



RITA DE KÁSSIA DE ALMEIDA GARCIA

**PREVISÃO DE PARÂMETROS DE CRISTALIZAÇÃO DE
BLENDS DE GORDURAS PARA USO ESPECÍFICO POR
REDES NEURAIIS ARTIFICIAIS**

CAMPINAS

2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

RITA DE KÁSSIA DE ALMEIDA GARCIA

**PREVISÃO DE PARÂMETROS DE CRISTALIZAÇÃO DE *BLENDS* DE
GORDURAS PARA USO ESPECÍFICO POR REDES NEURAIAS ARTIFICIAIS**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutora em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pela aluna Rita de Kássia de Almeida Garcia e orientada pelo Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano

Assinatura do Orientador

Campinas

2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

G165p Garcia, Rita de Kássia de Almeida, 1983-
Previsão de parâmetros de cristalização de blends de gorduras para uso específico por redes neurais artificiais / Rita de Kássia de Almeida Garcia. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Daniel Barrera-Arellano.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

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

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Prediction of crystallization parameters of fat blends for specific use by artificial neural network

Palavras-chave em inglês:

Crystallization

Artificial neural networks

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Doutora em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Daniel Barrera-Arellano [Orientador]

Jane Mara Block

Kelly Moreira Gandra

Renato Grimaldi

Ana Paula Badan Ribeiro

Data de defesa: 07-07-2014

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano (FEA-UNICAMP) - Orientador

Prof^a. Dr^a Jane Mara Block (UFSC) - Membro titular

Prof^a. Dr^a Kelly Moreira Gandra (UFOP) - Membro titular

Prof^a. Dr^a Ana Paula Badan Ribeiro (FEA-UNICAMP) - Membro titular

Dr. Renato Grimaldi (FEA-UNICAMP) - Membro titular

Dr. Rodrigo Almeida Gonçalves (Nytrix) - Membro suplente

Dr^a Denise Fabiana Silvestre Becker de Almeida (Ingredion) - Membro suplente

Prof^a. Dr^a Caroline Joy Steel (FEA-UNICAMP) - Membro suplente

ABSTRACT

Oils and fats are submitted to the blending process to achieve specific characteristics for their application at various products. Artificial neural networks (ANN) have been used to optimize the process of fat formulation based on the solid fat content (SFC). In addition to the SFC, the crystallization kinetics of fats or blends influences directly the processing conditions, as well as the characteristics and quality of manufactured food products. In this context, the objective was to build and train ANNs that are able to predict the crystallization parameters of fat blends. Two ANNs were trained using blends containing soybean interesterified fats, soybean, palm and palm kernel oils as raw materials. At training, in addition to the SFC data were used the parameters of crystallization induction time (T1), medium time (T2), end time (T3) and maximum SFC (%), obtained by isothermal crystallization at 25 °C. Besides that, as an evaluation, it was verified the ANN ability to predict the crystallization parameters for a biscuit filling and general use formulations. As results, the ANNs showed ability to predict the crystallization parameters for the blends prepared with different raw materials, presenting low relative errors (predicted vs determined parameters). Regarding the crystallization behavior, it was observed that formulations containing palm and /or palm kernel oil showed lower values of maximum SFC at 25 ° C. In addition, it was also noted that for similar maximum SFC, various T3 values were obtained, confirming the need for knowledge of the crystallization parameters of fats. Therefore, ANNs proved to be a useful tool for predicting the crystallization parameters and can be used in food industry for better monitoring of characteristics of formulated blends.

Keywords: blends, crystallization, neural networks, solid fat content

RESUMO

Óleos e gorduras são submetidos ao processo de *blending* para alcançar características específicas, visando sua aplicação em variados produtos. Redes neurais artificiais (RNA) têm sido utilizadas para otimizar o processo de formulação de gorduras baseado no conteúdo de gordura sólida (SFC). Além do SFC, a cinética de cristalização das gorduras ou *blends* influencia diretamente nas condições de processamento, bem como nas características e qualidade dos produtos elaborados. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi construir e treinar RNAs capazes de prever parâmetros de cristalização de blends de gorduras. Foram treinadas duas RNAs usando *blends* contendo gorduras interesterificadas de soja, óleos de soja, palma e palmíste como matérias-primas. No treinamento, além dos dados de SFC, foram utilizados os parâmetros de cristalização tempo de indução (T1), tempo médio (T2), tempo final (T3) e SFC máximo (%), obtidos pelas isotermas de cristalização a 25°C. Além disso, como avaliação, foi verificada a capacidade das RNAs em prever os parâmetros de cristalização de formulações sugeridas pelas RNAs para aplicação em recheio de biscoitos e uso geral. Como resultados, as RNAs se mostraram capazes de prever os parâmetros de cristalização para os *blends* elaborados com as diferentes matérias-primas, apresentando baixos valores de erros relativos (parâmetros preditos vs determinados). Quanto ao comportamento de cristalização, observou-se que as formulações que continham óleos de palma e/ou palmíste apresentaram menores valores de SFC máximo a 25°C. Adicionalmente, também verificou-se que para valores similares de SFC máximo, foram obtidos valores de T3 bastante variados, o que confirma a necessidade do conhecimento dos parâmetros de cristalização. Portanto, as RNAs demonstraram ser uma ferramenta útil na previsão dos parâmetros de cristalização, podendo ser utilizada na indústria para um melhor monitoramento das características dos *blends* formulados.

Palavras-chave: *blends*, cristalização, redes neurais, conteúdo de gordura sólida

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Óleos e gorduras como matérias-primas.....	3
2.2. Matérias-primas modificadas	7
2.2.1. Gorduras Hidrogenadas	8
2.2.2. Gorduras Interesterificadas.....	10
2.2.3. Gorduras obtidas por fracionamento.....	11
2.2.4. Misturas/ <i>blends</i>	12
2.3. Propriedades físicas e químicas das gorduras	14
2.3.1 Composição em ácidos graxos e triacilglicerólica.....	14
2.3.2 Ponto de fusão e conteúdo de gordura sólida	15
2.3.3 Textura	19
2.3.4 Comportamento de cristalização de gorduras	20
2.3.4.1 Cinética de Cristalização.....	23
2.3.5 Microestrutura das gorduras.....	28
2.4. Gorduras para uso específico (<i>shortenings</i>)	30
2.5. Formulação de gorduras para uso específico.....	32
2.6. Redes Neurais Artificiais.....	33
2.6.1. Aplicações gerais das RNAs	36
2.6.2. Formulação de gorduras para uso específico por RNAs	37
3. OBJETIVOS.....	41
3.1. Objetivo geral	41
3.2. Objetivos específicos	41
4. MATERIAL E MÉTODOS	42
4.1. Matérias-primas	42
4.1.1. Matérias-primas para formulação dos <i>blends</i>	42
4.1.2. Gorduras para uso específico	42

4.2. Rede Neural Artificial.....	43
4.3. Métodos.....	44
4.3.1. Composição em ácidos graxos	44
4.3.2. Composição triacilglicerólica.....	44
4.3.3. Conteúdo de gordura sólida (RNM)	45
4.3.4. Isotermas de cristalização por RMN.....	45
4.3.5. Comportamento térmico	46
4.3.6. Consistência	47
4.4. Procedimento Experimental	48
4.4.1. Caracterização das matérias-primas	49
4.4.2. Construção e treinamento das RNA.....	50
4.4.3. Verificações das RNAs	56
4.4.4. Formulação de <i>blends</i> de gorduras com RNAs.....	57
4.4.5. Previsão dos parâmetros de cristalização dos <i>blends</i> por RNAs.....	58
4.4.6. Avaliações físicas dos <i>blends</i> formulados	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. Caracterização das matérias-primas.....	60
5.2. Construção e treinamento das RNAs.....	69
5.3. Verificação das RNAs	70
5.3.1. Verificação da aprendizagem das RNAs	70
5.3.2. Verificações da eficiência das RNAs.....	75
5.4. Formulação de <i>blends</i> de gorduras com as RNAs.....	79
5.5. Previsão dos parâmetros de cristalização dos <i>blends</i> por RNAs	89
5.6. Comportamento térmico por DSC.....	94
5.7. Consistência	102
6. CONCLUSÕES.....	105
6. SUGESTÕES E COMENTÁRIOS PARA TRABALHOS FUTUROS	106
8. REFERÊNCIAS	108

ANEXOS	124
ANEXO 1. SFC das matérias-primas usadas na formulação dos blends para as RNA1 e RNA2124	
ANEXO 2. Dados usados no treinamento da RNA1	125
ANEXO 3. Dados usados no treinamento da RNA2	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Formulações usadas no treinamento da RNA1 (BI-A, BI-B, Óleo de soja).....	51
Tabela 2. Formulações treinamento RNA2 (BI-A, BI-B, Óleo de soja, óleo de palma e óleo de palmíste).....	52
Tabela 3. Composição em ácidos graxos das matérias-primas*	63
Tabela 4. Composição triacilglicerólica das matérias-primas e gorduras técnicas*	64
Tabela 5. Composição triacilglicerólica das bases gordurosas segundo o grau de saturação dos ácidos graxos.	66
Tabela 6. Verificação da aprendizagem da RNA1 através de <i>blends</i> usados no treinamento (valores preditos x valores determinados)	73
Tabela 7. Verificação da aprendizagem da RNA 2 através de <i>blends</i> usados no treinamento (valores preditos x valores determinados)	74
Tabela 8. Verificação da eficiência da RNA1 através de <i>blends</i> não usados no treinamento (valores preditos x valores determinados)	77
Tabela 9. Verificação da eficiência da RNA2 através de <i>blends</i> não usados no treinamento (valores preditos x valores determinados)	78
Tabela 10. SFC das gorduras de uso específico utilizadas como perfil solicitado na busca por formulações pelas RNAs.....	79
Tabela 11. <i>Blends</i> sugeridos pelas RNA1 e RNA2 para o SFC das gorduras GR (recheio de biscoito) e GG (aplicação geral)	80
Tabela 12. Composição em ácidos graxos dos <i>blends</i> sugeridos para GR	83
Tabela 13. Composição em ácidos graxos dos <i>blends</i> sugeridos para GG	84
Tabela 14. Composição triacilglicerólica dos <i>blends</i> sugeridos para o perfil da GR	86
Tabela 15. Composição triacilglicerólica dos <i>blends</i> sugeridos para GG	87
Tabela 16. Composição triacilglicerólica dos <i>blends</i> sugeridos para o perfil da GR e GG segundo o grau de saturação dos ácidos graxos.	88

Tabela 17. Parâmetros de cristalização e erros relativos (previsto x determinado) dos <i>blends</i> formulados para o SFC da gordura GR.....	92
Tabela 18. Parâmetros de cristalização e erros relativos (previsto x determinado) dos <i>blends</i> formulados para o SFC da gordura GG.....	93
Tabela 19. Temperatura inicial de fusão (T_{if}), temperatura de pico de fusão (T_{pf}), altura de pico de cristalização (A_{pf}), entalpia de fusão (ΔH_f), e temperatura final de fusão (T_{ff}) das gorduras GR e GG e dos <i>blends</i> formulados pelas RNA1 (RA, RB, RC, GA, GB e GC) e RNA2 (RD, RE, RF, GE e GF).....	94
Tabela 20. Temperatura inicial de cristalização (T_{ic}), temperatura de pico de cristalização (T_{pc}), altura de pico de cristalização (A_{pc}), entalpia de cristalização (ΔH_c), e temperatura final de cristalização (T_{fc}) das gorduras GR e GG e dos <i>blends</i> formulados pelas RNA1 (RA, RB, RC, GA, GB e GC) e RNA2 (RD, RE, RF, GE e GF).....	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da configuração de ácidos graxos <i>cis</i> e <i>trans</i>	4
Figura 2. Representação das projeções espaciais das formas cristalinas α , β' e β e os respectivos empacotamentos: (a) H: hexagonal; (b) O: ortorrômbico; (c) T: triclinico. Fonte: LAWLER e DIMICK (2008).	22
Figura 3. Isoterma de cristalização de uma gordura formulada por redes neurais artificiais. Fonte: GARCIA (2010).	26
Figura 4. Esquema simplificado de uma RNA. Fonte: FERNEDA (2006).	35
Figura 5. Representação de uma isoterma de cristalização obtida por RMN e os respectivos pontos utilizados: T1, T2, T3 e SFC máximo.	46
Figura 6. Fluxograma das etapas do procedimento experimental	49
Figura 7. Representação da interface do Software <i>Mix</i> onde são inseridos os dados das matérias-primas individuais.	55
Figura 8. Representação da interface do Software <i>Mix</i> onde são inseridos os dados das amostras de treinamento (Proporção de cada componente na mistura, e os respectivos SFC a 10, 25, 37,5 e 45°C e parâmetros de cristalização T1, T2, T3 e SFC máximo).....	55
Figura 9. Representação do <i>laboratório virtual</i> do Software <i>Mix</i> onde é elaborada virtualmente uma formulação e são apresentados os dados previstos (conteúdo de gordura sólida e parâmetros de cristalização).	56
Figura 10. Conteúdo de gordura sólida (A) e Isotermas de cristalização a 25°C (B) das matérias-primas. (OS e OP não cristalizam a 25°C).	67
Figura 11. SFC (valores preditos pelas RNAs) das gorduras usadas como perfil solicitado (GR e GG) e os respectivos <i>blends</i> sugeridos pelas RNAs. A e C = RNA1; B e D= RNA2.....	81
Figura 12. Eventos de fusão das gorduras: (a) GR e <i>blends</i> da RNA1: RA,RB e RC; (b) gordura GR e <i>blends</i> da RNA2: RD, RE e RF.	96
Figura 13. Eventos de fusão das gorduras: (a) gordura GG e <i>blends</i> da RNA1: GA, GB e GC; (b) gordura GG e <i>blends</i> da RNA2: GD,GE e GF.	97
Figura 14. Eventos de fusão das gorduras: (a) GR e <i>blends</i> da RNA1: RA,RB e RC; (b) gordura GR e <i>blends</i> da RNA2: RD, RE e RF.	100

Figura 15. Eventos de cristalização das gorduras: (a) gordura GG e *blends* da RNA1: GA, GB e GC;
(b) gordura GG e *blends* da RNA2: GD,GE e GF.....101

DEDICATÓRIA

**À minha família,
Por todo carinho e incentivo em minha vida.**

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela minha vida, pelas bênçãos concedidas e por iluminar o meu caminho todos os dias.

Agradeço...

À minha família, que mesmo distante me apoiou em cada etapa de minha caminhada, me incentivando e me inspirando a seguir em busca dos meus sonhos. Sou grata à vocês por tudo...

Ao Gustavo, pelo companheirismo e todos os momentos de alegria; pela dedicação e paciência; pelo carinho constante. Palavras parecem nada para agradecer tantas ajudas, tantos momentos, incentivos e cada palavra de motivação. Muito Obrigada...

À minha grande amiga Meg, pelo carinho e apoio incondicional em todos os momentos, pela amizade sincera e companheirismo sempre. “Amigos verdadeiros são os irmãos que a vida nos permite escolher”.

Aos amigos queridos Geórgia, Gabriel, Milene, Márcio e Leandra, que compartilharam comigo momentos de alegria, e que fizeram toda a diferença nesta etapa de minha vida.

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

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

Aos colegas Julice, Marilene, Chiu, Kamila, William, Maria Cristina, Thaís, Júlio e Valéria pela amizade e bons momentos compartilhados neste tempo.

À todos os demais amigos, que mesmo distante me apoiaram e se fizeram presentes de alguma maneira durante esse período.

À Alaíde, por toda colaboração, convivência e dedicação que tem com todos os “filhos” do LOG.

À todos os técnicos e estagiários do Laboratório de Óleos e Gorduras, em especial ao Renato, Rosana, Ingrid, Marcella, Priscila e Bárbara pela colaboração, ajuda técnica e amizade.

Ao Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos y Nutrición, ICTAN, Madrid, pela oportunidade de experiência pessoal e profissional concedida.

À Dr^a Glória Marquéz-Ruiz e Dr^a Francisca Hidalgo (Paquita) pela oportunidade concedida, pelo aprendizado e experiência profissional compartilhada e principalmente pela recepção, carinho e ótimos momentos de convivência em Madrid.

Aos colegas de pós-graduação e técnicos do DTA.

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

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

À CAPES pela bolsa concedida de Doutorado Sanduíche.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de Doutorado.

À empresa Nytrix e ao Rodrigo Gonçalves pela colaboração constante.

Às empresas Bunge e Cargill, pelo fornecimento de amostras.

À empresa Triângulo pelo fornecimento de matérias-primas.

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

**“É justamente a possibilidade de realizar um
sonho que torna a vida interessante”**

Paulo Coelho

1. INTRODUÇÃO

Os lipídios são responsáveis por importantes propriedades nos alimentos, tanto físicas como sensoriais, podendo afetar sua estrutura, estabilidade, odor, sabor e qualidade durante o armazenamento, assim como características de consumo e nutricionais. O formulador ou responsável pelo desenvolvimento de um determinado produto, para alcançar a *performance* desejada, requer gorduras com diferentes propriedades. Desta maneira, os óleos e gorduras são submetidos ao processo de *blending* para obter características como, composições específicas, consistência e requisitos de estabilidade para a elaboração de produtos gordurosos variados. As matérias-primas podem ser óleos ou gorduras hidrogenados, fracionados, interesterificados, assim como óleos vegetais refinados (O'BRIEN, 2003).

As características dos produtos gordurosos estão diretamente relacionadas à sua composição em ácidos graxos e triacilglicerólica, uma vez que a posição e distribuição dos ácidos graxos na molécula do triacilglicerol são responsáveis pelo comportamento dos lipídios e pela estrutura cristalina formada durante o processo ou armazenamento do produto (O'BRIEN, 2003). Assim, o estudo da cristalização das gorduras, em função de sua composição, pode ser um parâmetro bastante relevante na garantia da qualidade de produtos de base lipídica.

Na formulação de gorduras por *blending*, os métodos convencionais utilizados nas indústrias são baseados geralmente na experiência do formulador, acarretando muitas vezes perdas econômicas ou de qualidade nos produtos, além de serem métodos demorados, trabalhosos e pouco produtivos (SMALLWOOD, 1989). A partir da década de 80, programas de computação vêm sendo cada vez mais utilizados nas linhas de produção, facilitando e otimizando processos, além de auxiliar no desenvolvimento de produtos (BRITO, 1994). Para formulação de gorduras para aplicações diversas, têm sido estudados os sistemas de redes neurais artificiais (RNAs), os quais apresentaram-se muito eficientes para

gorduras hidrogenadas base soja e atualmente seu uso foi expandido para formulação de gorduras zero *trans*, a partir de matérias-primas interesterificadas e óleos líquidos. Nestes trabalhos, foram formulados *blends* com diferentes proporções das matérias-primas a partir de um SFC específico. As RNAs foram eficientes para prever o SFC dos *blends* formulados (BLOCK, 1997; GANDRA et al., 2010; GARCIA et al., 2010).

Contudo, o SFC não é um parâmetro que fornece, individualmente, informações sobre o comportamento de cristalização das gorduras. As RNAs treinadas somente com SFC dos *blends* não predizem o comportamento de cristalização. Assim, *blends* com SFC similares, formulados com matérias-primas variadas, podem apresentar comportamento de cristalização diferentes, o que pode resultar em problemas na qualidade dos produtos, como sensação de arenosidade, exsudação de óleo líquido e consistência indesejada. Além disso, o conhecimento sobre parâmetros de cristalização, como período de indução e tempo total de cristalização, facilita o ajuste nas condições de processo, nos tanques e túneis de resfriamento de uma gordura para aplicação específica.

Portanto, a utilização de parâmetros de cristalização no treinamento das RNAs, permite utilizar este parâmetro como um critério complementativo de escolha de uma formulação por *blending*. Estas informações, juntamente com o SFC, podem facilitar e otimizar o controle nas condições de processamento, além de permitir a obtenção de características adequadas nos produtos gordurosos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Óleos e gorduras como matérias-primas

Os óleos e gorduras são nutrientes fundamentais da dieta humana, constituem a principal fonte energética do organismo e aportam elementos indispensáveis, como vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K), ácidos graxos essenciais (linoléico, linolênico e araquidônico) e esteróides precursores de hormônios (GURR; HARWOOD, 1996). Além disso, os óleos e gorduras conferem palatabilidade, aroma, consistência e características de fusão específicas aos produtos e atuam como meio de transferência de calor durante processos como a fritura. Podem também afetar a estrutura, estabilidade, qualidade de armazenamento e características sensoriais dos alimentos (YOUNG, 1985).

Os componentes mais expressivos dos óleos e gorduras são os triacilgliceróis (TAG) e suas propriedades físicas dependem da estrutura e distribuição dos ácidos graxos presentes. Os ácidos graxos variam no tamanho de cadeia (de 4 a 24 carbonos) e também na saturação da cadeia carbônica. Os ácidos graxos mais abundantes na natureza têm 16 ou 18 átomos de carbono. Estão incluídos entre eles os ácidos palmítico, esteárico, linoléico e oléico. Nas gorduras predominam os ácidos graxos de cadeia carbônica saturada, já nos óleos podem ser encontrados ácidos graxos com 1 ou mais insaturações (duplas ligações) na cadeia carbônica. A estrutura do triacilglicerol pode ser influenciada pelo tipo de ácido graxo bem como pela posição na qual cada ácido graxo está ligado à cadeia do glicerol (O'BRIEN, 2003).

No caso dos AG insaturados, a presença das insaturações restringe a rotação da cadeia hidrocarbonada, fazendo com que ocorra isomeria em torno da dupla ligação, que é denominada configuração *cis* ou *trans* (figura 1). O consumo de ácidos graxos *trans* (AGT) têm sido objeto de grande controvérsia, no que diz respeito aos aspectos de digestibilidade, metabolismo, absorção, acúmulo no

organismo e seus efeitos nas funções enzimáticas, formação de prostaglandinas, transporte e deposição de colesterol nas artérias, doenças cardiovasculares e câncer (HUNTER, 2005; FOUBERT et al., 2006; VALENZUELA; MORGATO, 2007). O principal efeito à saúde está relacionado ao aumento do risco das doenças cardiovasculares (SANIBAL E MANCINI FILHO, 2004).



Figura 1. Representação da configuração de ácidos graxos *cis* e *trans*

Com isso, a redução dos AGT nos produtos alimentícios tem sido recomendado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) desde 1995. Em 1999, a "Food and Drug Administration (FDA)" sugeriu que a quantidade de AGT fosse incluída em rótulos de produtos (FDA, 1999). A legislação brasileira, de acordo com a RDC nº 360 (23 de dezembro de 2003), estipulou em 2006 que os alimentos industrializados deveriam conter em sua rotulagem nutricional os teores de ácidos graxos *trans*, juntamente com a declaração dos teores de gorduras totais e saturadas. No Brasil, somente podem ser considerados alimentos zero *trans*, os alimentos que contenham teores de isômeros *trans* máximo de 0,1 g por porção, desde que atendam também às exigências para produtos com baixo teor de gordura saturada (1,5 g por porção da soma de gordura saturada e *trans*) (ANVISA, 2012).

Os AGT podem estar presentes naturalmente em gorduras originadas de animais ruminantes, como resultado do processo de biohidrogenação pela flora microbiana do rúmen. Larqué, Zamora e Gil (2001) estimam que 2 a 8% dos isômeros *trans* da dieta sejam provenientes desta fonte e ingeridos principalmente

nos laticínios. AGT também podem ser originados no processo de desodorização de óleos vegetais ($\pm 2\%$) e em operações de fritura de alimentos. Porém o processo de hidrogenação de óleos vegetais constitui a principal fonte de ácidos graxos *trans* na dieta, contribuindo com cerca de 80 a 90% de todos os isômeros *trans* provenientes da dieta (MARANGONI; ROUSSEAU, 1995; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2004; MARTIN; MATSHUSHITA, 2004).

Apenas uma pequena quantidade de óleos e gorduras naturais apresentam características adequadas para aplicação em alimentos sem que sejam processados. No entanto, a grande variedade de matérias-primas gordurosas permite a obtenção de diferentes bases, possibilitando atender à demanda para aplicação nos mais diversos produtos alimentícios.

Pesquisadores têm desenvolvido processos para a modificação dos óleos e gorduras para que sejam cada vez mais utilizados pela indústria alimentícia. Técnicas de processamento permitem alterações como refino, mudanças de cor e textura, eliminação de odores e sabores indesejáveis, alterações nas características de fusão e cristalização, reorganização da estrutura molecular e possibilitam a mistura e separação de frações para uso específico (O'BRIEN, 2004).

Avanços nos processos tecnológicos de lipídios no século passado resultaram em grande aumento da disponibilidade de óleos e gorduras para a alimentação humana. Inovações como desodorização, hidrogenação, fracionamento e interesterificação têm permitido o desenvolvimento de produtos que satisfazem as exigências funcionais e nutricionais (O'BRIEN, 2004).

