

Valor da média ± desvio padrão. Letras diferentes indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com teste de Tukey.

Foi observado que em relação ao teor de gordura a massa crua não apresenta diferença significativa quando folhada com 30,16 e 34,13% de margarina, mas a massa assada formulada com 30,16% de margarina apresenta volume específico significativamente maior que a massa formulada com 34,13% de margarina, esta redução no teor de margarina, do ponto de vista econômico e nutricional é melhor, pois se obtém um maior volume específico com menos ingredientes e concomitantemente a ingestão de gordura é menor. Hay (1993) que avaliando 20 diferentes variedades de farinha de trigo na elaboração de massas folhadas reportou valores entre 3,43 e 7,36 cm<sup>3</sup>/g, Simovic *et al* (2009), usando superfície de resposta, observou que a quantidade de margarina usada para folhar foi a variável mais importante sobre o crescimento da massa folhada, obtendo bons resultados usando 35 e 45% de margarina.

A Tabela 18 apresenta os valores de específico e altura para massa folhada formuladas com diferentes tempos de espera entre as folhagens antes e após o forneamento.

Tabela 18. Valores de volume específico e altura para massa folhada formuladas com diferentes tempos de espera entre as folhagens antes e após o forneamento.

Tempo de descanso (min)	Volume específico (cm <sup>3</sup> /g)	Volume específico (cm <sup>3</sup> /g)	Altura (cm)
	crua	assada	
45	0,6 ± 0,0 <sup>b</sup>	4,7 ± 0,7 <sup>a</sup>	4,8 ± 0,7 <sup>a</sup>
35	0,8 ± 0,1 <sup>a</sup>	5,4 ± 0,2 <sup>a</sup>	5,0 ± 0,5 <sup>a</sup>
25	0,8 ± 0,0 <sup>a</sup>	3,6 ± 0,3 <sup>b</sup>	2,5 ± 0,2 <sup>b</sup>
0	0,8 ± 0,1 <sup>a</sup>	2,6 ± 0,2 <sup>b</sup>	2,0 ± 0,2 <sup>b</sup>

Valor da média ± desvio padrão. Letras diferentes indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com teste de Tukey.

O período de descanso é a chave na relaxação do glútem e nas propriedades de formação da estrutura em folha da massa folhada (SIMOVIC *et al*, 2009). Foi observado que na massa crua, somente a 45 minutos de tempo de descanso há diferença significativa, entretanto após assada nos tempos de 45 e 35 minutos de descanso não há diferença significativa em relação a volume específico e altura, havendo diferença quando o tempo de descanso cai para 25 e 0 minuto. Sendo assim, utilizar 35 minutos de tempo de descanso significa uma economia de tempo no preparo da massa.

Os valores de altura estão abaixo dos reportados por Sliwinski *et al* (2003) que obtiveram valores entre 7,2 e 9,7 cm para massa de 100g assadas inteiras confeccionadas com farinha de trigo de 8 diferentes cultivares de trigo, o mesmo autor observou valores entre 3,8 e 5,2 cm<sup>3</sup>/g para volume específico o que está de acordo com Hay (1993) e com observado neste trabalho. Simovic *et al*, 2009 concluiu que o volume da massa folhada esta relacionado com a qualidade sensorial.

### 5.3.1.1 Rede 1

Após ser definido 35 minutos como tempo de descanso e 30,16% como teor de gordura a ser usada, foi aplicada a margarina comercial para folhados e as gorduras formulados pela Rede 1 (F1, F2 e F3) na confecção de massas folhadas.

Após o forneamento as massas-folhadas foram fotografadas (Figura 25) a fim de se obter uma melhor avaliação das mesmas.

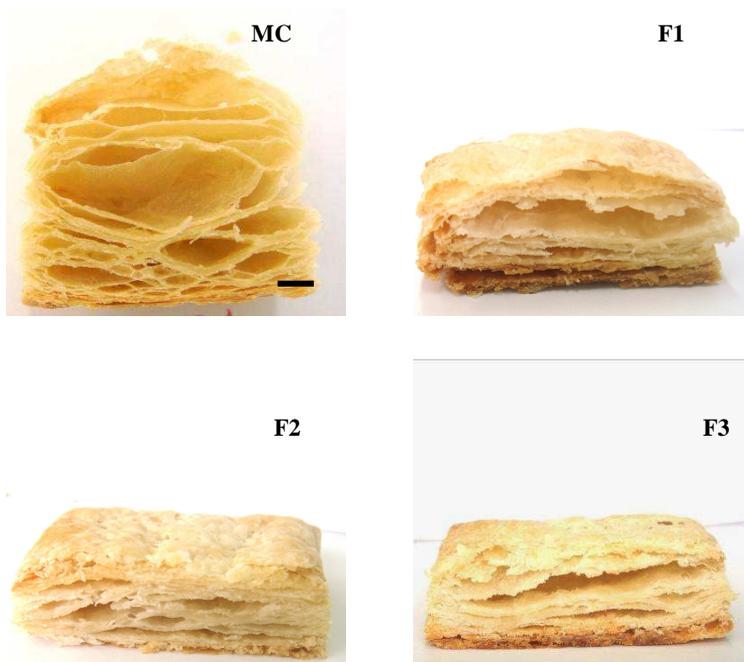


Figura 25. Foto das massas folhadas após assada. MC = massa folhada confeccionada com margarina comercial para folhados, F1, F2 e F3 = massa folhadas confeccionada com as gorduras formuladas pela Rede 1. O traço representa 1 cm.

Observou-se durante a confecção das massas folhas que quando a massa foi folhada com a margarina comercial para folhados não houve mudança visível na textura da massa e o processo foi fácil, porém quando a massa foi folhada com as formulações F1, F2 e F3, a gordura foi aos poucos sendo visivelmente incorporada pela massa e essa tornou-se mole e de difícil manuseio, uma vez que parte da gordura se manteve com grandes agregados cristalinos e parte fluida, dificultando a formação de camadas intercalas, ao mesmo tempo, durante a confecção das massas folhadas, as gorduras saíam para fora da massa pelas laterais ou rasgando as camadas de massa resultando em massas folhadas com pouca altura e com má separação das camadas internas.

Notou-se diferença visível na altura, e separação das camadas, o que foi em decorrência da folhagem, pois as massas-folhadas confeccionadas com a margarina comercial para folhados cresceram e demonstraram uma boa separação das camadas de massa, diferente das confeccionadas com as formulações F1, F2 e F3, pois durante a etapa de folhagem, destas últimas, a massa já mostrou-se de difícil manuseio. Os valores de volume específico e altura para massa folhada confeccionadas com diferentes gorduras antes e após o forneamento estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Valores de volume específico e altura para massa folhada confeccionadas com as formulações propostas pela Rede 1 (F1, F2 e F3) e com a margarina comercial para folhados (MC) antes e após o forneamento.

	Volume específico	Volume específico	Altura (cm)
	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	
	crua	assada	
MC	1,2 ± 0,0 <sup>a</sup>	3,6 ± 0,2 <sup>a</sup>	3,9 ± 0,6 <sup>a</sup>
F1	1,2 ± 0,1 <sup>b</sup>	2,5 ± 0,1 <sup>b</sup>	1,9 ± 0,2 <sup>b</sup>
F2	1,2 ± 0,1 <sup>b</sup>	2,3 ± 0,2 <sup>b</sup>	1,5 ± 0,3 <sup>b</sup>
F3	1,4 ± 0,1 <sup>b</sup>	2,5 ± 0,1 <sup>b</sup>	2,0 ± 0,2 <sup>b</sup>

Valor da média ± desvio padrão. Letras diferentes indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com teste de Tukey.

Foi observado que as massas folhadas confeccionadas com a margarina comercial para folhados apresentaram, significativamente, maior volume específico e altura quando comparadas com as massas folhadas confeccionadas com as gorduras formuladas pela Rede 1 (F1, F2 e F3). Pelo perfil em ácidos graxos apresentado anteriormente, notamos que a massa folhada confeccionada com MC tem predominância de ácido palmítico, já as massas folhadas confeccionadas com as gorduras F1, F2 e F3 tem predominância de ácido esteárico, e estas gorduras apresentam perfil de sólidos muito diferente da margarina, o que pode estar relacionado como o comportamento destas no momento da folhagem da massa. Além disso, a margarina comercial passou por processo de emulsificação e cristalização, que tem por objetivo melhorar a aparência, estabilidade, textura, funcionalidade e uniformidade, processo pelo qual as gorduras F1, F2 e F3 não passaram.

Assim, somente os valores de volume específicos e altura da margarina comercial para folhados estão de acordo com a literatura (HAY, 1993; SLIWINSK *et al* 2003), os valores de volume específicos e altura das massas folhadas confeccionadas com as formulações da Rede 1 estão abaixo do reportado pela literatura para folhados. Gerard *et al* (2003) encontrou valores entre 3 e 5 cm<sup>3</sup>/g para volume específico em massa folhadas confeccionadas com adição de gliceraldeído, formaldeído, gluteraldeído ou transglutaminase na farinha, usando manteiga como gordura para folhar. Gerard *et al* (2000) observou bom desempenho de massas folhadas e croissant confeccionados com farinha adicionada de transglutaminase na farinha quando comparados com o padrão, também usando manteiga como gordura para folhar.

Apesar do excelente resultado que as redes neurais podem fornecer para formulação de blends de gordura para massa folhada, outros fatores interferem na qualidade do produto final, como perfil de cristalização das gorduras, emulsificação da gordura, condições e temperatura de folhagem, condições do forno, etc.

Após os resultados obtidos, com o objetivo de minimizar as perdas com tempo, testou-se ainda a diminuição do número de camadas, usando margarina comercial para folhados como gordura para folhar. Os dados estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Valores de volume específico e altura para massas folhadas confeccionadas com diferentes números de camadas de massa.

N° de camadas	Volume específico (cm <sup>3</sup> /g)	Altura (cm)
108	2,6 ± 0,1 <sup>a</sup>	3,4 ± 0,1 <sup>a</sup>
432	3,6 ± 0,2 <sup>b</sup>	3,9 ± 0,6 <sup>a</sup>

Valor da média ± desvio padrão. Letras diferentes indicam diferença significativa (p<0,05) de acordo com teste de Tukey.

Os resultados mostraram que com 108 camadas a massa folhada apresenta significativamente maior volume específico e altura do que com 432 camadas de massa. Isso ocorreu provavelmente, pela menor adesão de camadas entre si, pois com menos etapas de folhagem e como consequência menor número de camadas logo, menos camadas, as lâminas de massa e gorduras são mais espessas o que evita a adesão, a

qual leva a um menor crescimento, logo, menor volume e menor altura, que são fatores determinantes da qualidade do produto.

### 5.3.1.2 Rede 2

As margarinas obtidas nos teste III e IV juntamente com a margarina comercial para folhados (aqui usada como controle) foram utilizadas na confecção das massas folhadas em padaria piloto, para estudo da performance destas margarinas no produto final.

Durante a confecção das massas folhas não houve pouca mudança na textura da massa e o processo foi relativamente fácil. Após o forneamento as massas-folhadas foram fotografadas (Figura 26) a fim de se obter uma melhor avaliação das mesmas.

