UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

**MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS DE GORDURAS
HIDROGENADAS NA FORMULAÇÃO DE MARGARINAS**

LUIZ ANTONIO GIOIELLI

**Tese apresentada ao Concurso de Livre-Docência
junto ao Departamento de
Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica**

SÃO PAULO

1996

À minha esposa

Maria Lúcia

Aos meus filhos

**Maria Fernanda e
Luiz Henrique**

Agradecimentos

Ao Prof. Catedrático Eugênio Aquarone, pelo convite para o ingresso na carreira universitária.

Ao Prof. Titular Renato Baruffaldi, pelo constante incentivo.

À Profa. Associada Maricê Nogueira de Oliveira, pelo auxílio na análise estatística e assessoria em informática.

Ao Prof. Doutor Ronaldo Nogueira de Moraes Pitombo, pelo auxílio e sugestões.

Ao Técnico Nilton de Moraes Bloisi e à estagiária Cristina Stewart Bittencourt Bogsan, pela colaboração na parte experimental.

Ao Prof. Titular Jorge Mancini Filho e à pós-graduanda Renata Basso, pela análise dos isômeros trans.

À Moema Rodrigues dos Santos pela revisão das referências bibliográficas.

À Cargill Agrícola S.A., na pessoa do Sr. Cláudio Paiva, pelo fornecimento das amostras de gorduras hidrogenadas.

À Gessy Lever Ltda., na pessoa das Farmacêuticas-Bioquímicas Etsuka Otaki e Mirian Sayuri Sakate, ex-estagiárias de iniciação científica, pelas análises do conteúdo de gordura sólida e ponto de gotejamento.

À Santista Alimentos S.A., pela possibilidade de acesso à sua biblioteca.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Índice

	Página
Resumo	V
Abstract	VII
Introdução	1
1. Introdução	1
2. Processamento industrial	17
3. Preparação da matéria-prima	19
3.1. Recepção	19
3.2. Limpeza	19
3.3. Secagem	24
3.4. Armazenamento	24
3.5. Descascamento	26
3.6. Trituração e laminação	28
3.7. Cozimento	29
3.8. Expansão	30
4. Extração do óleo bruto	30
4.1. Extração por prensagem	31
4.2. Extração por solvente	32

	Página
5. Refinação	35
5.1. Degomagem	35
5.2. Neutralização	37
5.3. Clarificação	41
5.4. Desodorização	42
6. Métodos de modificação de óleos e gorduras	44
6.1. Fracionamento	46
6.1.1. Fracionamento a seco	47
6.1.2. Fracionamento em solvente	49
6.1.3. Fracionamento com detergente	51
6.2. Interesterificação	52
6.2.1. Catalisadores	52
6.2.2. Métodos de detecção da reação	54
6.2.3. Processo industrial	58
6.2.4. Aplicações	58
6.2.5. Interesterificação dirigida	61
6.2.6. Interesterificação catalisada por enzimas	62
6.3. Hidrogenação	64
6.3.1. Seletividade	67
6.3.2. Elementos para hidrogenação	69
6.3.3. Processo industrial	70
6.3.4. Efeito das condições de processo	71
7. Mistura	74
7.1. Misturas binárias de triacilgliceróis	76
7.2. Misturas binárias de gorduras	79
7.3. Misturas ternárias e quaternárias	82

	Página
8. Margarina	88
8.1. Matérias-primas	94
8.1.1. Gorduras e óleos	94
8.1.2. Composição básica de margarinas	98
8.2. Processamento	102
 Objetivos	 111
 Materiais e Métodos	 112
 1. Materiais	 112
2. Métodos	112
2.1. Ponto de fusão	112
2.2. Ponto de amolecimento	114
2.3. Ponto de gotejamento	114
2.4. Conteúdo de gordura sólida	114
2.5. Viscosidade cinemática	114
2.6. Análise do perfil de textura	115
2.7. Consistência	116
2.8. Preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos	117
2.9. Composição em ácidos graxos	117
2.10. Índice de iodo	118
2.11. Índice de saponificação	118
2.12. Isômeros trans	118

	Página
Parte Experimental	119
1. Misturas	119
2. Margarinas comerciais	121
3. Preparação de margarinas	122
Resultados e Discussão	125
1. Misturas	125
2. Margarinas comerciais	193
3. Preparação de margarinas	210
Conclusões	224
Referências bibliográficas	227

Resumo

Na formulação de produtos gordurosos é comum a mistura de óleos e gorduras, para se alcançar as especificações do produto final.

O objetivo do trabalho foi estudar as interações que ocorrem em misturas binárias e ternárias de gorduras, pela análise das propriedades físicas e químicas das misturas. Foram ainda elaboradas margarinas com bases gordurosas adequadas provenientes das misturas, cujas características foram comparadas com produtos comerciais.

Foram utilizadas três gorduras hidrogenadas comerciais, denominadas Frygill PF32, Fatgill PF38 e Fatgill PF42 (Cargill Agrícola S.A.). Foi utilizado um planejamento de 10 experimentos, representados pelas 3 gorduras individuais, 3 misturas binárias e 4 misturas ternárias. As amostras foram submetidas às seguintes análises: pontos de fusão, de amolecimento e de gotejamento, conteúdo de gordura sólida, viscosidade cinemática, perfil de textura, composição em ácidos graxos e teor de isômeros trans. Para algumas respostas foi aplicado um modelo de regressão múltipla do tipo cúbico especial.

Os resultados mostraram que as respostas analisadas não foram dependentes das interações entre os três componentes. As interações significativas, entre as gorduras Frygill PF32 e Fatgill PF42 e entre Fatgill PF38 e Fatgill PF42 demonstraram efeito antagônico para as propriedades de dureza e conteúdo de gordura sólida, característico de interações eutéticas entre as gorduras. Para os pontos de amolecimento, fusão e gotejamento, assim como para a viscosidade, as interações entre as gorduras não foram significativas, evidenciando um modelo perfeito de mistura.

As margarinas elaboradas com as misturas constituídas por 50% de Frygill PF32 e 50% de Fatgill PF38 e por 66,6% de Frygill PF32, 16,7% de Fatgill PF38 e 16,7% de Fatgill PF42 apresentaram consistências semelhantes às de margarinas comerciais duras.

O planejamento estatístico empregado no trabalho permitiu, com apenas 10 pontos experimentais, que fossem encontradas diversas opções para a formulação de margarinas envolvendo misturas binárias e ternárias de gorduras.

Abstract

In the formulation of the fat products, it is usual practice the blending of oils and fats, to meet final product specifications.

The objective of this study was to investigate the interactions that occur in binary and ternary mixtures of fats, by analyzing physical and chemical properties of the blends. Margarines formulated with proper fat bases arising from mixtures were prepared. The margarine characteristics were compared to commercial products.

Three commercial hydrogenated fats were used (Frygill PF32, Fatgill PF38 and Fatgill PF42 - Cargill Agrícola S.A.). A ten-run design was used, corresponding to 3 original fats, 3 binary blends and 4 ternary blends. The following analyses were performed: melting point, softening point, dropping point, solid fat content, kinematic viscosity, texture profile, fatty acid composition and trans isomers content. A special cubic multiple regression model was applied to some analytical data.

The results showed that the estimated properties were not dependent of the three components interactions. The significative interactions, blends of Frygill PF32 and Fatgill PF42 and blends of Fatgill PF38 and Fatgill PF42, showed an antagonic effect to hardness and solid fat content, typical of eutectic interactions of fats. The interactions were not significative for melting point, softening point, dropping point and viscosity, attesting a perfect mixing model.

The margarines prepared with the blends: 50% Frygill PF32 + 50% Fatgill PF38; 66,6% Frygill PF32 + 16,7% Fatgill PF38 + 16,7% Fatgill PF42, showed consistency similar to commercial Brazilian stick margarines.

The statistical design used enable to find several alternatives to margarine formulation, from binary and ternary blends of fats, by using ten experimental points.

Introdução

1. Introdução

Lípídeos são substâncias insolúveis em água, menos densas que ela, solúveis em solventes orgânicos e formados por cadeias carbônicas longas, estando presentes em organismos vivos ou sendo obtidos deles.

Recebem as denominações de óleo, quando líquidos à temperatura ambiente, ou gordura, quando sólidos à mesma temperatura (20°C). Podem ainda ser denominados como azeite, quando provenientes da polpa de frutos (de oliva, de dendê), ou como manteiga, termo reservado para certas gorduras vegetais (de cacau, "shea", "illipé", "karité") (BRASIL, 1989; BELITZ & GROSCH, 1987; SONNTAG, 1979; GUNSTONE & NORRIS, 1983a).

São apresentados comercialmente nas formas de óleos de mesa para tempero, óleos e gorduras para fritura, manteiga, margarinas, cremes vegetais, halvarinas e gordura vegetal hidrogenada ("shortenings"). Além destes, são incorporados na fabricação de numerosos outros produtos, como pães, bolos, biscoitos, chocolates, sorvetes e maioneses.

Os óleos e gorduras desempenham importantes funções (COENEN, 1974; HARTMAN & ESTEVES, 1982; GUNSTONE & NORRIS, 1983; DZIEZAK, 1989):

- São compostos de armazenamento em vegetais e animais
- São componentes estruturais em membranas celulares
- São precursores de hormônios e ácidos biliares
- Participam como fonte calórica na dieta (9 kcal/g)
- Fornecem componentes nutricionais específicos, como os ácidos graxos essenciais
- São fontes e veículos de vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K)
- São precursores de moduladores celulares como prostaglandinas, tromboxanos e leucotrienos
- Exercem ação lubrificante
- Contribuem para o paladar dos alimentos e na sensação de saciedade
- Contribuem para a textura dos alimentos
- Contribuem para o aroma dos alimentos, de modos desejáveis ou indesejáveis
- Contribuem para a maciez dos alimentos, pelo aprisionamento do ar e/ou gás carbônico em massas, pães, bolos e sorvetes
- Atuam como agentes transportadores de calor, nas frituras, contribuindo para o paladar e textura
- São usados como temperos em saladas

Os lipídeos podem ser classificados como simples, compostos ou complexos e derivados, conforme apresentado na Tabela 1 (NAWAR, 1985).

Os óleos e gorduras naturais são compostos principalmente por triacilgliceróis, que são formados pela esterificação completa do glicerol com

Tabela 1. Classificação de lipídeos

Simples	
Acilgliceróis	glicerol + ácidos graxos
Ceras	álcool graxo + ácidos graxos
Compostos ou complexos	
Fosfoacilgliceróis	glicerol + ácidos graxos + fosfato + grupo contendo nitrogênio
Esfingomielinas	esfingosina + ácidos graxos + fosfato + colina
Cerebrósidos	esfingosina + ácidos graxos + açúcar simples (galactose, glicose)
Gangliósidos	esfingosina + ácidos graxos + carboidrato complexo
Ésteres de esterol	esterol + ácidos graxos
Derivados	
Carotenóides	
Esteróides	
Vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K)	
Hidrocarbonetos	

ácidos graxos. GIOIELLI et al. (1982, 1983a, 1983b, 1984) e SCHUCH et al. (1983, 1984a) avaliaram a reação de esterificação entre glicerol e ácidos graxos nos aspectos de formação de compostos intermediários, distribuição estereoespecífica e cinética química. Em óleos brutos, os triacilgliceróis representam normalmente 95-97% do total, enquanto que óleos refinados podem conter mais de 99% (DARCE, 1983). Desse modo, os triacilgliceróis formam a classe mais significativa de lipídeos de armazenamento em vegetais e na maioria dos animais (GUNSTONE & NORRIS, 1983a).

As demais substâncias presentes em óleos e gorduras são denominadas componentes menores (HOFFMANN, 1989). A chamada fração insaponificável corresponde ao material constituído principalmente de esteróis, hidrocarbonetos, álcoois graxos, tocoferóis e corantes, extraível com solvente orgânico após saponificação da gordura (ROSSELL, 1986).

Conforme observado na Tabela 1, os ácidos graxos são os principais componentes dos óleos e gorduras. São ácidos carboxílicos de cadeia longa, podendo ser saturados (Tabela 2) ou insaturados (Tabela 3) (SONNTAG, 1979; BELITZ & GROSCH, 1987).

Os ácidos graxos naturais, saturados ou insaturados, são normalmente compostos de cadeia reta com número par de átomos de carbono na molécula (ácidos ímpares, ramificados e cíclicos também existem). Os ácidos mono-insaturados usualmente contém a dupla ligação na conformação *cis*, presente em algumas posições preferidas (ácidos *trans* também são conhecidos). A maioria dos ácidos poli-insaturados tem 2 a 6 duplas ligações dispostas em padrão metileno-interrompido (ácidos com insaturações conjugadas e outras disposições também existem). Ácidos graxos substituídos não são comuns, mas são conhecidos ácidos hidróxi, oxo ou epóxi (GUNSTONE & NORRIS, 1983a).

Tabela 2. Ácidos graxos saturados

Ácido graxo	Nome comum	Nome químico	Ponto de fusão (°C)
4:0	butírico	butanóico	-5,3
6:0	capróico	hexanóico	-3,2
8:0	caprílico	octanóico	16,5
10:0	cáprico	decanóico	31,6
12:0	láurico	dodecanóico	44,8
14:0	mirístico	tetradecanóico	54,4
16:0	palmítico	hexadecanóico	62,9
18:0	esteárico	octadecanóico	70,1
20:0	araquídico	eicosanóico	76,1
22:0	beênico	docosanóico	80,0
24:0	lignocérico	tetracosanóico	84,2
26:0	cerótico	hexacosanóico	87,7

Tabela 3. Ácidos graxos insaturados

Ácido graxo	Nome comum	Nome químico	Ponto de fusão(°C)
12:1 (9)	lauroléico	9-dodecenóico	
14:1 (9)	miristoléico	9-tetradecenóico	-4,0
16:1 (9)	palmitoléico	9-hexadecenóico	0,0
18:1 (9)	oléico	9-octadecenóico	16,3
18:2 (9,12)	linoléico	9,12-octadecadienóico	-5,0
18:3 (9,12,15)	linolênico	9,12,15-octadecatrienóico	-11,0
20:1 (9)	gadoléico	9-eicosenóico	25,0
20:4 (5,8,11,14)	araquidônico	5,8,11,14-eicosatetraenóico	-49,5
22:1 (13)	erúcico	13-docosenóico	33,5
24:1 (15)	nervônico	15-tetracosenóico	41,0

Os ácidos graxos essenciais (linoléico, linolênico e araquidônico) não são sintetizados em organismos animais, devendo ser fornecidos pela alimentação (HOFFMANN, 1989; GUNSTONE & NORRIS, 1983).

Em função do ácido graxo principal em sua composição, os óleos e gorduras vegetais são divididos em categorias, conforme mostra a Tabela 4 (LANGSTRAAT, 1976).

A produção mundial de óleos e gorduras no período outubro/91 a setembro/92 atingiu 82,75 milhões de toneladas, cujos dados são apresentados na Tabela 5 (ANÔNIMO, 1992). A produção mundial em 1994 dos óleos e gorduras citados na Tabela 5 atingiu 66,09 milhões de toneladas (ANÔNIMO, 1995), representando um aumento de 7,3% em relação a 1992. No período 1988 a 1992 o óleo de soja representou 20% do mercado mundial de óleos e gorduras, seguido pelos óleos de palma e caroço de palma (15%). Todos os demais óleos e gorduras vegetais representaram 40%, enquanto as gorduras animais foram responsáveis por 25%. Para o período 1998-2002, é previsto que os óleos de palma e caroço de palma serão os principais no mercado mundial, representando 21%, seguidos pelo óleo de soja, com 19%. Todos os demais óleos vegetais deverão representar 39%, enquanto que as gorduras animais serão responsáveis por 21% (ANÔNIMO, 1992a).

A produção brasileira anual de óleos vegetais é de, aproximadamente, 3,5 milhões de toneladas, enquanto o consumo doméstico é ao redor de 2,5 milhões de toneladas ao ano. O óleo de soja responde por cerca de 95% do consumo total, sendo também produzidos os óleos de algodão, amendoim, caroço de palma, rícino, girassol, milho, canola, palma e gordura de babaçu (HAUMANN et al., 1995).

Tabela 4. Categorias de óleos e gorduras vegetais

Ácido graxo principal	Óleo / Gordura
Láurico	coco, babaçu, palma (caroço)
Palmítico	palma (polpa)
Oléico	oliva, amendoim, canola, arroz
Linoléico (médio)	soja, algodão, milho, gergelim
Linoléico (alto)	girassol, açafrão
Erúcico	colza

Tabela 5. Produção mundial de óleos e gorduras (outubro/1991 a setembro/1992)

Óleo / Gordura	Quantidade (1.000.000 t)
Soja	16,28
Palma (polpa)	11,88
Colza	9,42
Girassol	7,73
Algodão	4,22
Amendoim	3,99
Coco	2,85
Oliva	2,16
Milho	1,55
Palma (caroço)	1,53
Demais	21,14

Considerando a composição em ácidos graxos dos principais óleos e gorduras vegetais e animais utilizados na alimentação, são apresentadas as Figuras 1, 2 e 3 (DZIEZAK, 1989). Na Figura 1, os óleos e gorduras são representados em ordem crescente de ácidos graxos saturados em sua composição. Levando em conta que os ácidos graxos saturados favorecem o aumento no nível de colesterol sanguíneo, um dos fatores de risco na aterosclerose, o óleo de canola seria o mais indicado. Na Figura 2, os mesmos óleos e gorduras são apresentados em ordem decrescente de ácidos graxos poli-insaturados. Levando em consideração que os poli-insaturados ajudam a diminuir o nível de colesterol sanguíneo (incluindo as lipoproteínas de baixa densidade - LDL e de alta densidade - HDL), o óleo de açafrão seria o mais indicado. Na Figura 3, os mesmos óleos e gorduras são mostrados em ordem decrescente de ácidos graxos mono-insaturados (principalmente o ácido oléico). Considerando que os ácidos graxos mono-insaturados ajudam a reduzir o nível de lipoproteínas de baixa densidade (LDL - o chamado "colesterol mau", que é responsável por 60-80% do transporte do colesterol plasmático, podendo depositar nas paredes arteriais provocando aterosclerose), mas mantém o nível de lipoproteínas de alta densidade (HDL - o chamado "colesterol bom", que ajuda a retirar o excesso de colesterol da circulação sanguínea), o azeite de oliva seria o mais indicado. Esta é uma das bases da denominada "dieta mediterrânea", considerada recomendável atualmente (MARSIC & YODICE, 1992; BAUR, 1995).

Na notação química (apresentada nas Tabelas 2 e 3) os ácidos graxos são representados, no modo resumido, pelo número de átomos de carbono da molécula, seguido pelo número de duplas ligações da cadeia carbônica, estando entre parêntesis a posição das duplas ligações, contando a partir do grupo carboxila. Outra forma de representar de modo resumido os ácidos graxos, em estudos bioquímicos e de nutrição, é citar a posição da primeira dupla ligação,

Figura 1. Composição em ácidos graxos de óleos e gorduras, em ordem crescente de ácidos graxos saturados

Figura 2. Composição em ácidos graxos de óleos e gorduras, em ordem decrescente de ácidos graxos polinsaturados

Figura 3. Composição em ácidos graxos de óleos e gorduras, em ordem decrescente de ácidos graxos monoinsaturados

contando a partir do grupo $-CH_3$ terminal da molécula e assumindo que as demais duplas ligações estão em padrão metileno-interrompido e na conformação *cis*. Dessa forma, os ácidos graxos podem ser divididos em famílias como n-9 ou ω -9 (oléico - 18:1, eicosatrienóico - 20:3, erúcico - 22:1, nervônico - 24:1), n-6 ou ω -6 (linoléico - 18:2, gama-linolênico - 18:3, homo-gama-linolênico - 20:3, araquidônico - 20:4) e n-3 ou ω -3 (alfa-linolênico - 18:3, eicosapentaenóico - 20:5, docosahexaenóico - 22:6) (BELITZ & GROSCH, 1987a; GUNSTONE & NORRIS, 1983a). A Tabela 6 apresenta as categorias de óleos e gorduras em função dos ácidos graxos n-9, n-6 e n-3 (KENNEDY, 1991).

Para o processamento industrial, visando a obtenção de óleos e gorduras para uso alimentício, as matérias-primas (sementes, polpas de frutos, tecidos animais) devem seguir determinados requisitos (HARTMAN & ESTEVES, 1982). Para que o processamento seja considerado viável economicamente, o teor de óleo ou gordura mínimo na matéria-prima deve ser ao redor de 15%. Os óleos e gorduras ocorrem em sementes oleaginosas (18-70%), polpas de frutos (30-58%), tecidos animais (60-90%) e peixes (10-20%) (GUNSTONE & NORRIS, 1983b). A Tabela 7 apresenta o teor em óleo das principais matérias-primas vegetais (GUNSTONE & NORRIS, 1983b; NORRIS, 1982; SCHUCH et al., 1983a). O sub-produto da extração, comumente denominado torta ou farelo, também deve ter aplicação comercial, sendo normalmente empregado como ração animal. Visto que o processamento industrial é conduzido com grandes quantidades, as matérias-primas devem ser disponíveis em larga escala. Isto torna o segmento de óleos e gorduras caracterizado pela operação de oligopólios, onde poucos produtores são responsáveis por grandes volumes de produção (PELAEZ-ALVAREZ et al., 1991).