A quantidade de gorduras consumida no mundo em 2010 foi de aproximadamente 17 kg per capita (STATISTA, 2014). Considerando os principais óleos e gorduras produzidos mundialmente, destacam-se os óleos de palma e soja que quase dobraram seu volume de produção nos últimos dez anos. De acordo com dados da Federação Europeia, que representa as Indústrias de óleos vegetais e alimentos protéicos, em 2009 a produção de óleo de palma e soja

foi em torno de 45 e 35 milhões de toneladas, respectivamente, enquanto que os óleos de canola e girassol tiveram volumes correspondentes a 22 e 10 milhões de toneladas, respectivamente (FEDIOL, 2014). Segundo a USDA Foreign Agricultural Service em 2013/2014 os óleos de palma e soja foram os mais produzidos a nível mundial, com cerca de 59 e 45 milhões de toneladas, respectivamente, seguidos dos óleos de colza (26 milhões de toneladas) e girassol (16 milhões de toneladas). O óleo de palmíste teve uma produção de 7 milhões de toneladas e o de algodão cerca de 5 milhões de toneladas (USDA, 2014).

É importante ressaltar que antes da transição por parte das indústrias para gorduras *low trans*, o óleo de soja representava 79% das matérias-primas utilizadas industrialmente, seguido pelo óleo de algodão (21%) (BLOCK, 2009). Após essa transição, o óleo de palma (que apresenta características mais adequadas para os processos de interesterificação e fracionamento) juntamente com o óleo de soja vem dominando o mercado de óleos vegetais.

O óleo de palma em virtude de sua composição, rica em ácido palmítico, destaca-se pelo comportamento na velocidade das transições polimórficas e coexistência de fases sólidas e líquidas, que lhe conferem consistência semi-sólida, permitindo flexibilidade para obtenção de uma grande variedade de produtos alimentícios. Por outro lado, o óleo de palma apresenta cristalização lenta, o que resulta em problemas de resfriamento, estabilização e embalagem. Quando a cristalização se completa, os cristais tornam-se duros, podendo durante o armazenamento produzir característica de arenosidade nos produtos à base de óleo de palma. Além disso, podem apresentar grandes agregados de cristais que muitas vezes originam o processo de *sintering*, caracterizado pela expulsão de óleo líquido da rede cristalina e endurecimento da mesma (GODOY, 2001; O'BRIEN, 2004). Apesar da grande aplicação do óleo ou das frações do óleo de palma nos produtos, pela sua disponibilidade e ausência de AGT, o seu uso ainda é limitado, não podendo ser utilizado na totalidade da fase gordurosa em muitos produtos. A interesterificação, assim como a adição de óleos láuricos como o

óleo de palmiste, pode colaborar para a diminuição destes problemas dos produtos base palma (LIDA; ALI, 1998).

Óleo de palmiste, segundo a definição do Codex-Alimentarius (2005), é o óleo obtido da amêndoa do fruto da palma (*Elaeis guineensis*), sendo considerado um subproduto do esmagamento da palma. Sua produção vem aumentando de forma consistente nas últimas décadas em função do aumento no consumo e produção de óleo de palma. Devido às características próprias, como curva de sólidos inclinada, com boas características de fusão na boca durante o consumo, o óleo de palmiste pode ser utilizado para a produção de gorduras especiais, principalmente na área de confeitaria e também como matéria-prima para gorduras usadas como equivalente da manteiga de cacau (GOH, 1994).

Nas últimas décadas, a obtenção de gorduras isenta de AGT intensificou os trabalhos de desenvolvimento de gordura com funcionalidade adequada, que atenda esse parâmetro. As indústrias buscaram alternativas como novas matérias-primas e gorduras modificadas. Contudo, no Brasil ainda pode ser observada a comercialização de gorduras parcialmente hidrogenadas, com elevados teores de AGT. Estas matérias-primas ainda são utilizadas principalmente para produtos onde encontra-se maior dificuldade em alcançar funcionalidade e características adequadas, como consistência e plasticidade. São exemplos, gorduras especiais para recheios de biscoitos e massas folhadas em geral (GANDRA et al., 2010).

2.2. Matérias-primas modificadas

As matérias-primas lipídicas podem ser adaptadas para adquirir funcionalidade e propriedades físicas específicas, o que pode ser alcançado por modificações químicas, físicas e enzimáticas. Estas modificações podem incluir alterações na composição original de ácidos graxos e/ou triacilgliceróis, por hidrogenação, interesterificação, fracionamento, misturas ou a combinação desses métodos para obter características específicas (WRIGHT; MARANGONI, 2006).

Os óleos e gorduras também podem ser alterados por meio de práticas tradicionais de reprodução ou modificações genéticas, as quais podem ter implicações relacionadas à funcionalidade física e também à estabilidade oxidativa. Como exemplo, tem-se o óleo de girassol alto oléico e alto palmítico, desenvolvido por mutações genéticas para alterar a estabilidade oxidativa e as propriedades de fusão (QING; SINGH; GREEN, 2002; GUINDA et al., 2003; WRIGHT; MARANGONI, 2006).

2.2.1. Gorduras Hidrogenadas

O processo de hidrogenação foi desenvolvido por Normann, em 1991, com a finalidade de substituir as gorduras animais, até então utilizadas como bases gordurosas principais para fins alimentícios (em sua maioria o sebo). O volume das matérias-primas utilizadas para produção de manteiga e produtos alimentícios de alta consistência não era suficiente para suprir a demanda por gorduras e o custo das mesmas também não era viável. Com isso, as gorduras hidrogenadas foram desenvolvidas, sendo empregadas inicialmente para produção de margarinas em substituição à manteiga, e posteriormente nos diversos produtos gordurosos, conferindo textura e plasticidade adequadas. Além disso, observou-se que esta técnica também aumentava a estabilidade oxidativa dos óleos e gorduras, visto que as duplas ligações dos ácidos graxos são reduzidas na reação, resultando em produtos com maior resistência à rancidez oxidativa (DIJKSTRA, 2002).

A hidrogenação catalítica pode ser parcial ou total. Na hidrogenação total todas as duplas ligações são saturadas no processo, enquanto que na hidrogenação parcial ocorre a saturação de parte das duplas ligações do óleo no sistema. As características de gorduras parcialmente hidrogenadas são controladas pelas condições do processo, onde estão envolvidos os fatores: temperatura, pressão, agitação, tipo e concentração do catalisador. A

hidrogenação parcial é caracterizada pela formação dos AGT. O aumento na temperatura e/ou decréscimo na pressão acarretam o aumento na velocidade de formação dos AGT, com o aumento da seletividade da reação, ou seja, aumentam a conversão de linoleato sobre oleato (HAUMANN, 1994).

A funcionalidade tecnológica conferida pelos AGT às gorduras era considerada uma vantagem do processo, uma vez que, devido ao maior ponto de fusão em relação aos seus isômeros *cis*, os AGT favoreciam a obtenção de perfil de sólidos e plasticidade desejáveis nas gorduras hidrogenadas (WOERFEL, 1995; KARABULUT et al., 2003; PETRAUSKAITE et al., 1998).

O desafio da indústria de alimentos na substituição da gordura *trans* foi desenvolver formulações que apresentem funcionalidade equivalente e viabilidade econômica, não acarretando aumento substancial do teor de ácidos graxos saturados nos alimentos. Assim, novas tecnologias têm sido desenvolvidas para reduzir ou eliminar os AGT nos alimentos, como a produção de sementes de oleaginosas com a composição em ácidos graxos modificada, uso de óleos tropicais (por exemplo, óleos de palma, palmiste e babaçu) e óleos fracionados, mistura de óleos totalmente hidrogenados (sem isômeros *trans*) com óleos líquidos não hidrogenados (que não apresentam isômeros *trans* em sua composição) e a interesterificação de óleos e gorduras (TARRAGO-TRANI et al., 2006; VALENZUELA; KING; NIETO, 1995).

A eliminação dos AGT das gorduras não é um procedimento simples, pois a substituição das gorduras parcialmente hidrogenadas, com alto teor de *trans*, pelas gorduras *low trans* requer, em alguns casos, a alteração de boa parte das formulações, a fim de garantir a mesma performance final no produto. Tecnicamente, a gordura *trans* se comporta como um produto saturado de ponto de fusão elevado, o que precisa ser compensado quando é eliminado da composição (GRIMALDI, 2006). A presença de AGT afeta a cinética de cristalização da gordura, podendo auxiliar e induzir à formação de cristais na forma polimórfica β' , mesmo quando a tendência natural da gordura seja a

cristalização na forma β . Portanto, quando ocorre a eliminação desses ácidos graxos em uma base gordurosa pode ser necessário a presença de outro mecanismo cinético que auxilie ou conduza a cristalização na forma polimórfica β' . Desta maneira, a redução dos AGT pode impactar negativamente na funcionalidade de algumas gorduras, o que requer mais atenção e conhecimento tecnológico (MAYAMOL et al., 2004).

2.2.2. Gorduras Interesterificadas

A adequação por parte das indústrias quanto aos teores de AGT nos produtos gordurosos foi responsável pelo surgimento de novas técnicas para produção de gorduras. A interesterificação tem sido muito utilizada para a produção de gorduras isentas de AGT, assim como para a modificação de características físicas de gorduras. Neste processo, os ácidos graxos permanecem inalterados com a reação, ocorrendo somente a redistribuição destes nas moléculas dos triacilgliceróis. Portanto, há somente modificação na composição triacilglicerólica dos produtos (ROZENDAAL, 1992).

A interesterificação usual pode ser basicamente de dois tipos, a interesterificação química e a interesterificação enzimática. A interesterificação química é realizada por meio de bases fortes, ácidos, metais, e principalmente alcóxidos de sódio, sendo o catalisador empregado com maior frequência o metóxido de sódio. O catalisador promove a migração não controlada e aleatória de ácidos graxos no triacilglicerol (MARANGONI; ROUSSEAU, 1995). A interesterificação enzimática, em que biocatalizadores, como lípases microbianas, são utilizados para promover a migração dos grupamentos acil nas moléculas acilglicerólicas (MARANGONI; ROSSEAU, 1995). O processo mais comumente utilizado, devido também ao menor custo, é o processo químico, que consiste na quebra simultânea das ligações ésteres e a formação de novas ligações na molécula do glicerol, por meio de catalisadores como o metóxido de sódio. Tal

reação provoca mudanças na composição triacilglicerólica de uma gordura ou mistura de gorduras e, conseqüentemente em suas características físicas (ROZENDAAL, 1992).

Chiu, Gioielli e Grimaldi (2008) produziram lipídios estruturados a partir de gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média por reações de interesterificação química, concluindo que os produtos obtidos apresentaram pontos de fusão e amolecimento dentro de uma ampla faixa, permitindo sua aplicação em uma gama de produtos gordurosos.

Ribeiro et al. (2009b) estudaram a produção de gorduras zero *trans* para diferentes aplicações a partir da reação de interesterificação química de misturas de óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado, avaliando as propriedades físico-química dos produtos obtidos. Os resultados demonstraram que a interesterificação química modificou a composição triacilglicerólica, assim como o ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida e consistência dos *blends* estudados, sendo que estes produtos apresentaram características apropriadas para uma variedade de aplicações industriais. Assim, concluíram que as misturas interesterificadas base soja podem ser consideradas boas alternativas às gorduras parcialmente hidrogenadas.

2.2.3. Gorduras obtidas por fracionamento

Além do processo de interesterificação, é possível a utilização do fracionamento para obtenção de gorduras isentas de AGT. O termo fracionamento é usado para descrever os processos de cristalização fracionada de gorduras, e concomitantemente a remoção das frações de triacilgliceróis mais insaturados, de menor ponto de fusão (DIJKSTRA, 2002).

A cristalização fracionada é um processo de separação termo-mecânica onde os triacilgliceróis são separados por cristalização parcial em uma fase líquida. As frações sólidas são comumente chamadas de estearinas, enquanto

que as frações líquidas são conhecidas como oleínas, apresentando propriedades físicas e químicas diferentes (THOMAS III, 1985).

O processo ocorre basicamente em três estágios: 1) Resfriamento dos triacilgliceróis líquidos ou fundidos para provocar a nucleação; 2) Crescimento dos cristais a um tamanho e forma que permita eficiente separação; 3) Separação e purificação das fases sólida e líquida resultantes (THOMAS III, 1985). A separação pode ser feita por filtração, decantação ou centrifugação.

O fracionamento é realizado normalmente com três principais finalidades em gorduras: remoção de componentes lipídicos de ponto de fusão mais elevados, que podem em certas condições cristalizar-se no óleo (Winterização), enriquecimento um óleo ou gordura com grupos de triacilgliceróis mais insaturados e recuperação de uma fração de TAG com propriedades de fusão desejáveis para aplicação industrial ou alimentícia (WRIGHT; MARANGONI, 2006).

Chiu, Grimaldi e Gioielli (2007) estudaram o fracionamento de gordura abdominal de frango, caracterizando suas frações. Os resultados demonstraram que a gordura de frango é composta por 68,7% de ácidos graxos insaturados. A estearinas obtidas apresentaram elevado ponto de fusão, devido ao elevado teor de saturados. A gordura de frango e a oleína à temperatura de 10°C apresentaram-se plásticas e espalháveis. Na obtenção das oleínas obtiveram alto rendimento, assim sugeriram a possibilidade de aplicação destas frações como óleo para frituras e na síntese de lipídios estruturados. As estearinas foram indicadas para utilização como componentes na fabricação de gorduras para margarinas, massas folhadas e gorduras para bolos e sorvetes.

2.2.4. Misturas/*blends*

O processo conhecido tecnicamente como *blending* consiste na mistura de duas ou mais matérias-primas gordurosas para alcançar um determinado perfil de sólidos, consistência, ponto de fusão, ou outras características que definem a

aplicação pretendida. No geral, a formulação de um produto lipídico de aplicação alimentícia raramente se dá pelo uso direto de um óleo ou gordura. Óleos como, por exemplo, o de milho ou girassol, são disponibilizados como tal, mas, mesmo no ramo de óleos líquidos, os fabricantes fazem uso do processo de *blending*, geralmente para redução de custos usando pequenas quantidades de outros óleos. A flutuação de preços de matérias-primas pode ocorrer sazonalmente, o que influencia este processo. No caso de óleos líquidos é comum a utilização de *blends* para óleos de saladas, óleos para fritura ou até mesmo para *founde* (DIJKSTRA, 2007).

O processo de *blending* é considerado um método de modificação de óleos e gorduras, em um nível de intensidade menor que o fracionamento, com baixo custo associado e facilidade de operação. Durante o processo de *blending*, os óleos ou gorduras podem adquirir comportamento ou características atípicas, decorrentes de interações ou incompatibilidade entre triacilgliceróis.

As bases lipídicas usadas nos *blends* podem ser óleos hidrogenados, produtos interesterificados, óleos refinados ou frações obtidas de fracionamento ou *winterização* (TIMMS, 1985; O'BRIEN, 2003; DIJKSTRA et al., 2007).

Os *blends* normalmente são preparados em tanques e a pesagem da proporção de cada componente deve ser precisa. Os tanques precisam ser equipados com agitadores mecânicos, e devem estar sob aquecimento suficiente para fundir as bases gordurosas utilizadas, o que garantirá também a uniformidade da mistura (O'BRIEN, 2003).

Geralmente os *blends* são desenvolvidos para alcançar uma *performance* física, em que o controle da consistência normalmente é avaliado através das análises de conteúdo de gordura sólida, ponto de fusão, índice de iodo, composição em ácidos graxos, entre outros. Algumas restrições podem ser estabelecidas quando se desenvolve um *blend*, como por exemplo, quantidade máxima de AGT, teores mínimos de algum ácido graxo específico, com ocorrer a necessidade de um número maior de componentes no *blend*. Quando o número

de componentes aumenta, pode ocorrer também aumento no custo do produto; além disso, a disponibilidade de numerosas bases gordurosas no estoque da empresa torna-se necessária (DIJKSTRA, 2007).

2.3. Propriedades físicas e químicas das gorduras

2.3.1 Composição em ácidos graxos e triacilglicerólica

Quimicamente, todos os óleos e gorduras são triacilgliceróis ou ésteres de glicerol e ácidos graxos. Devido à semelhança do glicerol na molécula dos triacilgliceróis, as diferentes propriedades físicas são provenientes dos ácidos graxos, ou melhor, do comprimento da cadeia, número e posição das duplas ligações, e a posição dos ácidos graxos na molécula do glicerol (BOCKISCH, 1998).

Os ácidos graxos saturados são quimicamente menos reativos e apresentam ponto de fusão mais elevado do que os correspondentes ácidos graxos de mesmo tamanho de cadeia, porém com uma ou mais duplas ligações. Os ácidos graxos saturados de maior ocorrência são o ácido butírico (C4:0), o ácido láurico (C12:0), ácido mirístico (C14:0), ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0), ácido araquídico (C20:0), ácido behênico (C22:0) e ácido lignocérico (C24:0). Os ácidos graxos com duplas ligações poliinsaturados são os mais quimicamente reativos, sendo os mais notáveis e essenciais os ácidos graxos linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3). As configurações de posicionamento e as isomerias dos ácidos graxos insaturados apresentam diferentes propriedades físicas e fisiológicas.

A determinação da composição em ácidos graxos normalmente é realizada utilizando a separação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa pelo método da American Oil Chemists' Society (AOCS), e o

preparo dos ésteres metílicos para este fim foi desenvolvido por Hartman e Lago (1973), sendo este método muito utilizado na análise de óleos e gorduras.

A distribuição dos ácidos graxos nos triacilgliceróis naturais não é randomizada. O padrão taxonômico para óleos e gorduras naturais de origem vegetal é constituído de triacilgliceróis que obedecem a distribuição em que os ácidos graxos saturados ocupam quase que exclusivamente as posições *sn-1* e *sn-3* e os ácidos graxos insaturados preferencialmente na posição *sn-2* (ROUSSEAU; MARANGONI, 2002). Antoniossi Filho et al. (1995) desenvolveram um software baseado em equações matemáticas que visa prever as porcentagens dos triacilgliceróis presentes em óleos vegetais a partir da composição em ácidos graxos das amostras de acordo com a hipótese *1,3random-2random*. O método padrão para determinar a composição em triacilgliceróis é o método Ce 5-86 da AOCS (2009) por cromatografia em fase gasosa.

2.3.2 Ponto de fusão e conteúdo de gordura sólida

O comprimento da cadeia, as insaturações e a isomeria geométrica dos ácidos graxos que compõe o triacilglicerol influenciam o ponto de fusão, e conseqüentemente, a dureza e consistência das gorduras (ROUSSEAU; MARANGONI, 2002; O'BRIEN, 2003). Gorduras naturais ou modificadas geralmente possuem grande diversidade de triacilgliceróis e cada um apresenta seu ponto de fusão específico, portanto as gorduras nos alimentos apresentam faixas ou intervalos de fusão características (JANDACEK, 2008). No entanto, o ponto de fusão é um parâmetro muito utilizado na caracterização de gorduras, e é definido como uma temperatura representativa dentro de uma faixa, sendo determinada utilizando-se métodos analíticos específicos.

Nas reações de interesterificação, o ponto de fusão tem sido a forma mais conveniente de avaliar a reação de interesterificação. Porém, é recomendado que seja utilizado em associação com outros métodos ou como uma avaliação

complementar, visto que dependendo das matéria-primas utilizadas na interesterificação o ponto de fusão pode demonstrar variações mínimas que estão dentro do próprio intervalo característico do erro analítico (O'BRIEN, 2003; RIBEIRO et al., 2009a).

A maioria dos métodos para determinação do ponto de fusão são relativamente simples e têm sido padronizados pela *American Oil Chemists' Society* (AOCS). Dentre eles os mais usados são: *Melting Point* ou ponto de fusão pelo método de capilar fechado (Método Cc 1-25, AOCS), *Softening Point* ou ponto de amolecimento por capilar aberto (Método Cc 3-25, AOCS) e *Dropping Point* ou ponto de gotejamento (Método Cc 18-80, AOCS). O ponto de fusão por capilar fechado determina a temperatura onde toda a gordura encontra-se fundida, o ponto de amolecimento por capilar aberto indica a temperatura onde a gordura inicia seu derretimento e é capaz de escoar. Por fim, o ponto de gotejamento consiste na temperatura onde a gordura adquire a propriedade de gotejamento, determinada automaticamente pelo equipamento Mettler FP 90 (AOCS, 2009).

Além do ponto de fusão das gorduras, o conteúdo de gordura sólida (*Solid fat content* – SFC) é outro parâmetro muito utilizado para determinar aplicação de bases lipídicas, sob o ponto de vista técnico. Os valores de SFC determinados a diferentes temperaturas podem ser usados para analisar atributos relacionados à performance da gordura, como aparência geral, facilidade de envase, espalhabilidade e exsudação de óleo (NOOR-LIDA, 2002). Na indústria de margarinas e gorduras vegetais normalmente é estabelecida uma faixa de variação permitida para o teor de sólidos do produto final. Esta faixa costuma ser mais estreita para produtos lipídicos de maior espalhabilidade (produtos de mesa), mais ampla para produtos industriais (gorduras para panificação, confeitaria, entre outros) e pode variar entre empresas. Em temperaturas mais baixas, a variação aceitável é maior e, em temperaturas maiores, a variação deve ser menor (BLOCK, 1997).

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

Os métodos mais conhecidos para a determinação da curva de sólidos estão baseados em técnicas que utilizam a ressonância magnética nuclear (RMN), dilatométrica e análise térmica diferencial (Timms, 1985; CHIU; GIOIELLI, 2002). A espectrometria de ressonância magnética nuclear é atualmente a técnica mais utilizada na determinação do SFC em gorduras. O método consiste nas diferenças entre os decaimentos de energia das fases sólida e líquida de uma gordura quando exposta a um intenso pulso de radiofrequência. A medida da intensidade da energia, em vários pontos de decaimento, permite a determinação da quantidade de prótons presentes nas fases sólida e líquida. O método de RMN é mais rápido, mais preciso e fornece resultados mais próximos ao teor absoluto de gordura sólida em relação a técnicas como dilatométrica e análise térmica diferencial (CHIU; GIOIELLI, 2002).

Gandra et al. (2010), analisaram dez gorduras especiais para aplicações diversas, fornecidas por indústrias de grande porte e comercializadas no Brasil. As gorduras foram caracterizadas a fim de avaliar suas propriedades, com base nos teores atuais de ácidos graxos *trans* presentes nestes produtos. As bases gordurosas apresentavam indicações para diversas aplicações, sendo a maioria direcionada ao uso para margarinas, recheios e massas. Com exceção das bases

para margarinas, as demais apresentaram SFC a 10°C acima de 50% e a 20°C acima de 40%; e maior variação deste parâmetro nas temperaturas mais altas (acima de 35°C), onde inicia-se geralmente a fusão da maioria das gorduras técnicas. Dos produtos avaliados 60% podem ser consideradas gorduras “*low trans*”, os demais apresentaram alto teor de ácidos graxos *trans*. Constatou-se, desta forma, que as indústrias estão buscando alternativas para a produção de gorduras mais saudáveis, porém a funcionalidade e características físicas conferidas pelos ácidos graxos *trans* nos produtos gordurosos ainda é responsável pela utilização de gorduras parcialmente hidrogenadas na produção de bases gordurosas.

O perfil SFC também pode ser utilizado para estudar a compatibilidade entre gorduras, determinando as variações da porcentagem de sólidos em diferentes proporções de gordura ou ingredientes (LIDEFELT, 2007). Quando os óleos e gorduras com diferentes composições químicas são combinados, diversos tipos de comportamentos de fase podem ser observados. Dentre eles, as principais classes são soluções sólidas contínuas (compatibilidade entre as gorduras), e os efeitos monotético (solução sólida parcial) e eutéticos (caracterizado por diminuir o ponto de fusão da fase gordurosa devido à incompatibilidade química entre as moléculas dos triacilgliceróis). Para verificar a existência de compatibilidade em uma mistura de dois ou mais sistemas independentes de gordura podem ser utilizados os diagramas de isosólidos, que descrevem o SFC *versus* a composição das misturas em temperaturas específicas. No caso de incompatibilidade entre as gorduras, os diagramas de sólidos não são lineares (TIMMS, 1984; BRAIPSON-DANTHINE; DEROANNE, 2006; RIBEIRO et al., 2009b). Segundo Noor Lida et al. (2002) a solubilidade incompleta dos triacilgliceróis no estado sólido caracteriza a incompatibilidade conhecida como interação eutética, que tende a ocorrer quando as gorduras diferem em volume molecular, forma ou polimorfo.

2.3.3 Textura

Dentre os atributos físicos relacionados à qualidade dos produtos gordurosos, a textura destaca-se como uma propriedade importante na qualidade sensorial e muitas vezes como padrão de identidade de um produto, como no caso de margarinas e chocolates, que são produtos com textura e consistência próprias. Textura tem sido definida como a maneira em que vários constituintes e elementos estruturais estão dispostos e combinados em uma micro e macro-estrutura e como esta estrutura se manifesta frente ao meio externo quanto a fluxo e deformação. A textura também pode ser considerada como uma manifestação das propriedades reológicas do material (HOFFMANN, 1989).

Os elementos cristalinos estão suspensos em óleo líquido e quando presentes em quantidade suficiente para formar uma rede cristalina tridimensional conferem a propriedade de plasticidade à gordura. A rede formada é então responsável por diversas propriedades físicas e mecânicas relacionadas à textura, como espalhabilidade, dureza e maciez, fragilidade e propriedades de aeração (DE MAN, 1999; DE MAN, DE MAN, 2002).