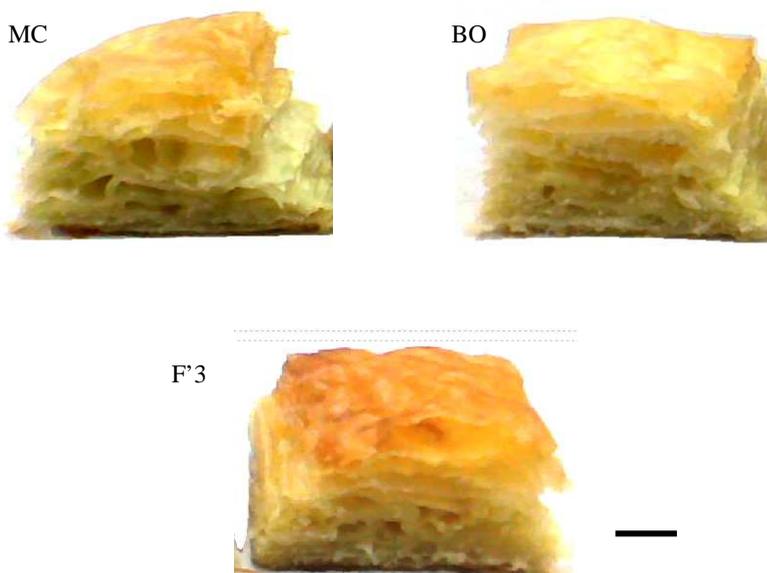


Figura 26. Foto das massas folhadas após assada. MC = massa folhada confeccionada com margarina comercial para folhados, BO = massa folhada confeccionada com margarina obtida a partir da base oleosa processada no Teste IV, F'3 = massa folhada confeccionada com margarina obtida a partir da formulação F'3 da Rede 2 no Teste III. O traço representa 1 cm.

Nas massas assadas foi observada diferença visível na altura, e separação das camadas, o que foi em decorrência da margarina, pois as massas-folhadas confeccionada com a margarina comercial para folhados (usada como controle) foram de fácil manipulação, porém após assadas algumas camadas internas mostraram-se aderidas, já as massa folhadas confeccionadas com as margarinas obtidas pela emulsificação da base oleosa para folhados e da formulação F'3 (teste III) da Rede 2, observou-se uma leve dificuldade na manipulação, visto que não apresentaram a mesma plasticidade que a margarina comercial para folhados, a qual suportou bem a temperatura da padaria piloto. Embora as três margarinas utilizadas (margarina comercial para folhados, margarina formulada com a base oleosa para folhados, margarina formulada com formulação F'3 obtida pela Rede 2) apresentaram-se fáceis de manipular.

Os valores de volume específico, altura e firmeza das massas folhadas confeccionadas com a margarina comercial para folhados, com margarinas obtidas pela emulsificação da base oleosa para folhados e da formulação F'3 (teste III) da Rede 2 estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Valores de volume específico e altura para massa folhada confeccionadas com diferentes margarinas após o forneamento.

	Volume específico (cm <sup>3</sup> /g)	Altura (cm)	Textura (Kgf)
MC	4,3 + 0,2 <sup>ab</sup>	3,7 ± 0,3 <sup>ab</sup>	9,49 ± 1,42 <sup>a</sup>
BO	3,8 ± 0,6 <sup>a</sup>	3,7 ± 0,2 <sup>a</sup>	7,25 ± 0,96 <sup>a</sup>
F'3	4,5 ± 0,6 <sup>b</sup>	4,0 ± 0,2 <sup>b</sup>	7,07 ± 1,95 <sup>a</sup>

Valor da média ± desvio padrão. Letras diferentes indicam diferença significativa (p<0,05) de acordo com teste de Tukey.

Observa-se que em relação aos valores de volume específicos e altura as massas folhadas confeccionada com a margarina comercial para folhados (MC) não apresentam diferença significativa em relação as massa folhadas as confeccionadas com as margarinas obtidas a partir da base oleosa para folhados e a partir da formulação F'3 (F'3) e nem em relação as massas folhadas produzidas com a margarina obtida a partir da base oleosa para folhados (BO). Neste caso a MC foi utilizada com controle, uma vez que esta, não passou pelo mesmo processo de emulsificação e cristalização, com os mesmos ingredientes e

processamento. É importante ressaltar que o principal ácido graxo da MC é o ácido palmítico, que esta é uma margarina comercial amplamente utilizada pelas padarias de todo país, e neste trabalho, os valores encontrados foram estatisticamente iguais para as massas folhadas confeccionadas com as margarinas produzidas a partir de BO (de base palma) e F'3 (de base soja).

Podemos notar que embora as massas folhadas confeccionadas com as margarinas produzidas a partir de BO e F'3 tenham passado por semelhante processo de emulsificação e cristalização em planta piloto, apresentam diferença em relação a altura e volume específicos ( $p < 0,05$ ), e ainda que a margarina produzida com BO seja de base palma tendo como principal ácido graxo o ácido palmítico e os principais triacilgliceróis PPP, POP e POO, que lhe confere maior plasticidade, e por isso é amplamente utilizada pela indústria de alimentos na substituição da gordura parcialmente hidrogenada, estas apresentou menores valores de volume específico e altura, quando comparado com as massa folhadas confeccionadas com as marginas produzidas a partir de F'3, de base soja. Ressaltando que com ambas as margarinas foi possível trabalhar bem a massa, mesmo na temperatura de padaria piloto, formando uma fina e contínua camada de gordura entre as camadas de massa durante o processo de folhagem, vale notar que, pelos resultados obtidos, provavelmente a lâmina de gordura da massa folhada confeccionadas com as marginas produzidas a partir de F'3, a qual tem o ácido esteárico como principal ácido graxo e apresenta distribuição uniforme dos TAG, foi mais contínua e uniforme com menos locais onde uma ou mais camadas de massa possam ter se unido e assim, afetado o crescimento, fato este que justifica os menores valores de volume específico e altura das massas folhadas confeccionadas com as margarinas produzidas a partir de BO.

Os valores de volume específico encontrados estão de acordo com o reportado pela literatura. Simovic *et al* (2009) reportou valores próximos a 4,05 cm<sup>3</sup>/g, em massas folhadas confeccionadas a partir de diferentes teores de margarinas low trans com diferentes tempos de descanso da massa. Gerard, Brown & Fayle (2003) encontraram valores entre 3,0 e 4,5 cm<sup>3</sup>/g em croissant avaliando o efeito da adição de gluteraldeído e ácido ascórbico. Hay (1993) avaliando diferentes tipos de farinhas reportou valores entre 3,43 e 7,36 cm<sup>3</sup>/g em massas folhadas. Também avaliando farinhas de diferentes variedades de trigo, Sliwinski *et al* (2004) reportaram valores entre 7,9 e 11,2 cm<sup>3</sup>/g em massa folhadas, acima do encontrado nos demais trabalhos citados.

A textura é o ponto crítico para preferência de consumidores e deve condizer com as expectativas dos mesmos com relação ao produto (BROWN, LANGLEY & BRAXTON, 1998). Em relação a textura, as massa folhadas não apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ), o que é importante visto que a massa folhada formulada com a margarina produzida com a formulação F 3 (soja-soja) apresentou estatisticamente igual volume específico que as massas folhadas formuladas com as margarinas padrão e comercial (de base palma), essa é uma vantagem, do ponto de vista econômico, pois a soja é a matéria-prima mais barata e abundante no Brasil, para produção de óleos e gorduras específicas, já a produção de palma é pouca sendo necessária sua importação, os principais países produtores a Malásia e Indonésia (CONAB, 2008; BOLKISCH, 2008). Os valores de textura das massas folhadas observados estão abaixo do observado por Simovic *et al* (2009) reportaram valores entre 13 e 32,9 kg/s de firmeza em massas folhadas produzidas com margarinas sem trans, Esteller & Lannes (2005) reportaram valores de 4,8 Kgf de firmeza em torradas, nas mesmas condições de teste. Em teste de compressão Simas (2008) observou valores de até 5,63 Kgf de firmeza em cookies sem glútem com adição de farinha de palmeira-real. Analisando o efeito da substituição de diferentes tipos de açucars por tagatase em cookies, Taylor, Fasina e Bell (2008) reportaram valores de até 3,2 kgf de firmeza na massa (teste de compressão) em cookies (snap test). Gallagher, Kenny & Arendt (2005) avaliaram a textura da massa e biscoitos assados com diferentes concentrações de caseinato de sódio e reportaram valores de até 2,5 Kgf de firmeza na massa (teste de compressão) e 5,1 Kgf de firmeza nos biscoitos (snap teste). Deste modo, durante a mastigação a força aplicada necessária para romper as camadas de massa folhada deve ser maior que a força aplicada para quebrar um biscoito cookies ou uma torrada, porém, embora firme, as camadas de massa da massa folhada são finas e delicadas o que lhe confere as características únicas de textura e palatabilidade.

Portanto, a solução encontrada pela rede neural e com processo adaptado resultou em um produto de boa qualidade.

Para obtenção de massas folhadas é necessário gorduras com alta plasticidade, a qual é alcançada quando o blend é submetido ao processo de emulsificação seguido de plastificação.



## 6. CONCLUSÃO

As redes neurais demonstram ser uma ferramenta útil para elaboração de blends com características especiais e pré-determinadas, como no caso de gorduras e margarinas para massa folhada. Da mesma forma, descreveram muito bem o comportamento das formulações que foram previstas.

Embora diferentes nas proporções de matéria-prima as formulações previstas pela rede são muito semelhantes, tanto no SFC quanto no perfil lipídico.

As gorduras formuladas apresentaram SFC relativamente alto, com ampla faixa de plasticidade, fundamental para formulação de massa folhada.

As gorduras formuladas pelas redes para massa folhada apresentam alto teor de ácidos graxos saturados assim como as gorduras comerciais, no entanto o principal ácido graxo nas formulações é o ácido esteárico e nas gorduras comerciais é o ácido palmítico. Adicionalmente, as gorduras formuladas são consideradas sem trans.

Para obtenção de massas folhadas é necessário gorduras com boa espalhabilidade, a qual é alcançada quando o blend é submetido ao processo de emulsificação seguido de plastificação.

As massas folhada confeccionadas com as formulação F3 da Rede 2 apresentou maior altura e volume específicos quando comparada as massas folhadas confeccionadas com as margarinas da BO, isso pode estas associado ao perfil lipídico, teor de sólidos e a composição em ácidos graxos.

Os melhores resultados foram obtidos com as margarinas formuladas com as gorduras obtidas pela Rede 1, mesmo em relação as gorduras comerciais, evidenciando que é possível obter margarinas para massa folhada de base soja.



## 7. REFERÊNCIAS

AACC, Approved methods of the American association of cereal chemists, **American Association of Cereal Chemists**, St. Paul, Minnesota (2000).

ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **Complexo Soja: Estatística Mensal Ano Safra 2007/08**. São Paulo/SP – Brasil, 2008. Disponível em:  
< <http://www.abiove.com.br/>>. Acesso em: 02 de setembro de 2008.

ADAMS, Thaddeus H.; WALZEM, Rosemary L.; SMITH, Dana R.; TSENG, Stephen; SMITH, Stephen B. Hamburger high in total, saturated and trans-fatty acids decreases HDL cholesterol and LDL particle diameter, and increases TAG, in mildly hypercholesterolaemic men. **British Journal of Nutrition**, v. 103, 2010, p 91-98. DOI: 10.1017/S0007114509991516.