Conforme pode ser observado na Tabela 5, os óleos e gorduras obtidos de sementes são os mais produzidos. A produção mundial de sementes oleaginosas

Tabela 6. Categorias de óleos e gorduras

Saturados**Cadeia média (C6 - C12)****Palma (caroço), babaçu, coco****Cadeia longa (C14 - C24)****Manteiga de cacau, gordura do leite, banha, sebo, palma****Mono-insaturados****n-9 ou ω -9 (alto oléico - 18:1)****Oliva, canola, híbridos (açafraão, girassol)****Poli-insaturados****n-6 ou ω -6 (alto linoléico - 18:2)****Milho, algodão, soja, açafraão, girassol****n-6 ou ω -6 (gama-linolênico - 18:3)****Groselha preta, borage, primula****n-3 ou ω -3****Linhaça, “menhaden”, salmão, cavala, atum, anchova**

Tabela 7. Teor em óleo das matérias-primas vegetais

Matéria-prima	Teor em óleo (%)
Coco	65-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Palma (polpa)	45-50
Palma (caroço)	45-50
Amendoim	45-50
Colza	40-45
Girassol	35-45
Milho (germe)	30-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20
Arroz (farelo)	15-20

nos períodos 1991-1992 e 1992-1993 é apresentada na Tabela 8 (ANÔNIMO, 1992)

A produção brasileira de soja é ao redor de 25 milhões de toneladas ao ano, ocupando área equivalente a 11,5 milhões de hectares. A capacidade instalada para esmagamento de sementes é de 29,7 milhões de toneladas, baseada em 300 dias de processamento por temporada (HAUMANN et al., 1995).

2. Processamento industrial

O processamento industrial de óleos e gorduras pode ser apresentado de modo simplificado nas seguintes fases:

Cada fase, por sua vez, é constituída de diversas etapas e o conjunto de todas as operações permite a obtenção do produto final, que pode estar na forma de óleo, gordura ou emulsão.

Tabela 8. Produção mundial de sementes oleaginosas

Semente	Quantidade (1.000.000 t)	
	1992 - 1993	1991 - 1992
Soja	105,40	106,22
Algodão	35,70	37,50
Colza	27,15	28,17
Girassol	23,38	23,32
Amendoim	16,81	16,89
Total*	221,87	225,27

*** Inclui as sementes acima, além de gergelim, caroço de palma, copra, linhaça e mamona**

Os fluxogramas correspondentes à cada fase são apresentados nas Figuras 4, 5 e 6.

3. Preparação da matéria-prima

3.1. Recepção

Ao serem recebidas pela indústria, as sementes sofrem uma amostragem com o intuito de realização de testes de avaliação da qualidade. São verificados o teor de umidade, os defeitos dos grãos e a acidez do óleo contido nas sementes (DARCE, 1983). Para a soja, o Ministério da Agricultura estabelece os limites máximos de tolerância de defeitos, apresentados na Tabela 9 (BRASIL, 1983). A acidez do óleo presente nas sementes é um indicativo do estado de conservação da matéria-prima até o momento da amostragem. Altos teores de acidez indicam a ação de lipases naturalmente presentes nas sementes, cuja atividade é favorecida pela umidade e temperatura dos grãos.

3.2. Limpeza

A limpeza das sementes visa a retirada de impurezas como pedras, ramos, gravetos, folhas, terra e areia. Dessa forma, a limpeza diminui o risco de deterioração do material e evita o uso inadequado do espaço útil do silo. As

Figura 4. Fluxograma das etapas de preparação da matéria-prima

Figura 5. Fluxograma das etapas de extração do óleo bruto

Figura 6. Fluxograma das etapas de refinação e modificação de óleos e gorduras

Tabela 9. Tolerância de defeitos permitidos para o grão de soja

Defeito	Limite máximo (%)
Grãos avariados	8,0
Grãos quebrados	30,0
Grãos esverdeados	10,0
Impurezas e matérias estranhas	1,0
Umidade	14,0

impurezas podem ainda colocar em risco os equipamentos que ainda serão utilizados no processo, bem como comprometer a qualidade do óleo e subprodutos, como a torta ou farelo. A limpeza é realizada com peneiras vibratórias, com capacidades de até 4 t/h de material processado (DARCE, 1983).

3.3. Secagem

As sementes com teor de umidade acima da umidade crítica devem ser secas antes do armazenamento. A umidade crítica corresponde ao máximo teor de umidade que as sementes podem conter sem sofrer alterações indesejáveis durante o armazenamento. A Tabela 10 apresenta a umidade crítica de algumas sementes oleaginosas (HOFFMANN, 1989a). A secagem é efetuada em equipamentos verticais onde os grãos descem em contra-corrente sobre esteiras inclinadas, com ar quente introduzido pela parte inferior. A capacidade dos secadores varia de 10 a 40 t/h e a temperatura máxima recomendada para o ar é de 80°C (DARCE, 1983).

3.4. Armazenamento

O armazenamento das sementes permite que as indústrias possam operar durante a maior parte do ano, aproveitando ao máximo o capital investido.

A matéria-prima é armazenada a granel em silos, com capacidades de até 100.000 toneladas. Os silos devem permitir a ventilação controlada do material, vedar a entrada de umidade e luz, assegurar cargas e descargas fáceis e permitir o

Tabela 10. Umidade crítica de sementes oleaginosas

Semente	Gordura (%)	Umidade crítica (%)
Copra	67	6,0
Colza	40	7,0
Palma (caroço)	52	8,0
Girassol	43	8,5
Algodão	18	10,0
Açafrão	33	11,0
Amendoim	48	11,0
Soja	20	12,0

revolvimento periódico das sementes (DARCE, 1983). O fator principal que influencia o projeto de armazenamento é a natureza da semente. As sementes oleaginosas podem ser: pequenas e arredondadas (colza), grandes e redondas (soja e amendoim), ovais (girassol, açafrão, uva), arredondadas e com fibras (algodão) e granulares (germe de milho e farelo de arroz) (BERNARDINI, 1985).

O manuseio e armazenamento inadequado das sementes, especialmente quando a umidade estiver acima da umidade crítica, podem causar degradação da qualidade por elevação da atividade celular (respiração) e aceleração de processos microbianos ou enzimáticos. Estas alterações influenciam não somente a parte protéica e dos carboidratos da semente, mas também a gordura e substâncias acompanhantes, como a clorofila, carotenóides, gossipol, tocoferóis e tocotrienóis (HOFFMANN, 1989a). Como consequência, podem ocorrer o aquecimento das sementes (devido à respiração e germinação), aumento da acidez do óleo (por hidrólise enzimática, formando ácidos graxos livres) e desenvolvimento de microrganismos (como o fungo *Aspergillus flavus*, produtor de aflatoxina).

3.5. Descascamento

As cascas das sementes normalmente apresentam baixo teor de óleo, são abrasivas e absorvem o óleo após a extração. Dessa forma, o descascamento aumenta a capacidade de extração do equipamento e o rendimento do processo. A Tabela 11 mostra as proporções de cascas e caroços em diversas sementes oleaginosas (NORRIS, 1982).

Tabela 11. Proporções aproximadas de cascas e caroços e teor em óleo de sementes oleaginosas

Semente	Caroço	Casca	Teor em óleo (%)		
	(%)	(%)	Semente	Caroço	Casca
	integral				
Geralmente descascadas					
Palma	25	75		48	
Babaçu	9	91		67	
Cacau	88	12	50		
Algodão	62	38	19	30	1-2
Amendoim	75	25	38	50	0,5-1
Girassol	45-60	40-55	22-36	36-55	1-2
Açafrão	50	50	28-33	55-65	1,5-2
Soja	93	7	18	19	0,6
Geralmente não descascadas					
Colza	82	18	42		

Os descascadores podem ser de barras batedoras, que operam através do impacto (para o girassol e algodão) ou moinhos trituradores (para a soja) (BERNARDINI, 1985a).

As cascas podem ser aproveitadas como adubo para o solo, como ração animal (misturadas ao farelo) ou como combustível (nas caldeiras) (DARCE, 1983).

3.6. Trituração e Laminação

A trituração e laminação visam facilitar a saída do óleo durante a prensagem ou extração por solvente, pela quebra dos tecidos e das células e pela redução das distâncias que o óleo e o solvente devem atravessar, pelo aumento da superfície de extração (NORRIS, 1982).

A trituração é conduzida em pares de cilindros de aço estriados giratórios, cuja distância determina o tamanho das partículas, que deve ser de alguns milímetros. Moinhos de martelo não são adequados, pois formam partículas muito pequenas, difíceis de eliminar após a extração do óleo (DARCE, 1983).

A laminação é realizada entre pares de cilindros lisos, formando flocos ou lâminas finas regulares (0,2-0,4 mm espessura por 1-2 cm² superfície) (ROHR, 1976). Laminadores com cinco cilindros tem capacidade de até 3.500 kg/h de sementes, como algodão, amendoim, milho, babaçu, gergelim, girassol e soja.

3.7. Cozimento

O cozimento é um tratamento pelo calor úmido aplicado à sementes oleaginosas, já laminadas, antes da prensagem.

Os objetivos do processo são os seguintes (HOFFMANN, 1989a):

- Completar a quebra das células já trituradas, por expansão
- Diminuir a tensão superficial das gotículas de óleo
- Reduzir a viscosidade do óleo a ser extraído
- Coagular parcialmente e modificar as proteínas
- Ajustar a umidade a fim de evitar que ela atue como lubrificante durante a prensagem
- Aumentar a plasticidade da células trituradas
- Destruir microrganismos, como fungos
- Inativar enzimas, como lipase, lipoxigenase, urease e mirosinase
- Detoxificar parcialmente ou modificar constituintes indesejáveis, chamados "anti-nutrientes" (gossipol, hemaglutinina, saponinas, tioglucosinolatos e também o fator inibidor de tripsina, uma proteína)
- Fixar alguns fosfolípidos por secagem ou liberá-los pela adição de água

Os cozedores consistem de chaleiras superpostas, aquecidas a vapor e dotadas de pás agitadoras, onde vai sendo efetuado o cozimento da massa oleaginosa, em temperaturas variando de 70 a 115°C, até que a massa se encontre em condições favoráveis de extração, após o que é descarregada para a prensa. A capacidade pode atingir 100 toneladas/dia.

3.8. Expansão

Uma outra maneira de preparar o material para a extração é através da expansão. O equipamento extrusor consiste de um tubo contendo um eixo helicóide, sendo que na descarga há uma chapa perfurada (matriz de saída), responsável pela expansão. O grão moído é umidecido, aquecido com o auxílio da fricção do eixo e sofre a expansão na saída, pela diferença de pressão antes e depois da placa da matriz. A propriedade de expansão é característica do amido contido no grão (DARCE, 1983).

Os extrusores tem capacidade de até 1.000 toneladas de sementes/dia, sendo o tempo de residência da matéria-prima no equipamento de apenas 30 segundos.

As vantagens do processo são: maior contato com o solvente (o material é poroso), dessolventização do farelo mais fácil, maior resistência à formação de partículas finas e aumento de até 40% na capacidade dos extratores, além de poder dispensar o cozimento (DARCE, 1983).

4. Extração do óleo bruto

Como regra geral, sementes oleaginosas e outros materiais gordurosos com menores teores de óleo ($< 20\text{-}25\%$) são extraídos diretamente por solvente. Os materiais com maiores teores de óleo ($> 25\%$) são pré-prensados, obtendo-se

tortas com 10-15% de óleo, que posteriormente são extraídas por solvente (HOFFMANN, 1989a).

As seguintes denominações são normalmente empregadas:

- Torta: é o sub-produto na extração do óleo por prensagem
- Farelo: é o sub-produto na extração do óleo por solvente
- Solvente: líquido utilizado na extração
- Miscela: mistura do óleo extraído com o solvente orgânico

4.1. Extração por prensagem

A extração por prensagem é conduzida em prensas contínuas tipo parafuso, em que o eixo helicoidal gira num cesto composto por barras de aço espaçadas, por onde sai o óleo. A pressão inicial é de 300-400 kg/cm², aumentando gradativamente até a pressão final de 1000-1400 kg/cm². A capacidade de prensas em operações de pré-prensagem varia de 100 a 460 toneladas/dia (GUNSTONE & NORRIS, 1983b). Quanto menor o teor de óleo residual deixado na torta, maior a potência necessária (em kWh/ t semente) e menor a capacidade (em t semente/dia) (BERNARDINI, 1985b).

4.2. Extração por solvente

Pela utilização de um solvente orgânico, o farelo obtido apresenta teor de óleo muito baixo, normalmente inferior a 1%. O solvente é recuperado da miscela e do farelo e volta novamente ao circuito de extração.

Diversos solventes podem ser empregados. As características do solvente ideal são as seguintes, embora nenhum preencha todos os critérios (HOFFMANN, 1989a):

- Faixa de ebulição estreita e não muito alta
- Deve permanecer líquido em temperaturas baixas
- Ser neutro ao óleo, com dissolução fácil e seletiva
- Ser estável e inerte quando em contato com superfícies metálicas
- Baixos calor específico, calor de vaporização, viscosidade e densidade
- Insolúvel em água
- Não tóxico
- Não inflamável e não explosivo
- Disponível em baixos preços e em quantidades adequadas

O solvente mais utilizado é um hidrocarboneto de petróleo leve, chamado hexana, contendo cerca de 45-90% de n-hexano e o restante sendo constituído por 2- e 3-metil-pentano, 2,3-dimetil-butano, metil-ciclopentano e ciclohexano. A faixa de ebulição é de 63-69°C e este solvente preenche a maioria dos critérios, exceto inflamabilidade e explosividade (HOFFMANN, 1989a).

Outros solventes podem ser empregados, como tricloroetileno, etanol, acetona, azeótropos de isopropanol e etanol, misturas de álcoois com hexano e

acetona. O uso de gases supercríticos, como CO₂ liquefeito (pressão crítica 72,9 bar, temperatura crítica 31,3°C, ponto de ebulição -78,5°C a 1 atm), como solventes não inflamáveis para a extração de óleos de sementes está em fase experimental de planta piloto. As altas pressões (200-350 atm) necessárias para conseguir razoável solubilidade do óleo no CO₂ líquido exigem instalações de alto custo. Devido a isso, é duvidoso se o método será competitivo, apesar de muitas vantagens, com os outros solventes normais de extração (HOFFMANN, 1989a; BARUFFALDI et al., 1980a).

A extração do óleo pelo solvente consiste de dois processos distintos: dissolução de uma camada de óleo ao redor das partículas das sementes (mais rápida e fácil) e difusão da mistura óleo-solvente através da parede celular semi-permeável de células intactas (mais demorada) (HARTMAN & ESTEVES, 1982a).

O princípio utilizado nos processos de extração é de contra-corrente. A extração do material contendo maior teor de óleo inicia com mistelas mais concentradas, que são substituídas por mistelas mais diluídas à medida que o teor de óleo no material diminui. Finalmente, quando o teor de óleo for muito baixo, emprega-se o solvente puro, que vai retirar os últimos resíduos possíveis de óleo, deixando o farelo com 0,5-0,6% de óleo. A miscela final que deixa os extratores contém 20-35% de óleo (NORRIS, 1982; GUNSTONE & NORRIS, 1983b).

Os extratores comerciais normalmente operam pela percolação da miscela e solvente através da massa oleaginosa, produzindo uma miscela com conteúdo mínimo de partículas sólidas. A capacidade pode atingir 4.000 toneladas de material extraído/dia, em sistemas contínuos ou semi-contínuos (HOFFMANN, 1989a).

O solvente é recuperado por destilação da miscela, por dessolventização do farelo e a partir da mistura incondensável formada com o ar (por refrigeração ou passagem por colunas de absorção com óleo mineral) (HARTMAN & ESTEVES, 1982a).

A destilação da miscela é realizada sob pressão reduzida, obtendo-se o óleo bruto, que é misturado ao óleo proveniente da extração por prensagem. O nível de hexano residual no óleo deve ser menor que 500 mg/kg (HOFFMANN, 1989a).

A destilação da miscela e a dessolventização do farelo são as etapas do processo total de extração de maior consumo de energia (HOFFMANN, 1989a).

Depois da extração, o farelo retém 30% ou mais de seu peso em solvente, que precisa ser removido para possibilitar seu uso como ração. Além disso, é necessário um tratamento térmico para reduzir seus fatores anti-nutricionais e tóxicos, quando não foi realizado o cozimento da massa antes da extração por solvente. O equipamento utilizado é o dessolventizador-tostador, que combina a evaporação do solvente com uma cocção úmida, seguida de secagem do farelo até aproximadamente 10% de umidade, para melhor conservação (HARTMAN & ESTEVES, 1982a).

5. Refinação

A refinação do óleo bruto tem a finalidade de remover os componentes indesejáveis com o mínimo dano ao óleo neutro e tocoferóis e com a menor perda possível de óleo. Entre os componentes presentes, os ácidos graxos livres, fosfolípidos e certos corantes são indesejáveis, tornando o óleo escuro, susceptível à formação de espuma e fumaça no aquecimento e sujeito à precipitação de material sólido quando o óleo é aquecido durante as etapas do processamento. Por outro lado, os tocoferóis são geralmente desejáveis, em função de sua atividade antioxidante, enquanto os esteróis são relativamente inertes (GUNSTONE & NORRIS, 1983c).

5.1. Degomagem

A degomagem corresponde ao processo de separação de gomas, constituídas principalmente de fosfolípidos, além de açúcares, resinas, proteínas e traços de metais. Os fosfolípidos, devido sua propriedade emulsificante, causariam aumento nas perdas durante a neutralização do óleo e precipitariam com o tempo, por hidratação pela umidade do ar (NORRIS, 1982a; HOFFMANN, 1989a).

O processo é realizado pela adição de água quente ou vapor ao óleo, provocando a hidratação dos fosfolípidos, que são eliminados por centrifugação e posteriormente secos (HARTMAN & ESTEVES, 1982a; HOFFMANN, 1989a).

BARUFFALDI et al. (1980) demonstraram que a degomagem diminui a resistência à oxidação do óleo de soja, visto que os fosfolípides apresentam ação antioxidante. Em óleo de amendoim bruto, os fosfolípides mostram maior atividade antioxidante em ambientes com alta umidade relativa (GIOIELLI et al., 1992; GOPALAKRISHNA & PRABHAKAR, 1983; 1985).

A partir do óleo de soja, a lecitina comercial bruta obtida apresenta a seguinte composição típica:

Componente	(%)
Fosfolipídeos	60-70
Óleo de soja	27-37
Umidade	0,5-2
Impurezas	0,3-2

A lecitina comercial apresenta diversas propriedades, como emulsificante, inibidor de cristalização, desmoldante, umectante, antioxidante e sinergista com outros emulsificantes. Dessa forma, é um aditivo largamente empregado na indústria alimentícia, em margarinas, biscoitos, leites em pó, chocolates e caramelos. Também é utilizada como suplemento dietético e na formulação de rações, tintas e cosméticos (ZIEGELITZ, 1995).

Uma alternativa recente para o processo de degomagem é baseada na hidrólise enzimática. A enzima fosfolipase A2 catalisa a hidrólise do ácido graxo esterificado na posição sn-2 da molécula fosfatídica. A liselecitina resultante é solúvel em água e pode ser separada do óleo por centrifugação. Este processo está em operação na Alemanha, com capacidades de 400 e 540 toneladas por dia

para os óleos de soja e colza, respectivamente (DAHLKE et al., 1995; BUCHOLD, 1995).

5.2. Neutralização

A neutralização tem a finalidade principal de eliminar os ácidos graxos livres do óleo sob a forma de sais (chamados sabões), pela utilização de uma solução alcalina, normalmente de NaOH. O processo também remove fosfolípidos residuais e parte dos compostos corantes (NORRIS, 1982a; HOFFMANN, 1989b).

A presença de ácidos graxos livres é responsável pela formação de fumaça e espuma quando o óleo é aquecido a altas temperaturas, como nas operações de fritura. Isto é decorrência dos menores pontos de fumaça, faísca e combustão dos ácidos graxos livres em relação aos triacilgliceróis.

Os pontos de fumaça, faísca e combustão de materiais gordurosos são medidas de sua estabilidade térmica quando aquecidos em contato com o ar. O ponto de fumaça é a temperatura em que a amostra emite um filete contínuo de fumaça formada por produtos de decomposição do óleo. O ponto de faísca é a temperatura em que os produtos voláteis são formados em tal velocidade que são capazes de sofrer ignição, sem manter a combustão. O ponto de combustão é a temperatura em que os produtos voláteis suportam a combustão continuada (FORMO, 1979).

Os ácidos graxos livres também aceleram a velocidade de autoxidação e a decomposição dos hidroperóxidos, devido o efeito catalítico dos grupos carboxila

na formação de radicais livres por decomposição homolítica dos hidroperóxidos. Além disso, a presença de ácidos graxos livres em óleos e gorduras pode aumentar a incorporação de traços de metais catalíticos, como ferro e cobre, provenientes dos equipamentos ou tanques de armazenamento. Estes metais, por sua vez, aumentam a velocidade de oxidação lipídica por aceleração da decomposição dos hidroperóxidos, por reação direta com o substrato não oxidado ou por ativação do oxigênio molecular (triplete) formando oxigênio singlete (GIOIELLI & MORENO, 1993; MIYASHITA & TAKAGI, 1986).