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

As propriedades de textura das gorduras plásticas podem ser determinadas através de testes que aplicam pequenas ou grandes deformações. Estes últimos incluem o emprego de cones com compressão uniaxial. Dados provenientes de medidas reológicas podem fornecer informações importantes sobre a estrutura de redes cristalinas em gorduras (MARANGONI; ROUSSEAU, 1998).

A metodologia mais usada para medir consistência envolve o uso de cone penetrômetro ou um analisador de textura (O'BRIEN, 2003), sendo o método mais usado o Cc 16-60 (AOCS, 2009), variando-se dependendo do caso a geometria do

cone ou probe utilizado. Devido à dificuldade em realizar comparações de medidas de dureza em margarinas e produtos gordurosos, as quais eram realizadas através de diversos tipos de instrumentos, Haighton (1959) descreveu o parâmetro denominado *yield value*. O *yield value* é um índice obtido pela conversão de dados de penetração, resultantes da medida de consistência através de penetrômetro de cone. Este parâmetro é influenciado diretamente pela cristalização das gorduras, e corresponde à resistência da gordura à deformação, ou seja, é a força aplicada por unidade de área capaz de causar uma deformação no sistema lipídico (DE MAN; BEERS, 1988). Estabelecido o *yield value*, Haighton classificou as gorduras desde muito macias até muito duras, a uma determinada temperatura de aplicação, em função da propriedade subjetiva da espalhabilidade (HAIGHTON, 1959).

2.3.4 Comportamento de cristalização de gorduras

Gorduras plásticas consistem em uma rede cristalina originada de uma matriz de gordura contínua, que será característica de sua composição em ácidos graxos e triacilglicerólica. Algumas das importantes características dos produtos alimentícios que contém óleos e gorduras dependem das propriedades macroscópicas da rede cristalina da gordura formada no produto final (SATO, 2001).

O entendimento mais aprofundado e um controle no comportamento de cristalização das gorduras desempenham um papel importante na determinação da qualidade geral da maioria dos produtos alimentícios gordurosos e também para o desenvolvimento de características requeridas nos produtos (METIN; HARTEL, 2005; FOUBERT et al., 2007). A cristalização da gordura é responsável pelas principais propriedades de alguns alimentos, como:

- Consistência dos produtos de base lipídica, como manteiga, margarina, chocolate, durante armazenamento, processamento e manuseio. A consistência

determina muitas vezes a forma do produto após o processamento e no seu manuseio e, além disso, é responsável pelas características de plasticidade ou espalhabilidade.

- As propriedades sensoriais de derretimento na boca, fratura (ex. chocolate), permanência da palatabilidade e frescor.
- Estabilidade física, relacionada à sedimentação de cristais em óleos, exsudação de óleo ou água em emulsões, e presença de cristais de gordura em cremes gordurosos.
- Aparência visual: características que afetam a qualidade de alguns produtos, como *fat bloom* em chocolates, brilho e lubrificação excessiva em chocolates e margarinas, assim como turbidez em óleos (FOUBERT et al., 2007).

Apesar dos triacilgliceróis serem moléculas orgânicas bem conhecidas e os ângulos e comprimentos das ligações dentro de cada molécula sejam estabelecidos de acordo com a química orgânica estrutural padrão, não é fácil prever a estrutura cristalina particular formada por um conjunto de triacilgliceróis de orientação estereoespecífica conhecida. Esta dificuldade se deve à complexidade e a flexibilidade destas moléculas, as quais permitem diferentes empacotamentos a partir do mesmo conjunto molecular, levando à existência de diferentes formas polimórficas, o que pode afetar características e qualidade dos produtos (NARINE; MARANGONI, 1999).

O polimorfismo de gorduras está baseado em três formas polimórficas predominantes: α , β' e β (Figura 2). Esses polimorfos são diferenciados pelo tipo de configuração das cadeias dos TAGs presentes, da distância interplanar característica entre as cadeias ou o tipo de empacotamento existente entre elas. Essas propriedades explicam a existência de diferenças na estabilidade da rede cristalina formada, existindo formas metaestáveis e muito estáveis, o que está relacionado com a transição de fases, fusão e recristalização característicos dos grupos de TAG presentes (FOUBERT et al., 2006; HIMAVAN et al., 2006).

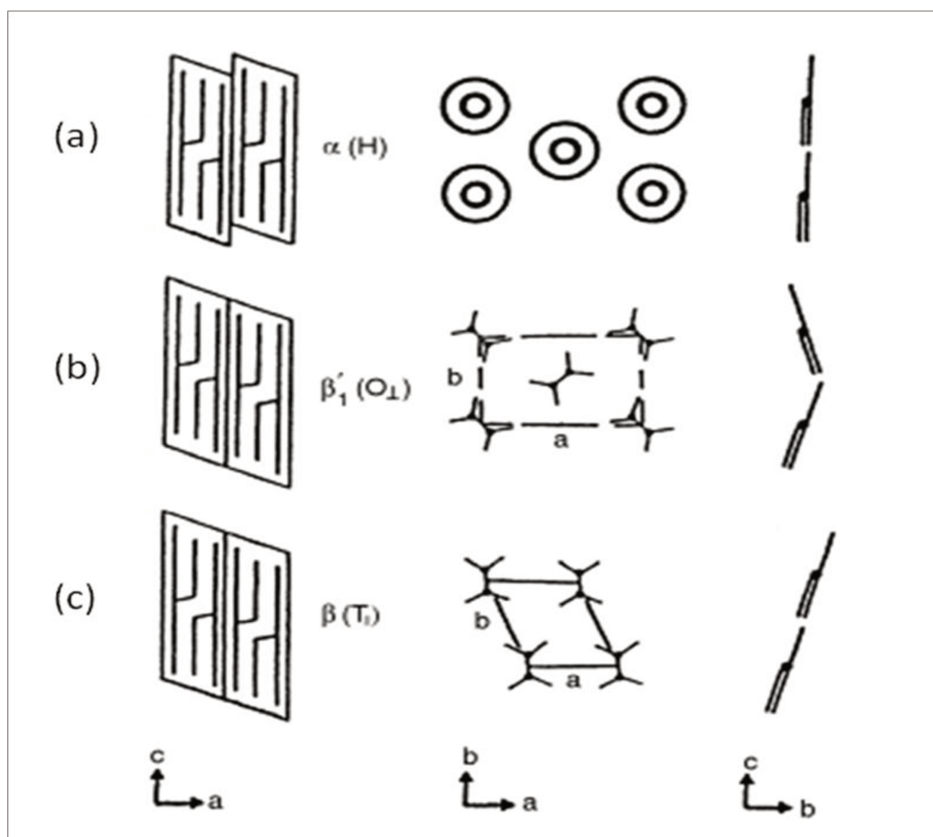


Figura 2. Representação das projeções espaciais das formas cristalinas α , β' e β e os respectivos empacotamentos: (a) H: hexagonal; (b) O: ortorrômbo; (c) T: triclinico. Fonte: LAWLER e DIMICK (2008).

A forma α é metaestável, com empacotamento hexagonal. A forma β' possui estabilidade intermediária e empacotamento perpendicular ortorrômbo, enquanto a forma β tem maior estabilidade e empacotamento triclinico. A técnica de difração de raios-x tem sido usada para identificar o polimorfismo de cristais de gordura, através da determinação das dimensões das unidades dos cristais e sub-células. Isto é possível devido às diferentes configurações geométricas e a difração de raios-x a diferentes ângulos (RIBEIRO et al., 2009a; RIBEIRO et al., 2012).

Além disso, muitos fatores podem influenciar a cristalização dos lipídios, principalmente a maneira como estes são resfriados. Quando um óleo líquido é submetido a um grau específico de super-resfriamento, uma fase sólida se separa, cuja composição e quantidade dependem principalmente da velocidade de resfriamento e das temperaturas inicial e final, tornando-se importante o estudo do comportamento de cristalização dos lipídios na formulação, desenvolvimento e qualidade dos produtos processados (LARSSON, 1994). De acordo com Foubert et al. (2006), os principais fatores que influenciam a cristalização de uma gordura são as condições de processo e a composição química.

Cristalização pode ser considerada, no geral, um processo de solidificação, onde os sólidos podem ser cristalinos, semi-cristalinos ou amorfos. O processo de cristalização a partir de uma solução requer em primeiro lugar uma supersaturação, onde o resfriamento é o pré-requisito para formar cristal a partir de um material fundido (LAWLER; DIMICK, 2007).

A maioria das pesquisas sobre as características das gorduras tem se concentrado na análise da composição triacilglicerólica, polimorfismo, conteúdo de gordura sólida e seus efeitos individuais nas propriedades macroscópicas das frações gordurosas. Porém, nenhum desses componentes pode descrever isoladamente, as características macroscópicas das gorduras em sua totalidade. Assim, é notável a importância de analisar os parâmetros e quaisquer possíveis interações que possam existir entre os mesmos para determinar como podem afetar as propriedades físicas das gorduras (MARTINI; MARANGONI, 2006).

2.3.4.1 Cinética de Cristalização

O crescimento dos cristais de gordura é dependente do processamento e de sua composição triacilglicerólica. Os TAGs cristalizam a partir de uma fusão para um estado polimórfico específico e, em seguida agregam-se em microestruturas maiores ou agregados de cristais. Essa agregação continua até

que uma rede cristalina tridimensional seja formada. A formação de uma rede cristalina de gordura é de fundamental importância na fabricação de gorduras plásticas por proporcionar firmeza e propriedades como viscoelasticidade (MARTINI; MARANGONI, 2006).

O processo de cristalização divide-se em duas fases principais: nucleação e crescimento dos cristais. Nucleação envolve a formação de agregados de moléculas que excedem um tamanho crítico, sendo, portanto, estáveis. Uma vez que o núcleo de cristal foi formado, este inicia seu crescimento incorporando outras moléculas da camada líquida adjacente, a qual é continuamente preenchida com todo o líquido supersaturado formado a partir dos cristais (BOISTELLE, 1988; HERRERA et al., 1998; MARANGONI; TANG, 2002).

A nucleação é de particular interesse nos sistemas de cristalização, visto que as principais características estruturais são consequência direta do comportamento de nucleação, a exemplo do número e tamanho dos cristais formados, morfologia cristalina, assim como a distribuição espacial da massa cristalizada (MARANGONI; MCGAULEY, 2003; MARANGONI; WESDORP, 2012). A combinação das fases nucleação e crescimento dos cristais resulta na microestrutura específica dos cristais, caracterizada por tamanho e morfologia. Além disso, o hábito polimórfico preferencial dos cristais mostra influência das condições de cristalização, representando um fenômeno complexo.

A nucleação é geralmente classificada em dois tipos, a nucleação primária (homogênea ou heterogênea) e nucleação secundária. Se a nucleação não é catalisada por cristais de gordura ou material sólido externo, é considerada como nucleação primária, do tipo homogênea. Se materiais externos estão presentes, como poeira, paredes de recipiente ou outras moléculas de natureza não lipídica, a nucleação é caracterizada como primária heterogênea. A maioria das gorduras naturais possui diversos agentes promotores, o que explica o fato da nucleação heterogênea ser o principal mecanismo de nucleação das gorduras (FOUBERT et al., 2007).

A nucleação secundária, ou seja, a formação de núcleos secundários, é originada a partir da separação de elementos microscópicos da superfície dos núcleos já existentes, formando semi-cristais estáveis, que excedem o tamanho crítico. Os microelementos cristalinos formados são removidos da superfície dos cristais por forças de cisalhamento de fluidos ou por colisões entre os cristais pré-existentes, paredes de recipientes ou regiões do próprio cristalizador (BOISTELLE, 1988).

O monitoramento da formação de um material cristalino sólido pode ser determinado como uma função de tempo, caracterizando a natureza do processo de cristalização. A RMN foi descrita como técnica analítica para estudar a cinética de cristalização (CAMPOS, 2005). A amostra é mantida a temperatura constante no equipamento e o SFC é determinado a intervalos regulares (minuto a minuto), obtendo-se uma representação gráfica conhecida como constante de cristalização. Para a cristalização isotérmica tem-se o aumento do SFC *versus* tempo, onde estão representados os processos de nucleação e crescimento dos cristais.

A partir da isoterma obtida (Figura 3), a caracterização da cinética de cristalização pode ser realizada determinando-se o tempo de indução ou período de nucleação (relativo ao início da formação dos cristais), o teor máximo de sólidos e o tempo de estabilização total (AZEVEDO; GRIMALDI; GONÇALVES, 2007; RIBEIRO et al., 2009a). O tempo de indução representa o tempo necessário para a formação de um núcleo cristalino estável de tamanho crítico na fase líquida ou o início da formação de núcleos estáveis que darão início ao crescimento dos cristais.

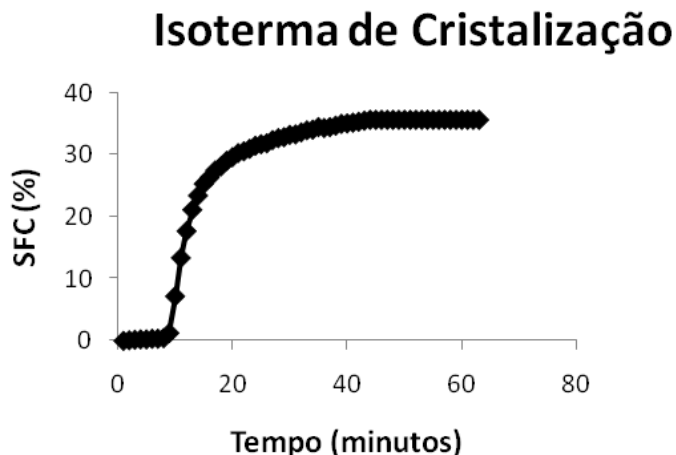


Figura 3. Isoterma de cristalização de uma gordura formulada por redes neurais artificiais. Fonte: GARCIA (2010).

Vários modelos foram descritos na literatura para descrever o processo de cristalização, nos quais as etapas da cristalização, bem como a cristalização isotérmica foram avaliadas. O modelo mais utilizado para descrever a cinética de cristalização isotérmica de gorduras é o modelo de Avrami. Alguns autores utilizam a equação de Avrami modificado também chamada de equação de Avrami-Erofeev. Kloeck (1998) e Vanhoutte (2002) utilizaram a equação de Gompertz para descrever curvas de cristalização obtidas em seus estudos. Foubert et al. (2002) desenvolveram um novo modelo, disponível tanto como uma equação algébrica como uma equação diferencial (FOUBERT et al, 2007).

O modelo de Avrami, desenvolvido em 1940, é o mais utilizado para descrever a cinética de transformação de fases em um sistema isotérmico, e relata a cinética determinada experimentalmente, relacionada à velocidade de crescimento dos cristais e à estrutura final da rede cristalina. A equação de Avrami (Eq. 1) apresenta uma indicação da natureza e comportamento do processo de crescimento dos cristais (FOUBERT et al., 2002; WRIGHT; MARANGONI, 2003; NARINE et al., 2006):

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

Onde, $SFC(t)$ representa o teor de sólidos (%) como função do tempo, $SFC(\infty)$ é o limite do conteúdo de gordura sólida quando o tempo tende ao infinito, k é a constante de Avrami (min^{-n}) e n é o expoente de Avrami, que indica o mecanismo de crescimento dos cristais.

A teoria de Avrami considera que a cristalização ocorre pela nucleação e crescimento dos cristais e que as condições de transformação são isotérmicas, sendo que a nucleação ocorre espacialmente e arbitrariamente e a cinética de crescimento da fase cristalina é linear e dependente somente da temperatura e não do tempo. A constante k é referente à velocidade de cristalização, que depende principalmente da temperatura de cristalização. Essa dependência é geralmente expressa pela equação de Arrhenius considerando tanto a taxa da fase de nucleação quanto de crescimento (WRIGHT et al., 2000; FOUBERT et al., 2002)

O tamanho dos cristais formados no processo de cristalização é controlado pelas taxas relativas de nucleação e de crescimento dos cristais. Uma vez que a nucleação depende mais fortemente da supersaturação do que o crescimento dos cristais, a taxa de nucleação determina essencialmente o tamanho dos cristais. As taxas de nucleação aumentam com o aumento da supersaturação, assim muitos núcleos são formados quando a supersaturação é alta, resultando na formação de cristais pequenos. Por outro lado, quando se tem baixa supersaturação, são formados cristais grandes em menor quantidade (TIMMS, 2003; FOUBERT et al., 2007).

O tamanho do cristal é um parâmetro importante na qualidade de muitos alimentos de base lipídica. Em muitos alimentos sólidos macios é indesejável a sensação de arenosidade causada por cristais de grandes dimensões, assim como a sensação de fusão na boca promovida por gorduras com tamanho de

cristais adequado (FOUBERT et al, 2007). Para aplicação em produtos alimentícios é recomendado que as gorduras apresentem cristais com diâmetro médio inferior a 30µm para evitar essa característica indesejável (HERRERA et al., 1998).

Embora a técnica de RMN venha sendo amplamente utilizada para o estudo da cinética de cristalização, principalmente associada à equação de Avrami, outras técnicas podem ser usadas para tal fim, e a discussão dos dados sobre a cristalização de um determinado material será melhor quanto maior o número de técnicas usadas e parâmetros avaliados. Calorimetria de varredura diferencial (DSC), microestrutura por microscopia sob luz polarizada, difração por raios-x, bem como técnicas reológicas podem ser utilizadas para complementar o estudo da cinética de cristalização (METIN; HARTEL, 1998; FOUBERT et al., 2008).

2.3.5 Microestrutura das gorduras

O principal componente estrutural de uma gordura é a rede cristalina, a qual constitui a base física do sistema lipídico de gorduras plásticas. Tamanho, morfologia e forma polimórfica são as principais propriedades dos cristais que estão relacionadas com as características da rede cristalina tridimensional, e que afetam o comportamento das gorduras, refletindo nas propriedades de textura, aparência e funcionalidade (ROUSSEAU et al., 1998). Diversos atributos dos alimentos de base lipídica são dependentes das características da rede cristalina, como características sensoriais de espalhabilidade e sensação de fusão na boca, estabilidade física de recheios e coberturas, entre outros.

O hábito cristalino preferencial, influenciado pela composição e condições de cristalização, possibilita a formação de diferentes morfologias cristalinas. A rede cristalina tridimensional de uma gordura é formada pelo movimento e agregação dos cristais após a nucleação, o que ocorre por forças brownianas ou de *Van der Waals*. Após tempo prolongado, essa rede formada pode sofrer

alterações com o aumento das forças existentes, devido à estabilização da cristalização, rearranjo e agregação de cristais (WRIGHT; MARANGONI, 2006; CHAWLA; DEMAN, 1990, SHI; LIANG; HARTEL, 2005).

A hipótese mais aceita de que os cristais contidos numa gordura plástica formam a rede tridimensional foi proposta por Haighton (1976) e revisada por De Man e Beers (1978). Essa teoria supõe que a formação de uma estrutura tridimensional é realizada através de ligações entre as partículas de cristais. A formação estaria baseada em dois tipos de ligações: ligações fracas que são facilmente rompidas e reestabelecidas, e ligações mais fortes que não são facilmente quebradas entre as partículas. As ligações fracas são facilmente rompidas quando a gordura é submetida a um trabalho mecânico, originando perda de dureza, que geralmente é recuperada após um tempo de repouso (DE MAN; DE MAN, 2002).

O nível microestrutural e mesoescala da rede cristalina de uma gordura consiste em um conjunto de estruturas com dimensões entre 5 e 200 μm , que é geralmente quantificada por meio da visualização de sua geometria. A definição dos níveis de uma estrutura de rede típica é realizada quando a gordura cristaliza a partir de seu estado totalmente fundido, uma vez que os grupos de triacilgliceróis cristalizam em formas polimórficas específicas (NARINE; MARANGONI, 2005).

Os triacilgliceróis cristalizam em sua maioria como esferulitos, o que implica no crescimento radial dos cristais, que se formam em dimensões de 1 a 4 μm e posteriormente agregam-se formando aglomerados superiores a 100 μm . A formação da rede tridimensional a partir dessa agregação origina o aprisionamento da fase líquida de óleo na matriz de gordura sólida. Entretanto, essa organização estrutural depende de fatores como taxa de resfriamento, temperatura de cristalização, presença e grau de agitação e trabalho mecânico (MARANGONI; NARINE, 2002).

Contudo, os cristais podem ser encontrados também nas formas de agulha e discos. Isto ocorre devido à natureza da nucleação ou as variadas dimensões no

crescimento dos cristais. A nucleação pode ser instantânea, com os núcleos surgindo todos de uma só vez no início do processo, ou esporádica, com o número de núcleos aumentando linearmente com o tempo. Assim, obtêm-se as diferentes formas de cristais durante o crescimento, que pode ocorrer sob uma, duas ou três dimensões, caracterizando os cristais do tipo agulha, disco ou esferulito, respectivamente (MCGAULEY; MARANGONI, 2002; WRIGHT et al., 2002).

2.4. Gorduras para uso específico (*shortenings*)

Originalmente, *shortening* foi o termo usado para gorduras anteriormente usadas na sua forma natural em produtos de panificação, como banha e manteiga. Esse termo surgiu em relação à função propriamente exercida de amaciamento (“short”), principalmente em produtos forneados. Posteriormente, a palavra *shortening* tornou-se o termo utilizado pelos processadores de óleos e gorduras vegetais na produção de substitutos para a banha. Inicialmente associado à produtos gordurosos usados em panificação e forneados em geral, atualmente esse termo é empregado para todo tipo de gordura usada e aplicados nos produtos alimentícios (O'BRIEN, 2003).

Gorduras especiais ou *shortenings* são usualmente misturas de óleos ou gorduras fabricados para aplicações específicas, preparadas baseando-se nas características necessárias para cada tipo de produto, podendo ser adicionado ou não de emulsificantes ou outros aditivos. Há algumas décadas a principal matéria-prima usada na elaboração de *shortenings* eram os óleos e gorduras hidrogenadas, e principalmente bases lipídicas de fontes soja, palma e canola (BRAIPSON-DANTHINE; DEROANNE, 2004).

Três etapas principais estão envolvidas no desenvolvimento de um *shortening* com propriedades funcionais de aplicação (O'BRIEN, 2003):

(1) Requisitos do produto: identificação dos requisitos de funcionalidade do *shortening* a ser desenvolvido, como a aplicação final da gordura, vida de prateleira, requisitos para o processamento industrial.

(2) Composição: Desenvolvimento da formulação do *shortening*, o que inclui os componentes, óleos e gorduras utilizados, assim como aditivos complementares, e as faixas e limites de cada componente para alcançar a funcionalidade desejada.

(3) Condições de processamento: Condições químicas e físicas do processamento que são fundamentais para a aplicação e performance no produto. Os processos envolvidos no processamento do *shortening* englobam desde a escolha e origem das matérias-primas, como etapas de temperagem da gordura até a distribuição final.

As propriedades importantes de um *shortening* em um produto alimentício variam consideravelmente. Em alguns alimentos, a contribuição sensorial de sabor conferida pela gordura é de menor importância, contudo contribui para a qualidade e agregação de valor aos produtos, o que foi evidenciado após o desenvolvimento dos produtos *free-fat*. A consistência associada ao SFC e ponto de fusão, assim como a microestrutura, cinética de cristalização e polimorfismo são de fundamental importância para explicar propriedades físicas dos *shortenings*, que é basicamente dependente de sua composição em ácidos graxos e triacilgliceróis (O'BRIEN, 2003; BRAIPSON-DANTHINE; DEROANNE, 2004).

Dentre as aplicações mais comuns dos *shortenings* estão produtos gordurosos como: margarinas de mesa e margarinas para fins culinário, bolos, pães, massas folhadas, recheios, coberturas e para fritura (GHOTRA; DYA; NARINE, 2002).

2.5. Formulação de gorduras para uso específico

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

A formulação de gorduras para uso específico geralmente é realizada pelo processo de *blending*, onde estão envolvidas diferentes matérias-primas, que são misturadas em proporções definidas para alcançar um perfil de aplicação desejado. As características do produto final obtido neste processo dependem fundamentalmente das matérias-primas empregadas em sua formulação.

A especificação para um novo produto, na maioria das vezes, depende da experiência e conhecimento do formulador, que a cada formulação desenvolvida aumenta seu conhecimento. Esse processo de aprendizagem é acumulativo, sendo assim considerado demorado, trabalhoso e pouco produtivo (BLOCK, 1997).

A partir do início da década de 80, com a incorporação de computadores nas empresas, várias técnicas foram desenvolvidas para otimizar o processo de formulação, tanto técnica quanto economicamente. Dentre elas destacam-se seleções a partir de arquivo de fórmulas e equivalência estatística, baseada na ideia de linearização.