ADHIKARI, P.; SHIN, J.A; LEE, J.H.; HU, J.N.; HWANG, K.T.; LEE, K.T. Enzymatic Production of Trans-Free Hard Fat Stock from Fractionated Rice Bran Oil, Fully Hydrogenated Soybean Oil, and Conjugated Linoleic Acid. **Journal of Food Science E: Food Engineering and Physical Properties**, v. 74, n. 2, 2009, p 87-96.

AHMADI, L.; MARANGONI, A. G.. Functionality and physical properties of interesterified high oleic *shortening* structured with stearic acid. **Food Chemistry**, v 117, 2009, p 668–673

AKOH, Casimir C.; CHANG, Shu-Wei; LEE, Guan-Chiun; SHAW, Jei-Fu. Enzymatic Approach to biodiesel production. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 22, Setembro, 2007, p 8995-9005.

AKOH, Casimir C.; MIN, David B.. **Food Lipids: Chemistry, Nutrition e Biotecnology**. 3ª Edição. New York/USA: Editora CRC Press, 2008.

ALMEIDA, Denise Fabiana Silvestre Becker de. **Desenvolvimento e aplicação de gorduras low trans em margarina e bolo tipo inglês**. 2008, 179p. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP: [s.n.], 2008.

BARBOSA, Marisa Zeferino; NOGUEIRA Jr, Sebastião; FREITAS, Silene Maria de. **Agricultura de alimentos x produção de energia: impacto nas cotações internacionais**..São Relatório IEG - Instituto de Economia Agrícola, v.3, n.1. Paulo, SP:[s.n.] Janeiro, 2008.

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**.

BECKETT, S. t. (Ed.). **Fabricación y Utilización Industrial del Chocolate**. Zaragoza, Espanha: Editora Acríbia S.A., 1994.

BHATTACHARYA, S.; PATEL, B. K.. Simulation of coating process: Rheological Approach in combination with artificial neural network. **Journal of Texture Studies**, v 38, 2007, p 555–576.

BLOCK, J.M.; BARRERA-ARELLANO, D.; FIGUEIREDO, M.F.; 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, Novembro,1999, p1357-1361.

BLOCK, J.M.; BARRERA-ARELLANO,D; ALMEIDA, R.; GOMIDE, F.C.; MORETTI, R. B.. Blending process optimization into special fat formulation by neural networks. **Grasas y Aceites**, v. 54, Fasc. 3, 2003,p 240 – 244.

BLOCK, Jane Mara. Comportamento térmico de gorduras técnicas produzidas no Brasil Dissertação (mestrado).1992, 116p. Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de Ciências Agrárias. Florianópolis, SC: [s.n.], 1992.

BLOCK, Jane Mara. **Formulação de gorduras hidrogenada através de redes neurais**. Tese (Doutorado).1997, 146p. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP: [s.n.], 1997.

BLOCK, Jane Mara. Strategies for the reduction of trans fat consumption in Brazil: Current status and perspectives. *Inform JAOCS*.January v. 20, n. 1, 2009, p53-55.

BOCKISCH, Michael. **Fat and Oils Handbook**. USA: AOCS Press, 2003.

BOCKISCH, Michael. Aceite de carozo de palma o palmiste. **Aceites & Grasas**, setiembre, v 3, n 72, 2008, p 438-440.

BOURNE, M. C.. Food Science and Tecnologiy. A series of Monographs. In: **Food Texture and Viscosity**. Londres, UK: Academic Press, 1982.

BRASIL – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Estatísticas. Culturas. Brasil: Produção de Grãos. **Tabela da Produção Grãos dos últimos anos**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>, acesso em 26 de agosto de 2008.

BRASIL– MAPA. **Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006.** Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados; a Amostragem; os Procedimentos Complementares; e o Roteiro de Classificação de Óleos Vegetais Refinados. Brasília:DOU, de 26 de dezembro de 2006.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. **Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003.** Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

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

BRILL-NEUMANN, I.; HENTSCHEL, M. CSM NEDERLAND BV.  
**Par-baked farinaceous product e.g. parbaked pastry, parbaked croissants and parbaked puff pastry, is partly coated with glaze composition containing fat characterized by fatty acid composition which comprises saturated fatty acids.** European Patent: EP2071962-A1. CSM NEDERLAND, BV: 24 Jun 2009.

BROWN, Wendy E.; LANGLEY, Keith R.; BRAXTON, Denise.  
Insight into consumers' assessments of biscuit texture based on mastication analysis – Hardness versus Crunchiness. **Journal of Texture Studies**, 29, 1998, p 481- 496.

BUWALDA, P. L.; MASTENBROEK, J.; METSELAAR, R.; ROOIJEN, V. C.; SEIN, A.; VISSER, K.. **Low fat water-in-oil emulsion.** World Intellectual Property Organization: WO2009101215-A1. USA: 20 agosto, 2009.

CAMPOS, R., Experimental Methodology. In: Marangoni, A. G. **Fat Crystal Networks.** (pp. 267-348). New York : Marcel Dekker, 2005.

CARVALHO, Sabrina Matos de; OGLIARI, Paulo José; BARRERA-ARELLANO, Daniel; BLOCK, Jane Mara. Effect of addition of natural tocopherols on quality of refined soybean oil packed in PET during storage. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 2, abril/junho, 2008, p. 134-143.

CASTRO, Heizir F. de; MENDES, Adriano A.; SANTOS, Júlio C. dos; AGUIAR, Cláudio L.. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**. v. 27, n. 1, 2004, p146-156.

CAVILLOT, V.; PIERART, C.; KERVYN DE MEERENDRÉ, M.; VINCENT, M.; PAQUOT, M.; WOUTERS, J.; DEROANNE, C.; DANTHINE, S.. Physicochemical Properties of european bakery margarines with and without trans fatty acids. **Journal of Food Lipids**, v.16, 2009, p 273–286.

CERQUEIRA, Eduardo O. de; ANDRADE, João C. de; POPPI, Ronei J.; MELLO, Cesar. Redes neurais e suas aplicações em calibração multivariada. **Química Nova**. Vol. 24, No. 6, 2001, p 864-873.

CHARDINGY, Jean-Michel; CLOUET, Pierre; COMBE, Nicole; QUIGNARD-BOULANGÉ, Annie; SCHMITT, Bernard; LAGARDE, Michel; LÉGER, Claude-Louis. Metabolism of *trans* and conjugated fatty acidis. **European Journal of Lipid Science and Technology**. Special Issue: *Trans* fatty acids v. 109, n. 9, Setembro, 2007, p 930 – 934.

CHIU, Ming Chih; GIOIELLI, Luiz Antonio. Conteúdo de gordura sólida da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v 22, n 2, maio/agosto, 2002, p 151-157.

CHIU, Ming Chih; GRIMALDI, Renato; GIOIELLI, Luiz Antonio. Fracionamento a seco da gordura de frango em escala piloto. **Brazilian**

**Journal of Pharmaceutical Sciences.** vol. 43, n. 3, jul./set., 2007, p421-434.

CHRYSAM, M.M., Table Spreads and *Shortenings*. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, 4. ed. New York: Wiley-Interscience, v.3, p. 1985, 86–126.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira. Grãos - Safra 2007/2008. **Décimo primeiro Levantamento**. Brasil: Agosto, 2008.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira. Grãos - Safra 2009/2010. Intenção de Plantio. **Primeiro Levantamento**. Brasil: Outubro/2009.

CORRÊA, Fernanda e RAIA Jr., Archimedes Azevedo. Desenvolvimento de modelos de viagens urbanas com uso de redes neurais artificiais. **Anais do XX ANPET**, Brasília, 2006.

COSTA, Valentim Emilio Uberti e AMORIM, Hermes Luís Neubauer de. O emprego de lipases como agentes de resolução cinética de enantiômeros em síntese orgânica: aspectos gerais sobre a influência do solvente. **Química Nova**, v. 22, n. 6, p 863-867, 1999.

COULTATE, T. P. **Alimentos: a química de seus compostos**. Tradução: Jéferson FRAZZON; L. H. de BARROS SOARES; L. F. C. MEDINA; J. X. HECK. – 3ª ed. – Porto Alegre: Artmed, 2004.

DEFFENSE, E. Milk Fat Fractionation Today: A Review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 70, n. 12, dezembro, 1993, p 1193-1201.

DÍAZ G., Oscar Wilfredo e GIOIELLI, Luiz Antonio. Comportamento de cristalização de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura de palmiste e óleo de peixe. **Química Nova**, v. 29, n. 4, 2006, p 646-653.

DORSA, Renato. **Tecnologia de Óleos Vegetais**. 1ª Ed. Campinas: Ideal, 2004.

EMATER/RS – Associação Riograndense de Empreendimentos de Assistência Técnica e Extensão Rural. **Receitas - Curso de Culinária (Manual)**. São Martinho: Emater/RS-Ascar Outubro, 2004.

ESTELLER, Mauricio Sergio; LANNES, Suzana Caetano da Silva. Parâmetros Complementares para Fixação de Identidade e Qualidade de Produtos Panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v 25, n 4, outubro/dezembro, 2005, p 802-806.

FILLETI Jr., Waldomiro. **Síntese enzimática de triacilgliceróis estruturados de gordura de Ucuúba**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP: 2005.

FIRESTONE, D. **Physical and characteristics of oils fats and waxes**. Champaign: AOCS Press, 1999.

GALLAGHER, Eimear; KENNY, Sheila; ARENDT, Elke K. Impact of dairy protein powders on biscuit quality. **European Food Research and Technology**, n.221, 2005, p 237-243.

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.a

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, 2009.

GANDRA, Kelly Moreira, DEL BIANCHI, Michelle, GODOY, Vanessa Padovani *et al.* Aplicação de lipase e monoglicérido em pão de forma enriquecido com fibras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.1, Janeiro/Março, 2008, p.182-192.

GANJYAL, G., PANUWAT, S.; HANNA, M.A.; NOOMHORM, A; JONES, D.. Modeling extrusion of rice flour and rice starch by neural networks. **Cereal Chemistry**, v. 83 n.3, 2006. p 223-227.

GARCÍNUNO, A.; GARCIA, L.. Influencia del tiempo de reposo en masas de hojaldre elaboradas con harinas de distinta fuerza. **Hojaldres. Molinería y Panadería**. Barcelona: Montagud Editores S.A. Abril, 2005. Disponível em: < <http://www.molineriaypanaderia.com>>. Acesso em: 01 de dezembro de 2009.

GERBER, Mariette; RAZANAMAHEFA, Landy; BOUGNOUX, Philippe. *Trans* fatty acids and cancers: AFSSA recommendations. **European Journal of Lipid Science and Technology**. Special Issue: *Trans* fatty acids v. 109, n. 9, Setembro, 2007, p 954 - 959.

GERMAN, J. Bruce; DILLARD, Cora J.. Saturated fats: what dietary intake?. American **Journal of Clinical Nutrition**, v. 80, 2004, p 550-559.

GERRARD, J.A.; NEWBERRY, M.P.; ROSS, M.; WILSON, A.J.; FAYLE, S.E.; KAVALE, S. Pastry Lift and Croissant Volume as Affected by Microbial Transglutaminase. **Journal of Food Science: Food Engineering and Physical Properties**, v. 65, n. 2, 2000, p 312-314.