A tecnologia de refinação de óleos e gorduras está relacionada principalmente com a minimização das perdas de óleo ao invés da purificação completa. No caso da neutralização, as perdas podem ocorrer por saponificação do óleo neutro, arraste do óleo neutro pelo sabão ou emulsões formadas durante o processo. Como o valor econômico do óleo neutro é superior ao do sabão formado, os ácidos graxos devem ser neutralizados com a menor perda possível de óleo (NORRIS, 1982a).

A seleção das condições de processo, como a concentração da solução de NaOH e a temperatura, leva em consideração os seguintes aspectos (HOFFMANN, 1989b):

- Teor de ácidos graxos livres do óleo
- Qualidade do sabão formado pela neutralização
- Quantidade de óleo neutro degradado (geralmente perdido por emulsificação)
- Velocidade de sedimentação do sabão formado
- Cor exigida do produto final

Geralmente, melhores resultados são obtidos com soluções alcalinas diluídas em óleos com baixo teor de ácidos graxos livres e com soluções alcalinas mais concentradas em óleos mais ácidos, conforme mostrado a seguir (HOFFMANN, 1989b):

Ácidos graxos livres (%)	Solução de NaOH (%)
< 1	3,2
1 - 2	16
2 - 3	20
> 3	36

A legislação brasileira, através da Resolução n. 22/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) (BRASIL, 1989) estabelece que a acidez em ácido oléico (% p/p) máxima para óleos ou gorduras virgens, exceto azeite de dendê, deve ser de 2,0%, enquanto óleos ou gorduras refinados devem ter acidez máxima de 0,3%. Na prática, os óleos e gorduras refinados apresentam normalmente acidez inferior a 0,1%. O conteúdo máximo em sabão permitido para óleos e gorduras refinados é de 0,005% (p/p).

O processo de neutralização é realizado pela adição de uma quantidade calculada de álcali suficiente para neutralizar os ácidos graxos livres, mais um excesso. Em processos contínuos, o tempo de contato pode ser inferior a 1 minuto à temperaturas de 85-95°C, após o que o resíduo contendo sabão, água e óleo arrastado (chamado de borra) é separado por centrifugação. O óleo neutro é lavado com água quente para remover o sabão residual e posteriormente seco, até umidade aproximada de 0,1% (DARCE, 1983; HOFFMANN, 1989b). Os equipamentos tem capacidade de até 200 toneladas/dia.

Os ácidos graxos livres podem ser eliminados em processo alternativo, chamado refinação física. Consiste na destilação dos ácidos graxos livres por arraste de vapor, sob pressão reduzida, aplicável em certos casos, como para o óleo de palma e gorduras láuricas. As vantagens desse processo são a redução nas perdas de óleo e a produção de ácidos graxos de alto grau de pureza (80-90 %), ao invés da borra. Por outro lado, a refinação física exige degomagem prévia o mais completa possível, além de não ser tão vantajosa para óleos brutos de baixa acidez (0,3 - 1,0 %) (HARTMAN & ESTEVES, 1982a; GUNSTONE & NORRIS, 1983c).

A tecnologia de membranas, envolvendo as operações de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, está sendo pesquisada para aplicação no campo dos óleos e gorduras. As possibilidades residem na recuperação de solventes, em operações de refinação como degomagem, neutralização e clarificação, e na recuperação de catalisadores de hidrogenação. Aplicações já disponíveis comercialmente permitem a produção de nitrogênio (com pureza de 90 a 97%, para diminuir a deterioração por oxidação, durante a operação de embalagem) e o tratamento de efluentes (KOSEOGLU & ENGELGAU, 1990).

Como exemplo, a desacidificação do óleo de soja pode ser conseguida extraindo os ácidos graxos livres com metanol, separando-os do metanol por nanofiltração e recuperando o solvente, que retorna ao sistema. Os elementos chaves do processo são o solvente, que deve ter alta seletividade para os ácidos graxos livres, e a membrana, que deve ser estável ao solvente e apresentar alta retenção para os ácidos graxos livres (RAMAN et al., 1996).

5.3. Clarificação

O processo de clarificação, também chamado de branqueamento ou descoramento, visa a redução na quantidade de corantes naturais (carotenóides e clorofila) nos óleos neutros, atendendo à preferência dos consumidores. Também são removidas parcialmente impurezas como sabões residuais, metais pró-oxidantes, compostos de enxofre, peróxidos e traços de aldeídos e cetonas provenientes da decomposição de hidroperóxidos. Como consequência, melhoram o odor, sabor e a estabilidade à oxidação do óleo desodorizado posteriormente (GUNSTONE & NORRIS, 1983d; DARCE, 1983).

A clarificação se baseia na adsorção dos corantes por argilas ativadas, constituídas por óxidos como SiO_2 (58-68%), Al_2O_3 (9-15%), Fe_2O_3 (2-7%), MgO , CaO , K_2O , Na_2O , TiO_2 e SO_3 . A adsorção é um fenômeno de superfície, dependendo da afinidade específica entre o soluto e o adsorvente. Carvão ativo também pode ser empregado, em mistura com as terras clarificantes (NORRIS, 1982a; GUNSTONE & NORRIS, 1983d).

O processo de clarificação pode ser contínuo ou descontínuo. O óleo é seco até o máximo de 0,2% de umidade, quando se adiciona a terra clarificante (0,2 - 2,0 % p/p). A temperatura do óleo é mantida a 80-100°C, normalmente sob pressão reduzida. Após o tempo de contato de 10-30 minutos a terra é separada do óleo, usualmente em filtro-prensa (GUNSTONE & NORRIS, 1983d; DARCE, 1983). Equipamentos contínuos tem capacidade de até 350 toneladas/dia.

5.4. Desodorização

A desodorização elimina substâncias responsáveis por sabores e odores indesejáveis. São removidos compostos como peróxidos, aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos, corantes (carotenóides) e ácidos graxos livres.

A operação é importante porque, embora a concentração destes compostos seja baixa, normalmente de 200 - 1.000 ppm, muitas destas substâncias tem um limiar de percepção sensorial de 1 - 30 ppm. Como exemplo, o decadienal, formado pela decomposição de hidroperóxidos, pode ser detectado ao nível de 0,5 ppb (GUNSTONE & NORRIS, 1983e).

A remoção de sabores e aromas é paralela à redução de ácidos graxos. Normalmente, o óleo está desodorizado quando os ácidos graxos livres diminuíram até 0,01 - 0,03 %. Geralmente, os ácidos graxos livres não podem ser reduzidos abaixo de 0,005% porque, neste ponto, a hidrólise do óleo pelo vapor injetado no processo está continuamente produzindo mais ácidos graxos livres (GUNSTONE & NORRIS, 1983e).

A legislação brasileira (Resolução n. 22/77 da CNNPA) (BRASIL, 1989) estabelece que o índice de peróxido máximo de óleos ou gorduras virgens deve ser de 20,0 meq O₂/kg, enquanto que para óleos ou gorduras refinados deve ser de 10,0 meq O₂/kg. Na prática, os produtos refinados normalmente apresentam índice de peróxido inferior a 1,0 meq O₂/kg, evidenciando a eficiência dos processos de desodorização.

A operação de desodorização consiste numa destilação de componentes voláteis por arraste de vapor, sob pressão reduzida. Os compostos responsáveis

pelo sabor e aroma são mais voláteis sob pressão reduzida e altas temperaturas e passam para o vapor de arraste por difusão, sendo eliminados do óleo.

As variáveis importantes no processo são pressão, temperatura e vapor. A quantidade de vapor necessário é diretamente proporcional à pressão absoluta no desodorizador. A maioria dos equipamentos opera a 3-8 mm Hg. O alto vácuo reduz o consumo de vapor direto, o tempo de processo e os problemas de oxidação e hidrólise do óleo. A pressão de vapor dos componentes voláteis aumenta com a temperatura, de modo que a operação a altas temperaturas diminui o tempo de desodorização. As temperaturas normalmente usadas são 220-250°C. Na maioria dos desodorizadores, o vapor injetado é usado tanto para agitação do óleo como para arraste de compostos voláteis. Usualmente, a quantidade de vapor usado é de 3-8% do peso do óleo processado (GUNSTONE & NORRIS, 1983e).

O processo pode ser descontínuo, semi-contínuo ou contínuo. Neste último, o óleo aquecido em trocadores de calor com óleo térmico entra no desodorizador onde flui continuamente por 4 a 6 bandejas através de canais de transbordamento. O óleo recebe injeção de vapor direto em cada bandeja. O óleo desodorizado é imediatamente resfriado em trocador de calor, passa através de um filtro de polimento e é armazenado. Equipamentos contínuos tem capacidade de até 300 toneladas/dia (GUNSTONE & NORRIS, 1983e; DARCE, 1983).

O ácido cítrico, devido sua ação quelante de metais pró-oxidantes como ferro e cobre, e antioxidantes são adicionados no estágio final de resfriamento do óleo, para aumentar a estabilidade (GUNSTONE & NORRIS, 1983e).

6. Métodos de modificação de óleos e gorduras

Para atender às diversas aplicações comerciais, os óleos e gorduras devem respeitar exigências específicas para cada caso. Estas, nem sempre podem ser satisfeitas por produtos obtidos da natureza ou por aqueles cujas fontes naturais são mal aproveitadas ou existem em pequena quantidade, sendo exemplos típicos a gordura de cacau e a manteiga derivada do leite.

Para suprir essas necessidades do mercado e para fornecer produtos uniformes a partir de matérias-primas variáveis, técnicas de modificação de óleos e gorduras permitem maior flexibilidade de escolha da matéria-prima e ajudam a equilibrar as tendências entre disponibilidade local e demanda. Esta tecnologia traz também vantagens aos consumidores, pois permite a fabricação de produtos de qualidade constante a preços razoáveis (COENEN, 1974; HOFFMANN, 1989c).

No estágio atual, esses métodos estão tão firmemente estabelecidos e são aplicados em escala tão grande que seria praticamente impossível atender aos padrões de mercado sem o uso de técnicas de modificação.

Os métodos de modificação de óleos e gorduras podem ser divididos em três níveis de intensidade das alterações produzidas (COENEN, 1974).

No primeiro nível, representado pelo fracionamento, tanto os ácidos graxos como os triacilgliceróis permanecem inalterados. É uma separação física entre frações (sólida e líquida), obtida normalmente por cristalização parcial.

No nível intermediário, representado pela interesterificação, os ácidos graxos permanecem inalterados, mas são redistribuídos nas ligações éster, criando novas estruturas.

A interesterificação, por sua vez, compreende três processos (HUSTEDT, 1976; SONNTAG, 1982):

- Acidólise: intercâmbio entre uma gordura e ácidos graxos livres. Como exemplo, introdução de ácidos graxos de baixo peso molecular em gordura com ácidos graxos maiores.

- Alcoólise: intercâmbio entre uma gordura e um álcool. Como exemplo, com glicerol, para produzir mono e diacilgliceróis (emulsificantes) ou com metanol, para produzir ésteres metílicos (combustível).

- Transesterificação: rearranjo dos ácidos graxos em triacilgliceróis, ao acaso, até a obtenção do equilíbrio (randomização), alterando as propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras, com aplicações em margarinas e substitutos da manteiga de cacau.

No terceiro nível, representado pela hidrogenação, as ligações éster nos triacilgliceróis não se alteram, mas os ácidos graxos são modificados por saturação, isomerização espacial (cis-trans) ou de posição (mudança de posição das duplas ligações ao longo da cadeia). É o método de modificação mais versátil e o mais empregado comercialmente.

6.1. Fracionamento

A cristalização fracionada é um processo de separação termo-mecânico onde os triacilgliceróis componentes de óleos e gorduras são separados por cristalização parcial em uma fase líquida. As frações líquida e sólida obtidas são chamadas de oleína e estearina, respectivamente, apresentando propriedades físicas e químicas diferentes (THOMAS III, 1985).

O processo ocorre em três estágios sucessivos:

- Resfriamento dos triacilgliceróis líquidos ou fundidos para provocar a nucleação
- Crescimento dos cristais a um tamanho e forma que permita separação eficiente
- Separação e purificação das fases sólida e líquida resultantes

A cristalização deve ser conduzida sob resfriamento lento para fornecer cristais grandes e de formas polimórficas estáveis. Cristais pequenos, com diâmetros entre 50-100 μm são difíceis de separar por filtração, enquanto cristais grandes, com diâmetros entre 500-1000 μm podem ser facilmente filtrados (HOFFMANN, 1989c).

A separação pode ser feita por filtração, decantação ou centrifugação.

A purificação envolve a remoção de adjuvantes de processamento (modificadores de cristalização, detergentes, solventes, água) e substâncias presentes nos óleos e gorduras (ácidos graxos livres, peróxidos, corantes).

O fracionamento é aplicado para eliminar uma fração responsável por propriedades indesejáveis ou para se obter uma fração que apresente características convenientes (COENEN, 1974). Do ponto de vista econômico, é o segundo método de modificação mais importante (HOFFMANN, 1989c).

Existem três processos básicos de fracionamento: a seco, em solvente e com detergente (THOMAS III, 1985; HOFFMANN, 1989c; GUNSTONE & NORRIS, 1983f).

6.1.1. Fracionamento a seco

O fracionamento é chamado a seco quando a cristalização ocorre na ausência de um solvente. É dividido nos processos de desmargarinização, deceragem e fracionamento (THOMAS III, 1985).

A desmargarinização é um processo em que os óleos são resfriados para remover pequenas quantidades de frações sólidas que turvam o óleo em baixas temperaturas, como ocorre com o óleo de algodão (FONSECA, 1983) ou com o óleo de soja parcialmente hidrogenado. Em maioneses, há necessidade de óleos que não cristalizem em temperaturas de refrigeração, provocando a quebra da emulsão (separação das fases oleosa e aquosa) (THOMAS III, 1985).

Na desmargarinização são removidos principalmente triacilgliceróis di-saturados (com dois ácidos graxos saturados e um insaturado) e tri-saturados (com três ácidos graxos saturados), constituintes da fração estarina. O óleo é pré-resfriado a aproximadamente 15°C, seguindo a cristalização lenta, por 24-36 horas, à temperaturas ao redor de 5°C. As frações sólida e líquida são separadas

por filtração, em filtros-prensas. Para o óleo de algodão com índice de iodo inicial de 108, obtém-se 75-85% de fração oleína (óleo líquido) com índice de iodo final de 110-114 (THOMAS III, 1985; GUNSTONE & NORRIS, 1983f).

Os óleos desmargarinizados para uso em salada devem passar pelo teste de frio, ou seja, devem permanecer claros, sem turvação, por 5,5 horas quando colocados em banho de gelo a 0°C, em condições padronizadas (HOFFMANN, 1989c).

A deceragem corresponde à separação de ceras que cristalizam quando o óleo é resfriado, sendo empregada para os óleos de milho, açafrão, girassol e arroz (THOMAS III, 1985).

A quantidade de ceras nos óleos brutos varia de 100 a 2.000 ppm ou mais. Para dar ao óleo suficiente estabilidade ao frio, o conteúdo de ceras deve ser reduzido a cerca de 10 ppm (HOFFMANN, 1989c).

O fracionamento é aplicado a óleos e gorduras contendo quantidades apreciáveis de frações sólidas e líquidas, sendo empregado principalmente para o óleo de palma. Este é semi-sólido à temperaturas de 20 a 30°C e estável à oxidação. Como há interesse em óleo líquido estável, recorre-se ao fracionamento, obtendo-se rendimento em oleína de 65-70%, com ponto de fusão de 18-20°C e índice de iodo 55-60. A fração estearina tem rendimento de 30-35%, com ponto de fusão 48-50°C e índice de iodo 40-50 (GUNSTONE & NORRIS, 1983f). O óleo de palma é aquecido à temperatura mínima de 70°C, antes do resfriamento, de forma a assegurar que todos os núcleos de cristais estejam completamente fundidos. A presença destes núcleos é indesejável no início do resfriamento, pois poderia afetar a formação dos cristais (TAYLOR, 1976). As temperaturas de fracionamento variam de 18 a 40°C e as frações oleína

e estearina são separadas por filtração (HOFFMANN, 1989c). A Figura 7 apresenta as curvas do índice de gordura sólida do azeite de dendê brasileiro e suas frações oleínas e estearinas, em função da temperatura (BALBO, 1990).

Outros tipos de produtos são obtidos por fracionamento do óleo de palma em dois ou três estágios, como as chamadas super-oleínas e frações intermediárias. As super-oleínas apresentam índice de iodo mínimo de 60 e são adequadas para uso em climas temperados e frios. As frações intermediárias apresentam composições em triacilgliceróis que as tornam adequadas como substitutos ou equivalentes da manteiga de cacau (DEFFENSE, 1985; TRAITLER & DIEFENBACHER, 1985; PEASE, 1985).

6.1.2. Fracionamento em solvente

A cristalização é conduzida na presença de um solvente, como acetona, hexano ou 2-nitropropano. As frações são separadas por filtração, seguida pela destilação e recuperação do solvente (THOMAS III, 1985; GUNSTONE & NORRIS, 1983f).

O fracionamento em solvente apresenta as seguintes vantagens (KREULEN, 1976; ROSSELL, 1985; TRUJILLO-QUIJANO et al., 1988):

- Formação de cristais sob formas mais estáveis
- Maior pureza
- Menores tempos de processamento
- Separações mais eficientes
- Melhores rendimentos

Figura 7. Índice de gordura sólida em função da temperatura para o azeite de dendê e suas frações oleínas e estearinas

Entretanto, o fracionamento a seco é mais utilizado para produtos alimentícios, pelos seguintes motivos (AMER et al., 1985):

- Sabor e problemas toxicológicos que podem resultar de resíduos do solvente
- Alto custo para recuperação do solvente
- Possibilidade de destruição de componentes aromáticos e vitaminas desejáveis

6.1.3. Fracionamento com detergente

O princípio deste método é similar ao fracionamento a seco, consistindo no resfriamento do óleo sob condições controladas. Posteriormente à cristalização é adicionada uma solução aquosa contendo detergente (lauril-sulfato de sódio, dioctil-sulfosuccinato de sódio ou sabões de sódio) e eletrólito (sulfato de magnésio ou de sódio) (KREULEN, 1976; THOMAS III, 1985).

A solução detergente atua deslocando a oleína que circunda os cristais, enquanto o eletrólito aumenta a densidade da fase aquosa, que então engloba os cristais. Os cristais e a solução aquosa formam uma suspensão, que pode ser separada da fase líquida do óleo (oleína) por centrifugação. A suspensão é aquecida e novamente centrifugada, obtendo-se a estearina e recuperando-se a solução aquosa, que recircula no processo (BALBO, 1990; HOFFMANN, 1989c).

6.2. Interesterificação

A transesterificação, também chamada indistintamente como interesterificação, pode ser entendida como a quebra de um triacilglicerol específico com remoção de um ácido graxo ao acaso, embaralhamento deste como restante dos ácidos graxos e sua substituição ao acaso por outro ácido graxo. Pode ser intra ou inter-moléculas de triacilgliceróis (GIOIELLI, 1986; SREENIVASAN, 1978; CLAUSS, 1996; ROZENAAL, 1992).

Como a interesterificação ao acaso provoca modificações nas propriedades dos óleos e gorduras naturais, isto significa que a distribuição original dos ácidos graxos nos triacilgliceróis não é ao acaso. Em óleos e gorduras naturais, normalmente os ácidos graxos obedecem certas tendências de distribuição entre as hidroxilas do glicerol, conforme apresentado na Tabela 12 (BROCKERHOFF, 1971).

6.2.1. Catalisadores

A interesterificação pode ocorrer a altas temperaturas (300°C ou mais), mas é muito demorada e normalmente acompanhada de decomposição e polimerização. O uso de catalisadores acelera a reação e permite diminuir a temperatura do processo.

Os mais usados são os alquilatos metálicos (metóxido ou etóxido de sódio), seguidos dos metais sódio, liga sódio-potássio e dos hidróxidos de sódio

Tabela 12. Tendências de distribuição de ácidos graxos em óleos e gorduras naturais

Gordura	Posição	Ácidos graxos
	1	Saturados
Animais	2	Curtos, insaturados
	3	Longos, ao acaso
Porco, leite, maioria dos peixes	2	16:0
Pássaros	1 e 3	Simétricos
Mamíferos	3	20:5, 22:5, 22:6
Leite (ruminantes)	3	4:0, 6:0
	1	Saturados, longos
Plantas	2	Insaturados (18:2)
	3	Saturados, longos
Todas as gorduras	3	Incomuns

ou potássio em combinação com glicerol (GIOIELLI, 1986; SREENIVASAN, 1978; CLAUSS, 1996; ROZENAAL, 1992).

A legislação brasileira, através da Resolução n. 22/77 da CNNPA, Anexo I, estabelece o emprego do metilato de sódio como agente de interesterificação (BRASIL, 1989).

O óleo a ser modificado deve estar seco e bem refinado (baixos índices de acidez e de peróxido), visto que a água, ácidos graxos livres e peróxidos atuam como veneno dos catalisadores.

O metilato de sódio é normalmente usado na proporção de 0,2-0,4% em relação ao óleo e apresenta as seguintes vantagens: fácil manuseio, baixo preço, inicia a reação em temperaturas baixas como 50-70°C e podem ser facilmente removidos após a reação por lavagem com água (SREENIVASAN, 1978).

6.2.2. Métodos de detecção da reação

Os métodos utilizados para comprovar a ocorrência da reação e detectar o ponto final são descritos a seguir (GIOIELLI, 1986; SREENIVASAN, 1978; GIOIELLI & BARUFFALDI, 1988).