A seleção de formulações por misturas através de cálculos consiste no acompanhamento das flutuações nos preços das matérias-primas a partir de fórmulas, considerando os preços vigentes e a disponibilidade de matérias-primas (LEFEBVRE, 1983). A equivalência estatística é usada para sistemas lineares, considerando que cada componente contribui de forma linear para o parâmetro calculado na mistura final, porém para determinados parâmetros esse método não

é eficiente, como é o caso do teor de sólidos nas gorduras. Os valores de SFC e ponto de fusão não são lineares devido ao efeito eutético, sendo necessária a elaboração das misturas em escala laboratorial e análises para confirmação desses possíveis efeitos (LEFEBVRE, 1983; CHRYSAM, 1985).

Além destas, existem técnicas próprias de cada empresa, como banco de dados ou a experiência do formulador que normalmente trabalha há muito tempo na empresa. Desta maneira, esses métodos são pouco produtivos, acarretando perdas econômicas e de qualidade de produtos (LEFEBVRE, 1983; SMALLWOOD, 1989).

Como alternativa aos procedimentos convencionais de formulação de produtos, têm sido estudados *blending* de gorduras por redes neurais artificiais (RNA). O programa Mix - Programa de formulação de gorduras (BARRERA-ARELLANO et al., 2005) foi desenvolvido para o desenvolvimento prático de formulações de gorduras por misturas (*blending*) utilizando a tecnologia de RNA. Esse sistema vem sendo estudado até o momento, visto que pode ser realizada a predição de diversos parâmetros importantes para o conhecimento das características das gorduras elaboradas por *blending*.

2.6. Redes Neurais Artificiais

As redes neurais artificiais (RNA) podem ser definidas, de forma geral, como um conjunto de tecnologias que utiliza a inteligência artificial com o objetivo de simular o cérebro humano. São técnicas computacionais que apresentam um modelo matemático inspirado no conceito da estrutura neural de organismos inteligentes e que adquirem conhecimento através da experiência, ou seja, podem aprender conceitos a partir de dados observados ao longo do tempo. A RNA é uma ferramenta muito útil quando não se dispõe de informações matemáticas exatas, além de ser capaz de resolver previsões de problemas lineares e não

lineares (JANSSON, 1991; CERQUEIRA et al., 2001; WEIBIAO; NANTAWAN, 2010).

Basicamente, uma RNA se assemelha ao cérebro em dois pontos: o conhecimento é obtido através de etapas de aprendizagem e pesos sinápticos são usados para armazenar o conhecimento. Uma sinapse é o nome dado à conexão existente entre neurônios. Nas conexões são atribuídos valores, que são chamados de pesos sinápticos. Isso deixa claro que as RNAs têm em sua constituição uma série de neurônios artificiais (ou virtuais) que serão conectados entre si, formando uma rede de elementos de processamento (MEHRA; WAH, 1992).

O primeiro modelo de redes neurais, que simula a função dos neurônios humanos função foi desenvolvido por Warren McCulloch e Walter Pitts em 1943. A idéia de simular matematicamente o processo de pensamento humano desencadeou um grande número de pesquisas nesse campo durante as duas décadas seguintes (MCCULLOC; PITTS, 1943).

Diferentes RNAs têm sido desenvolvidas, dentre elas as redes multicamadas *perceptron* (*multilayer perceptron – MLP*), também conhecida como rede multicamada progressiva (*feedforward*), e também do tipo *Hopfield network* e *Kohonen network*, entre outras. Entretanto, a rede mais comum devido a sua versatilidade e potencialidade para resolver problemas complexos é a MLP. Este tipo de rede é constituída geralmente de três camadas principais: camada de entrada, camada escondida e camada de saída. Cada camada é constituída de elementos de processamento, que são denominados de neurônios artificiais (BARILE et al. 2006; WEIBIAO; NANTAWAN, 2010).

Uma RNA é um sistema composto de neurônios interligados, sendo cada um deles formado para processar dados pontuais na rede. A comunicação entre as camadas é realizada através de funções de transferência, que são necessárias para o processamento de informações, transformando os dados de entrada

ponderadas em dados de saída. Um modelo de RNA precisa ser treinada usando um conjunto de dados de treinamento (BRAGA; CARVALHO; LUDEMIR, 2000).

Depois de apresentadas as informações de entrada, estas são transferidas a camada seguinte (intermediária) onde são processadas e então enviadas a camada de saída, onde é obtida a resposta da rede. Após a obtenção da resposta, esta é novamente apresentada à rede para ajuste do erro (sendo novamente processada pelas mesmas camadas), com a finalidade de melhorar o aprendizado e reduzir o erro de treinamento. Esse processo ocorre inúmeras vezes até que seja observada uma estabilização no valor do erro de treinamento apresentado. Assim, considera-se que as informações inseridas foram suficientes para o aprendizado da rede neural treinada, possibilitando à mesma fornecer respostas precisas (HAYKIN et al., 2001; SOUZA et al., 2003).

A Figura 4 apresenta uma representação simplificada de uma rede neural artificial

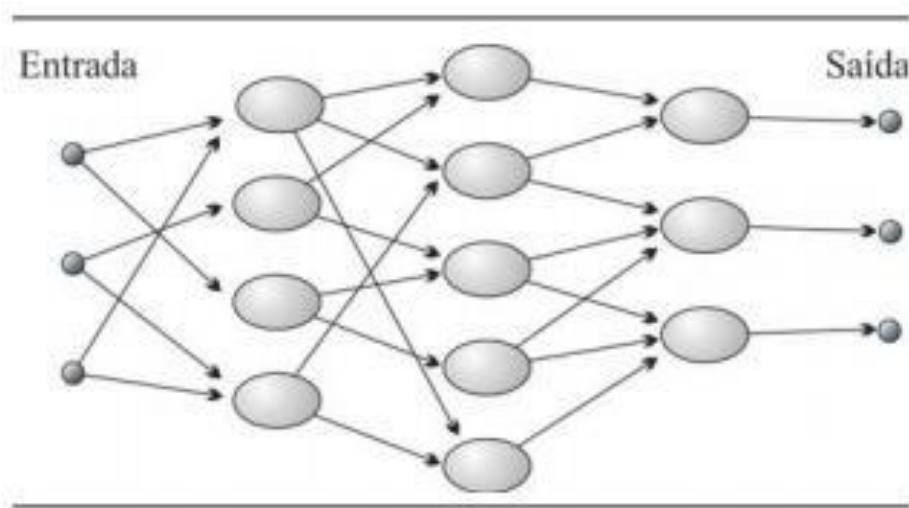


Figura 4. Esquema simplificado de uma RNA. Fonte: FERNEDA (2006).

As RNAs são geralmente diferenciadas pela sua arquitetura e pelo ajuste dos seus pesos durante a aprendizagem, ou seja, como os pesos associados às

conexões estão ajustados nesta etapa. A arquitetura proposta determina o tipo de problema para o qual a rede poderá ser utilizada, sendo definida pelo número de camadas (camada única ou múltiplas), pelo número de nós existente em cada camada (elementos de processamento), pelo tipo de conexão entre eles (*feedforward* ou *feedback*) e também por sua topologia, ou seja o conjunto de interligações entre os neurônios (HAYKIN, 2001; NIEVOLA, 2012).

2.6.1. Aplicações gerais das RNAs

As RNAs têm sido propostas para desempenhar diversas funções em variadas áreas do conhecimento humano, desde diagnósticos médicos à robótica, e também no controle de processos (POULTON, 2002). Na área de ciência e tecnologia de alimentos, As RNAs têm sido aplicadas principalmente em problemas de classificação, predição, reconhecimento de padrões e controle.

Dentre algumas das aplicações na área de alimentos pode-se citar: análises químicas e sensoriais (SORSA et al., 1991; ARTEAGA; NAKAI, 1993; LIU; TAN, 1999), microbiologia (LOU; NAKAI, 2001), para prever a qualidade de alimentos (NI; GUNASEKARAN, 1998; LANGE; WITTEMANN, 2002), em biotecnologia (GLASSEY et al., 1994; ZHANG et al., 1994; YUAN; VANROLLEGHEM, 1999), monitoramento de autenticidade dos alimentos (DA CRUZ et al., 2009), previsão da atividade antioxidante e classificação de chás (CIMPOIU et al., 2011), entre outros.

Na área de óleos e gorduras diversos trabalhos já foram realizados desde a década de 90, utilizando a tecnologia de RNAs. Romero et al. (1991) utilizaram redes neurais no reconhecimento e classificação de óleos e misturas de óleos vegetais a partir de suas composições químicas em ésteres de ácidos graxos. Goodacre e Kell (1993) estudaram a previsão da adulteração de óleo de oliva virgem com outros óleos vegetais, usando uma rede neural treinada com dados de

espectro de massa do óleo de oliva. Vale e Zambiasi (2000) verificaram que a estabilidade oxidativa de óleos vegetais pode ser prevista com sucesso aplicando o programa de Rede de Inteligência Artificial, quando se utiliza o índice de peróxido como parâmetro de estabilidade. Izadifar (2005) utilizaram redes neurais para prever os teores de isômeros *trans*, ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolênico durante o processo de hidrogenação de óleos vegetais.

2.6.2. Formulação de gorduras para uso específico por RNAs

Alternativamente aos métodos convencionais de formulação de gorduras, Block et al. (1997) propuseram a construção de uma rede tipo *perceptron* associada com o processo de aprendizagem com algoritmo do tipo *backpropagation*. Este trata-se de um treinamento supervisionado, onde a partir do erro calculado, o algoritmo corrige os pesos em todas as camadas, retornando da saída até a entrada (NIEVOLA, 2012). Neste trabalho, os autores utilizaram duas bases hidrogenadas de óleo de soja e óleo de soja refinado como matérias-primas para o treinamento da RNA e formulação dos produtos. O treinamento ocorreu a partir dos dados de SFC e ponto de fusão de 63 exemplos de formulações, com diferentes proporções dessas matérias-primas. O processo de aprendizagem foi avaliado por especialistas e considerado satisfatório. Ainda, a partir dos produtos solicitados, os autores comprovaram a eficiência da RNA em alcançar o perfil solicitado e prever os dados de SFC e PF das formulações propostas. Assim, consideraram que a RNA poderia ser uma ferramenta muito útil na otimização do processo convencional de formulação de gorduras especiais.

Na sequência, Block et al. (1999) construíram uma RNA semelhante, treinada com 112 exemplos de formulações, utilizando diferentes matérias-primas hidrogenadas base soja. Além da avaliação de especialistas, este trabalho realizou também uma avaliação estatística do desempenho da RNA. Da mesma

maneira, a possibilidade da utilização das mesmas como uma valiosa ferramenta na melhoria dos processos de formulação de gorduras foi demonstrada.

Comprovada a possibilidade de utilização de uma RNA para formular gorduras especiais a partir de bases hidrogenadas, os autores realizaram a verificação da amplitude do sistema, utilizando o SFC de produtos comerciais como dados solicitados. Com isso, realizaram a avaliação técnica considerando os valores solicitados e os valores previstos pela RNA e ainda, a aplicação da RNA em condições reais de processamento, comparando seus produtos com produtos formulados por métodos convencionais usados nas indústrias de margarinas. A avaliação dos especialistas demonstrou que a RNA apresentou algumas limitações, embora o estudo estatístico tenha indicado que o sistema possui alta eficiência em generalizar dados. Porém, considerando que a RNA foi treinada com apenas três matérias-primas derivadas de uma mesma fonte, diferente dos produtos comerciais, formulados com gorduras de fontes variadas, consideraram os resultados satisfatórios ou melhores que o esperado. Os resultados dos testes em planta piloto indicaram que a RNA foi capaz de formular produtos com as mesmas características dos produtos formulados pelos métodos convencionais (BLOCK et al., 2003).

Após a adequação da maioria das empresas em relação à exigência de redução dos ácidos graxos *trans* nos alimentos, a maioria das indústrias de bases gordurosas modificaram suas matérias-primas. Dentre as matérias-primas usadas como alternativas às gorduras hidrogenadas destacam-se atualmente as gorduras interesterificadas devido à disponibilidade e custo. Visto que o processo de formulação passou a requerer maior empenho por parte dos formuladores, uma vez que essas novas gorduras apresentam comportamentos muito distintos das gorduras anteriormente utilizadas, foi proposto um estudo de utilização de RNA para formulação de produtos zero *trans*.

Gandra et al. (2009) construíram e treinaram uma RNA para formulação de gorduras especiais zero *trans* utilizando gorduras interesterificadas de soja e óleo

de soja. Os resultados obtidos demonstraram que a RNA apresentou a mesma eficiência (generalização e previsão de dados) do que as RNAs treinadas com as gorduras hidrogenadas, com limitações para alcançar o perfil desejado quando utilizados dados de gorduras comerciais de fontes variadas. As RNAs treinadas com gorduras interesterificadas base soja foram eficientes em formular *blends* para aplicação em margarinas, recheios, massa folhada e bolos (MATTIONI, 2010; SCARANTO, 2010; GANDRA, 2011).

Considerando a limitação observada nas gorduras base soja em alcançar perfis específicos, como o das gorduras comerciais produzidas com diferentes bases gordurosas, foi construída e treinada uma RNA com cinco componentes. Barrera-Arellano et al. (2011) estudaram uma RNA treinada com as mesmas gorduras interesterificadas base soja e óleo de soja, acrescentando os óleos de palma e palmíste. Os resultados obtidos demonstraram que o aumento no número de bases gordurosas no sistema facilitou a formulação por *blending*. Isso justifica-se pela diferença nas curvas de sólidos das bases gordurosas, o que permite através de misturas alcançar uma gama de variados perfis de aplicação.

Contudo, somente as informações de SFC e PF das gorduras não são suficientes para prever detalhadamente as características da rede cristalina formada. O comportamento de cristalização dos *blends* de gorduras é um parâmetro importante na definição de uma aplicação industrial, visto que as gorduras modificadas apresentam características de cristalização muito específicas. Assim, faz-se necessária a utilização de parâmetros de cristalização no treinamento das RNAs.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi prever parâmetros de cristalização de *blends* de gorduras, formulados com bases gordurosas interesterificadas de soja, óleos de soja, palma e palmíste, por redes neurais artificiais.

3.2. Objetivos específicos

- Construir e treinar duas redes neurais artificiais de três e cinco componentes para formulação de gorduras utilizando além do SFC, os parâmetros de cristalização T1, T2, T3 e SFC máximo;
- Verificar a aprendizagem e eficiência das redes neurais treinadas em prever os parâmetros de cristalização T1, T2, T3 e SFC máximo;
- Avaliar a capacidade das RNAs em formular *blends* com SFC similares aos de gorduras para recheio de biscoito e para aplicação geral;
- Avaliar a capacidade das RNAs em prever os parâmetros de cristalização dos *blends* formulados para as aplicações específicas;
- Avaliar o comportamento térmico por DSC dos *blends* formulados pelas RNAs;
- Determinar a consistência dos *blends* formulados para aplicação geral.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Matérias-primas

4.1.1. Matérias-primas para formulação dos *blends*

Foram selecionadas cinco matérias-primas de diferentes composição e SFC, visando a possibilidade de formulação de *blends low trans* para aplicações variadas, sendo elas:

(a) Gordura interesterificada A (BI-A): produzida a partir de 40% óleo de soja e 60% óleo de soja totalmente hidrogenado. Cedida por Triângulo Alimentos S/A (Itápolis, SP).

(b) Gordura interesterificada B (BI-B): produzida a partir de 70% óleo de soja e 30% óleo de soja totalmente hidrogenado. Cedida por Triângulo Alimentos S/A (Itápolis, SP).

(c) Óleo de soja refinado (OS), Cargill Agrícola S/A, Mairinque, SP.

(d) Óleos de palma (OP) e palmíste (OPT) refinados cedidos por Triângulo Alimentos S/A (Itápolis, SP).

4.1.2. Gorduras para uso específico

(a) Gordura base soja para aplicação em recheio de biscoito tipo sanduíche (GR): formulada através de rede neural artificial (GANDRA, 2011) com BI-A, BI-B e óleo de soja como matérias-primas, nas proporções 60,75:3,89:35,36, respectivamente. O *blend* foi preparado no laboratório de Óleos e Gorduras (Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP).

(b) Gordura comercial base palma para aplicação geral (GG): cedida pela empresa Cargill Agrícola S/A.

4.2. Rede Neural Artificial

O *Software Mix* foi desenvolvido para formular gorduras com características específicas pelo processo de *blending* (Nitryx Mix™ www.nitryx.com/mix) e se baseia na tecnologia de redes neurais. Este software foi desenvolvido pelo laboratório de Óleos e Gorduras da UNICAMP em parceria com o Departamento de Engenharia de Computação e Automação Industrial da Faculdade de Engenharia Elétrica da UNICAMP (Barrera-Arellano et al., 2005). Neste trabalho foram utilizadas redes neurais do tipo *perceptron* multicamadas com função de ativação sigmoidal e constituídas de uma camada de entrada, duas camadas ocultas e uma camada de saída (BLOCK et al., 1997). Neste estudo foram treinados sistemas de redes neurais através do *Mix* para previsão de parâmetros de cristalização. As redes foram treinadas para mapear as seguintes funções:

$$[SFC] = f(M), \quad [T1] = f(M), \quad [T2] = f(M), \quad [T3] = f(M), \quad [SFC_{\max}] = f(M)$$

onde,

SFC é o conteúdo de gordura sólida em n temperaturas

T1 é o tempo de indução da cristalização (em minutos)

T2 é o tempo médio de cristalização (em minutos)

T3 é o tempo final de cristalização (em minutos)

*SFC*_{max} é o SFC máximo quando estabiliza a cristalização a 25°C (em minutos)

M é o vetor que contém as proporções (0 a 100%) das gorduras usadas para criar o produto (*blend*).

4.3. Métodos

4.3.1. Composição em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos foi determinada utilizando-se um cromatógrafo em fase gasosa (CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM, Santa Clara, EUA), com injetor automático e detector de ionização de chama (FID). A esterificação foi realizada de acordo com o método de Hartman e Lago (1973) e os ésteres metílicos foram separados conforme o método AOCS Ce 1-62 (2009), em coluna capilar DB – 23 (50% cianopropil-metilpolisiloxano) da AGILENT dimensões 60 m, diâmetro int: 0,25 mm, 0,25 µm filme. O programa de temperatura do forno foi de 110°C por 5min, 110°C-215°C (5°C/min), 215°C-24min; temperatura do detector: 280°C; temperatura do injetor: 250°C; gás de arraste: hélio; Razão Split 1:50; volume injetado: 1,0 µL.

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

4.3.2. Composição triacilglicerólica

A composição em triacilgliceróis foi determinada utilizando-se cromatografo gasoso CGC Agilent 6850 Series GC System (Agilent, Santa Clara, EUA), conforme método Ce 5-86 (AOCS, 2009). Utilizou-se coluna capilar DB-17HT (Agilent) constituída de 50%-phenyl-methylpolysiloxane, com 15 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,15 µm de espessura. As condições do procedimento experimental foram as seguintes: injeção split, razão de 1:100; temperatura da coluna de 250°C, programada até 350°C à uma taxa de 5°C/min; hélio como gás de arraste em vazão de 1,0 mL/min; temperatura do injetor de 360°C; temperatura do detector de 375°C; 1,0 mL de volume injetado e concentração da amostra de 20mg/mL em tetrahidrofurano. A identificação dos

grupos de triacilgliceróis foi realizada pela comparação dos tempos de retenção, segundo os procedimentos de Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995).

4.3.3. Conteúdo de gordura sólida (RMN)

O SFC foi determinado utilizando-se um espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) Bruker pc120 Minispec (Bruker, Rheinstetten, Alemanha) e aparelhos de banho seco de alta precisão (0-70°C) TCON 2000 (Duratech, Carmel, EUA). Nesse trabalho foi utilizado o método Cd 16b-93 (AOCS, 2009), adaptado por Ribeiro et al. (2009b). Estes autores modificaram a temperatura padrão para garantir a completa estabilização da cristalização de gorduras interesterificadas produzidas a partir de misturas binárias de óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado. Nesse procedimento de temperatura, as amostras são mantidas a 0°C por 2 horas e, em seguida, permanecem 1 hora em cada temperatura de leitura (10°C; 20°C; 25°C; 30°C; 35°C; 37,5°C; 40°C; 45°C; 50°C; 55°C; 60°C).

4.3.4. Isotermas de cristalização por RMN

As amostras foram fundidas (100°C/15min) e mantidas a 70°C por 1 hora em banho seco de alta precisão TCON 2000 (Duratech, Carmel, EUA), para a completa destruição do histórico cristalino (CAMPOS, 2005). O aumento do conteúdo de gordura sólida em função do tempo de cristalização foi determinado em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) BRUKER pc120 Minispec com compartimento de leitura estabilizado a 25°C. A aquisição de dados foi automática, com medidas tomadas a cada minuto, durante 60 minutos. A partir da cinética de cristalização obtida, determinou-se o período de indução (T1), o tempo médio (T2), o tempo final de cristalização (T3) e o teor máximo de sólidos, SFC_{máx}.

O período de indução, chamado neste trabalho como T1, representa o tempo em minutos em que ocorre o início da formação dos cristais. T2 equivale ao tempo em que a gordura atinge a 50% do teor de sólidos final (estabilizado na temperatura de análise). Por sua vez, o T3 representa o tempo final de cristalização, referente à estabilização do processo, e por fim, o teor máximo de sólidos (SFC máximo), correspondente ao conteúdo de gordura sólida estabilizado no tempo final. A Figura 5 apresenta o esquema de uma isoterma de cristalização, apontando os parâmetros utilizados.

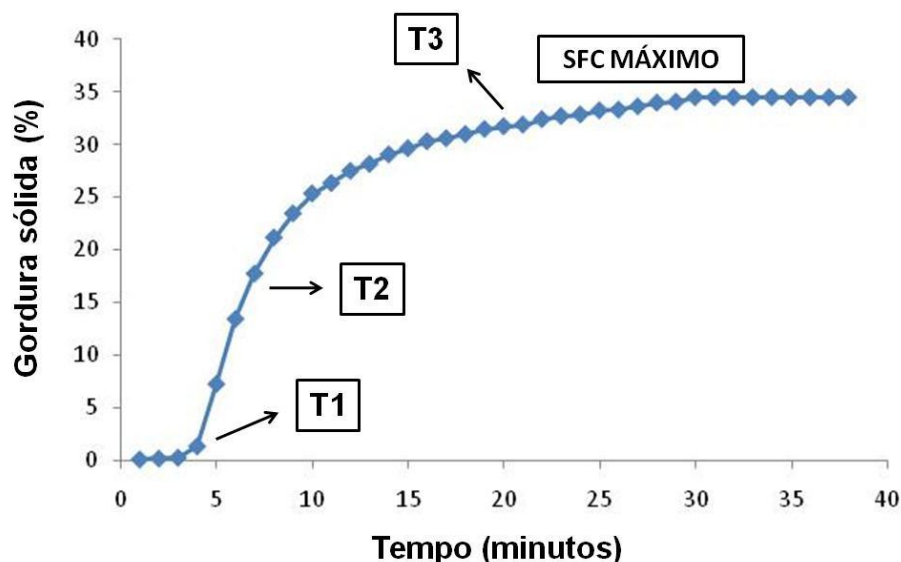


Figura 5. Representação de uma isoterma de cristalização obtida por RMN e os respectivos pontos utilizados: T1, T2, T3 e SFC máximo.

4.3.5. Comportamento térmico

As curvas de cristalização e fusão foram obtidas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), segundo o método Cj 1-94 (AOCS 2009). As determinações foram realizadas em um calorímetro (modelo Q2000 – TA Instruments), utilizando o índio (TA Instruments) como padrão para calibração. Adicionou-se entre 4 mg a

10 mg de amostra em placas herméticas de alumínio. As condições de análise foram:

- Evento de cristalização: 1) Equilíbrio a 80 °C (10 min); 2) Rampa de resfriamento 10 °C/min até -40 °C,

- Evento de fusão: 1) Equilíbrio a -40 °C (30 min); 2) Rampa de aquecimento 5 °C/min até 80 °C.

Foram utilizados os seguintes parâmetros para avaliação dos resultados: temperatura inicial de fusão e cristalização (T_{if} e T_{ic}), temperaturas de pico de fusão cristalização (T_{pf} e T_{pc}), altura de pico de fusão e cristalização (A_{pf} e A_{pc}) entalpias de fusão e cristalização (ΔH_f e ΔH_c) e temperatura final de fusão e cristalização (T_{ff} e T_{fc}).

4.3.6. Consistência

As amostras foram acondicionadas em béqueres de 50 mL e aquecidas até a completa fusão dos cristais em forno de microondas. O acondicionamento das amostras foi realizado em temperatura de refrigeração (5 a 8°C) por 24 h e posteriormente armazenada por 24 h em estufa (BOD) nas temperaturas de análise (RIBEIRO et al., 2009a). As amostras foram analisadas nas temperaturas de 10 e 25°C, que representam, respectivamente, as temperaturas de refrigeração em geladeira e temperatura ambiente.

A medida da consistência das gorduras foi realizada pelo teste de penetração com cone acrílico de ângulo de 45°, em analisador de textura TA-XT2i (Stable Micro Systems, Surrey, UK) controlado por computador. Os ensaios foram conduzidos em quadruplicata nas seguintes condições: Distância: 10 mm; Velocidade: 2,0mm/s; Tempo: 5s. A partir destas condições, 3foi obtida a força de compressão em (gf).