GERRARD, J.A.; BROWN, P.K.; FAYLE, S.E.. Maillard crosslinking of food proteins III: the effects of glutaraldehyde, formaldehyde and glyceraldehyde upon bread and croissants. **Food Chemistry**, v. 80, 2003, p 45-50.

GRIMALDI, Renato; GONÇALVES, Lireny A. G. e ESTEVES, Walter. Características de Gorduras Comerciais Brasileiras. **Brazilian Journal of Food and Technology**, v.3, 2000, p 159-164.

GRIMALDI, Renato; GONÇALVES, Lireny Aparecida Guaraldo; ANDO, Marlene Yumi. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. **Química Nova**, v. 28, n. 4, 2005, p 633-636.

GUNSTONE, F. D.. **Movements towards tailor-made fats**: Progress in Lipid Research, v. 37, n. 5, novembro, 1998, p 277-305.

HAIGHTON, A.J. The measurement of the hardness of margarine and fat with con penetrometers. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 36, n. 8, 1959, p 345-348.

HARTMANN, L; LAGO, B.C. A rapid preparation of fatty methyl esters from lipids. **Lab. Pract.** v 22, 1973, p 475 – 477.

HAY, R. L.. Effect of Flour Quality Characteristics on Puff Pastry Baking Performance. **Cereal Chemistry**, v. 70, n. 4, 1993, p 392 – 396.

HOLMAN, R. T..Control of polyunsaturated acids in tissue lipids. **Journal of the American College of Nutrition**, v 5, n 2, 1986, 183-211.

HORIMOTO, Y.; DURANCE, T.; NAKAI, S.; LUKOW, O.M. Neural Networks vs Principal Component Regression for Prediction of Wheat

Flour Loaf Volume in Baking Tests. **Journal of Food Science**, n.60, p.429-433, 1995.

HOSENEY, R. Carl. **Princípios de ciência y tecnologia de los cereales**. Zaragoza, Espanha: Editorial ACRIBIA, S.A., 1991.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Comunicação Social de 12 de fevereiro de 2008. Disponível em: <[www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br)>, acesso em 26 de agosto de 2008.

JEFFREY B.; FINE; PASKA; JOSIPA M.; FEENEY; JAMES F.. **Low Trans Puff Pastry Composition: Method of Use and Puff Pastry Products**. IPC8 Class: AA21D1000FI. US: Janeiro, 2006. United States Patent and Trademark Office (USPTO), janeiro, 2008.

KARABULUT, I.; TURAN, S; ERGIN, G.. Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. **European Food Research Technology**, n. 218, 2004, p 224–229.

KAVANAGH, Kylie; JONES, Kate L.; SAWYER, Janet; KELLEY, Kathryn; CARR, J. Jeffrey; WAGNER, Janice D.; RUDEL, Lawrence L. Trans Fat Diet Induces Abdominal Obesity and Changes in Insulin Sensitivity in Monkeys. **OBESITY**, v. 15, n. 7, Julho, 2007, p 1675-1684.

KRAZIER, H.; DYER, B.. Reduced-Fat Pastry Margarines for Laminated Dough in Puff, Danish and Croissant Applications. **Cereal Food World**, v. 40. n.5, maio, 1995, p 363-365.

LEDOUX, Laurent; CHAFFAUT, Laure du; RAZANAMAHEFA, Landy; LAFAY, Lionel. Trans fatty acid content of foods and intake

levels in France. **European Journal of Lipid Science and Technology**. Special Issue: *Trans* fatty acids v. 109, n. 9, Setembro, 2007, p 918-929.

LEE, J.H.; AKOH, C.C.; LEE, K.T. Physicochemical and Volatiles Characterization of Trans-Free Solid Fats Produced by Lipase-Catalyzed Interesterification. **Journal Of Food Science E: Food Engineering and Physical Properties**, v.. 72, n.. 6, 2007, p 368- 374.

LÉGER, Claude-Luis; RAZANAMAHEFA, Landy; MARGARITIS, Irene. Health risks and benefits of trans fatty acids in food – Synopsis of the AFSSA report and recommendations. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Special Issue: *Trans* fatty acids v. 109, n. 9, Setembro, 2007, p 887 – 890.

LIU, Kuan-Ju; CHANG, Hung-Min; LIU, Kuan-Miao. Enzymatic synthesis of cocoa butter analog through interesterification of lard and tristearin in supercritical carbon dioxide by lipase. **Food Chemistry**, v. 100 n.4, 2007, p1303–1311.

LUCCAS, Valdecir; KIECKBUSCH, Theo Guenter. Comparative Study of the Polymorphism of Cupuassu Fat and Cocoa Butter Using Differential Scanning Calorimetry. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.9, n.1, janeiro./março, 2006, p. 63-68.

LUI, Yuanfa; MENG, Zong; SHAN, Liang; JIN, Qingzhe; WANG, Xingguo.. Preparation of specialty fats from beef tallow and canola oil by chemical interesterification: physico-chemical properties and bread applications of the products. *European Food Research Technology*, v. 230 n.3, Janeiro 2010, p 457-466.

MALEKY, Fatemeh; MARANGONI, Alejandro G.. Process development for continuous crystallization of fat under laminar shear. **Journal of Food Engineering**, v. 89, n. 4, 2008, p 399-407.

MARTIN, Clayton Antunes; CARAPELLI, Rodolfo; VISANTAINER, Jesuí Vergílio; MATSUSHITA, Makoto; SOUZA, Nilson Evelázio de. *Trans fatty acid content of Brazilian biscuits*. **Food Chemistry**, v. 93, n. 3, 2005, p 445–448.

MATUDA, T. G. **Análise térmica da massa de pão francês durante os processos de congelamento e descongelamento: otimização do uso de aditivos**. 2004, 142p. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2004.

MCGAULEY, Sara; MARANGONI, Alejandro. Static Crystallization Behavior of Cocoa Butter and Its Relationship to Network Microstructure. In: MARANGONI, Alejandro G.; NARINE, Suresh S. **Physical properties of Lipids** CRC Press, 2002.

METZROTH, Douglas J. *Shortening: Science and Tecnology*. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, Sixth Edition Volume Set, 2003, p. 83 – 124.

MIRANDA, Evaristo Eduardo de. Cadê o carbono que estava aqui?. Palestra apresentada na ECO°21 e divulgada pela **EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Centro Nacional de Pesquisa de Monitoramento por Satélite**. Disponível em: <[http://www.aquecimento.cnpm.embrapa.br/conteudo/brasil\\_cadecarbono.htm](http://www.aquecimento.cnpm.embrapa.br/conteudo/brasil_cadecarbono.htm)>, acesso em 20 de agosto de 2008.

O'Brien, Richard D..Fats and Oils Processing.In: **Fats and oils: formulating and processing for applications**.2ª edição. USA:CRC Press LLC, 2003.

O'BRIEN, Richard. *Shortening: Types and Formulations*. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products** - Volume 1. Edible Oil and Fat. Six volume set. Hardcover: 2005

OGLIARI, Paulo José; ANDRADE, Dalton Francisco e FERRONATO, Giuliano. Prediction Intervals for Artificial Neural Networks. **Anais do 18º SINAPE**, Estância de São Pedro, SP: 2008

OKAMOTO, K. e YAMAWAKI, Y. FUJI SEIYU KK(FUKO-C). **Plastic water-in-oil-type emulsion for layered wheat flour puffed food..** WIPO Patent Application WO/2008/029672 Japan Patent: JP2009207444-A. Tokyo: 2009

OMRP - **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (AOCS)**, 4ª edição, editado por D. Firestone, American Oil Chemists' Society, Champaign, 2003.

OMS/OPAS – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE/  
ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE. Grupo de trabalho da opas/oms. **Américas livres de gorduras trans: conclusões e recomendações.** Regional Office of the World Health Organization. Washington, D.C., 2007.

PÉREZ-MARTÍNEZ, David; ALVAREZ-SALAS, C.; CHARÓ-ALONSO, M.; DIBILDOX-ALVARADO, E.; TORO-VAZQUEZ, J.F.. The cooling rate effect on the microstructure and rheological properties of blends of cocoa butter with vegetable oils. **Food Research Internacional**, v. 40, n1, 2007, p47–62.

POPPER L.. **Making dough or baked products e.g. croissants, puff pastry and Danish pastry, comprises producing a dough from sulfhydryl oxidase and other ingredients, and laminating the dough.** European Patent: EP2103220-A1. Derwent Primary STERN ENZYMB GMBH & CO KG (STER-Non-standard): 2009

POUZET, A. **Conociendo la soja por dentro. Aceites & Grasas.** Libro de Oro de A & G – 10º Aniversário. Tomo I. Ed. 1 a 41, 1990 a 2000.

RACT, Juliana Neves Rodrigues e GIOIELLI, Luiz Antonio. Lipídios modificados obtidos a partir de gordura do leite, óleo de girassol e ésteres de fitosteróis para aplicação em spread. **Química Nova**, v. 31, n. 8, 2008, p2000-2006.

RACT, Juliana Neves Rodrigues. **Desenvolvimento de Lipídios Estruturados a partir de gordura do leite, óleo de girassol e ésteres de fitosteróis para aplicação em spreads**. Tese. (Doutorado), 2006, 167p. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP: [s.n.], 2006.

REDDY, S. Yella; JEYARANI, T.. Trans-Free Bakery *Shortenings* from Mango Kernel and Mahua Fats by Fractionation and Blending. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Vol. 78, no. 6, Junho, 2001, p 635–640.

RIBEIRO, Ana Paula B.; GRIMALDI, Renato; GIOIELLI, Luiz A.; GONÇALVES, Lireny A.G.. Zero trans fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Physico-chemical properties and food applications. **Food Research International**, v.42, 2009, p 401–410. (a)

RIBEIRO, Ana Paula B.; BASSO, Rodrigo Corrêa; GRIMALDI, Renato; GIOIELLI, Luiz Na.; SANTOS, Adenilson Oliveira dos; CARDOSO, Lisandro Pavie; GONÇALVES, Lireny A. Guaraldo. Influence of chemical interesterification on thermal behavior, microstructure, polymorphism and crystallization properties of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. **Food Research International**, v42, 2009, p 1153-1162. (b)

RIBEIRO, Ana Paula B.; BASSO, Rodrigo Corrêa; GRIMALDI, Renato; GIOIELLI, Luiz Na.; SANTOS, Lisandro Pavie; GONÇALVES, Lireny A. Guaraldo. effect of chemical interesterification on physicochemical properties and industrial applications of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. **Journal of Food Lipids**, v16, 2009, p362–381. (c)

RIBEIRO, Ana Paula Badan; MASUCHI, Monise Helen; GRIMALDI, Renato; GONÇALVES, Lireny Aparecida Guaraldo. **Interesterificação química de óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado: influência do tempo de reação.** *Química Nova*, v. 32, n. 4, 2009, p 939-945. (d)

RIBEIRO, Ana Paula B.; MOURA, Juliana Maria Leite Nóbrega de; GRIMALDI, Renato; GONÇALVES, Lireny Aparecida Guaraldo. **Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero trans.** *Química Nova*, v. 30, n. 5, 2007, p 1295-1300.