- Alteração na cor

A mudança visual que ocorre é o desenvolvimento de coloração marrom que se intensifica com o progresso da reação. Normalmente a reação é processada por período de tempo fixo (0,5 - 1 h) após o aparecimento da cor escura.

- Ponto de fusão

É uma das mais rápidas e simples técnicas. Entretanto, em alguns casos, as mudanças são tão pequenas que podem estar na faixa do erro experimental. A Tabela 13 apresenta as alterações no ponto de fusão de alguns óleos e gorduras devidas à interesterificação.

-Índice / Conteúdo de gordura sólida

O índice ou conteúdo de gordura sólida exprimem a relação sólido-líquido da gordura a diversas temperaturas. As mudanças nos triacilgliceróis dos tipos tri-saturados e di-saturados-mono-insaturados provocadas pela interesterificação são refletidas nas curvas de sólidos antes e após a reação. A Figura 8 apresenta as curvas do índice de gordura sólida em função da temperatura para a fração oleína do azeite de dendê, antes e após o processo de interesterificação.

Tabela 13. Alterações no ponto de fusão devidas à interesterificação

Óleo / Gordura	Ponto de fusão (°C)	
	Antes	Após
Soja	-7,0	5,5
Algodão	10,5	34,0
Coco	26,0	28,2
Palma	39,8	47,0
Banha	43,0	43,0
Sebo	46,2	44,6
25% triestearina + 75%	60,0	32,2
óleo de soja

Figura 8. Índice de gordura sólida da fração oleína do azeite de dendê, antes e após a reação de interesterificação

- Análise da composição em acilgliceróis

São utilizadas as técnicas de cromatografia em camada delgada, cromatografia em fase gasosa e hidrólise por lipase pancreática para comprovar as alterações que ocorrem na composição em acilgliceróis das gorduras rearranjadas.

6.2.3. Processo industrial

A interesterificação envolve três etapas importantes: pré-tratamento do óleo, reação com o catalisador e inativação do catalisador. Pode ser realizada em lotes ou de modo contínuo.

Consiste na secagem do óleo ou gordura sob pressão reduzida à temperatura de 120-150°C, resfriamento à temperatura de processo (50-80°C) e introdução do catalisador. Após o período de reação, o catalisador é inativado por adição de água ou ácido no sistema. O restante do tratamento é similar a uma refinação normal (GIOIELLI, 1986; COENEN, 1974; SREENIVASAN, 1978; CLAUSS, 1996; ROZENAAL, 1992).

6.2.4. Aplicações

Como a interesterificação altera as características de fusão e cristalização, ela encontra aplicação no campo dos "shortenings", margarinas e substitutos da manteiga de cacau, onde estas propriedades são importantes.

Margarinas de alto teor de ácidos graxos poli-insaturados e baixo nível de ácidos sob a forma de isômeros trans podem ser produzidas interesterificando uma mistura de óleo líquido e óleo totalmente hidrogenado. Por exemplo, 80 partes de óleo de soja mais 20 partes de óleo de soja totalmente hidrogenado e submetidos à interesterificação, produzem gordura adequada para produção de margarina cremosa, com 51,5% de ácidos graxos poli-insaturados e 1,6% de ácidos graxos trans (LIST et al., 1977). Margarinas cremosas obtidas a partir de gorduras não hidrogenadas podem ser formuladas com as seguintes misturas: 60 partes de azeite de dendê refinado interesterificado mais 40 partes de óleo de soja ou 56 partes de azeite de dendê refinado interesterificado mais 14 partes de gordura de babaçu interesterificada mais 30 partes de óleo de soja (GIOIELLI, 1985).

Devido ao alto preço da manteiga de cacau, tem sido desenvolvidos substitutos usando interesterificação de gorduras do grupo do ácido láurico. Por exemplo, óleo de caroço de palma hidrogenado e posteriormente interesterificado tem ponto de fusão igual a 35°C e curva de sólidos semelhante à da manteiga de cacau (SREENIVASAN, 1978; GIOIELLI, 1986). A Tabela 14 apresenta características físico-químicas de substitutos láuricos da manteiga de cacau produzidos no Brasil (LANNES, 1993; LANNES & GIOIELLI, 1995).

A interesterificação de triacilgliceróis de cadeias média e longa leva à formação dos chamados lipídeos estruturados. Estes compostos podem ser considerados "nutracêuticos", ou seja, alimentos ou parte de alimentos com potencial para a prevenção e tratamento de doenças. Acredita-se que a dieta desempenha importante papel em quatro das principais doenças, como problemas cardiovasculares (coração e artérias), cancer, hipertensão e obesidade. Os alimentos funcionais (nutracêuticos, farma-alimentos ou alimentos planejados),

Tabela 14. Substitutos láuricos da manteiga de cacau

Ácido graxo (% em massa)	Cover	Palmina B	Biskin-555	SMC	Caskita
8:0	5,0	5,5	1,7	2,4	6,1
10:0	5,4	5,9	3,4	4,7	7,0
12:0	27,1	27,6	39,5	29,4	30,3
14:0	15,0	15,2	26,8	16,2	18,1
16:0	12,7	15,4	13,1	13,4	11,7
18:0	33,3	26,5	15,4	29,5	6,5
18:1	0,7	3,7		4,2	16,9
18:2	0,6	0,1	0,1	0,2	3,4
18:3	0,2	0,1	0,1	0,1	
Ponto de fusão (°C)	37,8	37,2	35,6	39,4	24,7
Viscosidade (cSt) a 50°C	24,5	20,6	21,6	26,0	20,8
Índice de iodo	2,2	3,6	0,4	4,2	20,4
Índice de saponificação	225,0	227,4	234,5	223,4	232,5

além de seu valor nutritivo básico, apresentam balanço adequado de ingredientes, ajudando diretamente na prevenção e tratamento de doenças. Como exemplos temos produtos derivados de leite (iogurtes e alimentos semelhantes), bebidas, cereais matinais, biscoitos, alimentos infantis, sorvetes e molhos (com suplementos de fibras, minerais, proteínas e vitaminas) (GOLDEBERG, 1994). As vantagens clínicas dos lipídeos estruturados são derivadas dos ácidos graxos de cadeia média, dos ácidos graxos omega-3 e da estrutura particular da molécula lipídica, formada pela interesterificação. As seguintes vantagens são citadas: melhora na função imunológica, diminuem os riscos de câncer, ajuda a prevenir a trombose, diminui o nível de colesterol e melhora o balanço de nitrogênio (KENNEDY, 1991).

Em relação aos aspectos nutricional e metabólico, triacilgliceróis contendo ácidos graxos mistos são de interesse especial. Por exemplo, triacilgliceróis contendo ácidos caprílico, cáprico e beênico na mesma molécula tem sido propostos como gorduras de baixo valor calórico, fornecendo 5kcal/g (KAWAHARA, 1993). Outros tipos de lipídeos estruturados podem conter os ácidos caprílico, caprílico e beênico, propanóico, butírico e esteárico ou caprílico, cáprico e linoléico (AKOH, 1995; WHEELER, 1995; AKOH, 1995a).

6.2.5. Interesterificação dirigida

A interesterificação tende a produzir uma composição de equilíbrio de triacilgliceróis, quando todos os ácidos graxos estão distribuídos ao acaso entre as moléculas. Se a mistura de reação for resfriada abaixo de seu ponto de fusão, os triacilgliceróis tri-saturados começarão a cristalizar, saindo da reação. Essa cristalização seletiva desloca o equilíbrio e a reação começará novamente a

produzir mais triacilgliceróis tri-saturados para reestabelecer o equilíbrio. Como a reação é direcionada no sentido de produzir um tipo particular de triacilglicerol, é chamada de interesterificação dirigida.

Como a velocidade da reação é lenta devido à baixa temperatura, o tempo de reação é maior. O processo, conseqüentemente, é mais caro, visto que o equipamento necessário é muito maior (GIOIELLI, 1986; COENEN, 1974; HUSTEDT, 1976; SREENIVASAN, 1978).

6.2.6. Interesterificação catalisada por enzimas

Podem ser usadas lipases microbianas extracelulares como catalisadores para interesterificação de óleos e gorduras (MACRAE, 1983; GIOIELLI et al., 1994; GIOIELLI, 1986; CLAUSS, 1996; MUKHERJEE, 1995).

A importância da biotecnologia aplicada a óleos e gorduras é fundamentada na especificidade enzimática. As enzimas podem ser não específicas (quando hidrolisam igualmente os três ácidos graxos nos acilgliceróis), sn-1-3 específicas (quando hidrolisam os ácidos graxos ligados às posições 1 e 3 do glicerol) ou estereoespecíficas (quando hidrolisam ácidos graxos com duplas ligações em posições definidas) (KRISHNAMURTHY, 1992).

O uso de lipases específicas propicia a formação de produtos que não podem ser obtidos pelos métodos de interesterificação química. Um exemplo de modificação enzimática é a produção de equivalentes da manteiga de cacau. Óleos e gorduras naturais contendo ácido oléico na posição sn-2 do glicerol, como uma fração intermediária do óleo de palma, são interesterificados com

ácidos palmítico ou esteárico na presença de enzima sn-1-3 estereoespecífica (KAWAHARA, 1993).

Lipídeos estruturados também podem ser sintetizados por via enzimática, o que pode permitir a incorporação de ácidos graxos em posições específicas do lipídeo, melhorando a funcionalidade, absorção, metabolismo e aspectos nutricionais. As possibilidades envolvem reações de esterificação, transesterificação ou acidólise (AKOH, 1995; HUANG & AKOH, 1996).

Os catalisadores para o processo enzimático são preparados recobrindo materiais inorgânicos (suportes) com as lipases.

Para se obter alta atividade catalítica, é necessário que se hidratem as partículas com cerca de 10% de água antes do uso, pois são quase inativas na forma desidratada. Nestas condições, em que a quantidade de água no sistema é limitada, a hidrólise é minimizada e a interesterificação é a reação dominante (GIOIELLI et al., 1994; GIOIELLI et al., 1995; QUINLAN & MOORE, 1993).

Podem ser utilizados sistemas de reação em lotes ou contínuos, estes últimos empregando leito de catalisador ativo imobilizado.

A tecnologia da interesterificação enzimática já é uma realidade comercial, sendo utilizada na Holanda. As aplicações atuais são reservadas a produtos de alto valor agregado, mas o desenvolvimento de processos mais econômicos tornará possível o emprego em produtos de maior consumo. Além disso, está sendo muito utilizada em pesquisas científicas, para explorar as relações entre estrutura e função de triacilgliceróis, o que levará ao desenvolvimento de novos produtos (QUINLAN & MOORE, 1993; MUKHERJEE, 1995).

6.3. Hidrogenação

A reação de hidrogenação consiste na adição de hidrogênio às duplas ligações dos ácidos graxos em óleos e gorduras na presença de um catalisador, normalmente à base de níquel.

As finalidades do processo são aumentar o ponto de fusão, alcançar a plasticidade adequada e melhorar a resistência à oxidação e à deterioração do sabor e aroma de óleos e gorduras (GUNSTONE & NORRIS, 1983g; ALLEN, 1982).

A saturação completa das duplas ligações resulta em produtos com pontos de fusão muito altos (acima de 60°C), normalmente inadequados para uso alimentício. Uma exceção é a hidrogenação total de gorduras láuricas, que apresentam ácidos graxos de cadeias curtas e médias (HOFFMANN, 1989c; COLE, 1993). Portanto, é mais empregada a hidrogenação parcial, que visa eliminar parte das duplas ligações dos ácidos graxos. Uma proporção significativa das duplas restantes é isomerizada por conversão cis-trans e mudança de posição na cadeia dos ácidos graxos (ALLEN, 1982; GUNSTONE & NORRIS, 1983g).

A formação de isômeros trans influencia as características físicas e químicas da gordura, visto que apresentam maiores pontos de fusão e maior estabilidade que os ácidos graxos na conformação cis (DSOUZA et al., 1991; DSOUZA et al., 1992).

As aplicações mais comuns são a conversão de óleos em gorduras semi-sólidas, plásticas, adequadas para a fabricação de gorduras vegetais ("shortenings"), margarinas e substitutos da manteiga de cacau.

Estima-se que cerca de 1/3 dos óleos e gorduras comestíveis são hidrogenados, enquanto cerca de 1/10 são fracionados ou interesterificados. Isto indica que a hidrogenação é o método de modificação mais versátil (LIPS, 1991; HAUMANN, 1994).

A reação, sendo heterogênea (óleo líquido, catalisador sólido e hidrogênio gasoso) envolve as seguintes etapas (ALLEN, 1982):

- Difusão dos reagentes para a superfície do catalisador
- Adsorção
- Reação de superfície
- Dessorção
- Difusão dos produtos da superfície do catalisador

Os isômeros trans formados, em função da estrutura espacial da molécula, apresentam pontos de fusão mais elevados que os correspondentes isômeros cis, conforme pode ser verificado na Tabela 15 (GUNSTONE & NORRIS, 1983h).

Tabela 15. Pontos de fusão de ácidos graxos com 18 carbonos

Ácido graxo	Ponto de fusão (°C)
18:0	70
18:1 (9 cis)	16
18:1 (9 trans)	45
18:2 (9c, 12c)	-5
18:2 (9t, 12t)	29
18:3 (9c, 12c, 15c)	-11
18:3 (9t, 12t, 15t)	30

6.3.1. Seletividade

As reações de hidrogenação podem ser expressas como:

As reações são consideradas de primeira ordem e irreversíveis (ALLEN, 1982).

A seletividade do processo se refere à relação entre as constantes de velocidade de reação de duas espécies participantes de ácidos graxos e corresponde à preferência na hidrogenação de grupos acil trienólicos e dienólicos em relação aos grupos monoenólicos, evitando a consequente formação de ácidos graxos saturados.

Os tipos de seletividade são os seguintes (DRAGUEZ DE HAULT & DEMOULIN, 1984; COENEN, 1974; ALLEN, 1982; HOFFMANN, 1989c; COENEN, 1976):

- Seletividade linoléica (SI ou S_I): é a relação entre as constantes de velocidade K₂/K₃. É desejável que S_I seja alta e, conseqüentemente, altos rendimentos de compostos monoenólicos são formados, com pequena formação de ácido esteárico. Para catalisadores de níquel altamente seletivos, S_I pode atingir 90-100, ou seja, ácidos graxos 18:2 são hidrogenados a 18:1 de 90 a 100 vezes mais rápido que os ácidos graxos 18:1 passam a 18:0.

- Seletividade linolênica (SII ou Sln): é a relação entre as constantes de velocidade K_1/K_2 . Para alta Sln, são obtidos altos rendimentos de compostos dienólicos. Para a maioria dos catalisadores de níquel, Sln é próxima de 2, enquanto que catalisadores de cobre atingem Sln na faixa de 6-15. Apesar de mais seletivos em relação aos ácidos graxos trienólicos, como o ácido linolênico, os catalisadores de cobre hidrogenam muito mais lentamente que os de níquel. Além disso, são mais sensíveis ao envenenamento e devem ser completamente removidos do óleo para evitar o efeito prejudicial do cobre em relação à oxidação e à estabilidade do sabor e aroma.

- Isomerização específica (Si): é a relação entre o número de duplas ligações trans formadas e o número de duplas hidrogenadas. Normalmente, quanto maior a seletividade SI, maior a formação de isômeros trans e, portanto, maior Si.

- Seletividade triglicerídica (St): é uma medida da extensão em que diferentes cadeias de ácidos graxos em um triacilglicerol se comportam independentemente. Para alta St, a proporção de acilgliceróis tri-saturados é baixa, correspondendo a uma formação por acaso. Baixa St geralmente ocorre juntamente com baixa SI e a combinação produz alta proporção de triestearato.

Para o comportamento de fusão de gorduras, os aspectos de seletividade são muito importantes. Alta SI tende a formar um produto contendo principalmente ácidos monoenólicos, enquanto alta Si tende a produzir alta proporção de duplas ligações trans. Essas duas seletividades, que geralmente ocorrem juntas, tendem a formar um produto que, no seu teor de sólidos, é mais ou menos como uma substância pura. Ele apresenta uma faixa de fusão curta, pouco acima de 30°C, de modo que é adequado como matéria-prima para margarinas (COENEN, 1974).

As seletividades podem ser determinadas por métodos gráficos ou por programas iterativos em microcomputadores, levando em consideração as composições em ácidos graxos dos reagentes e dos produtos e os tempos de reação (ALLEN, 1982; ALLEN, 1983).

6.3.2. Elementos para hidrogenação

O óleo a ser hidrogenado deve ser previamente neutralizado, clarificado e seco, apresentando teor em sabões abaixo de 25 ppm.

O hidrogênio é normalmente produzido por eletrólise da água, devendo ser seco e tão puro quanto possível (99,5% ou mais).

Os catalisadores de níquel tem sido os mais usados pelas indústrias, devido a disponibilidade, baixo custo e natureza inerte do metal ao óleo. Os venenos do catalisador são ácidos graxos livres, sabões, água, compostos de enxofre (H_2S), monóxido de carbono e fosfatídeos. Bons catalisadores podem ser usados mais de uma vez, embora a seletividade diminua e seja necessário usar um pouco mais para compensar a redução de atividade (GUNSTONE & NORRIS, 1983g). Os catalisadores de níquel ativo (aproximadamente 20% de níquel) são suportados por uma substância inerte (terra diatomácea, sílica ou alumina) e protegidos por gordura hidrogenada. Apresentam alta relação entre superfície específica e volume ou peso ($50-100\text{ m}^2/\text{g}$). Devem possuir altas atividade e seletividade, sendo também essencial que possam ser filtrados rapidamente (FREZZA et al., 1995; ALLEN, 1982; HOFFMANN, 1989c; BECKMANN, 1983).

6.3.3. Processo industrial

A hidrogenação é normalmente conduzida em processos descontínuos, utilizando reatores cilíndricos com capacidade de 5-20 toneladas. A relação altura/diâmetro é aproximadamente 2, para carga líquida ao redor de 1,5. Após a introdução do óleo clarificado é reduzida a pressão no sistema e realizado o aquecimento do material até a temperatura de processo (150-180°C). Adiciona-se o catalisador (0,01-0,05% em níquel), pré-misturado com parte do óleo, a quente, e o hidrogênio é introduzido no sistema, mantendo-se a pressão necessária (1-5 atm). Como a reação é exotérmica, é necessário resfriamento do óleo utilizando serpentinas com circulação de água, com consequente produção de vapor de água, que é aproveitado pela indústria. Para cada unidade de decréscimo no índice de iodo do óleo há aumento de 1,6-1,7°C, tornando possível a produção de 1,6 kg de vapor a baixa pressão, ou aproximadamente 800 kcal, por tonelada de óleo. Durante a reação a agitação deve ser mantida, para promover a solubilidade do hidrogênio no óleo, remover o óleo da superfície do catalisador e dissipar o calor da reação (HOFFMANN, 1989c; ALLEN, 1982; DARCE, 1983; COENEN, 1976).

Como controle de processo, são retiradas amostras periodicamente do reator e analisadas quanto ao índice de refração, até ser atingido o valor desejado. O índice de refração diminui com o aumento da saturação do óleo, ou seja, com a diminuição do índice de iodo (ALLEN, 1982; COLE, 1993).

Terminada a reação, o óleo é resfriado em trocadores de calor e submetido à filtração, para eliminação do níquel. A legislação brasileira, através da

Resolução n. 22/77, Anexo I, da CNNPA, estabelece o máximo de 4 mg/kg de níquel em gorduras hidrogenadas e margarinas (BRASIL, 1989).

Após a filtração, o processo é completado com a desodorização da gordura hidrogenada.

6.3.4. Efeito das condições de processo

A atividade, seletividade e propriedade de isomerização dos catalisadores são dependentes das condições do processo de hidrogenação, como pressão, temperatura, velocidade de agitação e concentração do catalisador (ALLEN, 1982; GUNSTONE & NORRIS, 1983g; HOFFMANN, 1989c).

As condições de processo que aumentam a cobertura de hidrogênio na superfície do catalisador diminuem a seletividade e a formação de isômeros trans.

O aumento de pressão de hidrogênio reduz a seletividade SI e a formação de isômeros trans, mas aumenta a velocidade da reação.

O aumento de temperatura diminui o hidrogênio dissolvido próximo à superfície do catalisador, aumentando a seletividade SI, a isomerização e a velocidade da reação.

O aumento de agitação cria uma dispersão mais fina de bolhas de hidrogênio no óleo, tornando maior a concentração de gás dissolvido e reduzindo a seletividade SI e a isomerização, enquanto aumenta a velocidade da reação.

O aumento da concentração de catalisador forma mais sítios para a adsorção de ácidos graxos, permitindo maiores seletividade SI e isomerização e aumentando a velocidade da reação.

Enquanto as seletividades SI, Si e St são dependentes das condições de processo, a seletividade Sln depende da natureza do catalisador empregado (COENEN, 1974).

A Tabela 16 apresenta a influência das condições de processo na hidrogenação de óleo de soja (FREZZA et al., 1995).