Para realizar a conversão dos dados de penetração em um parâmetro independente do peso e tipo do cone, foi empregada a equação (Equação 2) proposta por Haighton (1959), para o cálculo do *Yield Value*:

$$C = \frac{K \times W}{p^{1,6}} \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

C= *yield value*, em gf/cm²

K= fator que depende do ângulo do cone (para ângulo de 45°, K é igual a 4700)

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

p= profundidade de penetração em 0,1mm

Para os valores de consistência dos *blends* analisados foi realizado análise de Variância (ANOVA) e teste de diferença de Tukey, ao nível de significância de 5%, utilizando o Software Statistica (Data Analysis Software System), versão 7.0 (StatSoft, Inc - 2004).

4.4. Procedimento Experimental

As etapas que constituem este trabalho estão apresentadas na Figura 6 e são descritas detalhadamente na sequência:

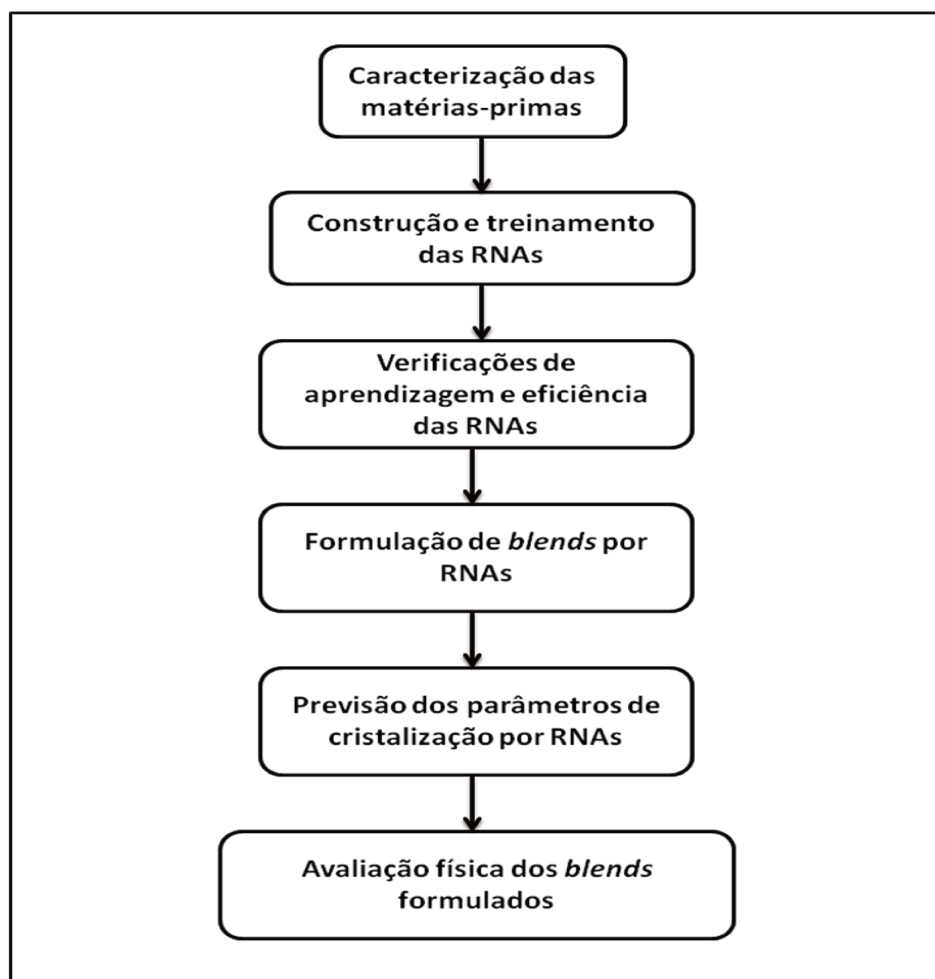


Figura 6. Fluxograma das etapas do procedimento experimental

4.4.1. Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas foram caracterizadas quanto à composição em ácidos graxos e triacilgliceróis, conteúdo de gordura sólida (10, 20, 25, 30, 35, 37,5, 40 e 45°C) e isoterma de cristalização (25°C) por RMN.

4.4.2. Construção e treinamento das RNA

Neste trabalho foram construídos e treinados dois sistemas de redes neurais artificiais constituídos da mesma arquitetura (descrito no item 4.2), porém com diferenças no número de matérias-primas usadas nas formulações, sendo:

RNA1: constituída de três componentes (BI-A, BI-B e óleo de soja) e usada para formular produtos zero *trans* base soja;

RNA2: constituída de cinco componentes (BI-A, BI-B e óleos de soja, palma e palmíste) e usada para formulação de produtos zero *trans* de fontes gordurosas variadas.

4.4.2.1. Preparação das amostras-exemplo para treinamento das RNAs

O número de exemplos utilizados no treinamento das RNAs estudadas neste trabalho foi definido por testes de tentativa e erro, baseando-se em trabalhos anteriores (Block et al., 1997, Gandra et al., 2011). Para o sistema de três componentes (RNA1) foram utilizados 65 exemplos, enquanto que no de cinco componentes (RNA2), foram utilizados 75 exemplos. O universo de exemplos foi construído variando-se a porcentagem dos componentes em 5 e 10 unidades percentuais, obtendo-se todas as possíveis combinações. Destas, foram selecionadas aleatoriamente as amostras-exemplos usadas no treinamento, buscando estabelecer uma representação significativa do universo de exemplos como um todo.

Para o preparo dos *blends*, as gorduras interesterificadas, assim como os óleos de palma e palmíste (semi-sólidos à temperatura ambiente) foram fundidos até sua completa fusão, pesados nas proporções definidas, misturados e homogeneizados. Após o preparo, os *blends* foram armazenados à temperatura

ambiente, sendo então estabilizados para cada análise conforme a especificidade de cada método.

As Tabelas 1 e 2 apresentam as formulações usadas como exemplos no treinamento das RNA1 e RNA2, respectivamente.

Tabela 1. Formulações usadas no treinamento da RNA1 (BI-A, BI-B, Óleo de soja).

Composição (%)				Composição (%)			
<i>Blend</i>	BI-A	BI-B	OS	<i>Blend</i>	BI-A	BI-B	OS
1	0	10	90	34	30	60	10
2	0	50	50	35	30	70	0
3	0	30	70	36	35	5	60
4	10	0	90	37	35	30	35
5	10	10	80	38	40	0	60
6	10	20	70	39	40	15	45
7	10	30	60	40	40	20	40
8	10	40	50	41	40	30	30
9	10	50	40	42	40	35	25
10	10	70	20	43	40	50	10
11	15	25	60	44	40	60	0
12	15	35	50	45	45	15	40
13	15	40	45	46	45	40	15
14	15	55	30	47	50	0	50
15	15	75	10	48	50	10	40
16	20	5	75	49	50	20	30
17	20	10	70	50	50	30	20
18	20	20	60	51	50	40	10
19	20	30	50	52	50	50	0
20	20	35	45	53	60	15	25
21	20	40	40	54	60	20	20
22	20	60	20	55	60	30	10
23	20	80	0	56	60	40	0
24	25	0	75	57	65	25	10
25	25	65	10	58	70	0	30
26	25	15	60	59	70	10	20
27	25	60	15	60	70	20	10
28	30	0	70	61	70	30	0
29	30	10	60	62	80	0	20
30	30	20	50	63	80	10	10
31	30	30	40	64	80	20	0
32	30	40	30	65	90	0	10
33	30	50	20				

Tabela 2. Formulações treinamento RNA2 (BI-A, BI-B, Óleo de soja, óleo de palma e óleo de palmíste).

Composição (%)						Composição (%)					
<i>Blend</i>	BI-A	BI-B	OS	OP	OPT	<i>Blend</i>	BI-A	BI-B	OS	OP	OPT
1	0	10	10	70	10	38	20	30	0	40	10
2	0	10	20	20	50	39	20	30	20	20	10
3	0	10	30	10	50	40	20	30	40	10	0
4	0	10	40	10	40	41	20	40	0	20	20
5	0	10	70	10	10	42	20	40	10	0	30
6	0	20	0	20	60	43	20	50	0	30	0
7	0	20	10	30	40	44	20	50	10	20	0
8	0	20	30	20	30	45	20	70	0	10	0
9	0	20	40	30	10	46	30	0	10	60	0
10	0	30	0	30	40	47	30	0	40	0	30
11	0	30	30	0	40	48	30	0	50	20	0
12	0	40	10	0	50	49	30	0	70	0	0
13	0	40	30	0	30	50	30	10	10	0	50
14	0	40	40	0	20	51	30	10	10	30	20
15	0	50	0	40	10	52	30	10	20	0	40
16	0	60	10	10	20	53	30	10	20	30	10
17	0	60	20	10	10	54	30	30	20	20	0
18	10	0	0	10	80	55	30	40	10	20	0

Continuação da Tabela 2

19	10	0	0	40	50	56	30	60	0	10	0
20	10	0	10	60	20	57	40	0	20	10	30
21	10	0	20	60	10	58	40	10	0	30	20
22	10	0	20	0	70	59	40	20	0	10	30
23	10	0	40	0	50	60	40	20	30	10	0
24	10	0	40	30	20	61	50	0	10	40	0
25	10	0	60	10	20	62	50	0	30	10	10
26	10	0	70	0	20	63	50	10	0	30	10
27	20	0	0	10	70	64	50	10	20	0	20
28	20	0	60	10	10	65	50	20	0	10	20
29	20	10	10	10	50	66	50	20	10	0	20
30	20	10	30	0	40	67	50	30	0	10	10
31	20	10	30	30	10	68	60	0	20	0	20
32	20	10	60	0	10	69	60	0	30	0	10
33	20	20	0	10	50	70	60	10	0	20	10
34	20	20	10	30	20	71	60	20	0	20	0
35	20	20	20	30	10	72	70	0	20	0	10
36	20	20	40	0	20	73	70	0	0	10	20
37	20	30	0	10	40	74	80	0	10	0	10
						75	90	0	0	10	0

4.4.2.2. Treinamento das redes RNAs

Após a definição e elaboração das amostras-exemplos, foi realizada a alimentação dos dados para o treinamento, ou seja, foram inseridos no software *Mix* os dados de entrada e saída para a aprendizagem das RNAs.

As amostras-exemplos foram analisadas quanto ao conteúdo de gordura sólida e isoterma de cristalização, conforme a metodologia descrita nos itens 4.3.3 e 4.3.4, respectivamente.

Utilizou-se para o treinamento das RNAs o SFC nas temperaturas de refrigeração doméstica, temperatura ambiente, fusão corporal durante consumo e próxima ao ponto de fusão de grande parte das gorduras (10, 25, 37,5 e 45°C, respectivamente). Considerou-se desnecessário, neste momento, a utilização de outras temperaturas, uma vez que as RNAs já foram estudadas anteriormente quanto à previsão do SFC (BLOCK et al., 1999; GANDRA, 2011; GARCIA et al, 2012).

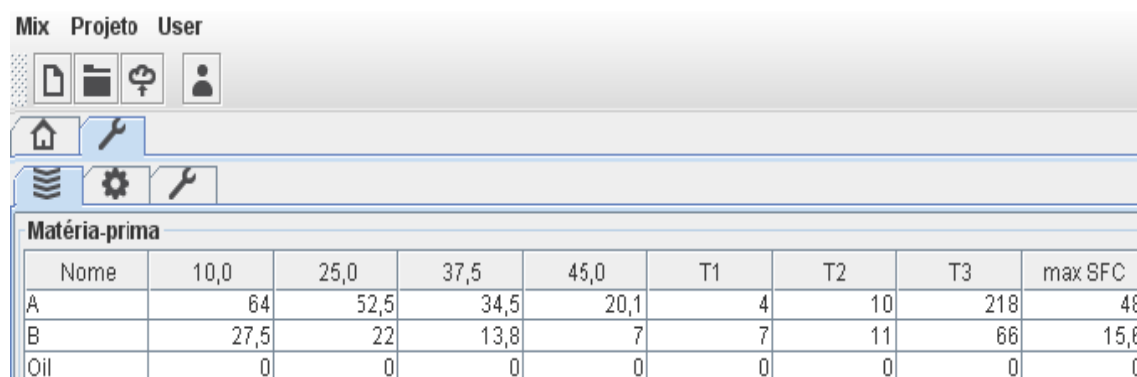
Os dados fornecidos às RNA 1 e 2 para treinamento foram os seguintes:

- (a) Variáveis de entrada: proporção de cada matéria-prima utilizada nos diferentes *blends*.
- (b) Variáveis de saída: conteúdo de gordura sólida em quatro temperaturas (10, 25, 37,5 e 45°C) e parâmetros de cristalização obtidos a partir das isotermas de cristalização a 25°C, sendo eles T1, T2, T3 e SFC máximo (descritos no item 4.3.4).

As RNAs 1 e 2 são constituídas de 8 neurônios na camada de saída, representados pelo SFC em 4 temperaturas (10, 25, 37,5 e 45°C) e pelos parâmetros de cristalização T1, T2, T3 e SFC máximo. A camada de entrada das RNAs 1 e 2 apresentam três e cinco variáveis, respectivamente, que correspondem à porcentagem de cada uma das matérias-primas usadas na

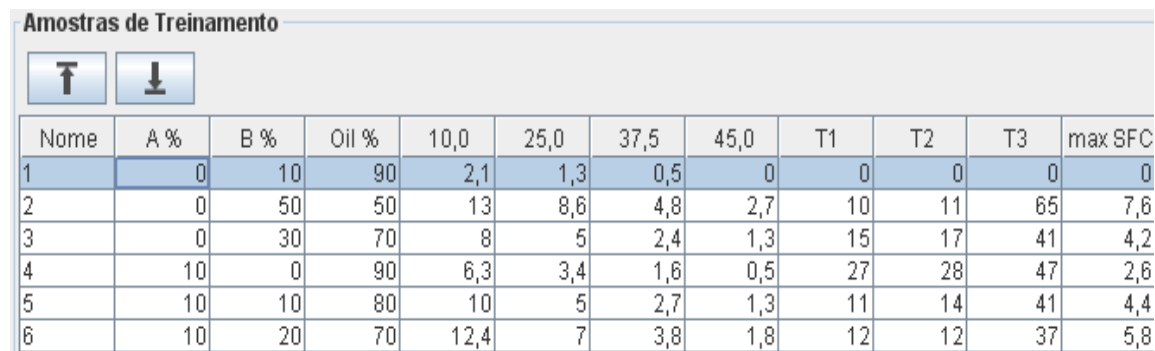
formulação dos *blends* (RNA 1 utilizando 3 componentes e RNA2 com 5 componentes).

A título de ilustração, a Figura 7 demonstra o formato típico da interface do *Software Mix*, onde são inseridos os dados das matérias-primas individuais, a Figura 8 apresenta amostras-exemplo usadas para o treinamento da rede neural.



Nome	10,0	25,0	37,5	45,0	T1	T2	T3	max SFC
A	64	52,5	34,5	20,1	4	10	218	48
B	27,5	22	13,8	7	7	11	66	15,6
Oil	0	0	0	0	0	0	0	0

Figura 7. Representação da interface do *Software Mix* onde são inseridos os dados das matérias-primas individuais.



Nome	A %	B %	Oil %	10,0	25,0	37,5	45,0	T1	T2	T3	max SFC
1	0	10	90	2,1	1,3	0,5	0	0	0	0	0
2	0	50	50	13	8,6	4,8	2,7	10	11	65	7,6
3	0	30	70	8	5	2,4	1,3	15	17	41	4,2
4	10	0	90	6,3	3,4	1,6	0,5	27	28	47	2,6
5	10	10	80	10	5	2,7	1,3	11	14	41	4,4
6	10	20	70	12,4	7	3,8	1,8	12	12	37	5,8

Figura 8. Representação da interface do *Software Mix* onde são inseridos os dados das amostras de treinamento (Proporção de cada componente na mistura, e os respectivos SFC a 10, 25, 37,5 e 45°C e parâmetros de cristalização T1, T2, T3 e SFC máximo)

4.4.3. Verificações das RNAs

4.4.3.1. Verificação da aprendizagem das RNAs

Para a verificação da aprendizagem das RNAs 1 e 2, foram solicitadas respostas para o SFC a 10, 25, 37,5 e 45°C, assim como para os parâmetros de cristalização (T1, T2, T3 e SFC máximo) de 10 amostras-exemplo utilizadas no treinamento e escolhidas aleatoriamente. Esse número de amostras utilizadas foi recomendado por especialistas em RNAs, os quais consideram que um mínimo de 15% do total de exemplos usados no treinamento é um número de amostras suficientes para avaliar a aprendizagem e eficiência das RNAs.

Essa etapa foi realizada através de uma ferramenta denominada *laboratório virtual* no programa Mix (Figura 9), onde obtém-se os valores previstos pela RNA para a formulação desejada. Os valores previstos pelo Mix foram comparados aos valores determinados experimentalmente.

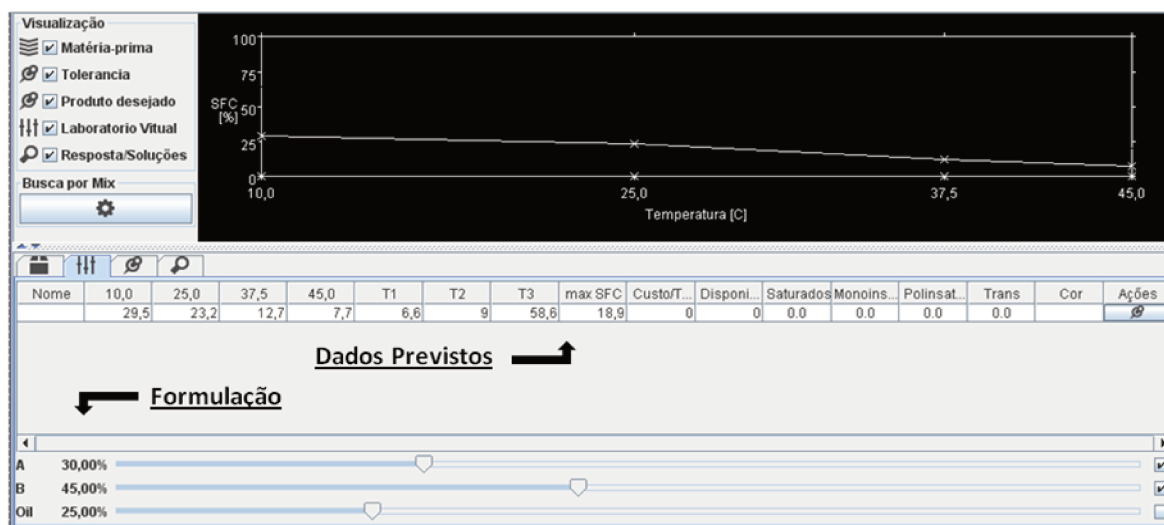


Figura 9. Representação do *laboratório virtual* do Software Mix onde é elaborada virtualmente uma formulação e são apresentados os dados previstos (conteúdo de gordura sólida e parâmetros de cristalização).

As curvas de SFC (previstos x determinados) dos *blends* formulados foram submetidas à análise do Coeficiente de Correlação (R). Para os dados de cristalização (T1, T2, T3 e SFCmáx) previstos e determinados foi realizada a análise de variância (ANOVA) ao nível de 5% de significância. Em ambas análises estatísticas utilizou-se o Software Statistica, versão 7.0 (StatSoft, Inc - 2004).

4.4.3.2. Verificação da eficiência da rede neural artificial

A eficiência das RNAs 1 e 2 em generalizar dados desconhecidos foi testada por meio da solicitação de respostas para o SFC (10, 25, 37,5 e 45°C) e para os parâmetros de cristalização (T1, T2, T3 e SFC máximo) de 10 amostras-exemplos, que, apesar de pertencerem ao universo de exemplos, não foram utilizados no treinamento. Esta etapa também foi realizada no *laboratório virtual* do Mix. Os valores de SFC, T1, T2, T3 e SFCmáx preditos para os *blends* selecionados foram comparados aos valores determinados experimentalmente, utilizando-se as mesmas análises estatísticas propostas no item 2.4.4.

4.4.4. Formulação de *blends* de gorduras com RNAs

Após a verificação da eficiência do treinamento das RNAs, solicitou-se às mesmas respostas de formulações para o perfil das gorduras de uso específico GR e GG, com aplicação em recheio de biscoitos e uso geral, respectivamente. Nesta etapa, utilizou-se como critério de busca o SFC, que é o parâmetro mais utilizado nas indústrias de produtos gordurosos para definir e controlar as características de aplicação de uma base gordurosa. Foram utilizados o SFC em quatro temperaturas (item 4.4.2.2), a fim de buscar respostas sem restringir excessivamente a faixa de SFC solicitado, sendo este, usado como critério de busca por formulações e não avaliado quanto à sua predição (comprovada nos

trabalhos anteriores). Sendo assim, a partir do SFC solicitado, o Mix forneceu respostas de formulações, com diferentes proporções das matérias-primas, que atendem essa característica.

Dentre as respostas, foram selecionadas três diferentes formulações para ambas aplicações, tanto para RNA1 como para RNA2, conforme segue:

(a) RNA1:

As formulações selecionadas foram denominadas RA, RB e RC para recheio de biscoito, e GA, GB e GC para aplicação geral.

(b) RNA2:

As formulações selecionadas para recheio de biscoito foram denominadas RD, RE e RF, enquanto que as formulações para aplicação geral foram denominadas GD, GE e GF.

As gorduras para aplicações específicas e os seus respectivos *blends* formulados pelas RNAs foram caracterizados quanto ao SFC nas temperaturas em que foram solicitados, e também quanto à composição em AG e TAG.

4.4.5. Previsão dos parâmetros de cristalização dos *blends* por RNAs

Para os dados de cristalização (T1, T2, T3 e SFCmáx) previstos pelas RNAs e determinados experimentalmente foi realizado o cálculo do erro relativo (Equação 3) usando software Excel 2007, de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Erro relativo} = \frac{|\text{Valor predito} - \text{valor determinado}|}{\text{Valor determinado}} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

4.4.6. Avaliações físicas dos *blends* formulados

4.4.6.1. Comportamento térmico

O comportamento térmico de todas as formulações propostas pelas RNAs foi determinado por meio da obtenção de suas curvas de fusão e cristalização (metodologia descrita no item 4.3.5) a fim de comparar e avaliar mais detalhadamente os fenômenos térmicos dos *blends* elaborados.

4.4.6.2. Consistência

Os *blends* formulados para aplicação geral, *tanto* pela RNA1 quanto da RNA2 (GA, GB, GC, GD, GE, GF), uma vez que podem ser utilizados na maioria dos produtos gordurosos, foram também avaliados quanto à consistência nas mesmas temperaturas do SFC utilizado no treinamento das RNAs (metodologia item 4.3.6).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das matérias-primas

A Tabela 3 apresenta a composição em ácidos graxos das matérias-primas, assim como seus teores totais de ácidos graxos saturados, monoinsaturados, poliinsaturados e *trans*. As gorduras interesterificadas e o óleo de soja apresentaram composição característica de produtos desta fonte. Ribeiro et al. (2009) produziram gorduras interesterificadas de soja, onde observaram composição em ácidos graxos semelhantes, quando avaliadas as mesmas proporções de óleo totalmente hidrogenado e óleo líquido. O óleo de soja apresentou composição característica, quando comparado à informações da literatura, assim como os óleos de palma e palmíste (O'BRIEN, 2003; REGITANO-D'ARCE, VIEIRA, 2009).

Nas gorduras interesterificadas à base de óleo de soja observou-se o aumento do conteúdo de ácido esteárico e a redução nos teores dos ácidos oléico, linoléico e linolênico, quanto maior a proporção de óleo totalmente hidrogenado como matéria-prima para a sua produção. Conseqüentemente, com o aumento do teor de óleo de soja totalmente hidrogenado nas gorduras interesterificadas maior o teor total de ácidos graxos saturados e menor o teor de ácidos graxos mono e poliinsaturados. Nas gorduras interesterificadas e no óleo de soja predominaram principalmente o ácido esteárico, oléico e linoléico, respectivamente. O óleo de palma e a gordura comercial GG apresentaram teores elevados de ácido palmítico, característico dos produtos à base de óleo de palma. O óleo de palmíste, conhecido como uma fonte láurica, apresentou, conforme esperado, predominância do ácido láurico (45,5%).

A base gordurosa para aplicação em recheio de biscoito mostrou composição característica de produtos à base de óleo de soja, uma vez que foi produzida com as gorduras interesterificadas base soja e óleo de soja.

Todas as matérias-primas avaliadas podem ser consideradas *low trans*, sendo seus teores de ácidos graxos *trans* inexpressivos. A amostra que apresentou maior teor de ácidos graxos *trans* foi a amostra comercial GG, com 1,07%. Porém, vale ressaltar que os isômeros *trans* podem ser formados, embora em pequenas quantidades, no processo de desodorização de óleos e gorduras vegetais e em operações de fritura de alimentos, por mecanismo induzido termicamente (ACKMAN, TAG, 1998; MARTIN et al., 2005). As matérias-primas estudadas nesse trabalho, quando submetidas ao processo de *blending*, permitem a obtenção de gorduras zero *trans* para diversas aplicações alimentícias.