ROBERTSON, G.H.; GREGORSKI, K.S.; CAO, T.K.. Changes in secondary protein structures during mixing development of high absorption water (90%) flour and water mixtures, **Cereal Chemistry**, v 83, n. 2, Março/Abril, 2006, pp. 136–142.

RODRIGUES, Juliana N.; GIOIELLI, Luiz A. Chemical interesterification of milkfat and milkfat-corn oil blends. **Food Research International**, v. 36, n. 2, 2003, p. 149-159.

RODRÍGUEZ-SANDOVAL, E.; FERNÁNDEZ-QUINTERO, A.; SANDOVAL-ALDANA, A.; CUVELIER, G. Effect of processing conditions on the texture of reconstituted cassava dough. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 4, Outubro/dezembro, 2008. p. 713-722.

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 Julho, 1991.

ROUSSEAU, Dérick; FORESTIÈRE, Karine; HILL, Arthur R.; MARANGONI, Alejandro G... Restructuring Butterfat Through Blending and Chemical Interesterification. 1. Melting Behavior and

Triacylglycerol Modifications. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 8, 1996, p 963-972.

ROUSSEAU & MARANGONI (2008). Chemical Interesterification. In: Food Lipids. ( Akoh, C.C. and Min, D.B.), 3ª Edition, Taylor and Francis, NY, 2008, p 251-281.

SENANAYAKE, S. P. J. Namal & SHAHIDI, Fereidoon. Modification of Fat and Oil via Chemical and Enzimatic Methods. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products** - Volume 1. Edible Oil and Fat. Six volume set. Hardcover: 2005.

SHAHIDI, F. & SENANAYAKE, S.P.J.N.. Modificación de Lipídios. *In: Temas Selectos en Aceites y Grasas – Volume 1 – Procesamiento*. Block, J. M. & Barrera-Arellano (ed). Edgard Blücher Ltda: 2009.

SIMAS, Karina N. **Resíduo do Processamento da Palmeira-Real (*Archontophoenix alexandrae*) Orgânica: Caracterização Físico-Química, Aplicação em Biscoitos Fibrosos em Glúten e Avaliação Sensorial pelo Consumidor Celíaco**. Dissertação- UFSC- Florianópolis,SC: 2008.

SIMOVIC, Dragana Soronja; PAJIN, Biljana; SERES, Zita; FILIPOVIC, Nada. Effect of low-trans margarine on physicochemical and sensory properties of puff pastry. **International Journal of Food Science and Technology**, v 44, 2009, p 1235–1244.

SIPOS, E.F.; SZUHAI, B.F. Aceite de soja: composición y propiedades físicas. **Aceites & Grasas**. Libro de Oro de A & G – 10º Aniversário. Tomo I. Ed. 1 a 41, 1990 a 2000.

SLIWINSKI, E.L.; KOLSTER, P.; VLIET, T. Van. On the relationship between large-deformation properties of wheat flour dough and baking quality. **Journal of Cereal Science**, v. 39, 2004, p 231–245.

SOARES, Fabiana, A. S. de Martini. **Efeito da Interesterificação química sobre as propriedades físico-químicas de misturas de estearinas e oleína de palma.** Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP: [s.n.], 2010.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C.B. **Química orgânica.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora AS, 2002.

SOUSA, Erlandsson A. de; TEIXEIRA, Luiz Carlos V.; MELLO, Márcis R. P. A.; TORRES, Elizabeth A. F. S. e MOITA NETO, José M.. Aplicação de redes neurais para avaliação do teor de carne mecanicamente separada em salsicha de frango. **Ciência e Tecnologia de alimentos**, Campinas, v.23, n.3, setembro/dezembro 2003, p 307-311.

SOYSTAT®. A Publication of the American Soybean Association. **World statistic: oilseed production (2008).** Publicado em <<http://www.soystats.com>>, acesso em 20 de março de 2010.

STAUFFER, Clyde. Fat and Oil in Bakery. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products** - Volume 1. Edible Oil and Fat. Six volume set. Hardcover: 2005.

SÜHNEL, Jimena Amorim Guidi. **Uso e avaliação de transglutaminase em reestruturado de peixe obtido com aparas de tilápia (*Oreochromis sp.*).** Dissertação (mestrado).2007, 116p. Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de Ciencias Agrárias. Florianópolis, SC: [s.n.], 2007.

TAYLOR, T.P.; FASINA, O.; BELL, L.N. Physical Properties and Consumer Liking of Cookies Prepared by Replacing Sucrose with Tagatose. **Journal of Food Science S: Sensory & Food Quality**, v. 73, n. 3, 2008, p 145-151.

VALE, Cauê M.; ZAMBIAZI, Rui C. Previsão de estabilidade de óleos vegetais através da rede de inteligência artificial. **Ciência e Tecnologia de alimentos**, v.20, n.3, setembro/dezembro 2000, p 342-348.

WADA, Joyce Kazue Alves. **Produção de gorduras alimentícias zero trans utilizando óleo de palma, estearina de palma e óleo de soja totalmente hidrogenado**. Dissertação (Mestrado). 2007, 181p. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP: [s.n.], 2007.

WASSELL, Paul; YOUNG, Niall W. G. Food applications of trans fatty acid substitutes. *International Journal of Food Science and Technology*, 42, 2007, p 503–517.

WAUKESSHA CHERRY-BURRELL. Scraped Surface Heat Exchangers Brochure. **SPX Process Equipment**. Disponível em <<http://www.gowcb.com/products/heatex/votatwo.asp>>. Acessado em 18 de janeiro de 2010.

WIDLAK, Neil; HARTEL, Richard; NARINE, Suresh. **Crystallization and Solidification Properties of Lipids (Bookshelf)**. USA: American Oil Chemists' Society, 2001.

Z Aidul, I.S.M.; NORULAINI, N.A. Nik; OMAR, A.K. Mohd; SMITH Jr., R.L.. Blending of supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) extracted palm kernel oil fractions and palm oil to obtain cocoa butter replacers. **Journal of Food Engineering**, 78, p 1397–1409, 2007.

ZAMBIAZI, R.C; PRZYBYLSKI, Roman. The Effect of Endogenous Lipid Components on Vegetable Oil Stability. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 9, 2000, p925–931.

## ANEXO I

### FORMULAÇÃO DE GORDURAS INTERESTERIFICADAS DE BASE SOJA SEM *TRANS* PARA MASSA FOLHADA ATRAVÉS DE REDES NEURAIAS

Bruna Mattioni<sup>1</sup>, Kelly M. Gandra<sup>2</sup>, Daniel Barrera-Arellano<sup>2</sup>, Jane  
Mara Block<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Catarina – SC, Centro de Ciências  
Agrárias – CCA, Av. Admar Gonzaga, 1346 – Itacorubi, 88034-001 -  
Florianópolis – SC. \*e-mail: [jmblock@cca.ufsc.br](mailto:jmblock@cca.ufsc.br)

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Campinas – SP

*Resumo:* No presente estudo, uma rede neural, previamente treinada com matérias-primas de base soja e algodão, foi utilizada para obtenção de formulações de *shortenings* para massa-folhada. Entre as respostas apresentadas pela rede, três formulações foram avaliadas. Embora diferentes nas proporções de matéria-prima, tanto o conteúdo de gordura sólida quanto o perfil lipídico determinado foram muito semelhantes entre as formulações e a margarina para massa folhada comercial utilizada como padrão. A presença de soja totalmente hidrogenada fez com que as formulações mantivessem o teor de sólidos entre 22 e 27 % a 37,5 °C e, de 11,5 a 12,3 % a 45 °C que são temperaturas críticas para folhagem. O principal ácido graxo encontrado na o ácido esteárico (~40%). As massas confeccionadas com a margarina para massa folhada apresentaram volume específico e altura significativamente maiores do que as confeccionadas com as formulações. Os resultados obtidos indicam que as redes neurais são uma ferramenta útil para elaboração de blends com características especiais e pré-determinadas, como no caso de *shortenings* para massa folhada.

*Palavras-chave:* Redes Neurais; formulação de gorduras; massa-folhada.

**Introdução:** A preocupação com os efeitos dos ácidos graxos *trans* (AGTs) na saúde tem aumentado consideravelmente nos últimos anos e muitos estudos têm mostrado seus efeitos negativos nas funções metabólicas atribuídas aos ácidos graxos (AG) (KAVANAGH *et al*, 2007; GERBER *et al*, 2007; LÉGER *et al*, 2007; MARTIN *et al*, 2005). A gordura vegetal parcialmente hidrogenada, constitui-se a maior fonte de AGTs na dieta, porém, está sendo gradualmente substituída por outras gorduras, que não contenham AGTs (LÉGER *et al*, 2007; CHARDIGNY *et al*, 2007).

Uma gordura parcialmente hidrogenada geralmente contém acima de 35 % de ácidos graxos *trans*, podendo alcançar até 50 ou até mesmo 70 %, em casos de contaminação do catalisador (GUNSTONE, 1998). Como alternativa, em substituição a gordura vegetal parcialmente hidrogenada, têm-se utilizado gorduras totalmente hidrogenadas, fracionadas e interesterificadas. Esses processos requerem matérias-primas com alto teor de ácidos graxos saturados (AGS), como consequência, ocorreu uma expressiva redução no uso do óleo de soja (BLOCK, 2009), apesar de este ser considerado hoje o mais abundante e barato óleo vegetal comercializado no Brasil e, portanto, uma excelente matéria-prima para uso em diversas áreas, principalmente alimentos.

O desafio da indústria de alimentos na substituição da gordura *trans* em diversos produtos reside no desenvolvimento de formulações que apresentem funcionalidade equivalente e viabilidade econômica, não acarretando aumento substancial do teor de ácidos graxos saturados em alimentos (RIBEIRO *et al*, 2007). Em panificação é necessário gordura com plasticidade associada a uma ampla faixa de fusão (O'BRIEN, 2005). Em formulações para aplicação em folhados, a gordura deve apresentar 40% ou mais de sólidos a 10°C e cerca de 20% de sólidos a 33,3 °C. Gorduras para massa folhada devem possuir plasticidade e firmeza específica para formar uma camada contínua e inquebrável enquanto a mesma é trabalhada (STAUFFER, 2005; PEDERSEN, 1991; SIMOVIC *et al*, 2009; KAZIER & DYER, 1995) Embora a manteiga seja tradicionalmente a gordura usada para massa folhada, foi gradualmente substituída por outras gorduras com considerável teor de sólidos a altas temperaturas (SIMOVIC, *et al*, 2009; KAZIER e DYER, 1995). O efeito desejado é obtido com a mistura de gorduras com ponto de fusão relativamente alto e gorduras mais líquidas que contribuirão com as características de plasticidade por

uma ampla faixa de temperatura (CHRYSAM, 1985; BLOCK, 1997; REDDY & JEYARANI, 2001).