Tabela 16. Efeito das condições de processo na reação de hidrogenação

Catalisador	Tempo de reação (min)	Temperatura (° C)	Pressão (atm)	Seletividade Sl	Seletividade Sln	Velocidade (I.I./min)
222	60	150	3	11,07	2,30	2,21
222	60	150	1	27,34	0,25	1,35
222	30	150	1	19,12	1,53	1,64
222	30	175	1	30,24	0,32	2,49
9920-6	30	150	1	30,00	1,00	2,32
9920-6	15	150	1	37,83	2,00	2,82
9920-6	15	175	1	63,58	1,14	3,63
9920-6	30	175	1	52,55	0,14	2,66

7. Mistura

Na formulação de produtos gordurosos, é comum a mistura de óleos e gorduras, para se alcançar as especificações do produto final (SMALLWOOD, 1989; BIRKER & PADLEY, 1987). As interações que ocorrem entre os triacilgliceróis nas misturas promovem alterações nas propriedades físicas das gorduras. Desse modo, a mistura pode ser considerada como um método de modificação de óleos e gorduras, em um nível de intensidade ainda menor que o fracionamento. Seria útil se as propriedades das misturas pudessem ser previstas a partir das propriedades das gorduras individuais ou da análise química da mistura (TIMMS, 1985).

As especificações dos produtos incluem características físicas, químicas e de desempenho, que devem ser alcançadas por formulações adequadas (YOUNG, 1985).

As características físicas incluem:

- Teste de frio: para óleos de mesa
- Ponto de turvação e ponto de fumaça: para óleos de cozimento e fritura
- Curva de sólidos: para margarinas, "shortenings", gorduras para fritura, substitutos da manteiga de cacau

As características químicas envolvem:

- Composição em ácidos graxos: para produtos de alto teor em ácidos graxos poli-insaturados
- Composição em triacilgliceróis: para equivalentes da manteiga de cacau

- Estabilidade do produto em relação à oxidação

Os critérios de desempenho dependem da finalidade do produto:

- Óleos de mesa: aroma, sabor e cor
- Óleos e gorduras para fritura: desenvolvimento de aromas indesejáveis, escurecimento e espumação
- Margarinas e "shortenings": espalhabilidade em temperaturas de refrigeração, produção de bolos e massas folhadas

Quando são desenvolvidos produtos alternativos, estes devem seguir os padrões do material original, ser mais baratos com desempenho adequado (como para substitutos da manteiga de cacau) ou mesmo superar o original (como em margarinas e gorduras especiais para cozimento) (YOUNG, 1985).

As ferramentas usadas para os projetos de desenvolvimento são métodos analíticos, processos de refinação, métodos de modificação como mistura, fracionamento, interesterificação e hidrogenação, além de outras etapas do processamento, como cristalização e emulsificação (DOTSON, 1992; YOUNG, 1985).

A forma mais complexa da operação é encontrada nas chamadas gorduras "sob medida", onde uma composição particular de triacilgliceróis é necessária. Tais gorduras, como os equivalentes da manteiga de cacau, são produzidas a partir do conhecimento da composição em triacilgliceróis de componentes individuais, obtidos por métodos de modificação de óleos e gorduras, isoladamente ou em combinação (YOUNG, 1985).

Com exceção dos óleos para salada e fritura, todos os produtos gordurosos são submetidos a alguma forma de cristalização antes da embalagem. A demanda para óleos é somente 1/3 da produção total, enquanto 2/3 dos óleos líquidos são consumidos no estado semi-sólido, após algum tipo de modificação (SEHER, 1976). Dessa forma, fatores como velocidade de cristalização, estrutura cristalina e polimorfismo das gorduras devem ser considerados, durante a fabricação e o armazenamento do produto final (YOUNG, 1985).

7.1. Misturas binárias de triacilgliceróis

O comportamento de fase de misturas de triacilgliceróis é melhor descrito por meio de diagramas de fases (TIMMS, 1984).

No estado líquido, a miscibilidade de triacilgliceróis é quase ideal. Somente ocorrem desvios mensuráveis do estado ideal quando os triacilgliceróis diferem apreciavelmente no peso molecular.

Para misturas binárias de triacilgliceróis, podem ser considerados três tipos de diagramas de fase, apresentados na Figura 9 (TIMMS, 1984).

Algumas generalizações podem ser feitas sobre a extensão e tipo de interações entre triacilgliceróis em misturas binárias (TIMMS, 1984; ROSSELL, 1973):

-Soluções sólidas contínuas são formadas somente quando os triacilgliceróis são muito similares no ponto de fusão, volume molecular e forma

**Figura 9. Diagramas de fase em misturas binárias de triacilgliceróis
(a. Solução sólida contínua; b. Eutético; c. Monotético)**

polimórfica. Misturas deste tipo são POSt/StOSt e StStSt/StStE (onde P = palmítico, O = oléico, St = esteárico e E = eláidico).

-Sistema eutético é o mais comumente encontrado, sendo exemplos as misturas PPP/StStSt, POSt/POP, StOSt/StStO, EEE/StOSt, POSt/PStO e PPP/StOSt. Estes sistemas tendem a ocorrer quando os componentes diferem em volume molecular e forma polimórfica, mas não acentuadamente no ponto de fusão. No sistema eutético, a solubilidade no estado sólido não é completa.

-Sistema monotético (solução sólida parcial) é um deslocamento do sistema eutético, à medida que as diferenças entre os pontos de fusão dos triacilgliceróis componentes aumentam. Por exemplo, a mistura LLL/PPP (diferença nos pontos de fusão igual a 20°C, onde L = láurico) mostra um eutético a cerca de 3% de PPP, enquanto a mistura LLL/StStSt (diferença igual a 27°C) apresenta um monotético ou um eutético a 1% de StStSt. Similarmente, a mistura PPP/POP (diferença igual a 28°C) mostra um monotético, enquanto a mistura PPP/StOSt (diferença igual a 22°C) apresenta um eutético a 5% de PPP. Outros exemplos são StStSt/OOO e StStSt/StOSt.

Os diagramas de fase indicados na Figura 9 revelam que, para os componentes puros, há transição definida a uma dada temperatura entre os estados sólido e líquido, correspondendo ao ponto de fusão de cada substância pura. O mesmo ocorre para a composição eutética ou monotética, evidenciando que os eutéticos comportam-se como substâncias puras, apesar de serem misturas. Em todas os outros pontos das composições binárias não há um ponto de fusão definido, mas sim uma faixa de temperatura em que ocorre a transição do estado sólido para o estado líquido.

7.2. Misturas binárias de gorduras

Embora as gorduras sejam misturas de centenas ou milhares de triacilgliceróis individuais, pode-se construir o diagrama de fases para as gorduras diretamente, tratando cada uma como um componente puro. Os diagramas de fase para misturas binárias de gorduras são apresentados na Figura 10 (TIMMS, 1984).

As diferenças essenciais entre misturas binárias de gorduras e de componentes puros são:

- Não há uma temperatura definida para o ponto de fusão na faixa de composição 0-100%, onde as linhas líquida e sólida se encontram. Portanto, pontos de fusão empíricos são necessários
- Não há normalmente um ponto eutético preciso
- Linhas traçadas horizontalmente não definem a relação de fases sólida e líquida presentes

Como a construção dos diagramas apresentados nas Figuras 9 e 10 é de difícil execução prática, a partir dos índices ou conteúdos de gordura sólida determinados experimentalmente, os dados são convertidos em diagramas iso-sólidos ou de iso-dilatação. Nestes diagramas, a temperatura é colocada no eixo vertical e a composição no eixo horizontal, como nos diagramas de fase. Dessa forma, efeitos como eutéticos e faixa de fusão ampla ou estreita podem ser facilmente reconhecidos (TIMMS, 1984; LEFEBVRE, 1983). A Figura 11 apresenta diagrama de curvas iso-sólidas para mistura de gordura de babaçu e

**Figura 10. Diagramas de fase de misturas binárias de gorduras
(a. Solução sólida; b. Eutético; c. Monotético)**

Figura 11. Diagrama de curvas iso-sólidas para mistura de gordura de babaçu e azeite de dendê

azeite de dendê, onde verifica-se claramente a formação do eutético pela depressão nas curvas (BALBO & GIOIELLI, 1991).

As gorduras naturais são misturas complexas de triacilgliceróis, ácidos graxos livres, acilgliceróis parciais e componentes menores como fosfolípides, esteróis e tocoferóis. Como a maioria das gorduras é refinada, suas propriedades físicas são determinadas pelas propriedades dos triacilgliceróis (TIMMS, 1984).

O efeito do amolecimento provocado pela formação de eutéticos pode ser útil, como em margarinas formuladas com misturas de óleo de palma e gorduras láuricas (YOUNG, 1985), ou na melhoria da estabilidade ao frio de frações líquidas de óleo de palma (ARCHIER & BOUVRON, 1977). Por outro lado, a incompatibilidade entre manteiga de cacau e seus substitutos provoca amolecimento e modificações na estrutura cristalina de chocolates durante o armazenamento (LANNES & GIOIELLI, 1995a).

7.3. Misturas ternárias e quaternárias

A literatura referente a interações que ocorrem em misturas com mais de dois componentes gordurosos é limitada.

BAILEY (1950), em seu livro sobre fusão e solidificação de gorduras, menciona que o efeito eutético (abaixamento no ponto de fusão) foi utilizado no início do século para a estimativa da composição em ácidos graxos de óleos e gorduras, pelo método de misturas. Embora não fosse altamente preciso, o método era extremamente simples e proporcionava bons resultados. São apresentados diagramas ternários para misturas de ácidos graxos, como LMP,

MPSt, PStA, StAB, PMaSt e PStO, onde: L = láurico, M = mirístico, P = palmítico, St = esteárico, A = araquídico, B = beênico, Ma = margárico e O = oléico. Os pontos eutéticos ternários para algumas destas misturas foram citados. Dados considerados confiáveis sobre sistemas ternários de triacilgliceróis não eram disponíveis. Contudo, os diagramas de fase destes sistemas geralmente eram similares aos dos ácidos graxos correspondentes.

ROSSELL (1967), em revisão sobre diagramas de fase de sistemas de triacilgliceróis, apresenta diagramas de misturas ternárias, como StStSt/PPP/OOO e StOSt/POP/POSt. Dados mais completos e confiáveis sobre estes sistemas, com mais de dois componentes, não eram disponíveis, devido às dificuldades envolvidas na construção dos diagramas, à necessária pureza dos componentes e o comportamento polimórfico dos triacilgliceróis. Contudo, o comportamento qualitativo de misturas ternárias poderia ser deduzido a partir da natureza dos três sistemas binários correspondentes.

SAMBUC & NAUDET (1969) estudaram o efeito da composição da fase gordurosa na consistência de margarinas. Foram preparadas 35 amostras consistindo de três componentes gordurosos em proporções variadas: óleo de amendoim refinado, óleo de coco refinado e uma mistura na proporção de 4:5 em peso de óleo de baleia hidrogenado e óleo de palma refinado. Foram elaboradas margarinas com 16% de umidade a partir das bases gordurosas formadas pelas misturas. As margarinas foram submetidas a testes de resistência à extrusão (em kg/cm^2 , a 9,5-17°C) e penetrometria (em 1/10 mm, a 14-20°C). Os resultados foram apresentados em diagramas triangulares. Através correlações matemáticas entre composição e consistência, foram calculados fatores de participação na consistência. A consistência das margarinas foi correlacionada diretamente à características físicas das bases gordurosas que, por sua vez, dependeram da proporção e propriedades físicas dos componentes.

HARE (1974), em revisão sobre projetos de misturas aplicados à formulação de alimentos, menciona que o estabelecimento do número mínimo de pontos experimentais num projeto é parcialmente esclarecido pelo comportamento antecipado dos dados. Por exemplo, em misturas de dois componentes, se for esperada resposta linear, somente os pontos extremos (1,0) e (0,1) precisam ser testados. Se for esperada resposta quadrática, são necessários os pontos (1,0), (1/2,1/2) e (0,1). Se for esperada resposta cúbica, são necessários os pontos (1,0), (2/3,1/3), (1/3,2/3) e (0,1). Para misturas de três componentes é recomendado o projeto de 10 pontos, representado por um triângulo equilátero e apresentado na Figura 16. Os três vértices, pontos 1, 2 e 3, representam 100% de cada componente. Os pontos 4, 5 e 6 representam misturas 50%/50% de cada par de componentes. O ponto central número 7 representa quantidades iguais de cada componente. Os demais três pontos interiores, números 8, 9 e 10, representam 66,7% de um componente e 16,7% de cada um dos outros dois participantes. Estes três últimos pontos interiores não são essenciais aos cálculos, mas ajudam a verificar a adaptação do modelo matemático aos dados experimentais. Como exemplo de sistema de dois componentes é citada a mistura de óleo vegetal e estearina e seu efeito no índice de gordura sólida a 10°C. Para três componentes, é apresentada a mistura de estearina, óleo vegetal e sólidos de óleo vegetal e seu efeito no índice de gordura sólida a 10°C. Nos dois casos, os modelos matemáticos gerados por regressão múltipla são apresentados, assim como as respectivas representações gráficas, em coordenadas cartesianas e diagrama triangular.

HAIGHTON (1976) demonstrou a formulação de um produto com quatro componentes: óleo de soja, gordura hidrogenada de soja, óleo de palma e óleo de

Figura 16. Ensaio para misturas de três componentes, com 10 pontos experimentais

coco. A partir dos dados do conteúdo de gordura sólida de cada componente individual e suas misturas em proporções selecionadas, foi calculada a contribuição estatística de cada matéria-prima por análises de regressão múltipla. Os coeficientes da equação de regressão indicam a contribuição de cada componente para o conteúdo de gordura sólida. Os maiores coeficientes foram obtidos para a gordura hidrogenada de soja (0,36 a 0,71). O óleo de soja, às temperaturas de 10, 15 e 20°C, e o óleo de coco, a 20°C, apresentaram coeficientes menores que zero (-0,13 a -0,15), indicando contribuição negativa para o conteúdo de gordura sólida.

TIMMS (1984), em revisão sobre comportamento de fase de gorduras e suas misturas, cita que, em princípio, se a composição molecular exata de uma gordura ou de uma mistura é conhecida, seria possível prever suas propriedades físicas. Entretanto, há dificuldades que necessitam ser superadas. Primeiramente, as gorduras são misturas complexas em que normalmente não é possível obter uma análise quantitativa precisa dos acilgliceróis. Em segundo lugar, o conhecimento teórico sobre misturas sólido-líquido não é adequado para prever as propriedades físicas, mesmo para misturas relativamente simples. Uma alternativa, frequentemente usada por indústrias, é adotar um tratamento empírico usando método de regressão múltipla, que pode ser útil para faixas limitadas de pontos de fusão e de conteúdo de gordura sólida, para produtos particulares e componentes de gorduras. Frequentemente, como simplificação, as equações empíricas incluem somente termos quadráticos, implicando em que interações ternárias ou maiores sejam desprezadas.

SMALLWOOD (1989), relata que, se o resultado da mistura de óleos de características diferentes é linear, a formulação do produto final é relativamente simples. Contudo, frequentemente propriedades tais como índice de gordura sólida e ponto de fusão não são lineares, quando bases gordurosas diferentes são

combinadas. O fenômeno não linear envolvendo as características líquidas e sólidas é devido ao efeito eutético. Para otimizar formulações, é vantajoso o uso de computadores, cujos programas podem atingir os objetivos da especificação do produto e do custo mais favorável. Além disso, os programas podem calcular o custo real do produto em cada lote. Estes programas para misturas de múltiplos componentes gordurosos contém arquivos para especificações do produto terminado, características das bases (com perfil analítico atualizado), faixas e limites de uso das bases gordurosas e dados sobre efeitos eutéticos. Finalmente, os programas contém um protocolo matemático e analítico para determinar a melhor mistura resultante que alcança a especificação do produto, no custo mais favorável e dentro dos limites impostos.

BLOCK et al. (1995) construíram e treinaram, com base no perfil de sólidos do produto desejado, uma rede neural desenhada para formular gorduras a partir de três ingredientes (1 óleo de soja refinado e 2 gorduras hidrogenadas de soja). Redes neurais são sistemas computacionais baseados na estrutura e comportamento dos sistemas biológicos, podendo ser definidas como um conjunto de unidades computacionais de baixa capacidade e intensamente interconectadas entre si. O treinamento da rede neural foi realizado utilizando-se como dados de entrada a curva do teor de gordura sólida de 63 gorduras diferentes formuladas com os três ingredientes. Os resultados demonstraram ser possível a utilização das redes neurais como alternativa aos procedimentos convencionais de formulação de gorduras especiais. Com as matérias-primas disponíveis, foi possível formular adequadamente cerca de 50% dos produtos requisitados à rede, como margarinas duras e cremosas, cremes vegetais e “shortenings”.

8. Margarina

A margarina foi inventada em 1869 pelo químico francês Hippolyte Mège Mouriès em resposta a um prêmio oferecido por Napoleão III para a pessoa que pudesse produzir um substituto da manteiga adequado para suas tropas (ALPHEN, 1969; OLIVER & MCGILL, 1987). Atualmente, entretanto, é um produto de alta tecnologia, com características próprias e muitas variações.

A legislação brasileira, através da Resolução n. 22/77 da CNNPA define margarina como o produto que se apresenta sob forma de emulsão plástica ou fluida, principalmente do tipo água em óleo, produzido basicamente a partir de óleos e/ou gorduras comestíveis, no qual o leite poderá estar presente ou não como um dos componentes. Entre as características de composição, estabelece o conteúdo máximo de água em 16% (BRASIL, 1989).

Os principais tipos de margarinas e produtos assemelhados são apresentados a seguir (MASSIELO, 1978; GANDER, 1976; HOFFMANN, 1989d; CHRYSAM, 1985; WIEDERMANN, 1978; ANDERSEN & WILLIAMS, 1965; WEISS, 1983).

- Margarinas duras

Foram lançadas no Brasil, em nível de consumo de massa, no início da década de 60. São mais adequadas para fritura, cozimento e panificação.

- Margarinas cremosas

As primeiras marcas surgiram no Brasil em princípios dos anos 70. Apresentam alto poder de espalhabilidade, mesmo à temperatura de refrigeração. A Figura 12 apresenta as faixas das curvas de sólidos para margarinas duras e cremosas produzidas no Brasil (GIOIELLI et al., 1983).

- Margarinas "aeradas"

São produtos em que há incorporação de 10-40% de nitrogênio durante o resfriamento, provocando volume cerca de 50% maior. Como a densidade é menor, diminui a quantidade de calorias recebidas em cada porção.

- Margarinas líquidas

São acondicionadas em frascos plásticos (para uso doméstico) ou tambores (para uso comercial). São usadas em frituras, sobre alimentos cozidos ou que serão congelados, ou mesmo para passar facilmente no pão. São misturas de óleos líquidos, ou levemente hidrogenados, com pequena quantidade (cerca de 5%) de gordura dura. O índice de gordura sólida é baixo e quase o mesmo em todas as temperaturas, o que garante sua fluidez.

Figura 12. Índice de gordura sólida em função da temperatura para margarinas brasileiras duras e cremosas

- Margarinas para uso industrial (confeitaria e cozinha profissional)

As margarinas para panificação são normalmente preparadas misturando uma base gordurosa padrão para margarinas duras com 4-8% de gordura dura e/ou monoacilgliceróis.

As margarinas para massa folhada exigem etapas especiais de cristalização e temperagem para desenvolver alto nível de maleabilidade. Normalmente contém cerca de 90% de gordura, que é emulsificada com água ao invés de leite ou outra proteína.

A Tabela 17 mostra as faixas das curvas de sólidos para margarinas líquidas, de panificação e de massa folhada.

- Cremes vegetais e halvarinas

Em 1983 foi lançado no Brasil um produto assemelhado à margarina com menor teor de gordura, chamado de creme vegetal. Na década de 90 surgiram as halvarinas, com teor ainda menor de gordura. Estes produtos de baixo valor calórico devido seu reduzido conteúdo gorduroso, não podem receber a denominação margarina, porque contém mais de 16% de umidade, conforme estabelecido pela legislação.

Os cremes vegetais apresentam 60-65% de gordura em sua composição, enquanto as halvarinas contém 40-45% de gordura e acima de 50% de umidade (HOFFMANN, 1989d; FELIPPE e SILVA, 1994).

Tabela 17. Curvas de sólidos para margarinas líquidas, de panificação e de massa folhada

Margarina	Índice de gordura sólida (%) a				
	10°C	21,1°C	26,7°C	33,3°C	37,8°C
Líquida	1,5-4,0	1,5-4,0	-	1,0-3,0	0
Panificação	27-29	18-24	16-22	12-16	8-12
Massa folhada	26	21-24	20-23	16-22	15-21

Devido o maior conteúdo de água, estes produtos não são utilizados em fritura ou cozimento. A fase aquosa normalmente não contém leite por que sua proteína prejudica a emulsão água em óleo. É necessário um sistema emulsificante mais forte, com 0,5-1,0% de estabilizantes. São produzidos apenas na forma cremosa, pois bases gordurosas mais duras resultam na separação da água, com possíveis problemas microbiológicos. As vantagens destes produtos residem em poderem ser mais econômicos e no menor valor calórico. Por outro lado, a fusão da gordura e a quebra da emulsão na boca são mais lentas em relação às margarinas cremosas (MASSIELLO, 1978)

O mercado de margarinas e cremes vegetais no Brasil corresponde atualmente a cerca de 350.000 toneladas ao ano, sendo equivalente a 650 milhões de dólares, com consumo per capita de 1,5 kg. Estes produtos são consumidos em 99% dos lares brasileiros, independentemente dos níveis sócio-econômicos. As margarinas, cremes vegetais e halvarinas tem participação no mercado de 55, 39 e 6%, respectivamente (FELIPPE e SILVA, 1994).