A Tabela 4 exibe a composição triacilglicerólica das matérias-primas. Os óleos e gorduras apresentam grande número de triacilgliceróis diferentes, o que permite defini-los óleos e gorduras como misturas complexas de triacilgliceróis. Nas gorduras interesterificadas, devido à redistribuição dos ácidos graxos pode-se obter maior variedade dos triacilgliceróis, geralmente em menores concentrações. Embora a identificação dos triacilgliceróis represente uma determinação complexa, em virtude das variadas possibilidades de combinações dos ácidos graxos presentes em sua estrutura, é de fundamental importância para elucidar diversas propriedades tecnológicas das gorduras. A composição triacilglicerólica pode explicar, por exemplo, características microscópicas ou macroscópicas de óleos e gorduras, como tipo e tamanho de cristal formado em gorduras cristalizadas, assim como ponto de fusão e dureza (O'BRIEN, 2003). As moléculas de triacilgliceróis (TAG) têm a capacidade de empacotar em diferentes conformações geométricas durante a cristalização. Diferentes polimorfos podem ser constituídos de estruturas cristalinas distintas, mesmo com uma composição química idêntica, apresentando diferentes propriedades físicas (isto é, densidade, estabilidade, e ponto de fusão) (SATO, 2011). Essa característica dos óleos e gorduras é de especial importância ao considerar os processos industriais.

As gorduras interesterificadas de soja apresentaram como TAGs predominantes PStSt, StStSt e StLSt, enquanto que para o óleo de soja,

predominaram PLL, PLO,OLL e LLL. No óleo de palma e gordura comercial GG observou-se maiores quantidades dos TAGs POP e POO, e para o óleo de palmíste prevaleceram os TAGs com ácidos graxos de menor tamanho de cadeia, como LaLaLa, LaLaM e LaLaP e também LaOLa.

A presença de triacilgliceróis PPSt e PStSt em quantidades expressivas estão relacionados com importantes características nas gorduras como estrutura e barreira de umidade, contribuindo para a funcionalidade tecnológica das bases interesterificadas (O'BRIEN, 2003; RIBEIRO et al., 2009b). Por outro lado, baixos teores de triacilgliceróis StStSt tem sido desejáveis para aplicações alimentícias, uma vez que pode proporcionar sensação de areosidade e cerosidade na boca (O'BRIEN, 2003).

Tabela 3. Composição em ácidos graxos das matérias-primas*.

AG (%)	BI-A	BI-B	OS	OP	OPT	GR	GG
C12 – láurico	0,14	0,07	-	0,42	45,56	0,09	0,40
C14 – mirístico	0,15	0,12	0,07	0,86	15,65	0,12	1,09
C16:0 – palmítico	11,31	11,11	10,05	39,64	9,42	10,86	41,30
C18:0 – esteárico	51,68	27,60	3,86	5,23	2,44	33,88	5,90
C18:1 <i>trans</i>	-	-	-	-	-	-	0,85
C18:1 – oléico	10,48	17,85	21,14	42,31	17,65	14,57	34,83
C18:2 <i>trans</i>	-	0,15	0,19	0,11	-	0,07	0,22
C18:2 – linoléico	22,18	37,17	55,35	10,20	2,73	34,49	14,15
C18:3 <i>trans</i>	-	0,37	0,55	-	-	0,21	-
C18:3 – linolênico	2,50	4,03	7,55	0,26	-	4,35	0,14
Outros	1,56	1,53	1,24	0,97	6,56	1,36	1,11
Saturados	64,70	40,20	14,96	46,83	79,62	46,12	49,49
Monoinsaturados	10,62	18,08	21,40	42,60	17,65	14,76	35,13
Polinsaturados	24,68	41,20	62,90	10,46	2,73	38,84	14,29
AG <i>trans</i>	-	0,52	0,74	0,11	-	0,28	1,07

BI-A: base Interesterificada de soja A; BI-B: base Interesterificada de soja B; OS: óleo de soja; OP: óleo de palma; OPT: óleo de palmíste. -: não detectado. *Os resultados representam a média aritmética de duas determinações

Tabela 4. Composição triacilglicerólica das matérias-primas e gorduras técnicas*

Cadeia	TAG (%)	BI-A	BI-B	OS	OP	OPT	GR	GG
C32	CyLaLa	-	-	-	-	1,90	-	-
C34	CLaLa	-	-	-	-	3,80	-	-
C36	LaLaLa	-	-	-	-	12,96	-	-
C38	LaLaM	-	-	-	-	12,29	-	-
C40	LaLaP	-	-	-	-	11,92	-	-
C42	LaMP	-	-	-	-	7,36	-	-
	LaOLa	-	-	-	-	13,23	-	-
C44	LaPP	-	-	-	-	1,71	-	-
	LaOM	-	-	-	-	10,52	-	-
C46	LaOP	-	-	-	-	7,66	-	-
C48	PPP	-	-	-	7,15	-	-	7,20
	LaOO	-	-	-	-	5,51	-	-
	MOP	-	-	-	1,43	1,56	-	0,90
C50	PPSt	3,06	1,65	-	0,86	-	1,92	3,10
	POP	1,09	1,08	0,92	31,77	0,50	1,03	21,22
	PLP	1,53	2,36	2,83	7,08	-	2,02	7,71
C52	PStSt	11,40	5,88	-	-	-	7,15	0,45
	POSt	5,01	3,13	-	5,60	-	3,17	5,15
	POO	-	2,15	3,41	24,28	0,65	1,29	18,10
	PLSt	9,41	6,26	1,73	-	-	6,57	-
	PLO	2,20	6,37	10,56	7,28	-	5,32	12,27
	PLL	2,99	8,33	15,15	1,13	-	7,50	2,50
	PLnL	-	-	3,15	-	-	1,11	-
C54	StStSt	14,34	7,94	-	-	-	9,02	-
	StOSt	8,87	4,58	-	-	-	5,57	0,41
	StOO	-	-	-	2,16	-	-	2,30
	StLSt	18,66	11,46	-	-	-	11,78	-
	OOO	-	-	3,29	4,30	0,58	1,16	5,98
	StLO	6,69	5,44	2,72	-	-	5,24	-
	OLO	-	4,78	12,19	2,07	-	4,50	5,50

Continuação da Tabela 4

StLL	8,93	6,39	-	-	-	5,67	-
OLL	1,71	8,85	17,62	3,05	-	7,61	2,12
LLL	2,90	9,90	19,98	-	-	9,21	0,20
LLnL	-	2,50	5,02	-	-	1,87	-
Outros	1,21	0,95	1,43	3,66	7,87	1,28	4,89

BI-A: base Interesterificada de soja A; BI-B: base Interesterificada de soja B; OS: óleo de soja; OP: óleo de palma; OPT: óleo de palmíste. -: não detectado. *Média de duas determinações

A Tabela 5 apresenta a composição triacilglicerólica por grau de saturação dos triacilgliceróis. Observou-se que a BI-A e o óleo de palmíste apresentaram maiores teores de triacilgliceróis triessaturados (28,8 e 51,94, respectivamente), enquanto que a BI-A apresentou como majoritários os triacilgliceróis dissaturados (44,6%). Da mesma maneira o óleo de palma e a gordura comercial GG apresentaram em sua composição maiores teores de dissaturados, seguido dos monossaturados (45,9 e 34,8%, respectivamente). A gordura BI-B apresentou valores próximo a 25% para triacilgliceróis dissaturados, monossaturados e triessaturados, e percentuais de triessaturados semelhantes a gordura para recheio de biscoito (GR), que foi de 15,4 e 18,1% respectivamente. Os maiores valores de TAGs triessaturados foram observados para o óleo de soja (58%), seguido pela BI-B e gordura GR (26 e 24%, respectivamente).

Tabela 5. Composição triacilglicerólica das bases gordurosas segundo o grau de saturação dos ácidos graxos.

Amostras	SSS	SSU	SUU	UUU
BI A	28,80	44,57	21,29	5,34
BI B	15,47	28,87	29,63	26,03
OS	0,00	6,14	35,76	58,10
OP	8,62	45,88	34,85	7,60
OPT	51,94	34,56	6,92	0,58
GR	18,10	30,14	26,13	24,36
GG	10,75	35,39	35,17	13,80

S= Saturado U=Insaturado. BI-A: base Interesterificada de soja A; BI-B: base Interesterificada de soja B; OS: óleo de soja; OP: óleo de palma; OPT: óleo de palmíste.

O SFC nas temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35, 37,5, 40 e 45°C foi determinado para caracterizar as matérias-primas, uma vez que este é o principal parâmetro para definir uma aplicação na indústria de óleos e gorduras. Adicionalmente, as matérias-primas foram caracterizadas quanto às suas isotermas de cristalização (SFC x tempo). A Figura 10 (A) apresenta o SFC e a Figura 10 (B) apresenta as isotermas de cristalização a 25°C.

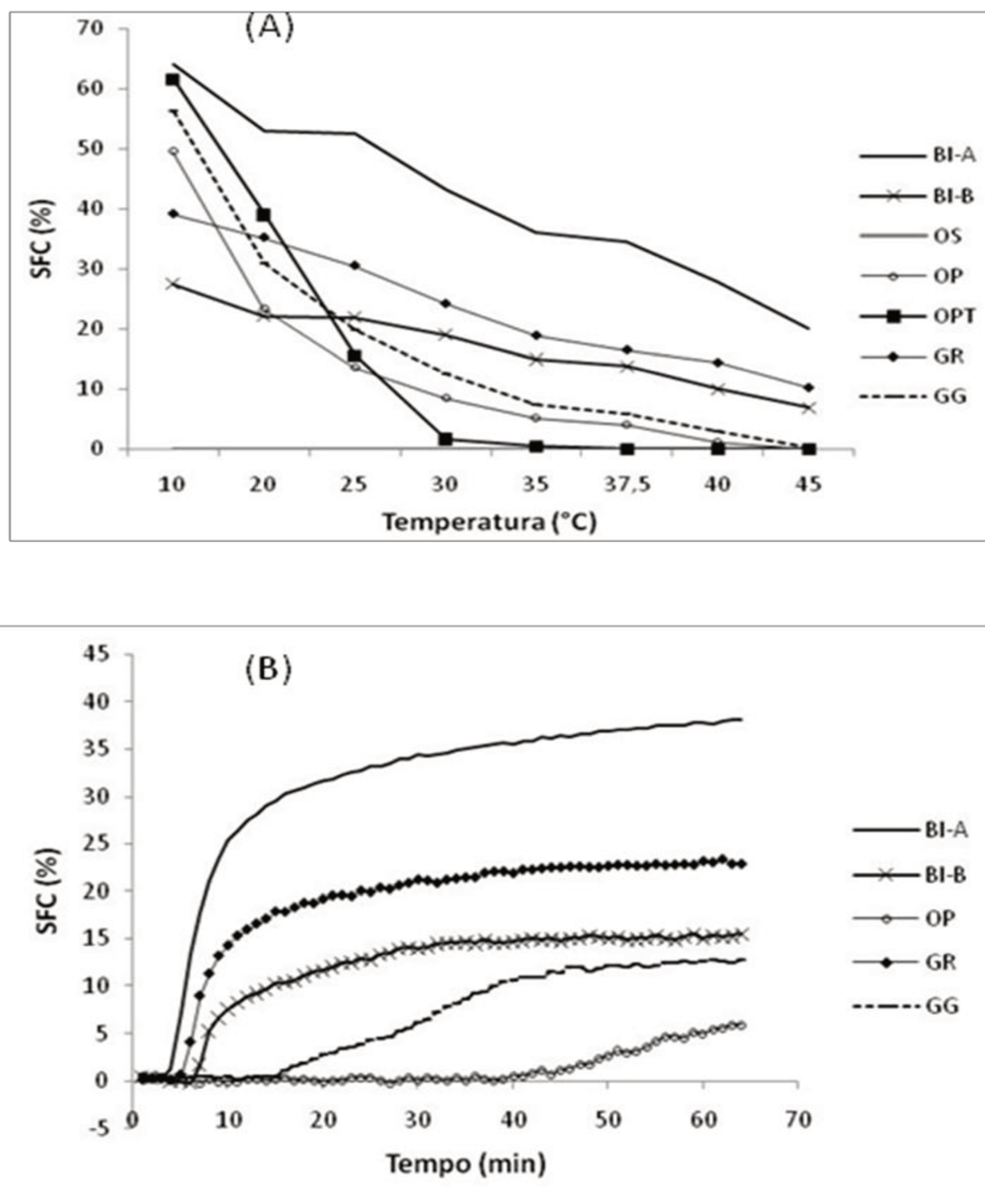


Figura 10. Conteúdo de gordura sólida (A) e Isotermas de cristalização a 25°C (B) das matérias-primas. (OS e OP não cristalizam a 25°C).

Na Figura 10 (A) observou-se que o óleo de soja não apresenta sólidos nas temperaturas estudadas, sendo a BI-A a matéria-prima de maior ponto de fusão e maior SFC em todas as temperaturas. As gorduras interesterificadas de soja (BI-A,

BI-B e GR) apresentaram redução de sólidos menos intensa com o aumento da temperatura, sendo observada em suas curvas menor inclinação (conhecida como curva *flat*) e teor de sólidos mais elevado nas maiores temperaturas. Ribeiro et al. (2009b) também observaram esse tipo de comportamento para gorduras interesterificadas à base de óleo de soja, verificando recristalização ou aumento de sólidos nas faixas entre 20 e 25°C, o que ocasionou a modificação no tempo de temperagem para as leituras de sólidos no RMN, conforme descrição no item 4.3.3.

Os óleos de palma e palmíste, assim como a gordura comercial GG apresentaram elevado teor de sólidos na faixa de 10 a 20°C, porém suas curvas mostram maior inclinação entre 20 a 35°C, sobretudo no óleo de palmíste, o que justifica sua utilização em pequena quantidade em gorduras para aplicação em alimentos onde deseja-se características de fusão rápida na boca, como chocolates e produtos de confeitaria.. Mistura de óleos e gorduras de palma e palmíste levam à formação de compostos eutéticos, derivados de incompatibilidades, devido às diferenças em comprimento da cadeia carbônica, pesos moleculares dos ácidos graxos e formas polimórficas (palmíste tende a formar β e palma β'). Quando as misturas apresentam incompatibilidades, normalmente são observadas separação de fases ou exsudação de óleo, principalmente durante armazenamento. Quando existe este efeito eutético, o empacotamento molecular na rede cristalina fica dificultado, causando amolecimento, que pode ser útil no caso de formulação de margarinas com óleos ou gorduras destas fontes (YOUNG, 1985).

Considerando o uso das cinco bases gordurosas (BI-A, BI-B, OS, OP, OPT) para produção de *blends* pelas RNAs, verifica-se a possibilidade de alcançar uma gama de diferentes aplicações industriais, visto as diferenças nas curvas de sólidos das matérias-primas. A partir das variações nas proporções de cada base gordurosa podem ser obtidos diferentes SFC nos produtos, e com a previsão dos parâmetros de cristalização de cada produto, pode-se avaliar a viabilidade de aplicação industrial dos mesmos, assim como garantir a qualidade e estabilidade dos produtos.

Apesar da grande aplicação do óleo ou gordura de palma nos produtos em decorrência de sua disponibilidade e ausência de isômeros *trans*, o seu uso ainda é limitado, não podendo ser utilizado na totalidade da fase gordurosa em muitos produtos. O óleo de palma apresenta menor teor de sólidos final e cristalização mais lenta, como verificado a partir de sua isoterma de cristalização a 25°C. Com isso, produtos elaborados com óleo de palma podem apresentar problemas tanto de resfriamento e envase/acondicionamento, quanto de cristalização ao longo da estocagem, conferindo características muitas vezes indesejáveis aos produtos, como arenosidade e exsudação de óleo líquido.

A 25°C o óleo de palmíste não apresentou cristalização, o que justifica seu uso para reduzir o teor de sólidos em temperaturas mais elevadas, facilitando a fusão dos produtos na boca (temperatura de 37,5 °C). Porém, esta estratégia pode retardar excessivamente a cristalização, principalmente quando do uso combinado com óleo de palma. Devido às características próprias, o óleo de palmíste pode ser utilizado para a produção de gorduras especiais, principalmente na área de confeitaria (GOH, 1994).

As gorduras interesterificadas à base de soja apresentam maior tempo de indução (T1) e maior teor de sólidos na temperatura de 25°C (Figura 8(B)), o que pode ser reduzido com a utilização do óleo de soja, para gorduras base soja, ou até mesmo com os óleos de palma e palmíste, que permitem uma maior abrangência de aplicações. Esse uso é bastante satisfatório principalmente quando se deseja alcançar características de gorduras comerciais, normalmente de fontes variadas.

5.2. Construção e treinamento das RNAs

Neste trabalho foram treinadas duas RNAs, conforme item 4.4.2, denominadas RNA1 (RNA treinada com matérias-primas de soja) e RNA2 (RNA treinada com matérias-primas de soja/palma/palmíste). O anexo 1 apresenta os dados referentes

aos 65 exemplos elaborados para a RNA1 e o anexo 2 apresenta os dados referentes aos 75 exemplos usados para o treinamento da RNA2.

A determinação do número de exemplos usados nos treinamentos foi baseada em trabalhos anteriores (Block et al., 1999; Gandra et al. 2011). Para a RNA2, constituída de 5 componentes, utilizou-se um número maior de exemplos que foi definido por testes de tentativa e erro, por meio de solicitação de respostas para exemplos conhecidos. A definição do número de exemplos é um processo subjetivo, uma vez que não há um número padronizado de exemplos a serem utilizados. O número de exemplos necessários para garantir um treinamento adequado depende de cada caso, tipo e complexidade do parâmetro que está sendo usado, e geralmente é definido por tentativa e erro.

O treinamento foi conduzido até a estabilização do erro, fornecido pelo próprio *software* durante esta etapa. Não há um número de erro considerado aceitável, porém quando ocorre a estabilização, considera-se que o treinamento atingiu o menor erro. Assim, dado por encerrado o treinamento iniciou-se às etapas de verificação da aprendizagem e eficiência.

5.3. Verificação das RNAs

5.3.1. Verificação da aprendizagem das RNAs

A Tabela 6 apresenta os exemplos utilizados para a verificação da aprendizagem da RNA1, assim como os dados de SFC e cristalização previstos pela RNA e determinados experimentalmente para cada exemplo. Da mesma maneira, a Tabela 6 apresenta os dados preditos e determinados referentes aos exemplos usados para verificar a aprendizagem da RNA2.

O coeficiente de correlação para o SFC (nas temperaturas de 10, 25, 37,5 e 45°C) predito pelas RNAs e determinado experimentalmente foi maior que 0,98 para todos os exemplos analisados, tanto para a RNA1 quanto para RNA2 .

Para os parâmetros de cristalização (T1, T2, T3 e SFCmáx) previstos e determinados experimentalmente foram calculados os erros relativos, obtendo-se:

- **T1:** os erros relativos variaram de 0 a 14,0% para os exemplos usados na verificação da RNA1, sendo que 70% apresentaram erro relativo menor que 10%. Para a RNA2 80% dos exemplos apresentaram erros relativos menor que 10% para este parâmetro.

- **T2:** para a RNA1, 90% dos exemplos apresentaram erros relativos menor que 10%. Na RNA2 observou-se erros relativos de 0 a 13,7% sendo que 70% dos exemplos apresentaram erro relativo menor que 10%.

- **T3:** para a RNA 1, os erros relativos variaram de 3,85 a 31%, onde 70% dos exemplos apresentaram erros relativos menores que 15%. No caso da RNA2 os erros relativos variaram de 4 a 14%, e 70% dos exemplos apresentaram erros relativos menores que 10%.

- **SFCmáx:** para a RNA1, os erros relativos variaram de 0 a 7,7%. Para os exemplos avaliados para a RNA 2, o erro relativo máximo foi 10,2%. Ambas RNAs 1 e 2 apresentaram erros relativos para SFCmax menores que 10%.

Assim, verificou-se que para exemplos usados no treinamento, os erros relativos obtidos em relação aos parâmetros de cristalização podem ser considerados pequenos. Isso ocorre, principalmente no caso do T3, pois trata-se de uma faixa de tempo relativa à estabilização da cristalização, onde o ponto de estabilização é definido pelo operador, o que pode apresentar elevada variação. Além disso, as respostas obtidas pelo equipamento, para T1, T2 e T3 são fornecidas em minutos, por números inteiros (pois a medida ocorre a cada 1 minuto), enquanto que a previsão pela rede neural é fornecida muitas vezes em números decimais. Neste caso, mesmo que o minuto exato seja decimal, o equipamento fornecerá o

número inteiro, causando assim um erro relativo quando comparado ao previsto pela RNA.

De uma forma geral, a aprendizagem das RNAs foi considerada satisfatória, visto que os erros relativos observados para a maioria dos exemplos foram ao redor de 10%, apresentando-se ligeiramente maior para o T3, o que era esperado devido à maior variação deste parâmetro.

Tabela 6. Verificação da aprendizagem da RNA1 através de *blends* usados no treinamento (valores preditos x valores determinados)

	Formulação (%)				SFC (%)				Tempo (min)			SFC (%)
	BI-A	BI-B	OS		10°C	25°C	37,5°C	45°C	T1	T2	T3	SFC _{max}
1	0,0	50,0	50,0	P	13,3	8,9	4,8	2,9	10,0	11,0	55,6	7,4
				D	13,0	8,6	4,7	2,6	10,0	11,0	65,0	7,6
2	10,0	30,0	60,0	P	13,5	9,1	4,8	2,7	9,6	11,1	49,8	7,6
				D	13,4	9,2	5,1	2,8	10,0	11,0	38,0	7,4
3	15,0	40,0	45,0	P	19,0	14,0	7,6	4,5	7,7	9,2	57,0	11,0
				D	17,9	13,8	7,7	4,3	7,0	9,0	72,0	11,3
4	20,0	30,0	50,0	P	19,1	13,9	7,6	4,4	7,9	9,7	56,2	11,1
				D	18,0	12,3	6,9	4,1	8,0	10,0	54,0	10,3
5	25,0	60,0	15,0	P	29,6	24,0	13,1	7,9	6,8	9,1	59,2	19,8
				D	30,5	24,8	13,4	8,3	7,0	9,0	65,0	19,8
6	30,0	40,0	30,0	P	28,2	22,0	12,0	7,2	6,7	9,1	57,3	17,7
				D	26,7	21,8	11,7	7,2	6,0	9,0	48,0	17,5
7	40,0	20,0	40,0	P	28,7	22,1	12,1	7,2	6,5	8,5	58,2	17,6
				D	29,4	22,7	12,2	7,2	6,0	8,0	55,0	17,3
8	50,0	40,0	10,0	P	41,0	32,8	18,3	11,3	5,7	8,9	78,2	28,2
				D	42,0	32,7	18,6	11,7	5,0	8,0	89,0	28,2
9	60,0	40,0	0,0	P	47,5	38,0	21,6	13,5	5,4	8,9	118,2	34,3
				D	47,3	38,0	21,2	12,3	6,0	9,0	110,0	34,5
10	80,0	10,0	10,0	P	52,6	41,5	24,0	15,0	5,3	9,0	135,0	37,9
				D	52,8	41,2	23,9	14,9	5,0	9,0	130,0	37,5

BI-B: base Interesterificada de soja B; OS: óleo de soja. P:valores preditos; D: determinados experimentalmente.

Resultados e Discussão

Tabela 7. Verificação da aprendizagem da RNA 2 através de *blends* usados no treinamento (valores preditos x valores determinados)

	Formulação (%)						SFC (%)				Tempo (min)			SFC (%)
	BI-A	BI-B	OS	OP	OPT		10	25	37.5	45	T1	T2	T3	SFC _{max}
1	0,0	10,0	40,0	10,0	40,0	P	26,5	2,2	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
						D	26,0	1,83	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	00,0	30,0	00,0	30,0	40,0	P	39,6	7,0	2,7	0,2	23,1	41,1	93,0	5,3
						D	38,9	6,9	2,8	0,1	23,0	43,0	97,0	5,9
3	00,0	60,0	10,0	10,0	20,0	P	28,7	11,6	5,9	2,0	9,8	12,0	76,2	8,9
						D	29,1	11,4	6,3	1,4	10,0	13,0	87,0	9,1
4	10,0	00,0	40,0	30,0	20,0	P	24,0	5,3	2,0	0,4	53,0	81,9	102,3	4,4
						D	23,37	5,0	2,1	0,0	56,0	79,0	119,0	4,4
5	20,0	20,0	00,0	10,0	50,0	P	52,0	12,2	6,3	1,9	8,7	11,0	76,2	10,5
						D	53,0	13,0	6,7	1,7	9,0	11,0	80,0	10,4
6	20,0	70,0	00,0	10,0	00,0	P	29,7	24,3	13,8	6,6	5,2	9,1	66,2	20,6
						D	29,1	24,3	13,9	6,7	6,0	8,0	75,0	20,3
7	30,0	10,0	10,0	00,0	50,0	P	55,3	14,6	8,0	2,8	7,5	10,0	65,2	10,8
						D	55,0	14,8	8,1	2,6	7,0	10,0	60,0	11,5
8	40,0	20,0	00,0	10,0	30,0	P	55,5	24,4	13,3	4,8	6,1	9,1	60,2	19,9
						D	54,4	23,8	12,7	3,9	6,0	9,0	57,0	19,2
9	60,0	00,0	30,0	00,0	10,0	P	40,4	27,6	16,5	7,1	5,3	9,1	106,3	22,9
						D	40,8	27,7	16,1	7,4	5,0	8,0	116,0	22,7
10	90,0	00,0	00,0	10,0	00,0	P	62,6	48,9	31,3	16,9	5,1	9,1	214,0	41,5
						D	62,5	49,3	31,2	17,4	4,0	8,0	223,0	41,7

BI-B: base Interesterificada de soja B; OS: óleo de soja; OP: óleo de palma; OPT: óleo de palmiste. P:valores preditos; D: valores determinados experimentalmente.