A massa folhada é um produto de confeitaria consumido no mundo todo. É composto basicamente por farinha de trigo; gordura; água e sal. Os ingredientes são misturados e a massa é espichada com rolos para obter-se uma camada de massa que será coberta, em parte, por uma camada de gordura e fechada formando um sanduíche. Este sanduíche é espichado com rolos formando camadas, enquanto a operação de laminação e prega vai se repetindo e dando lugar a múltiplas camadas alternadas de massa e gorduras, processo o qual é realizado em etapas, com pequenos intervalos de descanso (HOSENEY, 1991; HAY, 1993; METZROTH, 2005; STAUFFER, 2005). Quando assada, a gordura funde, a água na massa transforma-se em vapor durante o forneamento, a gordura cria um meio impermeável e o vapor fica em cima de cada camada, forçando uma expansão devido a pressão de vapor crescente embaixo de cada camada impermeável (KAZIER & DYER, 1995). Próximo ao fim do ciclo de panificação, a gordura totalmente fundida é absorvida pela massa promovendo uma textura amanteigada e delicada (HAY, 1993; KAZIER e DYER, 1995; STAUFFER, 2005). A qualidade da massa folhada é avaliada pelo alto valor de peso e volume específicos, além de aceitáveis características de textura e da sensação característica que este alimento causa na boca (HAY, 1993; STAUFFER, 2005).

Block *et al* (1999), propuseram um método alternativo para a formulação de gorduras baseado no uso de redes neurais. As Redes Neurais Artificiais (RNAs), são ferramentas utilizadas nas mais diversas áreas de aplicação para prever, classificar, otimizar, controlar, entre outras aplicações, com intuito de solucionar possíveis problemas (BLOCK *et al*, 1999; VALE & ZAMBIAZI, 2000). A aplicação de RNAs tem ocorrido em várias áreas: Vale & Zambiasi, (2000) e Zambiasi & Przybylski (2000) as usaram para prever a estabilidade de óleos vegetais; Romero *et al* (1991) utilizaram redes neurais no reconhecimento e classificação de óleos e misturas de óleos vegetais; Horimoto *et al* (1995) usaram diferentes variáveis de processo e de composição do trigo para prever o volume da massa de pães elaborados de diferentes cultivares do mesmo, usando a composição química como grupo de treinamento; Bathacharya & Patel (2007) usaram redes neurais para prever os parâmetros de dispersão da cobertura de maltodextrinas em alimentos a partir dos parâmetros reológicos da cobertura; Cerqueira *et al* (2001) utilizou calibração multivariada para otimização de redes

neurais para determinação de nitrogênio em folhas de trigo; Sousa *et al.* (2003) propuseram a determinação da quantidade de carne mecanicamente separada em salsichas comerciais por redes neurais e Corrêa *et al.* (2006) usaram as redes para o desenvolvimento de sistemas viários no planejamento de transportes.

O objetivo deste trabalho foi formular gorduras para massa folhada utilizando como matéria-prima gorduras interesterificadas de base soja através de redes neurais e estudar a performance destas em massa folhadas.

### ***Material e métodos:***

#### Matérias-primas:

Como matérias-primas foram utilizadas: óleo de soja (OS) da marca Liza (Cargill Agrícola.) e, duas bases interesterificadas: Base A: soja totalmente hidrogenada (STH) interesterificada com 30% de óleo de algodão e Base B: STH interesterificada com 60 % de OS. Essas gorduras foram produzidas pela empresa Triângulo Alimentos S.A., SP. Como padrão foi utilizado margarina para folhados (MP) produzida pela Bungue Alimentos S.A.

Como matéria-prima para confecção das massas folhadas foram utilizados Farinha de trigo Tipo 1 Nordeste (Nordeste Alimentos), sal refinado e iodado cisne (Refinaria Nacional de Sal S.A.), açúcar refinado especial Alto Alegre (Usina Alto Alegre S.A.) e água.

O óleo refinado e as gorduras interesterificadas usadas nas formulações foram caracterizados utilizando as metodologias oficiais da AOCS (6) através das seguintes determinações: teor de gordura sólida (SFC) a diferentes temperaturas em Espectrômetro de RMN BRUKER pc120 Minispec (método Cd 16b-93), modificado por Ribeiro *et al.* (2009); dropping point (PF) (método Cc 18-8) utilizando equipamento Mettler FP90 Control Unit; composição ácidos graxos (método Ce 1-62) sendo os ácidos graxos esterificados de acordo com Hartmann e Lago (1973). A composição quantitativa foi determinada pela comparação dos tempos de retenção dos picos com os respectivos padrões; índice de iodo calculado (método Cd 1c-85).

Formulação das Gorduras: foi utilizado o Programa MIX para formulação de gorduras com redes neurais (Barrera-Arellano *et al.*, 1996). A rede foi treinada com diferentes formulações contendo as três matérias-primas (óleo de soja, base A e B) (GANDRA *et al.*, 2009;

2009a). Foram inseridos os dados de SFC e PF da margarina padrão e foi solicitada à rede que encontrasse soluções a partir desta. Estipulou-se uma tolerância máxima de 10% a 10°C e 5% nas demais temperaturas e no PF, considerando as divergências nas matérias-primas.

As formulações encontradas pela Rede e a margarina comercial para folhados foram usadas na confecção de massas-folhadas de acordo com as proporções indicadas na TABELA 1.

TABELA 1. Ingredientes e respectivas quantidades utilizadas na formulação das massas folhadas.

Ingrediente	Quantidade em %
Base oleosa para Folhar	30,16
Farinha	45,23
Sal	0,90
Açúcar	1,10
Água	22,61

As massas folhadas foram produzidas em escala laboratorial. Para a produção das massas folhadas, a farinha, o sal o açúcar e a água foram homogeneizados e sovados manualmente até obter-se uma massa firme e elástica o suficiente para ser espichada sem se romper. A massa foi espichada em formato retangular com as dimensões 30 x 20 cm., com rolo. A margarina e os *shortenings* foram abertos com rolo até o tamanho suficiente para cobrir um terço da massa, e esta foi fechada em forma de envelope de três partes iguais. A partir disso, foram feitas laminações com intervalos de descanso da massa de 35 minutos. Foram realizadas 2 dobras em 3 partes e 2 dobras em 4 partes, resultando em 432 camadas de massa intercaladas de gordura. Após um dia de descanso em geladeira (+ 10 °C), a massa foi novamente espichada até a espessura de 8 mm, cortada em retângulos de 8 x 5 cm e levada para assar em forno pré-aquecido a 180 °C por 20 minutos.

Após assadas as massas folhadas foram fotografadas, a altura foi medida com paquímetro digital CAPILER-JOMARCA com escala de 0 a 150 mm e o volume foi determinado pelo método de deslocamento de sementes de painço, em recipiente de volume previamente conhecido e os resultados foram expressos em cm<sup>3</sup>/g.

**Resultados e discussão:** O SFC das gorduras base utilizadas como matéria-prima, da margarina padrão podem ser visualizadas na TABELA 2.

TABELA 2. Tabela de SFC (%) das matéria-prima (Gordura A – GA e Gordura B - GB) e da margarina padrão utilizadas.

	°C									
	10	20	25	30	35	37,5	40	45	50	PF
GA	64,41	56,84	55,3	44,6	34,06	29,74	25,82	16,86	7,3	53,05
GB	24,48	22,1	21,63	15,26	10,53	8,06	7,06	4,05	1,98	47,35
MP	56,7	47	39,8	32,9	26,2	23	19,3	12	1,5	50

A gordura base A apresenta-se mais dura e com maior faixa de plasticidade do que a gordura base B, o que pode ser justificado por sua interesterificação com óleo de algodão e também devido a maior quantidade de gordura totalmente hidrogenada, evidenciada pelo maior teor de ácidos graxos saturados. Em contrapartida, a margarina padrão apresenta alto teor de sólidos nas temperaturas de refrigeração, porém, apresenta-se com menor teor de sólidos nas temperaturas mais altas.

Usando como matéria-prima óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado, Ribeiro *et al* (2009) demonstraram que a interesterificação de *blends* dessas matérias-primas modifica significativamente a composição em TAG e, conseqüentemente, o perfil de sólidos, ponto de fusão e consistência de *blends* de OS com Osth. Devido as características do seu perfil de sólidos os mesmos foram indicados para diferentes usos, como margarinas e *shortenings* para fritura, panificação e confeitaria.

O perfil de sólidos da gordura utilizada como padrão no presente trabalho está de acordo com o proposto para *shortenings* para folhados, por Metzroth (2005) (mais de 40% de sólidos a 10°C e cerca de 20% de sólidos a 33,3 °C) e o encontrado por Simovic *et al* (2009) em margarinas comerciais para massa folhada. No entanto Reddy & Jeyarani (2001) reportaram teores de gordura sólida, em gorduras comerciais para folhar, muito acima das temperaturas citadas. De forma oposta, Cavillot *et al* (2009) encontraram valores muito inferiores em margarina comercial para folhar com e sem *trans* aos reportados neste trabalho. Gorduras com valores de sólidos a 10 °C maiores que 50% são consideradas produtos de consistência bastante dura (BLOCK, 1992). Contudo, todas as gorduras utilizadas no presente trabalho apresentaram ampla faixa de plasticidade, fundamental nesse tipo de produto.

Redes neurais: para o perfil de sólidos solicitado, a rede encontrou 5 diferentes soluções, sendo que as 3 formulações com menor erro foram utilizadas. As 3 soluções de menor erro apresentadas pela rede e o perfil de sólidos das mesmas (previsto pela rede e determinado

experimentalmente) e da margarina para folhados (MP) padrão são apresentadas nas TABELA 3 e 4.

TABELA 3. Soluções de menor erro apresentadas pela rede.

	Erro	% de Gordura		
		G.A.	G.B.	Óleo
F1	1,8	76,3	12,7	11,0
F2	2,0	71,3	24,0	4,6
F3	2,1	67,7	32,3	0

F1=Formulação 1; F2=Formulação 2; F3=Formulação 3.

TABELA 4. Perfil de sólidos (%) da margarina padrão (MP) e das formulações previstas pela rede e determinadas experimentalmente

	Temperatura (°C)									
	10	20	25	30	35	37,5	40	45	50	PF
MP	56,7	47	39,8	32,9	26,2	23	19,3	12	1,5	50
P-F1	52,5	47,7	42,7	34,0	25,8	22,5	19,0	11,8	6,1	-
D-F1	53,7	49,1	44,1	35,9	27,4	23,7	20,0	12,2	6,2	1,8
P-F2	52,3	47,4	43,2	34,9	25,8	22,2	18,9	11,6	6,0	-
D-F2	53,5	47,6	44,3	35,9	27,1	23,7	20,0	12,6	6,6	2,0
P-F3	52,0	47,1	43,6	34,2	25,7	22,0	18,8	11,5	5,9	-
D-F3	53,9	47,0	44,7	36,1	27,3	23,4	19,7	12,2	6,5	1,9

P = previsto pela rede; D = determinado experimentalmente.

F1=Formulação 1; F2=Formulação 2; F3=Formulação 3.

Observa-se que os perfis de sólidos previstos pela rede e determinados experimentalmente são semelhantes, o que significa que a rede descreveu muito bem o comportamento das formulações que foram previstas.

Embora diferentes nas proporções de matéria-prima, tanto o conteúdo de gordura sólida com o perfil lipídico são muito semelhantes entre as formulações (TABELA 4). Cavillot *et al* (2009), por outro lado, avaliando margarinas com e sem *trans* para massa folhada reportou valores superiores de SFC aos do presente trabalho até 35 °C e inferiores após 40 °C, o que se deve, possivelmente a matéria-prima rica em ácido palmítico (~46%). Simovic *et al* (2009), entretanto, para confecção de folhados, utilizou margarinas sem *trans* com teores de sólidos superiores aos do presente trabalho, apenas a 10°C e inferiores nas outras temperaturas.