MASSIELLO (1978) apontou as tendências futuras para margarinas. Segundo o autor, haveria aumento considerável na produção de cremes vegetais. As margarinas altamente polinsaturadas continuariam crescendo, não somente por fatores de saúde, mas também por menores gastos de energia na produção. Haveria demanda maior por produtos feitos com ingredientes considerados de origem natural, como óleos não hidrogenados, aromas naturais e sem conservantes. Finalmente, aumentaria a participação de margarinas com teores reduzidos de isômeros trans, o que poderia ser alcançado pelo processo de interesterificação. DAY (1995) apresentou a evolução do mercado do Reino Unido para óleos e gorduras no período 1986-1991. Enquanto produtos com baixo teor lipídico cresceram 33%, manteiga, margarinas duras e margarinas

cremosas mostraram decréscimos de 27, 63 e 13%, respectivamente. ENDRES (1994) aponta que produtos com baixo teor de gordura, como cremes vegetais e halvarinas, podem ser considerados como "nutracêuticos", por apresentarem benefícios em relação à saúde. Portanto, pelo menos em parte, as tendências citadas estão sendo seguidas.

Do ponto de vista nutricional, a "American Medical Association" e a "American Heart Association" recomendam que margarinas contenham o mínimo de 25% de ácidos graxos poli-insaturados, o máximo de 25% de ácidos saturados e uma relação mínima poli-insaturados/saturados de 1,2 (LIST et al., 1977; WIEDERMANN, 1968).

8.1. Matérias-primas

8.1.1. Gorduras e óleos

As bases gordurosas de margarinas são constituídas por misturas de gorduras com diversos índices de iodo e óleos líquidos, para se atingir a plasticidade adequada do produto final.

Um aspecto fundamental nas técnicas de processamento de gorduras é sua tendência à cristalização. As gorduras são polimórficas, podendo existir em três principais formas cristalinas, α , β' ou β -prima e β . A forma β é mais densamente empacotada e mais estável, o que implica em maiores consistência e ponto de fusão (OPFER, 1978; TIMMS, 1995).

As gorduras são monotrópicas, ou seja, as transformações cristalinas ocorrem na ordem α para β -prima para β e são irreversíveis, exceto por fusão e recristalização (TIMMS, 1995).

Como a forma α é muito instável, os óleos e gorduras podem ser divididos em apenas duas categorias, de acordo com seus estados de cristalização: β -prima e β . Estão incluídos na categoria β os óleos de soja, açafrão, girassol, gergelim, amendoim, milho, oliva, as gorduras de coco e caroço de palma, a banha e a manteiga de cacau. Na categoria β -prima estão os óleos de algodão, colza, palma, baleia e arenque, a gordura do leite, o sebo e a banha rearranjada (WIEDERMANN, 1978; CHRYSAM, 1985).

A característica desejável de cristalização de margarinas é na forma β -prima, como ocorre na manteiga. Contudo, é possível obter produtos adequados mesmo usando gorduras com alta propensão à forma β , como o óleo de soja hidrogenado. Isto é conseguido através o uso de múltiplos componentes de consistências variáveis na formulação da base gordurosa (WIEDERMANN, 1978; CHRYSAM, 1985).

DEMAN et al. (1991) verificaram que margarinas cremosas produzidas com óleo de soja apresentavam cristais na forma β -prima. Por outro lado, quando elaboradas com óleo de canola, continham cristais β . Margarinas fabricadas com misturas de óleos de canola e palma ou de girassol, caroço de palma e palma mostravam cristais nas formas β e β -prima.

Em "shortenings", a forma β -prima também é preferida, visto que os cristais tendem a ser pequenos e de tamanho uniforme. Estas gorduras propiciam, então, boa aeração em bolos (DEMAN et al., 1991a).

A margarina é uma emulsão do tipo água em óleo (A/O) em que os glóbulos de água são conservados separados por cristais de gordura. Os cristais de triacilgliceróis associam-se entre si, formando uma estrutura tridimensional que retém o estado líquido (SEGURA et al., 1995). Os cristais podem ter a forma de agulhas ou lâminas com comprimentos de 0,1 a 20 μm ou mais. Eles não se comportam como partículas individuais e podem crescer juntos, formando uma forte rede. Eles também podem mostrar tendência a aglomerar, formando pequenos grumos de cristais, com poucos pontos de contato. Essa diferença é refletida na espalhabilidade e na exsudação de óleo em margarinas, mesmo que elas tenham igual porcentagem de gordura sólida. A margarina com forte rede cristalina é dura e quebradiça, enquanto aquela com cristais isolados é macia e oleosa. As boas margarinas estão entre estes extremos, não sendo tão quebradiças nem tão macias. Quando os cristais fundem, pela elevação da temperatura, a rede enfraquece e o produto torna-se mais macio. Idealmente, todos os cristais devem derreter alguns graus abaixo da temperatura do corpo, resultando em total quebra da emulsão na boca (HAIGHTON, 1976).

A margarina, assim como a manteiga, banha, "shortenings" e chocolate, compostos de gorduras animais ou vegetais, são classificados como gorduras plásticas (STERN, 1976; DEMAN et al., 1985).

Para uma gordura ser plástica, ela deve consistir de uma fase sólida e uma fase líquida, sendo que a relação entre as duas fases e o caráter cristalino da fase sólida determinam a consistência e a firmeza. Um material viscoso, ao contrário de um plástico, deforma sob a mais leve tensão. Portanto, a viscosidade é uma medida de sua consistência. Um material plástico absorve limitadas tensões elasticamente antes de se deformar permanentemente. Portanto, um plástico não deforma sob seu próprio peso, mas pode ser moldado sob forças apropriadas. A tensão absorvida antes da deformação permanente é chamada de "yield value",

podendo ser expresso em g/cm^2 (GUNSTONE & NORRIS, 1983i; HOFFMANN, 1989d; DEMAN, 1983)

HAYAKAWA & DEMAN (1982) apresentaram uma revisão sobre os métodos de conversão da profundidade de penetração de um cone em um parâmetro independente do peso e do tipo de cone, como o "yield value", visando expressar a consistência de gorduras.

O índice ou conteúdo de gordura sólida é da maior importância ao determinar o desempenho das margarinas. Na faixa de 0 a 10°C, está relacionado com a espalhabilidade do produto sob resfriamento. Na faixa de 15 a 20°C é importante para a facilidade de acondicionamento na embalagem e para o armazenamento. À temperatura de 25°C, influencia a estabilidade do produto à temperatura ambiente. À temperatura de 35°C, determina as propriedades de fusão na boca (CHRYSAM, 1985; OPFER, 1978; HOFFMANN, 1989d).

As propriedades funcionais das margarinas podem ser relacionadas aos triacilgliceróis componentes da fase gordurosa. Os tri-saturados, com pontos de fusão 54-65°C, e alguns di-saturados-mono-insaturados, com pontos de fusão 27-42°C, são os responsáveis pela estrutura do produto. Estes últimos também são importantes para as propriedades orais próximo à temperatura corporal. Os mono-saturados-di-insaturados, com pontos de fusão 1-23°C, são importantes para as propriedades orais e estão relacionados ao desempenho à temperatura ambiente. Os tri-insaturados, com pontos de fusão -14 a 1°C, são importantes para a maciez do produto, além de serem fatores nutricionais, contendo os ácidos graxos poli-insaturados (HOFFMANN, 1989d; WIEDERMANN, 1978; BESSLER & ORTHOEFER, 1983).

As formulações das bases gordurosas para margarinas dependem do tipo de produto a ser fabricado e também do preço de mercado das matérias-primas. Por exemplo, margarinas duras podem ser produzidas com misturas de gorduras hidrogenadas de soja de diversos índices de iodo: 42% (I.I. = 106-108) + 20% (I.I. = 73-76) + 38% (I.I. = 64-68) ou 60% (I.I. = 80-82) + 25% (I.I. = 73-76) + 15% (I.I. = 64-68). Margarinas cremosas derivadas de gorduras hidrogenadas de soja podem ser formuladas com: 80% (I.I. = 106-108) + 20% (I.I. = 64-68). Margarinas cremosas com alto teor de ácidos graxos poli-insaturados podem ser produzidas com 50-70% de óleo vegetal líquido e 30-50% de gordura hidrogenada com índice de iodo ao redor de 60 (CHRYSAM, 1985; LATONDRESS, 1981).

8.1.2. Composição básica de margarinas

As margarinas são produzidas pela emulsificação de uma fase gordurosa com uma fase aquosa, cujas composições básicas são apresentadas a seguir (BRASIL, 1989; HOFFMANN, 1989d; CHRYSAM, 1985):

Fase gordurosa

Componente	(%)
Gordura	82,0 (mínimo)
Estabilizante	0,1-0,5 (máximo 0,5%)
Flavorizante	0,01-0,04
Conservante	0,025-0,05 (máximo 0,1%)
Antioxidante	0,01 (máximo)
Corante	0,002-0,05

Fase aquosa

Componente	(%)
Água	16,0 (máximo)
Leite em pó desnatado	0,2-0,5
Sal	1,0-2,5 (máximo 3,0%)
Conservante	0,025-0,1 (máximo 0,1%)
Acidulante	0,01-0,02 (máximo 0,05%)

Os estabilizantes mais empregados são mono e diacilgliceróis (0,1-0,3%) e lecitina (0,2-0,5%), agindo como emulsificantes no sistema. Tem efeito importante na fritura e na resposta oral do produto. Quando a margarina é aquecida acima de 100°C, ocorrem dois processos competitivos, a evaporação e a coalescência dos glóbulos de água. A coalescência leva ao salpicamento, que é inibido por promotores de emulsão A/O, como a lecitina. Por outro lado, a presença de promotores de emulsão O/A, como a proteína do leite, ajuda a

desestabilizar a emulsão à temperatura da boca, melhorando a liberação do sal e aroma (CHRYSAM, 1985; OPFER, 1978).

Os flavorizantes tem a função de conferir aroma semelhante à manteiga. Mais de 300 componentes voláteis de aroma da manteiga foram identificados, entre eles ácidos graxos de cadeia curta, álcoois, ésteres, aldeídos, cetonas, dicetonas e mercaptanas. O diacetil e várias γ e δ -lactonas (formadas a partir de hidróxi-ácidos graxos de cadeia curta) são os mais importantes componentes em aromas de manteiga. Os flavorizantes de margarinas são compostos de 5-20 ou mais componentes diferentes. A maioria é de origem sintética, mas frequentemente são idênticos aos produtos naturais. Alguns são isolados de fontes naturais e outros são produzidos por fermentação, como os aromas naturais (HOFFMANN, 1989d).

Os antioxidantes mais empregados em margarinas são ácido cítrico, butil-hidroxianisol, butil-hidroxitolueno e EDTA.

Os corantes podem ser constituídos por suspensão oleosa de β -caroteno a 30% ou por misturas contendo vitamina A e β -caroteno em óleo vegetal. A Resolução n. 22/77 da CNNPA, Parte II, estabelece o emprego obrigatório de vitamina A em margarinas, entre 15.000 e 50.000 UI/kg, sendo opcional a utilização de vitamina D, entre 500 e 32.000 UI/kg (BRASIL, 1989).

A adição de leite em pó desnatado à fase aquosa apresenta vantagens, visto que aumenta a estabilidade do sabor, desenvolve o aroma natural da manteiga e melhora as propriedades de fritura, pelo escurecimento das proteínas. Por outro lado, aumenta a possibilidade de alterações provocadas por microrganismos (HAIGHTON, 1976).

O sal colabora para o sabor da margarina e também atua como conservante.

Os conservadores, como benzoato de sódio, sorbato de potássio e ácido sórbico, previnem o desenvolvimento de fungos que, pela ação de suas lipases, poderiam promover a rancidez hidrolítica.

O acidulante permitido para margarinas é o ácido láctico, em substituição à fermentação láctica biológica, com finalidades de contribuir para o sabor e conservação do produto.

O crescimento de bactérias, bolores e leveduras em margarinas é inibido por emulsificação adequada, pois glóbulos de água com diâmetro abaixo de 5 μm não contém nutrientes suficientes e são muito pequenos para os microrganismos crescerem. Outros fatores envolvidos são a adição de sal, que diminui a atividade de água da fase aquosa, o ajuste do pH, inibindo o desenvolvimento de bactérias, o emprego de aditivos conservadores e condições higiênicas adequadas, que mantêm a contaminação inicial baixa (HAIGHTON, 1976). Os padrões microbiológicos (Resolução n. 13/78 da CNNPA) (BRASIL, 1989a) especificam ausência de salmonelas em 25g, ausência de bactérias do grupo coliforme de origem fecal em 1g, máximo de 100/g para bolores e leveduras e máximo de 50.000/g para contagem padrão em placas.

8.2. Processamento

A composição da fase gordurosa assim como as condições de processamento são igualmente importantes na determinação das propriedades físicas da margarina.

As principais propriedades, como consistência e plasticidade, dependem basicamente de alguns fatores: índice ou conteúdo de gordura sólida, método de resfriamento, tratamento térmico após o resfriamento (temperagem), tempo e grau de trabalho mecânico, tamanho e forma dos cristais (estrutura cristalina) e estado da emulsão (ANDERSEN & WILLIAMS, 1965a). A consistência é pouco influenciada pelos métodos de emulsificação do produto ou por variações nas proporções relativas de leite e gordura (GREENWELL, 1981).

Uma margarina ideal seria aquela cuja fase gordurosa não apresentasse variações em seu conteúdo de gordura sólida até aproximadamente 35-38°C, quando então fundiria imediatamente (ANDERSEN & WILLIAMS, 1965a).

O fluxograma de produção de margarinas é apresentado na Figura 13.

A emulsificação pode ser descontínua ou contínua.

No processo descontínuo as fases gordurosa (aquecida a 40-45°C, para completa fusão) e aquosa (resfriada a cerca de 10°C, por cuidados microbiológicos) são colocadas em tanque onde são emulsificadas sob agitação a alta velocidade. O tanque deve ser conservado a uma temperatura suficientemente alta para garantir que a cristalização dos componentes de maior ponto de fusão não ocorra. O conteúdo é então transferido a um tanque pulmão, que alimenta

Figura 13. Fluxograma de produção de margarinas

continuamente a unidade de resfriamento. A desvantagem desse sistema é que a emulsão pode permanecer nos tanques de emulsificação e pulmão por considerável tempo, aumentando a possibilidade de contaminação bacteriana, visto que a temperatura é ideal para seu crescimento. A emulsão água em óleo, finamente dividida, não se forma no tanque de emulsificação, mas sim no primeiro tubo da unidade de resfriamento (OPFER, 1978).

No processo contínuo usa-se equipamento automático de proporcionamento das fases gordurosa e aquosa, imediatamente antes da unidade de resfriamento.

Em qualquer sistema de emulsificação, descontínuo ou contínuo, a alimentação para a unidade de resfriamento é feita por bomba de alta pressão, normalmente do tipo pistão.

O estado final da emulsão se relaciona com as propriedades da margarina. Quando 80-85% dos glóbulos de fase aquosa apresentam diâmetro de 1 μm ou menos e os restantes não estão acima de 3 μm , o produto é considerado "gorduroso". Quando 95% dos glóbulos apresentam diâmetro de 1-5 μm , 4% com 5-10 μm e 1% com 10-20 μm , o produto é considerado "leve". A presença de cerca de 1% de glóbulos maiores (30-40 μm) é vantajosa para o sabor, mas aumenta o risco de exsudação e diminui a conservação do produto. O número de glóbulos de água numa dispersão muito fina pode ser da ordem de 10-20 bilhões/g ou mais, mas uma pequena proporção de glóbulos maiores contém proporção relativamente alta da umidade total (ANDERSEN & WILLIAMS, 1965; BALINOV et al., 1994).

O resfriamento é realizado em trocadores de calor tubulares de superfície raspada, chamados de unidades A. São formados por um eixo de aço giratório,

equipado com lâminas raspadoras, dentro de um tubo resfriado externamente por amônia líquida. O produto reside no espaço anular entre o eixo giratório e a parede interna do tubo. As lâminas raspadoras, em altas velocidades de rotação, são pressionadas contra a parede interna do tubo por força centrífuga. A transferência de calor que ocorre na parede do tubo é bastante aumentada pela remoção da emulsão resfriada, pelas lâminas raspadoras, e pela turbulência do produto no espaço anular. O tempo de residência no trocador de calor é pequeno, da ordem de 5-10 s, quando ocorre o super-resfriamento da gordura, de cerca de 40°C até aproximadamente 10°C, permanecendo no estado líquido ou apenas iniciando a cristalização. O espaço anular entre o eixo giratório e o tubo de resfriamento é de 5-10 mm, o eixo tem de 2 a 6 fileiras de lâminas raspadoras, a velocidade de rotação é de 300-800 revoluções/min e a capacidade do equipamento é de 1.600-2.000 kg/m².h. Os tubos são feitos de aço, revestidos de cromo na superfície interna. O tipo de aço deve propiciar o máximo coeficiente de transferência de calor, sendo capaz de resistir à baixa temperatura de evaporação da amônia e à alta temperatura usada na limpeza do equipamento (WIEDERMANN, 1978; OPFER, 1978; MASSIELLO, 1978; GANDER, 1976; HAIGHTON, 1976).

A cristalização da margarina ocorre em trocadores de calor tubulares de superfície raspada, chamados de unidades B. Os tubos apresentam diâmetro maior que os da unidade A.

A cristalização pode ocorrer no sistema estático, sem trabalho mecânico. Neste caso, o produto fica mais firme, sendo utilizado para margarinas duras. No sistema agitado, o produto é trabalhado mecanicamente à medida que atravessa a unidade, através de pinos presentes na parede interna do tubo de cristalização e no eixo giratório. A agitação evita que a estrutura cristalina cresça formando uma rede firme, obtendo assim um produto com maior plasticidade, sendo o sistema

utilizado para margarinas cremosas. O volume do trocador de calor varia de 50 a 100 L, permitindo o tempo de cristalização de 5 a 7 min, enquanto a emulsão está sendo constantemente trabalhada. A velocidade de rotação do eixo varia de 20-300 revoluções/min e a capacidade do equipamento é de 1-5 t/h. Durante o processo, o calor latente de cristalização é liberado, fazendo com que a temperatura do produto aumente cerca de 2°C. Ao sair do sistema, a margarina é acondicionada em potes e a cristalização completa-se na embalagem (WIEDERMANN, 1978; MASSIELLO, 1978; GANDER, 1976; HAIGHTON, 1976).

A unidade B também funciona como reservatório de margarina para alimentar a máquina de embalagem, sem o que não seria possível controle preciso do peso (CHRYSAM, 1985).

O tamanho dos cristais em margarinas e “shortenings” normalmente varia entre 0,1 a 20 μm (DEMAN & BEERS, 1988).

VAISEY-GENSER et al. (1989) determinaram o limiar de percepção para a arenosidade de margarinas produzidas com óleo de canola, através painel sensorial. O estímulo físico que gerou 50% de detecção foi considerado como o limiar de percepção sensorial, sendo correspondente ao tamanho médio dos cristais de 22 μm .

A velocidade de cristalização é um fator importante na produção de margarinas. Se o processo for muito lento, a gordura continuará a cristalizar na embalagem. Esta cristalização posterior, na ausência de agitação, favorece a formação de forte rede cristalina, chamada de pós-endurecimento. Este problema é típico de margarinas produzidas com gorduras que cristalizam lentamente,

como o óleo de palma. Se a cristalização for muito rápida, a margarina será muito macia, por falta de suficiente corpo (HOFFMANN, 1989d).

O sistema de resfriamento e cristalização em trocadores de calor tubulares apresenta as seguintes vantagens (OPFER, 1978):

- Flexibilidade: margarinas com diferentes propriedades de cristalização podem ser processadas na mesma unidade, variando-se o modo de operação do equipamento

- Higiene: as possibilidades de contaminação microbiana são mínimas, pois utiliza-se um sistema fechado de tubos, válvulas e bombas. Para a limpeza do equipamento pode ser empregado o sistema CIP ("cleaning in place"), sem necessidade de desmontagem

- Economia: a transferência de calor é extremamente eficiente, com consequente economia de energia. Há ainda economia em mão de obra, manutenção e custos de depreciação.

A temperagem ou maturação decorre de um armazenamento especial de margarinas para panificação e uso industrial. A temperagem é conduzida em temperaturas maiores que aquelas utilizadas na produção, provocando recristalização na gordura. As margarinas de mesa normalmente são comercializadas sem temperagem. O produto é mantido em temperatura acima do ponto de fusão das formas polimórficas de menor ponto de fusão por período prolongado. Desse modo, alguns cristais fundem, resultando em nova distribuição cristalina (cristais maiores ao invés de muitos cristais pequenos, devida à lenta cristalização). A temperagem melhora a plasticidade, a propriedade de formar cremes (incorporação de água e ar no batimento), o desempenho no cozimento e

causa um amolecimento permanente da estrutura. O processo é conduzido por 2 ou 3 dias à temperatura de 25-35°C (HOFFMANN, 1989d; HAIGHTON, 1976).

As Figuras 14 e 15 mostram esquemas de produção contínua de margarinas em bastão (duras) e cremosas (CHRYSAM, 1985). Verifica-se que, para garantir adequada alimentação para a máquina de embalagem, é fornecido pequeno excesso do produto. O excesso retorna, é fundido e volta às unidades A de resfriamento.