5.3.2. Verificações da eficiência das RNAs

Nesta etapa foi verificada a eficiência das RNAs em prever os dados de SFC e parâmetros de cristalização de exemplos não usados no treinamento. Conforme descrito no item 4.4.3.2, foram solicitadas respostas para 10 exemplos formulados para este fim, para ambas RNAs (RNA1 e RNA2). Uma vez que estes exemplos não foram utilizados no treinamento, verifica-se a capacidade das RNAs em prever dados para amostras desconhecidas, formuladas com as matérias-primas com as quais foi treinada.

A Tabela 8 apresenta os exemplos usados na verificação e os respectivos dados de SFC e parâmetros de cristalização para a RNA1, assim como a Tabela 9 apresenta os dados referentes à RNA2.

O SFC previsto e determinado dos 10 exemplos analisados, tanto para RNA1 quanto para RNA2, apresentaram coeficiente de correlação maior que 0,98.

Para os parâmetros de cristalização (T1, T2, T3 e SFCmáx) foram calculados os erros relativos dos dados previstos e determinados experimentalmente para os 10 exemplos formulados. Em relação aos erros relativos obtidos para cada parâmetro observou-se o seguinte:

-T1: na RNA1 todos os exemplos analisados apresentaram erros relativos menores que 10%. Para os exemplos usados para verificar a RNA2 obteve-se erros relativos de 0 a 27,5%, dos quais 80% foi menor que 10%.

-T2: os exemplos analisados apresentaram erros relativos entre 0 a 8% para RNA1, enquanto que para a RNA2 variaram de 0 a 13,7% sendo destes 90% menor que 10%.

-T3: para RNA1, os erros relativos dos exemplos variaram de 5,3 a 10,3%, sendo 90% menor que 10%. No caso da RNA2 os erros variaram de 0,3 a 10,6%.

-SFCmáx: os exemplos usados para verificar a RNA1 apresentaram erros entre 1,4 a 8,3%, enquanto que na RNA2 todos os exemplos apresentaram erros relativos menores que 3,7%.

A partir dos resultados obtidos, constatou-se que tanto a RNA1 quanto a RNA2 apresentaram alta capacidade em prever os parâmetros de cristalização, para exemplos usados e não usados no treinamento. Os erros relativos na verificação da eficiência foram muito próximos aos erros obtidos na verificação da aprendizagem, o que comprova que mesmo para exemplos desconhecidos, ou seja, não usados no treinamento, as RNAs apresentaram comportamento de previsão para os parâmetros de cristalização igualmente satisfatório.

Tabela 8. Verificação da eficiência da RNA1 através de *blends* não usados no treinamento (valores preditos x valores determinados)

Formulação (%)				SFC (%)				Tempo (min)			SFC (%)	
	BI-A	BI-B	OS		10	25	37,5	45	T1	T2	T3	SFCmax
1	0,0	20,0	80,0	P	5,9	2,5	1,2	0,6	0,0	27,0	29,6	2,2
				D	5,8	2,4	1,2	0,3	0,0	25,0	32,0	2,4
2	10,0	15,0	75,0	P	9,6	5,8	3,1	1,6	11	12,8	34,8	5,1
				D	9,8	5,6	3,0	1,4	10,0	13,0	37,0	5,3
3	20,0	50,0	30,0	P	24,6	19,1	10,4	6,3	7,1	9,4	57,9	15,1
				D	24,3	20,0	11,3	6,1	7,0	9,0	63,0	15,5
4	30,0	25,0	45,0	P	23,8	18,1	9,8	5,8	7,1	9,4	57,4	14,1
				D	24,2	18,0	9,6	6,0	7,0	9,0	64,0	14,4
5	35,0	35,0	30,0	P	30,0	23,4	12,8	7,7	6,5	8,6	58,7	19,0
				D	29,7	23,5	12,6	7,7	6,0	8,0	62,0	18,6
6	40,0	5,0	55,0	P	23,7	18,2	9,9	5,8	6,8	9,0	56,3	14,2
				D	24,2	18,6	9,5	5,7	7,0	9,0	53,0	13,9
7	45,0	50,0	5,0	P	40,0	32,4	18,0	11,1	5,7	8,8	77,4	27,6
				D	39,7	32,7	18,2	10,8	6,0	9,0	83,0	28,2
8	60,0	5,0	35,0	P	37,0	29,2	16,2	10,0	5,9	8,9	64,5	24,2
				D	36,3	29,0	16,8	9,7	6,0	9,0	70,0	23,7
9	80,0	20,0	0,0	P	55,7	43,9	25,6	16,0	5,2	9,0	141,6	40,8
				D	54,2	43,0	26,1	15,5	5,0	9,0	132,0	38,9
10	90,0	10,0	0,0	P	59,5	46,7	27,7	17,3	5,1	9,1	144,8	43,3
				D	58,4	45,9	27,9	17,0	5,0	9,0	135,0	42,7

BI-B: base Interesterificada de soja B; OS: óleo de soja. P: valores preditos; D: valores determinados experimentalmente.

Tabela 9. Verificação da eficiência da RNA2 através de *blends* não usados no treinamento (valores preditos x valores determinados)

	Formulação (%)						SFC (%)				Tempo (min)			SFC (%)
	BI-A	BI-B	OS	OP	OPK		10	25	37.5	45	T1	T2	T3	
1	10,0	30,0	10,0	20,0	30,0	P	37,2	10,0	5,0	1,0	10,7	12,0	66,2	8,8
						D	37,5	9,8	5,0	1,1	10,0	12,0	71,0	8,6
2	20,0	30,0	30,0	10,0	10,0	P	27,4	14,1	7,7	2,7	6,8	12,0	68,2	11,2
						D	27,6	14,3	7,4	2,6	6,0	13,0	65,0	10,8
3	30,0	20,0	40,0	10,0	00,0	P	33,1	19,0	10,3	4,1	6,3	12,0	65,2	10,9
						D	33,4	19,3	10,1	4,0	6,0	12,0	70,0	11,3
4	40,0	30,0	10,0	00,0	20,0	P	54,6	27,2	15,3	6,0	5,3	9,1	76,2	23,2
						D	54,2	27,0	15,3	6,2	6,0	9,0	83,0	23,5
5	40,0	20,0	10,0	20,0	10,0	P	41,6	24,7	13,6	4,8	6,4	9,4	102,0	18,5
						D	40,9	25,1	13,1	4,9	6,0	9,0	109,0	18,1
6	50,0	20,0	00,0	10,0	20,0	P	50,2	29,3	16,6	6,4	5,4	9,1	96,3	22,6
						D	50,6	29,5	16,5	6,4	6,0	9,0	87,0	22,1
7	60,0	00,0	10,0	20,0	10,0	P	50,2	31,0	17,6	6,8	6,0	9,1	102,3	25,6
						D	50,4	31,1	17,2	6,7	6,0	10,0	113,0	25,2
8	60,0	10,0	10,0	10,0	10,0	P	50,1	32,1	18,9	7,6	5,3	9,1	100,3	25,8
						D	50,6	32,3	18,8	7,5	6,0	9,0	100,0	25,5
9	7,0	10,0	0,0	10,0	10,0	P	54,3	38,3	23,1	10,4	5,2	9,0	102,0	32,5
						D	54,0	38,2	23,0	10,4	6,0	9,0	107,0	31,7
10	80,0	00,0	10,0	10,0	00,0	P	69,3	43,9	27,3	13,0	5,1	9,3	103,3	35,4
						D	68,2	43,5	27,1	13,0	5,0	9,0	112,0	35,1

BI-B: base Interesterificada de soja B; OS: óleo de soja; OP: óleo de palma; OPT: óleo de palmíste. P:valores preditos; D: valores determinados experimentalmente.

5.4. Formulação de *blends* de gorduras com as RNAs

Encerrado o treinamento das RNAs e verificadas suas aprendizagem e eficiência, a RNA pode ser empregada para formular gorduras para uso específico, partindo de um valor de SFC desejado.

A Tabela 10 apresenta os valores de SFC das duas gorduras usadas como padrão para busca de formulações. Como observado nas gorduras interesterificadas de soja, a gordura GR apresenta curva de sólidos característica destas bases, com teor de sólidos ainda elevado em temperaturas altas (37,5 e 45°C), porém com boas características para uso em recheio de biscoito, conforme descrito por Gandra (2011). A gordura GG apresentou curva de sólidos característica de gorduras base palma, com teor de sólidos próxima a zero na faixa entre 37,5 a 45°C. Além disso, a gordura GG mostrou alto SFC nas temperaturas de 10 e 20°C, o que facilita sua aplicação, permitindo seu emprego em grande diversidade de produtos gordurosos.

Considerando que a RNA1 fornece formulações base soja e a RNA2 dispõe do uso de óleo de palma e palmíste para ajustar o SFC desejado, foi possível verificar as diferentes características relacionadas aos parâmetros de cristalização previstos para as formulações.

Tabela 10. SFC das gorduras de uso específico utilizadas como perfil solicitado na busca por formulações pelas RNAs

SFC (%)	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	45°C
GR	39,1	35,17	30,57	24,17	18,89	16,58	14,20
GG	56,5	30,9	19,9	12,5	7,5	5,8	0,3

A Tabela 11 apresenta as formulações selecionadas para formulação, propostas pelas RNA1 e RNA2, para o SFC das gorduras técnicas GR e GG.

Tabela 11. *Blends* sugeridos pelas RNA1 e RNA2 para o SFC das gorduras GR (recheio de biscoito) e GG (aplicação geral)

Formulação (%)	BI-A	BI-B	Óleo de soja	Óleo de palma	Óleo de palmíste
RNA1	RA	50,0	31,5	18,5	-
	RB	41,8	50,1	8,1	-
	RC	38,7	59,4	1,9	-
RNA 2	RD	48,6	17,0	17,8	13,6
	RE	56,3	8,6	28,6	2,9
	RF	48,6	20,4	9,0	22,0
RNA1	GA	11,9	88,1	0,0	-
	GB	40,3	56,6	3,1	-
	GC	61,1	9,2	29,7	-
RNA2	GD	39,3	1,4	13,6	11,6
	GE	30,0	25,2	1,3	1,9
	GF	20,0	29,9	0,0	30,0

RA, RB, RC, RD, RE, RF: *blends* para o SFC da gordura GR; GA, GB, GC, GD, GE: *blends* para o SFC da gordura GG.

A Figura 11 representa o SFC previsto pelas RNAs para as formulações elaboradas. As curvas de sólidos demonstram a maior facilidade de alcançar as características de SFC quando dispõe-se de um número maior de componentes para elaboração dos *blends*. Além disso, quando o óleo de palma e palmíste são utilizados obtém-se maior queda nos teores de sólidos nas temperaturas superiores, o que permite alcançar as características das gorduras comerciais

brasileiras, que são elaboradas na maioria das vezes com fonte variadas, como palma, algodão, soja, etc.

As duas RNAs (RNA1 e RNA2) foram eficientes em formular *blends* para aplicação em recheio de biscoito, baseadas no SFC da gordura GR (base soja). Por outro lado, para alcançar o SFC da gordura de aplicação geral GG, os *blends* da RNA2 (GD, GE e GF) apresentaram melhores respostas de SFC, pela utilização dos óleos de palma e palmíste. Os *blends* formulados apenas com as gorduras base soja da RNA1 (GA, GB e GC) apresentaram maior dificuldade de ajuste ao SFC desejado. Contudo, a RNA1 apresentou respostas de *blends* com o SFC mais próximo quanto possível do desejado.

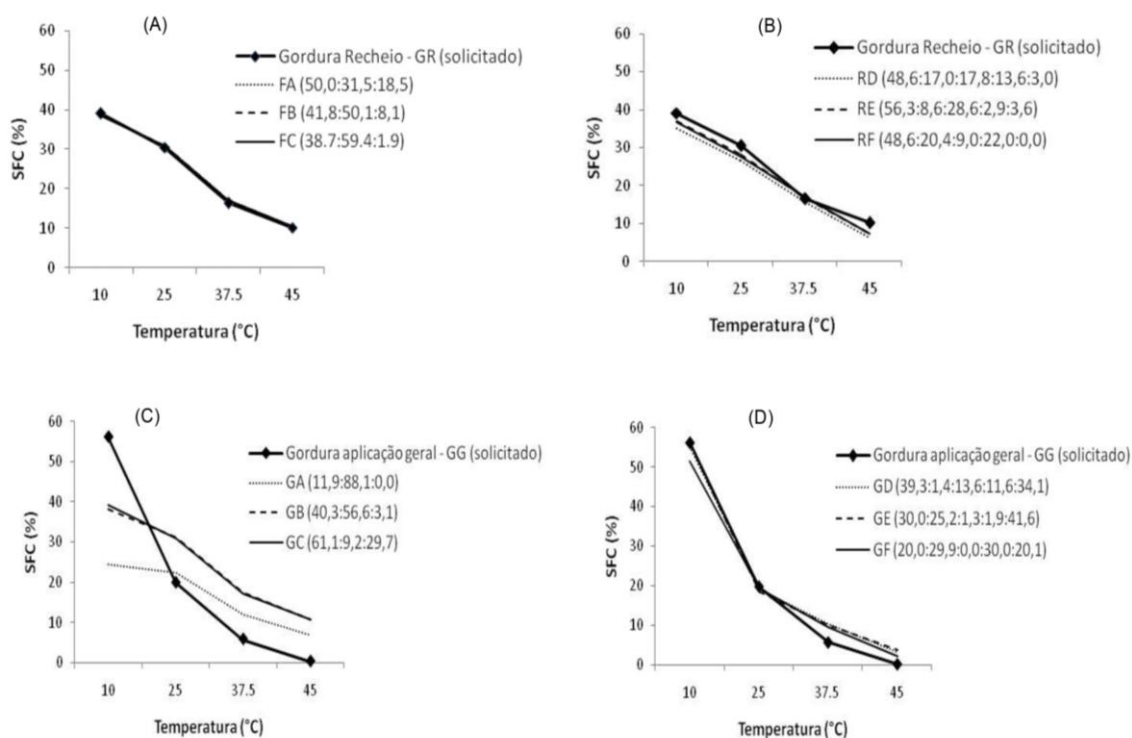


Figura 11. SFC (valores preditos pelas RNAs) das gorduras usadas como perfil solicitado (GR e GG) e os respectivos *blends* sugeridos pelas RNAs. A e C = RNA1; B e D= RNA2

Os valores preditos pelas RNAs para o SFC foram verificados experimentalmente, apresentando valores de coeficiente de correlação acima de 0,97.

A Tabela 12 apresenta a composição em ácidos graxos dos *blends* para aplicação em recheio de biscoitos, formulados pela RNA1 (RA, RB e RC) e pela RNA2 (RD, RE e RF). As formulações base soja (RA, RB e RC) apresentaram teores inferiores de C16:0 quando comparadas às formulações da RNA2 (RD, RE e RF), enquanto que o conteúdo de C18:2 foi ligeiramente maior para as formulações da RNA1. Todas as formulações elaboradas podem ser consideradas zero *trans*, o que demonstra que a RNA também fornece informações sobre a composição dos *blends* formulados, possibilitando ao formulador utilizar esse parâmetro como critério de seleção de formulações.

Nas formulações dos *blends* para aplicação geral, os resultados obtidos para composição em ácidos graxos (Tabela 13) demonstra maiores diferenças nos teores de C18:0 e C18:2. Os *blends* da RNA1 apresentaram valores maiores de C18:0 e C18:2 quando comparados aos *blends* da RNA2. Além disso, observou-se também a presença de teores significativos de C12:0 nos *blends* da RNA2, provenientes do óleo de palmíste. Estes teores favoreceram o maior conteúdo de AG saturados nos *blends* da RNA 2, os quais obtiveram valores de 52,8 a 60,2% enquanto que os *blends* da RNA1 apresentaram entre 41,8 e 47,9% de ácidos graxos saturados. Também foram observados menores teores de AG poliinsaturados totais nos *blends* da RNA2 comparados aos *blends* da RNA1.

A diferença na composição dos *blends* da RNA1 e RNA2 formulados para aplicação geral explicam as diferenças observadas no SFC destas formulações, onde os *blends* da RNA1, cujas matérias-primas são somente de soja, apresentaram menor teor de sólidos na temperatura de 10°C, e maior teor de sólidos nas temperaturas de 37,5 e 45°C. A presença de C18:0 em maior quantidade nos *blends* base soja pode ser responsável pelo maior ponto de fusão destas gorduras. No entanto, nos *blends* da RNA2 a presença de AG saturados de

menor ponto de fusão (PF), como o C12:0 (que colaboraram para o maior teor de saturados total nas gorduras) pode ter influenciado no maior teor de sólidos a 10°C porém menor ponto de fusão desses *blends*.

Tabela 12. Composição em ácidos graxos dos *blends* sugeridos para GR

AG (%)	RA	RB	RC	RD	RE	RF
C12 :0	0,09	0,09	0,10	1,50	1,74	0,17
C14:0	0,13	0,13	0,13	0,69	0,70	0,29
C16:0	11,01	11,11	11,17	14,85	11,69	17,39
C18:0	35,25	35,74	36,47	31,28	32,81	32,24
C18:1 <i>trans</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C18:1 <i>cis</i>	14,77	15,04	15,06	18,17	15,34	19,95
C18:2 <i>trans</i>	0,08	0,09	0,09	0,07	0,07	0,07
C18:2 <i>cis</i>	33,04	32,38	31,71	28,42	31,91	25,59
C18:3 <i>trans</i>	0,22	0,23	0,23	0,16	0,19	0,12
C18:3 <i>cis</i>	3,92	3,68	3,50	3,28	3,92	2,77
Outros	1,49	1,52	1,54	1,57	1,63	1,40
Σ Saturados	46,48	47,07	47,86	48,32	46,94	50,10
Σ Monoinsaturados	14,77	15,04	15,06	18,17	15,34	19,95
Σ Polinsaturados	36,95	36,05	35,22	31,70	35,83	28,36
Σ <i>Trans</i>	0,30	0,32	0,32	0,24	0,26	0,20

RA, RB e RC: *blends* formulados pela RNA1; RD, RE e RF: *blends* formulados pela RNA2

Tabela 13. Composição em ácidos graxos dos *blends* sugeridos para GG

AG (%)	GA	GB	GC	GD	GE	GF
C12 :0	0,08	0,10	0,09	15,64	19,02	9,33
C14:0	0,12	0,13	0,12	5,51	6,60	3,47
C16:0	11,13	11,16	10,92	13,78	10,99	19,37
C18:0	30,47	36,57	35,26	22,66	23,62	20,65
C18:1 <i>trans</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C18:1 <i>cis</i>	16,97	14,98	14,32	18,17	16,06	23,67
C18:2 <i>trans</i>	0,13	0,09	0,07	0,04	0,04	0,08
C18:2 <i>cis</i>	35,39	31,69	33,41	18,88	18,07	19,16
C18:3 <i>trans</i>	0,33	0,23	0,20	0,08	0,10	0,11
C18:3 <i>cis</i>	3,85	3,52	4,14	2,10	1,87	1,78
Outros	1,53	1,53	1,46	3,15	3,62	2,38
Σ Saturados	41,80	47,95	46,39	57,58	60,24	52,82
Σ Monoinsaturados	16,97	14,98	14,32	18,17	16,06	23,67
Σ Polinsaturados	39,23	35,22	37,55	20,97	19,94	20,94
Σ <i>Trans</i>	0,46	0,32	0,27	0,12	0,14	0,19

GA, GB e GC: *blends* formulados pela RNA1; GD, GE e GF: *blends* formulados pela RNA2

A Tabela 14 apresenta a composição triacilglicerólica dos *blends* formulados para recheio de biscoito, onde observou-se que os *blends* base soja (RA, RB e RC) apresentaram como TAGs predominantes LLL, StLSt, PLSt, enquanto que para os *blends* da RNA2 predominaram o StLSt e também TAGs de cadeias com menor número de carbonos (32 a 48), provenientes dos óleos de palma e palmíste. A Tabela 16 apresenta os percentuais de TAG segundo o grau de saturação, mostrando que as formulações apresentaram, no geral, valores muito semelhantes para os TAGS trissaturados (SSS), dissaturados (SSU), diinsaturados (SUU) e triinsaturados (UUU).

Nas composições triacilglicerólicas dos *blends* formulados para aplicação geral (Tabela 15), observou-se como TAGs predominantes para os blends da RNA1 o PStSt, PLL, StLSt, StStSt, OLL,LLL, enquanto que para os blends da RNA2 o StStSt, StLSt e POO e POP (em maiores quantidades na formulação GF), e também TAGs de cadeias menores como LaLaLa e LaLaP. A Tabela 16 apresenta os valores calculados de TAGs conforme o seu grau de saturação, demonstrando que os *blends* base soja (GA, GB, GC) apresentaram menores teores de SSS e maiores teores de SUU e UUU quando comparados aos *blends* da RNA2 (GD, GE e GF). Os valores de SSU foram levemente menores nos *blends* base soja.

Tabela 14. Composição triacilglicérica dos *blends* sugeridos para o perfil da GR

Cadeia	TAG (%)	RA	RB	RC	RD	RE	RF
C32	CyLaLa	-	-	-	0,06	0,07	0,00
C34	CLaLa	-	-	-	0,11	0,14	0,00
C36	LaLaLa	-	-	-	0,39	0,47	0,00
C38	LaLaM	-	-	-	0,37	0,44	0,00
C40	LaLaP	-	-	-	0,36	0,43	0,00
C42	LaMP	-	-	-	0,22	0,26	0,00
	LaOLa	-	-	-	0,40	0,48	0,00
C44	LaPP	-	-	-	0,05	0,06	0,00
	LaOM	-	-	-	0,32	0,38	0,00
C46	LaOP	-	-	-	0,23	0,28	0,00
C48	PPP	-	-	-	0,97	0,21	1,57
	MOP	-	-	-	0,24	0,10	0,31
C50	PPSt	2,05	2,11	2,16	1,88	1,89	2,01
	POP	1,06	1,07	1,08	5,21	1,91	7,82
	PLP	2,03	2,05	2,05	2,61	2,08	3,04
C52	PStSt	7,55	7,71	7,90	6,54	6,92	6,74
	POSt	3,49	3,66	3,80	3,73	3,25	4,31
	POO	1,31	1,35	1,34	4,29	1,89	6,09
	PLSt	7,00	7,21	7,39	5,95	6,33	6,01
	PLO	5,06	4,97	4,84	5,02	5,02	4,92
	PLL	6,92	6,65	6,39	5,72	6,77	4,76
	PLnL	0,58	0,26	0,06	0,56	0,90	0,28
C54	StStSt	9,67	9,97	10,27	8,32	8,76	8,59
	StOSt	5,88	6,00	6,15	5,09	5,39	5,25
	StOO	0,00	0,00	0,00	0,29	0,06	0,48
	StLSt	12,94	13,54	14,03	11,02	11,49	11,41
	OOO	0,61	0,27	0,06	1,19	1,09	1,24
	StLO	5,56	5,74	5,87	4,66	5,01	4,61
	OLO	3,76	3,38	3,07	3,26	3,96	2,53
	StLL	6,48	6,93	7,25	5,43	5,58	5,64
	OLL	6,90	6,58	6,25	5,89	6,85	4,89

Continuação da Tabela 14

LLL	8,26	7,79	7,38	6,65	8,20	5,23
LLnL	1,72	1,66	1,58	1,32	1,65	0,96
Outros	1,17	1,10	1,06	1,90	1,77	1,71

RA, RB e RC: *blends* formulados pela RNA1; RD, RE e RF: *blends* formulados pela RNA2

Tabela 15. Composição triacilglicerólica dos *blends* sugeridos para GG

Cadeia	TAG (%)	GA	GB	GC	GD	GE	GF
C32	CyLaLa	-	-	-	0,65	0,79	0,38
C34	CLaLa	-	-	-	1,30	1,58	0,76
C36	LaLaLa	-	-	-	4,42	5,39	2,60
C38	LaLaM	-	-	-	4,19	5,11	2,47
C40	LaLaP	-	-	-	4,06	4,96	2,40
	COLa	-	-	-	0,38	0,46	0,22
C42	LaMP	-	-	-	2,51	3,06	1,48
	LaOLa	-	-	-	4,51	5,50	2,66
C44	LaPP	-	-	-	0,58	0,71	0,34
	LaOM	-	-	-	3,59	4,38	2,11
C46	LaOP	-	-	-	2,61	3,19	1,54
C48	PPP	-	-	-	0,83	0,14	2,15
	LaOO	-	-	-	1,88	2,29	1,11
	LaOL	-	-	-	0,26	0,32	0,15
	MOP	-	-	-	0,70	0,68	0,74
C50	PPSt	1,82	2,17	2,02	1,33	1,35	1,36
	POP	1,08	1,08	1,04	4,42	1,42	10,17
	PLP	2,26	2,04	1,99	1,84	1,23	3,14
C52	PStSt	6,54	7,92	7,51	4,56	4,90	4,04
	POSt	3,35	3,79	3,35	2,66	2,40	3,62
	POO	1,89	1,32	1,21	3,53	1,32	8,06
	PLSt	6,63	7,39	6,84	4,02	4,42	3,75
	PLO	5,87	4,82	5,07	3,23	2,54	4,53
	PLL	7,69	6,39	7,09	3,48	3,21	3,43

Continuação da Tabela 15

C54	StStSt	8,70	10,27	9,49	5,75	6,30	5,24
	StOSt	5,09	6,17	5,84	3,55	3,82	3,14
	StLSt	12,32	14,01	12,46	7,49	8,49	7,16
	OOO	0,00	0,10	0,98	1,14	0,37	1,41
	StLO	5,59	5,86	5,40	3,08	3,41	2,96
	OLO	4,21	3,08	4,06	1,96	1,40	2,05
	StLL	6,69	7,22	6,04	3,60	4,29	3,70
	OLL	8,00	6,24	7,09	3,34	3,00	3,36
	LLL	9,07	7,39	8,62	4,00	3,62	3,54
	LLnL	2,20	1,57	1,72	0,72	0,70	0,75
Outros		0,98	1,17	2,19	3,84	3,27	3,48

GA, GB e GC: *blends* formulados pela RNA1; GD, GE e GF: *blends* formulados pela RNA2.