As características de composição em ácidos graxos determinada por CG, índice de iodo das matérias-primas, e das formulações estão apresentadas na TABELA 5.

De acordo com o perfil de ácidos graxos, observa-se que a gordura base A apresenta maior teor de ácidos graxos saturados em relação a gordura base B, o que condiz com o fato de esta ser a base dura. O principal ácido graxo saturado das gorduras bases é o ácido esteárico (46,1 e 29,5%, respectivamente para G.A e G.B), porém na margarina comercial e no óleo, o principal ácido graxo saturado é o ácido palmítico (10,0 e 45,5%, respectivamente). Os teores elevados de ácido esteárico nas bases são em decorrência da hidrogenação total que as gorduras foram submetidas, antes da interesterificação com algodão no caso da gordura A e com óleo de soja na gordura B. Ribeiro *et al* (2009) e Adhikari *et al* (2009) reportam valores de 86,6% de ácido esteárico em gordura de soja totalmente hidrogenada. O teor de ácido palmítico na gordura base A é maior em relação a gordura base B e ao óleo de soja, pois a gordura A foi interesterificada com óleo de algodão que apresenta, de acordo com Firestone (1999), teores entre 21 e 26% de ácido palmítico. A gordura base B e o óleo de soja apresentam valores de ácido palmítico de 11%, característico de óleo de soja e soja totalmente hidrogenada (FIRESTONE, 1999). O perfil lipídico e índice de iodo do óleo de soja estão de acordo com a legislação brasileira (BRASIL, 2006) e com , Carvalho *et al* (2008) e Ribeiro *et al* (2009).

A presença de *trans* nas gorduras bases é um indício de que a hidrogenação não foi total, uma vez que houve a isomerização de duplas ligações não hidrogenadas (GUNSTONE, 1998; COULTATE, 2004; SENANAYAKE e SHAHIDI, 2005). O teor de ácidos graxos insaturados (AGIs) (mono e polinsaturados) foi maior tanto no óleo como na gordura base B, pois esta é uma base macia. Os principais ácidos graxos insaturados encontrados nas gorduras bases, no óleo e na margarina padrão foram o oléico e linoléico. A presença de 9,2 % de ácido oléico, 22,32% de linoléico e 0,17% de linolênico na gordura base A, deve-se a interesterificação com óleo de algodão, pois em soja totalmente interesterificada, esses ácidos graxos são encontrados apenas em traços como observado por Ribeiro *et al* (2009). Os mesmos ácidos graxos na gordura B são decorrentes da interesterificação com óleo de soja que apresenta em torno de 23; 54 e 5% de ácido oléico, linoléico e linolênico respectivamente (FIRESTONE, 1999; CARVALHO *et al*, 2008; RIBEIRO *et al* 2009).

TABELA 5. Composição em ácido graxo (%) e Índice de Iodo das matérias-primas e das formulações.

	Ácido Graxo (%)						
	G. A	G. B	Óleo	MP	F1	F2	F3
C 8:0	0,2	0,1	-	-	0,1	0,1	0,1
C10:0	0,2	0,1	-	-	0,1	0,1	0,1
C12:0	2,4	0,8	-	0,4	0,6	0,6	0,5
C14:0	1,2	0,4	0,1	0,7	0,4	0,3	0,3
C16:0	15,8	11,6	10,2	45,5	15,2	12,8	11,2
C16:1	-	-	0,1	-	-	-	-
C18:0	46,1	29,5	3,9	14,4	24,6	22,6	21,2
C18:1 <i>t</i>	1,1	0,7	-	0,4	0,5	0,5	0,4
C18:1	9,3	17,6	21,1	22,5	18,6	18,7	18,7
C18:2 <i>t</i>	0,2	0,6	0,2	-	0,5	0,5	0,5
C18:2	22,4	34,0	55,5	14,2	34,5	38,2	40,9
C18:3	0,3	3,4	8,0	1,1	3,7	4,4	4,9
C20:0	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4
C20:1	-	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2
C22:0	0,3	0,5	0,4	0,2	0,4	0,4	0,4
C24:0	0,2	0,2	0,2	-	0,2	0,2	0,2
Σ Saturados	66,7	43,6	14,9	61,6	58,1	58,8	59,2
Σ Monoinsaturados	10,5	18,8	21,6	23,0	12,7	13,0	13,2
Σ Poliinsaturados	22,7	38,0	63,1	15,3	29,1	28,2	27,6
Σ <i>Trans</i>	1,3	1,3	0,2	0,4	1,1	1,2	1,3
Índice de iodo	48,9	85,2	134,9	47,8	62,9	63,5	60,6

A margarina comercial para folhados (MP) com alto teor de ácido palmítico apresenta alto SFC a temperaturas mais baixas e baixo SFC a temperaturas mais altas. As formulações, cujo principal ácido graxo saturado é o ácido esteárico, característico de óleo de soja totalmente hidrogenado, mantém um teor de sólidos de 23 e 12 % a 37,5 e 45 °C, que são temperaturas críticas para folhagem. Algumas padarias trabalham a massa e a gordura a essa temperatura, sendo importante que a gordura mantenha sólidos suficientes para que a massa não incorpore a mesma.

De acordo com o fabricante fornecedor da margarina comercial utilizada como padrão, trata-se de um *blend* de óleo de soja (28,06 %), óleo de palma (18,93 %), estearina de palma (37,86 %) e óleo de soja

totalmente hidrogenado (OSTH) (15,14 %). O teor de ácido palmítico, linolênico e *trans* está de acordo com o reportado por outros autores que estudaram margarinas para folhados (SIMOVIC *et al*, 2009; CAVILLOT *et al*, 2009). Reddy & Jeyarani (2001) também, estudando margarinas para folhar, reportaram valores de 28,9 % de *trans* e valores inferiores em ácido palmítico, esteárico e oléico aos encontrados no presente trabalho. De acordo com a legislação brasileira (BRASIL, 2003), tanto a margarina avaliada por Cavillot *et al* (2009) e Simovic *et al* (2009) como a margarina para folhar utilizada como padrão no presente trabalho, podem ser considerada livre de *trans*, pois em uma porção (10g) apresentam menos que 0,2g.

O principal ácido graxo saturado encontrado, foi o ácido esteárico (~40%), diferente do reportado por CAVILLOT *et al* (2009) em gordura comercial para folhados. As formulações apresentaram valores próximos a 14% de ácido palmítico, tal valor está de acordo ao reportado por RIBEIRO *et al* (2009) em *blends* de óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado.

O principal ácido graxo insaturado presente nas formulações é o linoléico (~26%), ao contrário do reportado por outros autores que encontraram ácido oléico como principal AGI, pois o ácido oléico é mais estável que o ácido linoléico (CAVILLOT *et al*, 2009; REDDY & JEYARANI, 2001; SIMOVIC *et al*, 2009). Em relação aos *trans* o valor determinado nas gorduras formuladas foi cerca de 1,1%, sendo assim, segundo a legislação brasileira, pode ser considerado livre de *trans*.

Qualidade das massas folhadas foi definida pelos aspectos visuais (Figura 1), pelo volume específico e pela altura.

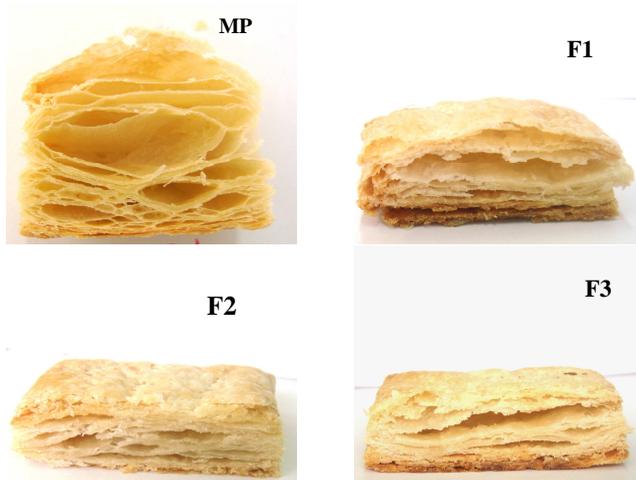


Figura 1. Foto das massas folhadas após assada. MP = Margarina comercial para folhados, F1, F2 e F3 = formulações propostas pela rede. O traço representa 1 cm.

Visualmente observou-se que a massa folhada confeccionada com a margarina comercial para folhados após assada apresentou melhor aspecto. Observou-se também, durante a confecção das massas folhadas, que quando a massa foi folhada com a margarina, não houve mudança visível na textura da massa e o processo foi fácil. No entanto, quando a massa foi folhada com os *shortenings* formulados, a gordura foi aos poucos sendo visivelmente incorporada pela massa e essa tornou-se mole e de difícil manuseio. Além disso, os *shortenings* não formaram uma lâmina homogênea e sim intercalada de regiões com gordura dura e regiões com gordura semi-sólida, sendo esta absorvida pela massa o que fez com que não se formassem camadas intercaladas. Observou-se também que durante a confecção das massas folhadas, os *shortenings* rompiam as camadas e extravasavam pelas laterais da massa.

Os valores de volume específico e altura para massa folhada confeccionadas com diferentes gorduras antes e após o forneamento estão apresentados na Tabela 6.

TABELA 6. Tabela dos valores de volume específico e altura para massa folhada confeccionadas com diferentes gorduras antes e após o forneamento.

	Volume específico	Volume específico	Altura (cm)
	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	
	crua	assada	
MP	1,2 ± 0,0 <sup>a</sup>	3,6 ± 0,2 <sup>a</sup>	3,9 ± 0,6 <sup>a</sup>
F1	1,2 ± 0,1 <sup>b</sup>	2,5 ± 0,1 <sup>b</sup>	1,9 ± 0,2 <sup>b</sup>
F2	1,2 ± 0,1 <sup>b</sup>	2,3 ± 0,2 <sup>b</sup>	1,5 ± 0,3 <sup>b</sup>
F3	1,4 ± 0,1 <sup>b</sup>	2,5 ± 0,1 <sup>b</sup>	2,0 ± 0,2 <sup>b</sup>

Valor da média ± desvio padrão. Letras diferentes indicam diferença significativa (p<0,05) de acordo com teste de Tukey.

Foi observado que as massas folhadas confeccionadas com a gordura padrão apresentaram, significativamente, maior volume específico e altura que as massas folhadas confeccionadas com os *shortenings* formulados. Somente os valores de volume específicos e altura da margarina comercial padrão estão de acordo com a literatura (HAY, 1993; SLIWINSKI *et al* 2004). GERARD *et al* (2003) encontrou valores entre 3 e 5 cm<sup>3</sup>/g para volume específico de massas folhadas confeccionadas com adição de gliceraldeído, formaldeído, gluteraldeído ou transglutaminase na farinha, usando manteiga como gordura para folhar. GERARD *et al* (2000) observou bom desempenho de massas folhadas e *croissant* confeccionados com farinha adicionada de transglutaminase quando comparados com o padrão, usando manteiga com gordura para folhar.

As redes neurais demonstram ser uma ferramenta útil para elaboração de blends com características especiais e pré-determinadas, como no caso de *shortenings* para massa folhada. Apesar do excelente resultado que as redes neurais podem fornecer para formulação de blends de gordura para massa folhada, outros fatores interferem na qualidade do produto final, como perfil de cristalização das gorduras, emulsificação da gordura, condições temperatura de folhagem, condições do forno.