Figura 14. Produção contínua de margarina em bastão
(A = unidades A; B = unidades B - estáticas; F= tanque de fusão)

Figura 15. Produção contínua de margarina cremosa
(A = unidades A; B = unidade B - agitada; F = tanque de fusão)

Objetivos

O presente trabalho tem os seguintes objetivos:

- Estudar interações que ocorrem em misturas binárias e ternárias de gorduras
- Analisar propriedades físicas e químicas das misturas
- Elaborar margarinas com bases gordurosas adequadas provenientes das misturas
- Verificar propriedades das margarinas desenvolvidas, comparando-as com produtos comerciais
- Estabelecer possíveis correlações entre as propriedades
- Ser utilizado como literatura por alunos dos cursos de Graduação e Pós-Graduação

Materiais e Métodos

1. Materiais

Foram utilizadas três gorduras hidrogenadas comerciais, denominadas Frygill PF32, Fatgill PF38 e Fatgill PF42, gentilmente cedidas pela empresa Cargill Agrícola S.A. Estas gorduras apresentam propriedades físicas e químicas diferentes em suas especificações, estabelecidas pelo fabricante. Foram selecionadas gorduras hidrogenadas por serem as mais utilizadas na produção de margarinas no Brasil (GIOIELLI et al., 1983; SOARES & FRANCO, 1990; BLOCK & BARRERA-ARELLANO, 1994). As especificações são apresentadas na Tabela 18.

2. Métodos

2.1. Ponto de fusão

O ponto de fusão, utilizando tubo capilar fechado, foi determinado segundo as normas da "American Oil Chemists' Society" (1990), método Cc 1-25.

Tabela 18. Especificações das gorduras hidrogenadas

Especificações	Gordura		
	Frygill PF32	Fatgill PF38	Fatgill PF42
Ponto de fusão	25,0-29,0	35,0-38,0	41,0-44,0
Mettler (°C)			
Acidez (% ácido oléico - máx.)	0,050	0,050	0,050
Índice de peróxido (meq O ₂ /kg - máx.)	0,5	0,5	0,5
Conteúdo de gordura sólida (%) a			
10,0 °C	22-26	47-53	85-93
21,1 °C	7-11	22-28	60-68
26,7 °C	2-7	13-17	44-52
33,3 °C	-	3,5-7,5	20-23
37,8 °C	-	0-4	11-12
Índice de iodo (Wijs)	-	78-84	63-68

2.2. Ponto de amolecimento

O ponto de amolecimento, utilizando tubo capilar aberto, foi determinado segundo as normas da "American Oil Chemists' Society" (1990), método Cc 3-25.

2.3. Ponto de gotejamento

O ponto de gotejamento, empregando aparelho automático Mettler FP90, foi determinado segundo as normas da "American Oil Chemists' Society" (1990), método Cc 18-80.

2.4. Conteúdo de gordura sólida

O conteúdo de gordura sólida, analisado por ressonância nuclear magnética, utilizando aparelho Bruker Minispec PC120, foi determinado segundo as normas da "American Oil Chemists' Society" (1990), método Cd 16-81.

2.5. Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada segundo a técnica ASTM D445-74 descrita pelo "Institute of Petroleum" (1979), utilizando viscosímetros Cannon-Fenske números 150 e 200.

2.6. Análise do perfil de textura

As amostras de gorduras foram aquecidas à temperatura de 60-70°C em forno de micro-ondas para completa fusão dos cristais, sendo acondicionadas em béqueres de 250 mL. O condicionamento foi efetuado por 24 horas em geladeira comum (5-8°C) e em seguida por 24 horas em estufa com temperatura controlada (temperatura de análise $\pm 0,5^\circ\text{C}$). As amostras de margarinas foram apenas condicionadas, na própria embalagem, nas mesmas condições descritas para as gorduras.

A análise do perfil de textura foi efetuada através de teste de dupla penetração com cone de acrílico de ângulo 45°, em analisador de textura TA-XT2 da Stable Micro Systems, controlado por microcomputador.

Os testes foram conduzidos nas seguintes condições:

- Determinação da força em compressão
- Distância: 10,0 mm
- Velocidade: 2,0 mm/s
- Tempo: 5s
- Triplicata: em três pontos diferentes para cada amostra

Os seguintes parâmetros foram determinados (DRAKE, 1989; LANNES & GIOIELLI, 1995b):

- Fraturabilidade: definida como a força na primeira quebra significativa na curva
- Dureza: pico de força medido durante a primeira compressão
- Coesividade: relação entre as áreas de segunda e primeira compressões

- Elasticidade: altura que a amostra recupera durante o tempo que decorre entre o fim da primeira e o início da segunda compressão
- Adesividade: área de força negativa para a primeira compressão, representando o trabalho necessário para retirar o elemento de compressão da amostra
- Gomosidade: produto de dureza x coesividade
- Mastigabilidade: produto de gomosidade x elasticidade (que é igual a dureza x coesividade x elasticidade)

2.7. Consistência

Para realizar a conversão dos dados de penetração em um parâmetro independente do peso e do tipo de cone, foi utilizada a equação proposta por HAIGHTON (1959), para o cálculo do "yield value":

$$C = K \cdot W / p^{1,6}$$

onde:

$$C = \text{"yield value", em g/cm}^2$$

K = fator que depende do ângulo do cone (para ângulo de 45°, K é igual a 4.700)

W = peso total do sistema, em g (para penetrômetro de cone)

p = profundidade de penetração, em 0,1 mm

Considerando as condições dos testes de compressão realizados com o analisador de textura, a equação assumiu a seguinte forma:

$$C = 4700 \cdot W / 100^{1,6}$$

onde:

C = "yield value", em g/cm²

W = força em compressão, em g, para tempo = 5s

2.8. Preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos

Visando a análise por cromatografia em fase gasosa, os ácidos graxos das amostras foram transformados em ésteres metílicos, segundo os procedimentos da "Normi Grassi i Derivati" (1985), utilizando solução de metilato de sódio, método NGD C 41-1976 (Procedimento B).

2.9. Composição em ácidos graxos

A análise de ácidos graxos foi realizada em cromatógrafo a gás CG, modelo 37-D, equipado com detetor de ionização de chama e integrador eletrônico modelo CG-300. Foi utilizada coluna em aço inoxidável (fase estacionária de succinato de dietilenoglicol - DEGS a 17% sobre suporte de Chromosorb W 80-100 mesh, ativado com ácido clorídrico) à temperatura de 192 °C (SCHUCH et al., 1984). A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos. A composição quantitativa foi realizada por normalização de área, empregando fatores de correção determinados experimentalmente segundo as normas da "American Oil Chemists' Society" (1990), método Ce 1-62, sendo expressa como porcentagem em massa.

2.10. Índice de iodo

O índice de iodo foi calculado a partir da composição em ácidos graxos, segundo as normas da "American Oil Chemists' Society" (1990), método Cd 1c-85. O resultado é expresso em g de iodo/100g de gordura. A equação utilizada foi a seguinte:

$$\text{Índice de iodo} = (\% \text{ ácido octadecenóico} \cdot 0,860) + (\% \text{ ácido octadecadienóico} \cdot 1,732) + (\% \text{ ácido octadecatrienóico} \cdot 2,616)$$

2.11. Índice de saponificação

O índice de saponificação foi calculado a partir da composição em ácidos graxos, em função da definição do índice, que corresponde ao número de miligramas de hidróxido de potássio necessárias para saponificar 1g de óleo ou gordura. A equação utilizada foi a seguinte (SINGHAL & KULKARNI, 1990):

$$\text{Índice de saponificação} = 56000 / \text{PM médio} + 12,67$$

onde:

$$\text{PM médio} = \text{peso molecular médio dos ácidos graxos}$$

2.12. Isômeros trans

O teor de ácidos graxos sob a forma de isômeros trans foi determinado por espectrofotometria no infravermelho, segundo as normas da "American Oil Chemists' Society" (1990), método Cd 14-61.

Parte experimental

1. Misturas

Para estudar as interações em misturas binárias e ternárias de gorduras foi utilizado um planejamento de dez experimentos, conforme apresentado na Tabela 19. As gorduras Frygill PF32, Fatgill PF38 e Fatgill PF42 são representadas por x_1 , x_2 e x_3 , respectivamente. Dessa forma, temos que $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ (ou 100%). Três amostras representam os componentes isoladamente, três são formadas por misturas binárias e quatro são constituídas por misturas ternárias.

As amostras foram preparadas por mistura nas proporções mencionadas, após fusão completa à temperatura de 60-70°C e novamente solidificadas, sendo armazenadas sob resfriamento.

Posteriormente, cada amostra foi submetida às seguintes análises: ponto de fusão, ponto de amolecimento, ponto de gotejamento, conteúdo de gordura sólida, viscosidade cinemática, perfil de textura e composição em ácidos graxos. As amostras números 1, 2 e 3 foram também analisadas quanto ao teor de isômeros trans.

Para algumas respostas analíticas foi aplicado um modelo de regressão múltipla, do tipo cúbico especial (HARE, 1974), representado pela seguinte equação:

**Tabela 19. Planejamento experimental das misturas de gorduras
hidrogenadas**

Amostra (n.)	Componentes (proporção)		
	x1	x2	x3
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	1/2	1/2	0
5	1/2	0	1/2
6	0	1/2	1/2
7	1/3	1/3	1/3
8	2/3	1/6	1/6
9	1/6	2/3	1/6
10	1/6	1/6	2/3

$$y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3$$

onde:

y = resposta

β = coeficientes gerados por regressão múltipla

x = proporção dos componentes

Foi utilizado o aplicativo Statgraphics versão 2.6, que gerou os coeficientes para o modelo, além de apresentar seus níveis de significância, coeficientes de determinação e análise de variância.

Curvas de contorno (linhas ligando pontos de mesmo valor de resposta) são apresentadas em diagramas triangulares. Estas linhas foram obtidas a partir do modelo de regressão, utilizando os coeficientes com níveis de significância menores que 5%, tomando como base diversas proporções convenientes para varredura da área experimental (BRAGA NETO et al., 1995; SILVA et al., 1993). Para tal, foi utilizado o aplicativo Lotus -123 versão 2, sendo construída uma máscara para 231 pontos no diagrama triangular, com intervalos de 0,05.

2. Margarinas comerciais

Foram adquiridas no comércio margarinas duras (em bastão) e cremosas (em potes plásticos), duas marcas de cada tipo, para serem utilizadas como elementos de comparação.

As margarinas foram analisadas quanto ao perfil de textura, em diversas temperaturas.

Posteriormente, as margarinas comerciais foram submetidas à separação da gordura utilizada em suas formulações. As amostras foram aquecidas em forno

de micro-ondas até a quebra da emulsão, com a separação das fases aquosa e gordurosa. A fase gordurosa foi decantada e filtrada a quente em papel de filtro, por gravidade. As gorduras resultantes foram analisadas quanto ao perfil de textura, em diversas temperaturas.

3. Preparação de margarinas

Entre as amostras de misturas de gorduras hidrogenadas, foram selecionadas duas composições para serem utilizadas como bases gordurosas na preparação de margarinas, em escala de laboratório. A seleção foi baseada nas características de textura em comparação às gorduras de margarinas comerciais, assim como em dados da literatura.

Foram preparados lotes de 2kg para cada margarina, empregando a seguinte formulação, correspondendo a 82,94% de fase gordurosa e 17,06% de fase aquosa:

Fase gordurosa	(%)
Gordura	82,0
Emulsificante (Emuldan -	0,3
Grindstedt)	
Lecitina de soja (J. B. Duarte)	0,5
Corante (vitamina A com β-caroteno	0,05
- Roche)	
Aromatizante (Firmenich)	0,04
Ácido sórbico	0,05
Fase aquosa	(%)
Água	15,05
Sal	1,5
Benzoato de sódio	0,1
Ácido láctico	0,01
Leite em pó desnatado	0,4

A fase aquosa, incluindo os aditivos e componentes hidrossolúveis, foi resfriada a 10°C. A fase gordurosa, contendo os aditivos lipossolúveis, foi aquecida a 40°C.

A emulsificação foi realizada adicionando a fase aquosa à fase gordurosa, lentamente e sob agitação, durante cerca de 5 minutos.

A cristalização foi efetuada sob agitação, em banho de gelo, até consistência adequada para embalagem.

As margarinas foram então acondicionadas em potes plásticos, com capacidade para 250g, e armazenadas sob resfriamento.

Posteriormente, foram analisadas quanto ao perfil de textura, em diversas temperaturas.

Resultados e Discussão

1. Misturas

A Tabela 20 apresenta a composição em ácidos graxos das 10 amostras, incluindo também os índices de iodo e de saponificação e o teor de isômeros trans. Os resultados da composição em ácidos graxos e do teor de isômeros trans exprimem a média de duas determinações. Os teores de isômeros trans para as misturas binárias e ternárias (amostras 4 a 10) foram calculados a partir dos respectivos percentuais das gorduras hidrogenadas originais (amostras 1, 2 e 3). Os índices de iodo e de saponificação foram calculados a partir da composição média de cada amostra.

Os ácidos graxos insaturados não são identificados por suas denominações comuns porque, em se tratando de produtos hidrogenados, tais ácidos são misturas complexas de isômeros de posição e geométricos (WEIHRAUCH et al., 1977).

Verifica-se, a partir da composição em ácidos graxos das amostras originais (números 1, 2 e 3), que o óleo de soja é utilizado como matéria-prima nas reações de hidrogenação, evidenciado pelos teores de 18:3. Observa-se ainda que a hidrogenação é seletiva, com ataque preferencial aos ácidos poli-insaturados (18:2 e 18:3), aumentando o nível de mono-insaturados (18:1) e retardando a formação de ácidos saturados (18:0 - esteárico) (COENEN, 1974), em relação a uma composição média normal para o óleo de soja (BELITZ & GROSCH, 1987; GILLATT, 1994).

Tabela 20. Composição e índices de iodo e de saponificação das amostras

Ácido graxo (%)	Amostra (n.)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
14:0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
16:0	12,2	12,6	12,8	12,2	12,4	12,5	12,5	12,1	12,4	12,7
18:0	6,2	7,9	16,9	7,1	11,7	12,4	10,3	8,2	9,1	13,7
18:1	51,2	64,5	69,3	58,0	57,3	64,8	59,8	56,1	62,8	62,3
18:2	27,5	13,6	0,2	20,8	16,9	9,3	15,8	21,4	14,3	10,1
18:3	2,8	1,3	0,7	1,8	1,6	0,9	1,5	2,1	1,3	1,1
I. I.*	99,0	82,4	61,8	90,6	82,7	74,2	82,7	90,8	82,2	73,9
I. S.*	192,6	192,4	192,1	192,5	192,4	192,3	192,4	192,4	192,4	192,3
I.T.*	26,8	43,7	54,2	35,3	40,5	49,0	41,5	34,2	42,7	47,9

* I. I. = Índice de Iodo (g iodo/100g)

* I. S. = Índice de Saponificação (mg KOH/g)

* I. T. = Isômeros Trans (%)

O teor de isômeros trans nas amostras variou de 26,8 a 54,2%, o que pode ser considerado normal para gorduras hidrogenadas, dependendo do índice de iodo final atingido. Teores ainda maiores, ao redor de 80%, podem ocorrer na hidrogenação do óleo de soja até índice de iodo próximo de 80, quando se empregam catalisadores envenenados com enxofre (BECKMANN, 1983), que tem a propriedade de provocar alta isomerização.

SLOVER et al. (1985) encontraram quantidades de ácidos graxos octadecenóicos trans-insaturados variando de 10,7 a 30,1%, em margarinas comerciais, nos Estados Unidos. Também foram identificadas pequenas quantidades de isômeros trans-trans, trans-cis e cis-trans do ácido linoléico.

SOARES & FRANCO (1990) avaliaram níveis de isômeros trans e composição em ácidos graxos de margarinas e cremes vegetais nacionais. As faixas e médias encontradas foram 14,4-31,3% e 20,7% para margarinas cremosas, 25,0-42,9% e 32,2% para margarinas duras e 14,1-31,1% e 23,1% para cremes vegetais, respectivamente. A composição em ácidos graxos indicou o uso dos óleos de soja e algodão e de gordura de babaçu ou coco como matérias-primas.

KAWASHIMA & SOARES (1993) encontraram teores de isômeros trans em gorduras de sorvetes nacionais variando entre 12,7 e 45,1%.

BLOCK & BARRERA-ARELLANO (1994) analisaram 14 amostras de margarinas e 9 cremes vegetais. Os teores de isômeros trans variaram de 12,3 a 38,1% para as margarinas e de 15,9 a 25,1% para os cremes vegetais.

CAVALETTI et al., (1995) encontraram teores de isômeros trans em gorduras vegetais hidrogenadas, disponíveis comercialmente no Brasil, variando de 22,8 a 35,6%.

Atualmente ainda persiste a controvérsia a respeito dos possíveis riscos à saúde dos ácidos graxos trans e se eles devem ser declarados nas embalagens dos alimentos. Estudos com seres humanos recebendo dietas contendo quantidades variáveis de isômeros trans indicam um efeito consistente dos ácidos graxos mono-insaturados trans nos níveis de colesterol plasmático. Por outro lado, estudos com animais não tem indicado efeitos em relação à longevidade, desempenho reprodutivo ou no crescimento, nem revelaram efeitos potenciais teratogênicos, carcinogênicos ou mutagênicos. Além disso, não há evidências de que os isômeros trans encontrados em óleos hidrogenados sejam diferentes daqueles produzidos na natureza e encontrados nas carnes bovina e de carneiro, na gordura do leite e na manteiga (ANÔNIMO, 1995a; ANÔNIMO, 1995b; ANÔNIMO, 1995c; ENDRES, 1994; MENSINK, 1995; BAUR, 1995).

Os índices de iodo e de saponificação se relacionam, respectivamente, ao grau de insaturação e ao peso molecular médio dos acilgliceróis de óleos e gorduras. Embora forneçam menos informações que a análise completa possível de se obter por cromatografia em fase gasosa, estes índices são tradicionalmente utilizados. Para a amostra número 2, o índice de iodo se encontra na faixa de 78-84 especificada pelo fabricante. Para a amostra número 3, o índice de iodo é 1,2 unidades inferior ao limite mínimo da especificação. O índice de saponificação das amostras apresenta variação mínima, entre 192,1 e 192,6, indicando que a hidrogenação provoca pequenas alterações no peso molecular médio dos acilgliceróis. Os valores obtidos se encontram na faixa de 189 a 198 estabelecida na legislação brasileira para o índice de saponificação do óleo de soja (BRASIL, 1989).

A Tabela 21 apresenta a composição em ácidos graxos calculada para as misturas binárias e ternárias (amostras 4 a 10) a partir da composição das gorduras originais. As diferenças absolutas entre os valores calculados e os resultados obtidos experimentalmente para cada ácido graxo são as seguintes:

Tabela 21. Composição em ácidos graxos calculada para as misturas binárias e ternárias

Ácido graxo (%)	Amostra (n.)						
	4	5	6	7	8	9	10
14:0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
16:0	12,4	12,5	12,7	12,5	12,4	12,6	12,7
18:0	7,1	11,6	12,4	10,3	8,3	9,1	13,6
18:1	57,9	60,3	66,9	61,6	56,5	63,1	65,5
18:2	20,6	13,9	6,9	13,8	20,7	13,7	7,0
18:3	2,1	1,8	1,0	1,6	2,2	1,5	1,2

Ácido graxo	Diferença absoluta (%)
14:0	0
16:0	0-0,3
18:0	0-0,1
18:1	0,1-3,2
18:2	0,2-3,1
18:3	0,1-0,3

Portanto, as maiores diferenças absolutas ocorreram para os ácidos graxos 18:1 e 18:2, que são os componentes das amostras que estão presentes em maior proporção. Estas diferenças justificam a dificuldade na estimativa da composição de misturas de óleos e gorduras. Para o caso da amostra 7, constituída por 33,3% de cada componente, os resultados calculados por um sistema de equações simultâneas pelo aplicativo Statgraphics versão 2.6 (3 equações para 3 incógnitas), levando em consideração os ácidos graxos 18:0, 18:1 e 18:2, foram 50,0% para x_1 , 14,6% para x_2 e 35,8% para x_3 . VAN NIEKERK & BURGER (1985) conseguiram resultados satisfatórios na estimativa da composição de misturas binárias e ternárias de óleos comestíveis, utilizando, além da composição em ácidos graxos, os teores de esterol e tocoferol das amostras. Contudo, concluíram que o modelo estatístico ainda necessitava maior desenvolvimento.

A Tabela 22 apresenta os pontos de fusão, de gotejamento e de amolecimento, incluindo também a viscosidade cinemática a 50°C das amostras. Os resultados representam a média de três determinações. Como as gorduras não são substâncias puras, não mostram uma temperatura de fusão definida, e os resultados vão depender do método experimental aplicado (DEMAN et al., 1983; TIMMS, 1985). Dessa forma, os valores para o ponto de fusão são os mais altos, pois a gordura é aquecida até mostrar-se completamente límpida (sem turvação)

Tabela 22. Pontos de fusão, de gotejamento e de amolecimento e viscosidade das amostras

Amostra (n.)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de gotejamento (°C)	Ponto de amolecimento (°C)	Viscosidade a 50°C (cSt)
1	34,0	28,0	27,5	35,37
2	40,5	37,7	35,5	40,35
3	46,0	43,9	41,0	42,87
4	37,5	35,0	30,0	37,80
5	41,0	39,4	38,0	38,86
6	43,0	41,0	39,5	40,94
7	43,0	39,9	37,5	36,47
8	40,5	37,5	36,0	36,69
9	41,0	39,0	36,0	42,68
10	42,5	41,4	39,0	40,75

no tubo capilar. Por outro lado, nos métodos de gotejamento e amolecimento, a gordura é aquecida até tornar-se suficientemente fluida para gotejar ou subir no tubo capilar aberto, em função da pressão exercida pela água do banho. Os valores para o ponto de gotejamento são intermediários entre os pontos de fusão e de amolecimento.