*Agradecimentos:* Triângulo Alimentos S.A.. Bunge Alimentos S. A.. Programa CAPES/REUNI.

**Referências Bibliográficas:**

ADHIKARI, P.; SHIN, J.A; LEE, J.H.; HU, J.N.; HWANG, K.T.; LEE, K.T. Enzymatic Production of Trans-Free Hard Fat Stock from Fractionated Rice Bran Oil, Fully Hydrogenated Soybean Oil, and Conjugated Linoleic Acid. **Journal of Food Science E: Food Engineering and Physical Properties**, v. 74, n. 2, 2009, p 87-96.

AOCS - *Official Methods And Recommended Practices Of The American Oil Chemists' Society*, 4ª Edição, Ed.by D. Firestone, AOCS, Champaign, 2003.

Barrera-Arellano, D.; Block, J. M.; Grimaldi, R.; Figueiredo, M. F.; Gomide, F. A .C. And Almeida, R. R. Mix – Programa Para Formulação De Gorduras Com Redes Neurais. Registro Inpi 98003155. (2005).

BHATTACHARYA, S.; PATEL, B. K.. Simulation of coating process: Rheological Approach in combination with artificial neural network. **Journal of Texture Studies**, v 38, 2007, p 555–576.

Block, J.M. *Formulação De Gorduras Hidrogenada Através de Redes Neurais*. Tese (Dr.).1997, 146p. Unicamp/FEA. Campinas, SP: [S.N.], 1997.

Block, J.M. Strategies for the Reduction of Trans Fat Consumption in Brazil: Current Status And Perspectives. *InformJAOCS* January v. 20:53-55 (2009).

BLOCK, J.M.; BARRERA-ARELLANO, D.; FIGUEIREDO, M.F.; 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, Novembro,1999, p1357-1361.

BLOCK, Jane Mara. Comportamento térmico de gorduras técnicas produzidas no Brasil Dissertação (mestrado).1992, 116p. Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de Ciências Agrárias. Florianópolis, SC: [s.n.], 1992.

BRASIL– MAPA. Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006. Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados; a Amostragem; os Procedimentos Complementares; e o Roteiro de Classificação de Óleos Vegetais Refinados. Brasília:DOU, de 26 de dezembro de 2006.

BRASIL. Agência Nacional De Vigilância Sanitária - ANVISA. *RDC Nº 360, de 23 de Dezembro de 2003*. DOU, Brasília, DF, 2003.

Carvalho, S.M.; Ogliari, P.J.; Barrera-Arellano, D. and Block, J.M. Effect Of Addition Of Natural Tocopherols On Quality Of Refined Soybean Oil Packed In Pet During Storage. *Braz. J. Food Technol.*, v.11:134-143 (2008).

Cavillot, V.; Pierart, C.; Kervyn De Meerendré, M.; Vincent, M.; Paquot, M.; Wouters, J.; Deroanne, C. and Danthine, S.. Physicochemical Properties Of European Bakery Margarines With And Without Trans Fatty Acids. *J. Food Lipids*, 16: 273–286 (2009).

CERQUEIRA, Eduardo O. de; ANDRADE, João C. de; POPPI, Ronei J.; MELLO, Cesar. Redes neurais e suas aplicações em calibração multivariada. **Química Nova**. Vol. 24, No. 6, 2001, p 864-873.

CHARDINGY, Jean-Michel; CLOUET, Pierre; COMBE, Nicole; QUIGNARD-BOULANGÉ, Annie; SCHMITT, Bernard; LAGARDE, Michel; LÉGER, Claude-Louis. Metabolism of *trans* and conjugated fatty acidis. **European Journal of Lipid Science and Technology**. Special Issue: *Trans* fatty acids v. 109, n. 9, Setembro, 2007, p 930 – 934

CHRYSAM, M.M., Table Spreads and *Shortenings*. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, 4. ed. New York: Wiley-Interscience, v.3, p. 1985, 86–126.

COULTATE, T. P. **Alimentos: a química de seus compostos**. Tradução: Jéferson FRAZZON; L. H. de BARROS SOARES; L. F. C. MEDINA; J. X. HECK. – 3ª ed. – Porto Alegre: Artmed, 2004.

CORRÊA, Fernanda e RAIÁ Jr., Archimedes Azevedo. Desenvolvimento de modelos de viagens urbanas com uso de redes neurais artificiais. **Anais do XX ANPET**, Brasília, 2006.

Firestone, D. *Physical and Characteristicsof Oils Fats and Waxes*. Champaign: Aocs Press, 1999.

Gandra, K. M.; Garcia, R.K.A.; Block,J.M. and Barrera-Arellano, D. Verificación De la Eficiencia de una Red Neuronal para Formular Grasas Especiales a partir de Grasas Interesterificadas Soja-Soja. *XII Congr. Latinoam. Grassas y Aceites*, Rosario, Argentina, P. 96-98, 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, 2009a.

GERBER, Mariette; RAZANAMAHEFA, Landy; BOUGNOUX, Philippe. *Trans fatty acids and cancers: AFSSA recommendations. European Journal of Lipid Science and Technology*. Special Issue: *Trans fatty acids* v. 109, n. 9, Setembro, 2007, p 954 - 959.

GERRARD, J.A.; NEWBERRY, M.P.; ROSS, M.; WILSON, A.J.; FAYLE, S.E.; KAVALE, S. Pastry Lift and Croissant Volume as Affected by Microbial Transglutaminase. **Journal of Food Science: Food Engineering and Physical Properties**, v. 65, n. 2, 2000, p 312-314.

GERRARD, J.A.; BROWN, P.K.; FAYLE, S.E.. Maillard crosslinking of food proteins III: the effects of glutaraldehyde, formaldehyde and glyceraldehyde upon bread and croissants. **Food Chemistry**, v. 80, 2003, p 45-50.

GUNSTONE, F. D.. **Movements towards tailor-made fats**: Progress in Lipid Research, v. 37, n. 5, novembro, 1998, p 277-305.

Hartmann, L; Lago, B.C. A Rapid Preparation Of Fatty Methyl Esters From Lipids. *Lab. Pract.* v 22: 475 – 477, (1973).

HAY, R. L.. Effect of Flour Quality Characteristics on Puff Pastry Baking Performance. **Cereal Chemistry**, v. 70, n. 4, 1993, p 392 – 396.

HORIMOTO, Y.; DURANCE, T.; NAKAI, S.; LUKOW, O.M. Neural Networks vs Principal Component Regression for Prediction of Wheat Flour Loaf Volume in Baking Tests. **Journal of Food Science**, n.60, p.429-433, 1995.

HOSENEY, R. Carl. **Principios de ciencia y tecnologia de los cereales**. Zaragoza, Espanha: Editorial ACRIBIA, S.A., 1991.

Kavanagh, K.; Jones, K.L.; Sawyer, J.; Kelley, K.; Carr, J. J.; Wagner, J. D. and Rudel, L.L. Trans Fat Diet Induces Abdominal Obesity And Changes In Insulin Sensitivity In Monkeys. *Obesity*, v. 15:1675-1684 (2007)

KRAZIER, H.; DYER, B.. Reduced-Fat Pastry Margarines for Laminated Dough in Puff, Danish and Croissant Applications. **Cereal Food World**, v. 40. n.5, maio, 1995, p 363-365.

LÉGER, Claude-Luis; RAZANAMAHEFA, Landy; MARGARITIS, Irene. Health risks and benefits of trans fatty acids in food – Synopsis of the AFSSA report and recommendations. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Special Issue: *Trans* fatty acids v. 109, n. 9, Setembro, 2007, p 887 – 890.

MARTIN, Clayton Antunes; CARAPELLI, Rodolfo; VISANTAINER, Jesuí Vergílio; MATSUSHITA, Makoto; SOUZA, Nilson Evelázio de. *Trans* fatty acid content of Brazilian biscuits. **Food Chemistry**, v. 93, n. 3, 2005,p 445–448.

METZROTH, Douglas J. *Shortening*: Science and Tecnology. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, Sixth Edition Volume Set, 2003, p. 83 – 124.

O'BRIEN, Richard. *Shortening*: Types and Formulations. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products** - Volume 1. Edible Oil and Fat. Six volume set. Hardcover: 2005

PEDERSEN, A. Crystallization of Puff Pastry Margarine. In: **Proceedings of International Meeting on Fats and Oils Technology – Symposium and Exhibition**. Campinas, São Paulo, 9-11 Julho, 1991.

REDDY, S. Yella; JEYARANI, T.. Trans-Free Bakery *Shortenings* from Mango Kernel and Mahua Fats by Fractionation and Blending. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Vol. 78, no. 6, Junho, 2001, p 635–640.

Ribeiro, A.P.B.; Moura, J.M.L.N.; Grimaldi, R. and Gonçalves, L.A.G.. Interesterificação Química: Alternativa Para Obtenção De Gorduras Zero Trans. *Quim. Nova*, v. 30:1295-1300, (2007).

RIBEIRO, Ana Paula B.; GRIMALDI, Renato; GIOIELLI, Luiz A.; GONÇALVES, Lireny A.G.. Zero trans fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Physico-chemical properties and food applications. *Food Research International* , v.42 , 2009, p 401–410.

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 Julho, 1991.

SENANAYAKE, S. P. J. Namal & SHAHIDI, Fereidoon. Modification of Fat and Oil via Chemical and Enzimatic Methods. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products** - Volume 1. Edible Oil and Fat. Six volume set. Hardcover: 2005.

SIMOVIC, Dragana Soronja; PAJIN, Biljana; SERES, Zita; FILIPOVIC, Nada. Effect of low-trans margarine on physicochemical and sensory properties of puff pastry. **International Journal of Food Science and Technology**, v 44, 2009, p 1235–1244.

SCHEUER, P. M. Receita de Massa Folhada. **Padaria da Família**. Fevereiro/2009. [Comunicação pessoal].

SLIWINSKI, E.L.; KOLSTER, P.; VLIET, T. Van. On the relationship between large-deformation properties of wheat flour dough and baking quality. **Journal of Cereal Science**, v. 39, 2004, p 231–245.

SOUSA, Erlandsson A. de; TEIXEIRA, Luiz Carlos V.; MELLO, Márcis R. P. A.; TORRES, Elizabeth A. F. S. e MOITA NETO, José M.. Aplicação de redes neurais para avaliação do teor de carne mecanicamente separada em salsicha de frango. **Ciência e Tecnologia de alimentos**, Campinas, v.23, n.3, setemmbro/dezembro 2003, p 307-311.

Stauffer, C.. Fat And Oil In Bakery. In: *Bailey's Industrial Oil And Fat Products* - V 1. Edible Oil And Fat. Six Volume Set. Hardcover: 2005.

VALE, Cauê M.; ZAMBIAZI, Rui C. Previsão de estabilidade de óleos vegetais através da rede de inteligência artificial. **Ciência e Tecnologia de alimentos**, v.20, n.3, setembro/dezembro 2000, p 342-348.

ZAMBIAZI, R.C; PRZYBYLSKI, Roman. The Effect of Endogenous Lipid Components on Vegetable Oil Stability. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 9, 2000, p925–931.