A viscosidade das amostras variou entre 35,37 e 42,87 cSt. As viscosidades relativamente altas dos óleos são devidas às atrações intermoleculares das cadeias longas das moléculas de acilgliceróis. As diferenças observadas entre as amostras são pequenas, pois no estado líquido os óleos não diferem muito em relação à viscosidade, com exceção do óleo de mamona. Este é muito mais viscoso devido seu alto conteúdo de ácido ricinoléico (12-hidróxi-9-octadecenóico), que forma pontes de hidrogênio intermoleculares (FORMO, 1979).

Os resultados do conteúdo de gordura sólida das amostras em função da temperatura são apresentados na Tabela 23 e nas Figuras 17 a 19, representando a média de duas determinações. O conteúdo de gordura sólida indica o percentual de gordura que se encontra no estado sólido a uma determinada temperatura. A espectrometria de ressonância nuclear magnética é atualmente o método de escolha na determinação desta propriedade. O método se baseia nas diferenças entre os decaimentos de energia das fases sólida e líquida de uma gordura, quando exposta a um intenso pulso de rádio-frequência. A medida da intensidade de energia em vários pontos do decaimento permite a determinação da quantidade de prótons presentes nas fases sólida e líquida. O método de ressonância nuclear magnética é mais rápido, mais preciso e fornece resultados mais próximos ao teor absoluto de gordura sólida em relação a técnicas como dilatometria e análise térmica diferencial (BIRKER & PADLEY, 1987; TIMMS, 1985; BELITZ & GROSCHE, 1987). Como nestas últimas a determinação é indireta, os resultados são expressos como índice de gordura sólida. Os resultados das curvas de sólidos mostram que as gorduras hidrogenadas originais apresentam perfis distintos,

Tabela 23. Conteúdo de gordura sólida das amostras em função da temperatura

Amostra (n.)	Conteúdo de gordura sólida (%) a					
	10 C	20 C	30 C	35 C	40 C	45 C
1	23,8	8,7	1,2	0,1	0	-
2	49,8	25,3	6,9	2,6	0,4	0
3	83,3	65,9	32,4	16,9	5,2	0
4	36,0	16,7	3,8	1,2	0	-
5	54,2	35,3	14,8	5,5	0,5	0
6	65,5	45,6	17,3	8,1	2,0	0
7	53,3	32,2	10,5	4,2	0,5	0
8	38,4	19,9	5,2	1,6	0	-
9	50,5	28,8	8,7	3,4	0,7	0
10	67,1	48,7	19,7	9,5	2,3	0

Figura 17. Curvas de sólidos das gorduras hidrogenadas originais

Figura 18. Curvas de sólidos das misturas binárias

Figura 19. Curvas de sólidos das misturas ternárias

possibilitando misturas que cobrem faixas variadas do conteúdo de gordura sólida em função da temperatura.

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo de materiais quando submetidos à ação de forças (HOFFMANN, 1989d). A textura pode ser considerada como uma manifestação das propriedades reológicas do material. É um atributo importante dos alimentos, visto que afeta o processamento, manuseio, vida de prateleira e aceitação pelo consumidor (POMERANZ & MELOAN, 1994). O conhecimento das propriedades reológicas de alimentos semi-sólidos, como as margarinas, é importante para o projeto do processo, no controle de qualidade e no desenvolvimento de novos produtos (SEGURA et al., 1995).

As Tabelas 24 a 33 apresentam os resultados dos parâmetros de textura a diversas temperaturas para as gorduras hidrogenadas originais e suas misturas binárias e ternárias. Os resultados referentes à dureza das amostras são representados nas Figuras 20 a 22. Como exemplo dos relatórios obtidos com o analisador de textura TA-XT2, as Figuras 23 a 25 apresentam as curvas médias de dupla penetração para as gorduras hidrogenadas originais à temperatura de 10°C. Todos os resultados de textura foram obtidos a partir da curva média de três determinações.

LANNES & GIOIELLI (1995c) demonstraram que o analisador de textura TA-XT2 é mais sensível que o penetrômetro de cone, além de permitir que diversos parâmetros relacionados à textura sejam estudados.

RAVEN & JOHNSON (1990) indicaram que o analisador de textura TA-XT2 é um instrumento ideal para realizar medidas de força ou distância em compressão ou tensão, com alta sensibilidade, facilidade de operação, economia e flexibilidade, até o limite de capacidade de 50kg. Nesta condição, quase todos os testes realizados pela "Universal Testing Machine", fabricada por Instron

Tabela 24. Parâmetros de textura para a amostra n. 1, em função da temperatura

Parâmetro	Temperatura (°C)						
	10	15	20	25	30	35	40
Dureza (kg)	0,142	0,088	0,038	0,014	-	-	-
Elasticidade	0,169	0,204	0,145	0,089	-	-	-
Coesividade	0,111	0,115	0,091	0,086	-	-	-
Mastiga- bilidade (kg)	0,003	0,002	0,001	0,000	-	-	-
Gomosidade (kg)	0,016	0,010	0,003	0,001	-	-	-
Adesividade (kg.s)	-0,007	-0,011	-0,001	-	-	-	-

Tabela 25. Parâmetros de textura para a amostra n. 2, em função da temperatura

Parâmetro	Temperatura (°C)						
	10	15	20	25	30	35	40
Dureza (kg)	1,357	0,815	0,596	0,214	0,039	0,011	-
Elasticidade	0,179	0,159	0,254	0,375	0,413	0,239	-
Coesividade	0,078	0,090	0,123	0,193	0,327	0,332	-
Mastiga- bilidade (kg)	0,019	0,012	0,019	0,015	0,005	0,001	-
Gomosidade (kg)	0,106	0,074	0,073	0,041	0,013	0,004	-
Adesividade (kg.s)	-0,074	-0,063	-0,068	-0,091	-0,035	-	-

Tabela 26. Parâmetros de textura para a amostra n. 3, em função da temperatura

Parâmetro	Temperatura (°C)						
	10	15	20	25	30	35	40
Dureza (kg)	6,906	4,427	3,371	1,614	1,250	0,406	0,038
Elasticidade	0,488	0,324	0,273	0,346	0,288	0,326	0,621
Coesividade	0,107	0,088	0,103	0,103	0,132	0,183	0,627
Mastiga- bilidade (kg)	0,359	0,126	0,094	0,057	0,048	0,024	0,015
Gomosidade (kg)	0,736	0,388	0,346	0,166	0,165	0,074	0,024
Adesividade (kg.s)	-0,161	-0,146	-0,170	-0,175	-0,144	-0,100	-0,052

Tabela 27. Parâmetros de textura para a amostra n. 4, em função da temperatura

Parâmetro	Temperatura (°C)						
	10	15	20	25	30	35	40
Dureza (kg)	0,628	0,337	0,193	0,071	0,010	-	-
Elasticidade	0,133	0,313	0,207	0,258	0,111	-	-
Coesividade	0,091	0,156	0,113	0,142	0,134	-	-
Mastiga- bilidade (kg)	0,008	0,016	0,005	0,003	0,000	-	-
Gomosidade (kg)	0,057	0,052	0,022	0,010	0,001	-	-
Adesividade (kg.s)	-0,042	-0,067	-0,027	-0,035	-	-	-

Tabela 28. Parâmetros de textura para a amostra n. 5, em função da temperatura

Parâmetro	Temperatura (°C)						
	10	15	20	25	30	35	40
Dureza (kg)	1,920	1,334	0,699	0,574	0,204	0,033	-
Elasticidade	0,215	0,170	0,166	0,285	0,321	0,302	-
Coesividade	0,083	0,090	0,091	0,132	0,154	0,228	-
Mastiga- bilidade (kg)	0,034	0,020	0,011	0,022	0,010	0,002	-
Gomosidade (kg)	0,159	0,120	0,063	0,076	0,031	0,008	-
Adesividade (kg.s)	-0,117	-0,068	-0,042	-0,090	-0,065	-0,027	-

Tabela 29. Parâmetros de textura para a amostra n. 6, em função da temperatura

Parâmetro	Temperatura (°C)						
	10	15	20	25	30	35	40
Dureza (kg)	3,359	2,042	1,405	0,925	0,395	0,090	0,013
Elasticidade	0,269	0,283	0,252	0,211	0,414	0,400	0,480
Coesividade	0,081	0,088	0,095	0,101	0,190	0,236	0,583
Mastiga- bilidade (kg)	0,074	0,051	0,034	0,020	0,031	0,009	0,004
Gomosidade (kg)	0,274	0,179	0,133	0,094	0,075	0,021	0,007
Adesividade (kg.s)	-0,097	-0,103	-0,067	-0,088	-0,117	-0,059	-0,007

Tabela 30. Parâmetros de textura para a amostra n. 7, em função da temperatura

Parâmetro	Temperatura (°C)						
	10	15	20	25	30	35	40
Dureza (kg)	1,622	1,111	0,720	0,454	0,141	0,027	-
Elasticidade	0,145	0,148	0,192	0,425	0,436	0,431	-
Coesividade	0,056	0,086	0,103	0,158	0,237	0,364	-
Mastiga- bilidade (kg)	0,013	0,014	0,014	0,030	0,015	0,004	-
Gomosidade (kg)	0,092	0,096	0,074	0,072	0,033	0,010	-
Adesividade (kg.s)	-0,063	-0,048	-0,046	-0,088	-0,083	-0,025	-

Tabela 31. Parâmetros de textura para a amostra n. 8, em função da temperatura

Parâmetro	Temperatura (°C)						
	10	15	20	25	30	35	40
Dureza (kg)	0,633	0,416	0,228	0,122	0,020	-	-
Elasticidade	0,166	0,239	0,166	0,221	0,178	-	-
Coesividade	0,091	0,122	0,097	0,117	0,136	-	-
Mastiga- bilidade (kg)	0,010	0,012	0,004	0,003	0,000	-	-
Gomosidade (kg)	0,057	0,051	0,022	0,014	0,003	-	-
Adesividade (kg.s)	-0,063	-0,060	-0,018	-0,029	-0,009	-	-

Tabela 32. Parâmetros de textura para a amostra n. 9, em função da temperatura

Parâmetro	Temperatura (°C)						
	10	15	20	25	30	35	40
Dureza (kg)	1,306	0,909	0,559	0,338	0,078	0,013	-
Elasticidade	0,180	0,187	0,183	0,269	0,437	0,305	-
Coesividade	0,072	0,090	0,108	0,141	0,277	0,379	-
Mastiga- bilidade (kg)	0,017	0,015	0,011	0,013	0,009	0,001	-
Gomosidade (kg)	0,093	0,081	0,060	0,048	0,021	0,005	-
Adesividade (kg.s)	-0,064	-0,048	-0,037	-0,063	-0,055	-0,006	-

Tabela 33. Parâmetros de textura para a amostra n. 10, em função da temperatura

Parâmetro	Temperatura (°C)						
	10	15	20	25	30	35	40
Dureza (kg)	3,892	2,540	1,315	1,047	0,548	0,133	0,013
Elasticidade	0,215	0,222	0,220	0,204	0,357	0,344	0,406
Coesividade	0,080	0,081	0,083	0,099	0,154	0,227	0,542
Mastiga- bilidade (kg)	0,067	0,046	0,024	0,021	0,030	0,010	0,003
Gomosidade (kg)	0,311	0,207	0,109	0,103	0,084	0,030	0,007
Adesividade (kg.s)	-0,112	-0,090	-0,088	-0,081	-0,127	-0,070	-0,013

Figura 20. Dureza em função da temperatura para as gorduras hidrogenadas originais

Figura 21. Dureza em função da temperatura para as misturas binárias

Figura 22. Dureza em função da temperatura para as misturas ternárias

Figura 23. Força de compressão em função do tempo na determinação de textura por teste de dupla penetração na gordura hidrogenada Frygill PF32 à temperatura de 10°C

Figura 24. Força de compressão em função do tempo na determinação de textura por teste de dupla penetração na gordura hidrogenada Fatgill PF38 à temperatura de 10°C

Figura 25. Força de compressão em função do tempo na determinação de textura por teste de dupla penetração na gordura hidrogenada Fatgill PF42 à temperatura de 10°C

Corporation, podem ser efetuados pelo TA-XT2, exigindo técnicos menos especializados, com menor custo e com possibilidade de alterações mais rápidas de um teste para outro.

Os parâmetros de textura analisados tem os seguintes significados (LANNES & GIOIELLI, 1995b; POMERANZ & MELOAN, 1994):

- Dureza: força necessária para atingir uma dada deformação.
- Elasticidade: taxa na qual o material deformado volta à sua condição normal após a força de deformação ser removida.
- Coesividade: resistência das ligações internas que formam o produto.
- Mastigabilidade: energia requerida para mastigar um alimento sólido até a deglutição.
- Gomosidade: energia requerida para desintegrar um alimento semi-sólido até estar pronto para deglutição.
- Adesividade: trabalho necessário para superar as forças de atração entre a superfície do produto e a superfície de outro material com o qual toma contato.
- Fraturabilidade: força pela qual o material fratura.

As amostras analisadas não apresentaram a propriedade de fraturabilidade. A dureza das amostras sempre diminuiu com o aumento da temperatura, enquanto os outros parâmetros mostraram oscilações. De modo geral, pode-se considerar que, aumentando a temperatura, as amostras apresentaram tendência a tornarem-se mais elásticas e coesas. Por outro lado, tenderam a ficar menos mastigáveis, gomosas e adesivas.

O efeito da temperatura na dureza está relacionado à diminuição no conteúdo de gordura sólida e consequente alteração na rede cristalina do produto. A rede cristalina consiste de uma disposição tridimensional de partículas entrelaçadas, arranjadas como cadeias ramificadas e interligadas, formadas por cristais separados ou agregados pré-formados (DEMAN & BEERS, 1988).

A Tabela 34 apresenta os coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais de dureza, conteúdo de gordura sólida, pontos de amolecimento, fusão e gotejamento e viscosidade. Os coeficientes não significativos ($p > 0,05$) foram eliminados.

Os resultados dos coeficientes (β) são próximos aos calculados conforme os conceitos introduzidos por SCHEFFÉ (CRUISE, 1966), onde os valores determinados experimentalmente para os pontos da Figura 16 são representados por y:

$$\beta_1 = y(1)$$

$$\beta_2 = y(2)$$

$$\beta_3 = y(3)$$

$$\beta_{12} = 4y(4) - 2[y(1) + y(2)]$$

$$\beta_{13} = 4y(5) - 2[y(1) + y(3)]$$

$$\beta_{23} = 4y(6) - 2[y(2) + y(3)]$$

Observa-se que a amostra 1, sendo o componente mais macio, não contribui estatisticamente para a dureza e para o conteúdo de gordura sólida a 30, 35 e 40°C. Da mesma forma, as interações entre as amostras 1 e 2 não são significativas, com exceção apenas para o conteúdo de gordura sólida a 20°C.

Os resultados mostraram que as respostas analisadas não são dependentes das interações entre os três componentes, pois os coeficientes β_{123} não foram significativos, com exceção apenas para o conteúdo de gordura sólida a 35°C.

Portanto, as propriedades de dureza e conteúdo de gordura sólida são dependentes do efeito linear da proporção das amostras 2 e 3 e das interações entre as amostras 1 e 3 e 2 e 3.

Tabela 34. Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais

Resultado	Coeficientes							R ²
	β1	β2	β3	β12	β13	β23	β123	
Dureza								
a								
10 C	0	1,3110	6,9431	0	-6,3199	-3,1076	0	0,9995
15 C	0	0,8101	4,4477	0	-3,6711	-2,2850	0	0,9998
20 C	0	0,6065	3,2888	0	-4,1149	0	0	0,9930
25 C	0	0,2101	1,6304	0	-0,9528	0	0	0,9991
30 C	0	0,0377	1,2490	0	-1,6786	-1,0026	0	0,9998
35 C	0	0	0,4008	0	-0,6830	-0,4822	0	0,9980
CGS*								
(%) a								
10 C	23,8664	49,7746	83,1020	0	0	0	0	0,9999
20 C	8,6984	25,2809	65,9258	-1,2410	-7,9522	0	0	0,9999
30 C	0	7,0515	32,2319	0	-8,4460	-9,4321	0	0,9997
35 C	0	2,6190	16,8906	0	-12,0360	-6,5810	-5,3101	0,9999
40 C	0	0,4359	5,1897	0	-8,3866	-3,1497	0	0,9980
PA*(°C)	28,2664	35,3998	40,4917	0	0	0	0	0,9993
PF*(°C)	34,5360	40,3977	45,4879	0	0	0	0	0,9996
PG*(°C)	28,5621	37,6412	43,5319	0	0	0	0	0,9996
Viscosidade (cSt)	35,1887	41,1627	42,8288	0	0	0	0	0,9991

*CGS = conteúdo de gordura sólida

*PA = ponto de amolecimento

*PF = ponto de fusão

*PG = ponto de gotejamento

Para os pontos de amolecimento, fusão e gotejamento, assim como para a viscosidade, as interações entre as amostras não foram significativas, evidenciando um modelo perfeito de mistura (CRUISE, 1966). Isto pode ser justificado pelo fato da viscosidade ser determinada à temperatura de 50°C e, portanto, no estado líquido. Os pontos de amolecimento, fusão e gotejamento também representam a passagem da gordura para o estado líquido, situação em que a miscibilidade dos triacilgliceróis é quase ideal (TIMMS, 1984).

Os coeficientes relativos às interações significativas foram sempre negativos, demonstrando um efeito antagônico para as propriedades de dureza e conteúdo de gordura sólida, característico das interações eutéticas entre triacilgliceróis ou entre gorduras. HARE (1974) também encontrou coeficientes negativos para interações entre estearina, óleo vegetal e sólidos de óleo vegetal. Os coeficientes obtidos foram -21,5 e -16,6, indicando maior incompatibilidade, ou seja, efeito eutético mais pronunciado que o ocorrido neste trabalho. As gorduras hidrogenadas utilizadas, provavelmente provenientes de soja, apresentam composições em ácidos graxos semelhantes, devem possuir a mesma forma polimórfica e, mesmo assim, mostraram incompatibilidade no estado sólido. Isto demonstra que a formulação de produtos gordurosos é um tema complexo e, portanto, experiência técnica e planejamento estatístico devem ser utilizados em conjunto para atingir melhores resultados.

Deve ser salientado que coeficientes positivos para as interações poderiam ter sido obtidos, caracterizando a chamada formação de compostos (TIMMS, 1984; BIRKER & PADLEY, 1987). Neste caso, a interação resulta de um empacotamento molecular favorável das cadeias de ácidos graxos. Como consequência, por exemplo, o conteúdo de gordura sólida da mistura é maior que o dos componentes individuais. A formação de compostos ocorre em sistemas binários do tipo PPO/POP, StPO/POP, EPE/PEE e POP/OPO, onde P = palmítico, O = oléico, St = esteárico e E = elaídico. Em gorduras, essa interação

ocorre em misturas de óleo de palma (com cerca de 30% de POP) e banha (com cerca de 50% de OPO). A mistura 1:1 de óleo de palma e banha contém 28% de sólidos a 22°C, enquanto os componentes apresentam 20 e 22%, respectivamente. Esse efeito é responsável pela arenosidade em margarinas produzidas com estas misturas. Outro exemplo é verificado na mistura de uma fração de óleo de palma interesterificada (com cerca de 66% de PPO) com uma fração intermediária de óleo de palma (rica em POP). Para que a formação de compostos ocorra, são necessárias as seguintes condições:

- A mistura de triacilgliceróis mono-insaturados simétricos e assimétricos.
- O triacilglicerol simétrico contém somente um tipo de ácido saturado.
- O triacilglicerol assimétrico pode conter dois ácidos saturados diferentes, desde que o ácido comum a ambos acilgliceróis esteja na posição sn-2.

Quando estas condições ocorrem, as cadeias de ácidos graxos empacotam formando três ácidos idênticos lado a lado.

O nível de significância encontrado para os modelos foi $> 99\%$. Pela Tabela 34, pode ser observado que, no mínimo, 99,3% da variação das respostas ($R^2 = 0,993$ a $0,999$) pode ser explicada pelas regressões múltiplas, indicando excelente ajuste do modelo aos dados experimentais.

Os modelos estatísticos estão representados nas Figuras 26 a 31 (dureza), 32 a 36 (conteúdo de gordura sólida), 37 a 39 (pontos de fusão, amolecimento e gotejamento) e 40 (viscosidade cinemática), em diagramas triangulares, onde são indicadas as curvas de nível (linhas ligando pontos de resposta de igual valor). Os três vértices correspondem às respostas das gorduras hidrogenadas originais. Os pontos sobre os lados do triângulo equilátero representam os resultados das misturas binárias. Na região interna encontram-se as respostas referentes às misturas ternárias. Para a determinação da proporção dos componentes de qualquer ponto interno, devem ser traçadas retas paralelas aos três lados e a

Figura 26. Diagrama triangular para a dureza (kg) das gorduras hidrogenadas, a 10°C

(x_1 = Frygill PF32; x_2 = Fatgill PF38; x_3 = Fatgill PF42)