Tabela 16. Composição triacilglicérica dos *blends* sugeridos para o perfil da GR e GG segundo o grau de saturação dos ácidos graxos.

Amostras	SSS	SSU	SUU	UUU
RA	19,27	32,39	25,91	21,25
RB	19,79	33,54	25,90	19,67
RC	20,33	34,50	25,75	18,35
RD	19,36	34,82	26,16	18,31
RE	19,66	31,72	25,45	21,74
RF	19,05	38,14	26,78	14,85
GA	17,06	30,74	27,74	23,48
GB	20,36	34,47	25,70	18,39
GC	19,02	31,52	25,75	22,47
GD	30,25	35,78	19,74	11,16
GE	34,31	35,97	17,47	9,08
GF	23,41	38,26	24,58	11,10

S= Saturado U=Insaturado. RA, RB e RC: *blends* formulados pela RNA1; RD, RE e RF: *blends* formulados pela RNA2. GA, GB e GC: *blends* formulados pela RNA1; GD, GE e GF: *blends* formulados pela RNA2.

5.5. Previsão dos parâmetros de cristalização dos *blends* por RNAs

O treinamento das RNAs com os dados de cristalização permite que, ao se escolher uma formulação pelo SFC, também se possa obter informações práticas sobre a cristalização do *blend* que será formulado. Assim, verificou-se a capacidade das RNAs em prever os parâmetros de cristalização dos *blends* elaborados para aplicação em recheio de biscoito (Tabela 17) e aplicação geral (Tabela 18).

Nesta etapa foram avaliados os valores preditos pelas RNAs e determinados experimentalmente, quanto ao T1 (tempo de indução), T2 (tempo médio de cristalização), T3 (tempo final) e SFC_{máx} (teor de sólidos final) das isotermas de cristalização a 25°C. Para cada parâmetro analisado foi calculado o erro relativo (%), conforme descrito no item 4.4.5.

Observou-se que os *blends* para recheio de biscoito (RA, RB, RC, RD e RF) apresentaram T1 entre 5 e 6 minutos, onde os erros relativos entre os valores preditos e determinados foram menores que 8,2% para 4 dos 6 *blends* elaborados. O T2 variou entre 8 e 9 minutos, ou seja, os *blends* atingiram 50% do seu teor de sólidos no equilíbrio, a 25°C, dentro dessa faixa de tempo. Para este parâmetro os erros relativos obtidos variaram de 0,7 a 8,7%. O T3 foi o parâmetro de cristalização que apresentou maior variação entre os *blends*, devido às diferenças nos tempos de estabilização da cristalização das diferentes matérias-primas. A amostra RF apresentou maior tempo de estabilização, que pode ser explicada pelo seu maior teor de óleo de palma, o qual apresenta cristalização mais lenta. Além disso, também verificou-se para T3 maior desvio padrão entre as repetições, confirmando que trata-se de um dado de análise mais subjetivo; com isso os erros relativos obtidos, apesar de maiores que para os demais parâmetros, não são considerados mais altos. Neste caso, os erros relativos obtidos variaram de 0,1 a 18,9%. O SFC máximo a 25°C foi maior para os *blends* base soja (RA, RB e RC), próximo a 25%, enquanto que os *blends* da RNA2 (RD, RE e RF) apresentaram

SFC máximo na faixa de 19-23%, devido às características de suas matérias-primas. Os erros relativos para o SFC_{máx} entre os valores preditos e determinados variaram de 0,15 a 11,0%.

Nos *blends* formulados para o perfil da gordura de aplicação geral (GG) foram observados erros relativos semelhantes. Para T1 os *blends* formulados pela RNA1 base soja (GA, GB e GC) apresentaram valores próximos a 6 minutos, enquanto que os *blends* da RNA2 apresentaram T1 na faixa de 7 a 8 minutos. Os erros relativos obtidos para T1 variaram de 0,8 a 15,4%. Para T2 os erros relativos obtidos para todos os *blends* foram menores que 10%, sendo os valores na faixa de 8 a 9 minutos. Para T3 os erros relativos obtidos variaram entre 0,3 e 16,8%, sendo os maiores para os *blends* da RNA2. Porém da mesma maneira que nos *blends* para aplicação em recheio, obteve-se maior desvio padrão entre as repetições para este parâmetro (T3), que também apresentou valores maiores (cristalização mais lenta) para os *blends* da RNA2. Para o SFC_{máx} obteve-se erros relativos de 2,2 a 15,9%, e os valores observados foram maiores para os *blends* base soja, com exceção do GA, que apresentou valor de SFC_{máx} mais próximo aos valores obtidos pelos *blends* da RNA2.

Nos gráficos de SFC observa-se que a 25°C os *blends* para recheio da RNA1 e RNA2 apresentam pequena diferença, porém as diferenças são mais expressivas nos *blends* para aplicação geral, quando compara-se os *blends* da RNA1 e RNA2. A formulação GA, que apresenta valor de SFC_{máx} na isoterma de cristalização menor que as demais formulações da RNA1 (GB e GC), demonstra também essa diferença nas curvas de SFC (item 4).

Os resultados obtidos para os parâmetros de cristalização demonstram que somente o SFC não é suficiente para conhecer a *performance* de uma gordura, visto que formulações com SFC semelhante podem apresentar parâmetros de cristalização diferentes.

As RNAs (RNA1 e RNA2) mostraram mesmo comportamento na previsão dos parâmetros de cristalização (T1, T2, T3 e SFC_{máx}), indicando que esta

técnica pode ser muito útil para a complementação das informações técnicas no processo de formulação de gorduras para uso específico. Além disso, mostraram-se muito eficientes para prever os parâmetros de cristalização, independente das bases gorduras utilizadas nos produtos.

Os fatores que influenciam o processo de cristalização são a composição química da gordura e as condições de processo (FOUBERT et al., 2006). Desta maneira, muitas vezes a complementação de informações técnicas de maneira simples, como a previsão dos parâmetros de cristalização por RNAs, pode otimizar o processo de formulação de gorduras, permitindo monitorar de forma mais precisa as características dos produtos, evitando perdas e reprocessamento. Além disso, também facilita o ajuste de condições de nas linhas industriais, principalmente temperatura e tempo nos cristalizadores e túneis de resfriamento.

Tabela 17. Parâmetros de cristalização e erros relativos (previsto x determinado) dos *blends* formulados para o SFC da gordura GR

Blends (%A:%B:%C)		T1 (min)	Erro relativo T1 (%)	T2 (min)	Erro relativo T2 (%)	T3 (min)	Erro relativo T3 (%)	SFCmax (%)	Erro relativo SFCmax (%)
RA (50.0:31.5:18.5)	(P)	5,9		8,7	8,75	68,,4		25,7	3,35
	(D)	5,7±0,58	4,12	8,0±0,00		68,3±7,57	0,10	24,9±0,25	
RB (41.8:50.1:8.1)	(P)	5,9		8,6	3,20	69,6	0,10	25,9	3,19
	(D)	6,0±0,00	1,67	8,3±0,58		69,7±4,51		25,1±0,26	
RC (38.7:59.4:1.9)	(P)	5,8		8,6	0,77	72,5	1,58	26,3	2,73
	(D)	6,0±0,00	3,33	8,7±0,58		73,7±4,51		25,6±0,26	
RD (48.6:17.0:17.8:13.6:3.0)	(P)	5,5	17,50	9,1	2,50	72,2	3,58	21,1	11,05
	(D)	6,7±0,58		9,3±0,58		69,7±1,25		19,3±0,58	
RE (56.3:8.6:28.6:2.9:3.6)	(P)	5,2		9,1	1,11	86,3	8,96	22,30	0,15
	(D)	5,7±0,58	8,24	9,0±0,00		79,2±2,65		22,27±0,12	
RF (48.6:20.4:9.0:22.0:0.0)	(P)	5,7		9,1	1,11	102,3	18,95	23,2	1,83
	(D)	6,3±0,58	10,00	9,0±0,00		86,0±4,58		23,6±0,21	

RA, RB e RC: *blends* formulados pela RNA1; RD, RE e RF: *blends* formulados pela RNA2. P: valores preditos pelas RNAs; D: valores determinados experimentalmente

Tabela 18. Parâmetros de cristalização e erros relativos (previsto x determinado) dos *blends* formulados para o SFC da gordura GG

Blends (%A:%B:%C:%D:%E)		T1 (min)	Erro relativo T1 (%)	T2 (min)	Erro relativo T2 (%)	T3 (min)	Erro relativo T3 (%)	SFCmax (%)	Erro relativo SFCmax (%)
GA (11.9:88.1:0.0)	(P)	6,5		7,5		66,2		17,5	
	(E)	6,3±0,58	2,63	8,3±0,58	10,00	66,0±2,65	0,30	18,6±0,20	5,80
GB (40.3:56.6:3.1)	(P)	5,8		8,7		73,2		26,6	
	(D)	6,0±0,00	3,33	8,7±0,58	0,38	81,0±2,00	9,63	25,3±0,25	5,00
GC (61.1:9.2:29.7)	(P)	5,8		9,0		72,3		25,9	
	(D)	6,0±0,00	3,33	8,7±0,58	3,85	77,3±6,81	6,51	25,3±0,29	2,24
GD (39.3:1.4:13.6:11.6:34.1)	(P)	7,8		9,1		102,3		16,8	
	(D)	8,0±0,00	2,50	9,7±0,58	5,86	94,0±3,61	8,83	14,6±0,36	15,07
GE (30.0:25.2:1.3:1.9:41.6)	(P)	6,2		9,0		86,2		17,2	
	(D)	7,3±0,58	15,45	9,3±0,58	3,57	80,3±0,58	7,30	14,8±0,76	15,96
GF (20.0:29.9:0.0:30.0:20.1)	(P)	8,4		9,1		66,3		15,6	
	(D)	8,3±0,58	0,80	9,0±0,00	1,11	79,7±5,03	16,78	13,0±0,23	12,50

GA, GB e GC: *blends* formulados pela RNA1; GD, GE e GF: *blends* formulados pela RNA2. P: valores preditos pelas RNAs; D: valores determinados experimentalmente

5.6. Comportamento térmico por DSC

Na tabela 19 são apresentados os parâmetros referentes aos termogramas de fusão das gorduras GR e GG dos *blends* formulados para a RNA1 e RNA2 para aplicação em recheio de biscoito e aplicação geral.

Tabela 19. Temperatura inicial de fusão (T_{if}), temperatura de pico de fusão (T_{pf}), altura de pico de cristalização (A_{pf}), entalpia de fusão (ΔH_f), e temperatura final de fusão (T_{ff}) das gorduras GR e GG e dos *blends* formulados pelas RNA1 (RA, RB, RC, GA, GB e GC) e RNA2 (RD, RE, RF, GE e GF)

Gorduras	T_{if}	T_{pf1}	T_{pf2}	A_{pf1}	A_{pf2}	ΔH_{f1}	ΔH_{f2}	T_{ff}
GR	-10,58	15,48	51,21	0,07	0,19	10,57	16,07	53,95
RA	-9,92	16,47	51,36	0,05	0,19	9,51	15,47	55,44
RB	-10,42	8,76	51,37	0,05	0,20	10,01	17,66	55,94
RC	-8,09	13,65	51,45	0,06	0,20	11,09	19,87	55,61
RD	-8,26	12,1	49,31	0,15	0,17	12,82	13,59	53,12
RE	-10,08	13,25	50,09	0,15	0,18	15,21	15,27	53,78
RF	-10,08	14,93	49,93	0,12	-0,18	12,99	14,99	53,45
GG	-27,17	12,98	46,72	0,27	0,13	59,4	21,01	50,13
GA	-11,25	14,9	47,52	0,29	0,14	37,28	21,19	50,46
GB	-16,39	13,86	49,45	0,15	0,22	33,22	36,97	54,28
GC	-12,07	16,44	50,78	0,12	0,21	23,09	18,59	53,95
GD	-26,17	13,45	46,78	0,29	0,14	59,85	27,84	50,13
GE	-27,34	11,84	48,3	0,12	0,18	32,32	32,41	52,29
GF	-28,17	12,31	25,86	0,34	0,15	61,22	35,67	49,30

Os *blends* formulados para a gordura GR apresentaram comportamentos de fusão muito semelhantes entre si e à gordura GR, o que é explicado pela sua composição em ácidos graxos e triacilglicerólica, visto que todos são formulados com matérias-primas base soja. Os *blends* formulados para aplicação geral apresentaram algumas diferenças quanto às temperaturas de início de fusão e entalpias de fusão, principalmente entre os *blends* da RNA1 e RNA2. Os *blends* da RNA2 (com presença de óleos de palma e palmíste) apresentaram maior semelhança à gordura GG, com exceção da amostra GE, que mostrou temperatura de início de fusão maior. Entretanto as temperaturas de pico foram semelhantes.

Triacilgliceróis de ponto de fusão elevado necessitam de maior energia para fundir, ocasionando assim maiores valores de entalpia. Os *blends* da RNA2 e a gordura GG apresentaram maior entalpia de fusão, que pode ser explicado pelos seus maiores teores de SSS e SSU, enquanto que os *blends* base soja (GA, GB e GC) apresentam maiores teores dos TAGs mais insaturados (SUU, UUU).

A Figura 12 apresenta os eventos de fusão das gorduras GR e os *blends* das RNA1 e RNA2. A Figura 13 apresenta os eventos de fusão das gorduras GG e os *blends* das RNA1 e RNA2.

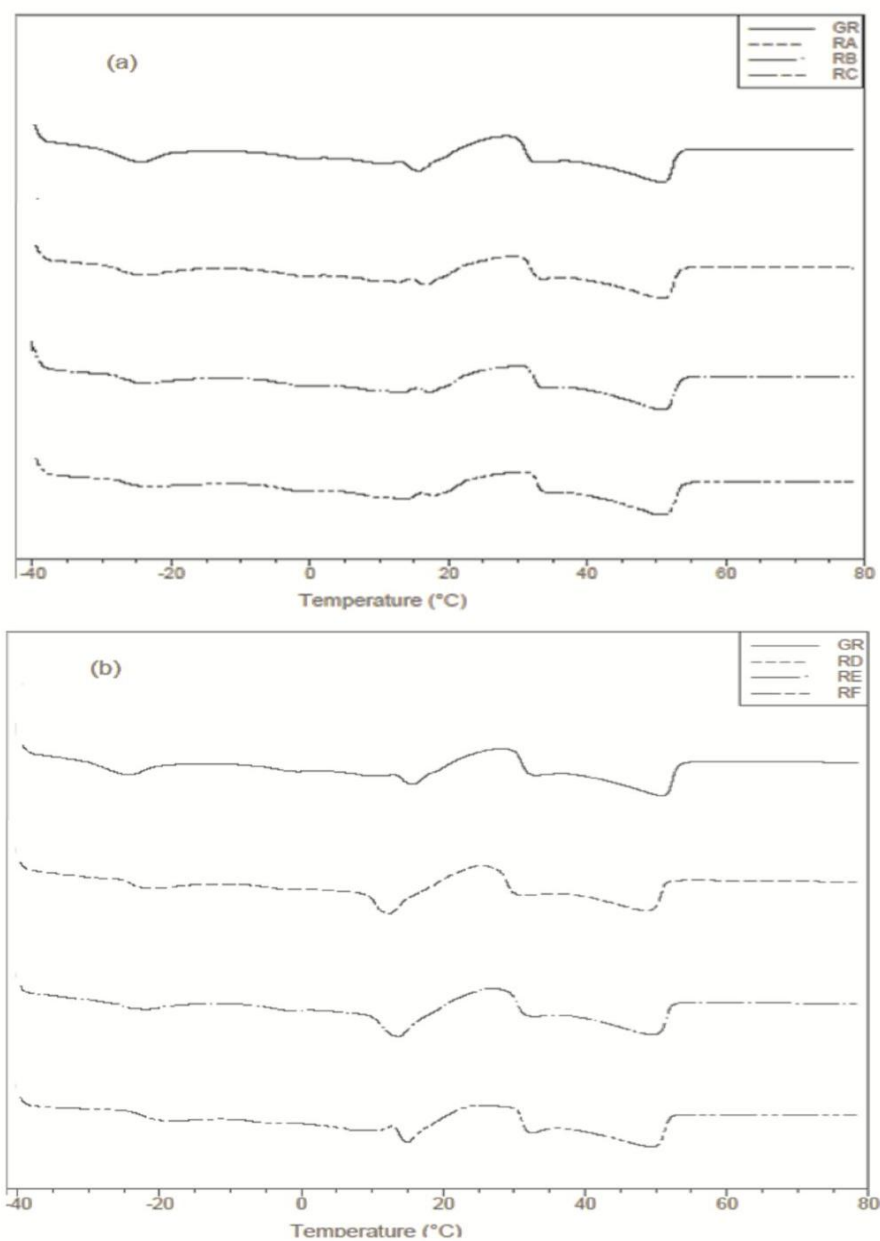


Figura 12. Eventos de fusão das gorduras: (a) GR e *blends* da RNA1: RA, RB e RC; (b) gordura GR e *blends* da RNA2: RD, RE e RF.

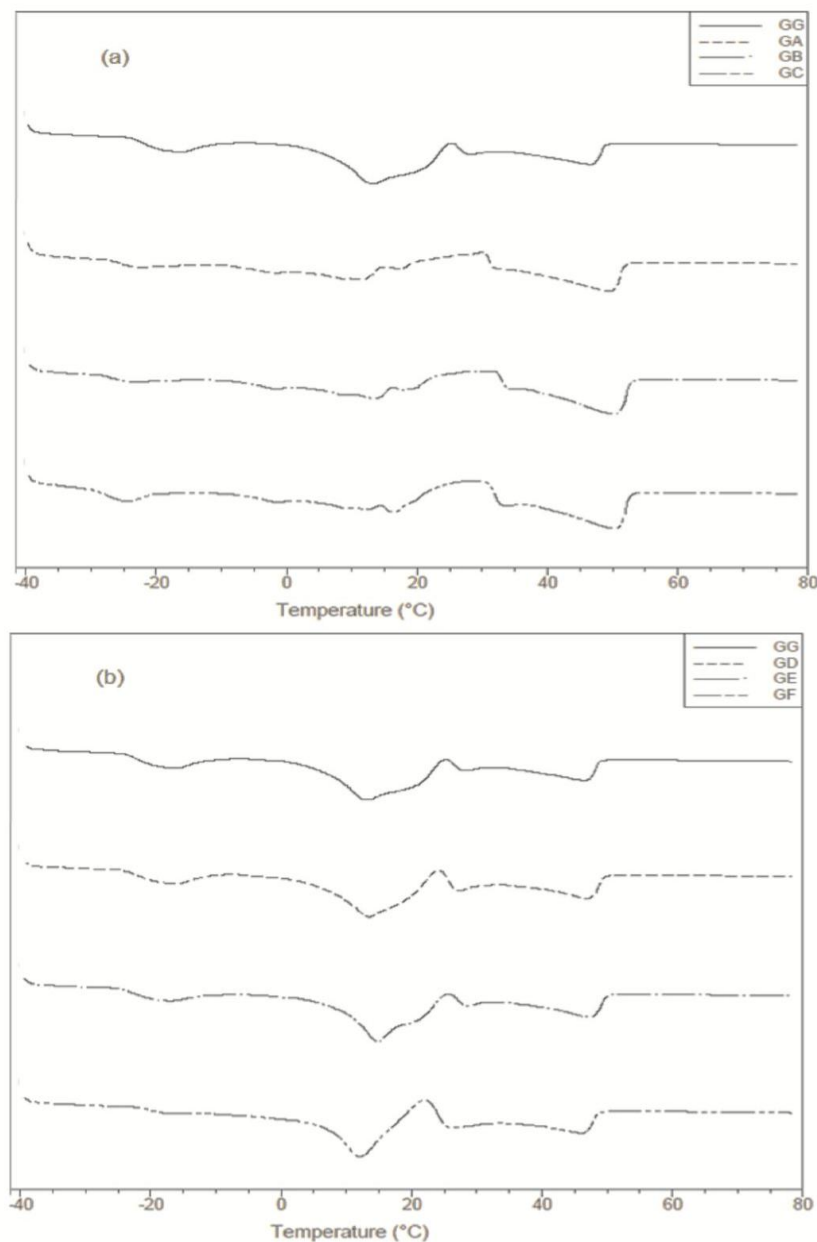


Figura 13. Eventos de fusão das gorduras: (a) gordura GG e *blends* da RNA1: GA, GB e GC; (b) gordura GG e *blends* da RNA2: GD,GE e GF.

A Tabela 20 apresenta os dados referentes ao comportamento de cristalização das gorduras GR e GG e dos *blends* formulados pelas RNAs.

Segundo Basso et al., 2010, a temperatura *de* início de cristalização (T_{ic}) representa a temperatura na qual os primeiros cristais são formados. Para a gordura GR os *blends* formulados pela RNA1 e RNA2 apresentaram T_{ic} muito semelhantes, porém nas gorduras formuladas para aplicação geral as formulações base soja (GA, GB e GC) mostraram temperatura um pouco acima das demais, indicando que iniciam a cristalização mais rapidamente, o que também foi observado nas isotermas de cristalização (item 5.5). Os *blends* da RNA2 apresentaram início de cristalização muito próximos à gordura GG.

Tabela 20. Temperatura inicial de cristalização (T_{ic}), temperatura de pico de cristalização (T_{pc}), altura de pico de cristalização (A_{pc}), entalpia de cristalização (ΔH_c), e temperatura final de cristalização (T_{fc}) das gorduras GR e GG e dos *blends* formulados pelas RNA1 (RA, RB, RC, GA, GB e GC) e RNA2 (RD, RE, RF, GE e GF)

Gorduras	T_{ic}	T_{pc1}	T_{pc2}	A_{pc1}	A_{pc2}	ΔH_{c1}	ΔH_{c2}	T_{fc}
GR	35,20	34,27	11,62	0,76	0,26	19,27	28,75	-25,18
RA	37,03	34,10	11,99	0,80	0,25	18,59	24,41	-17,88
RB	36,69	34,24	11,81	0,78	0,26	19,17	26,35	-18,9
RC	36,53	34,33	11,81	0,76	0,27	19,86	29,37	-24,02
RD	34,04	32,53	11,31	1,40	0,27	18,92	29,32	-25,18
RE	36,53	34,41	12,56	1,35	0,27	19,85	26,1	-19,21
RF	35,53	33,49	12,24	1,30	0,30	20,17	34,37	-24,18
GG	32,05	30,9	-0,87	1,05	0,63	12,97	46,61	-25,51
GA	35,2	33,77	10,88	1,15	0,24	17,75	27,61	-26,84
GB	37,69	35,31	13,56	1,07	0,29	21,41	31,22	-24,02
GC	36,69	35,11	13,65	1,15	0,31	22,07	32,96	-25,84

Continuação da Tabela 20

GD	32,22	29,35	-2,87	0,88	0,53	13,99	44,03	-24,02
GE	32,05	30,18	-0,37	0,69	0,78	13,91	49,37	-25,35
GF	30,72	27,9	-8,54	0,87	0,31	13,89	34,46	-31,32

A Figura 14 apresenta os eventos de cristalização das gorduras GR e os *blends* formulados pelas RNAs. A Figura 15 apresenta os eventos de cristalização das gorduras GG e os *blends* formulados pelas RNAs.

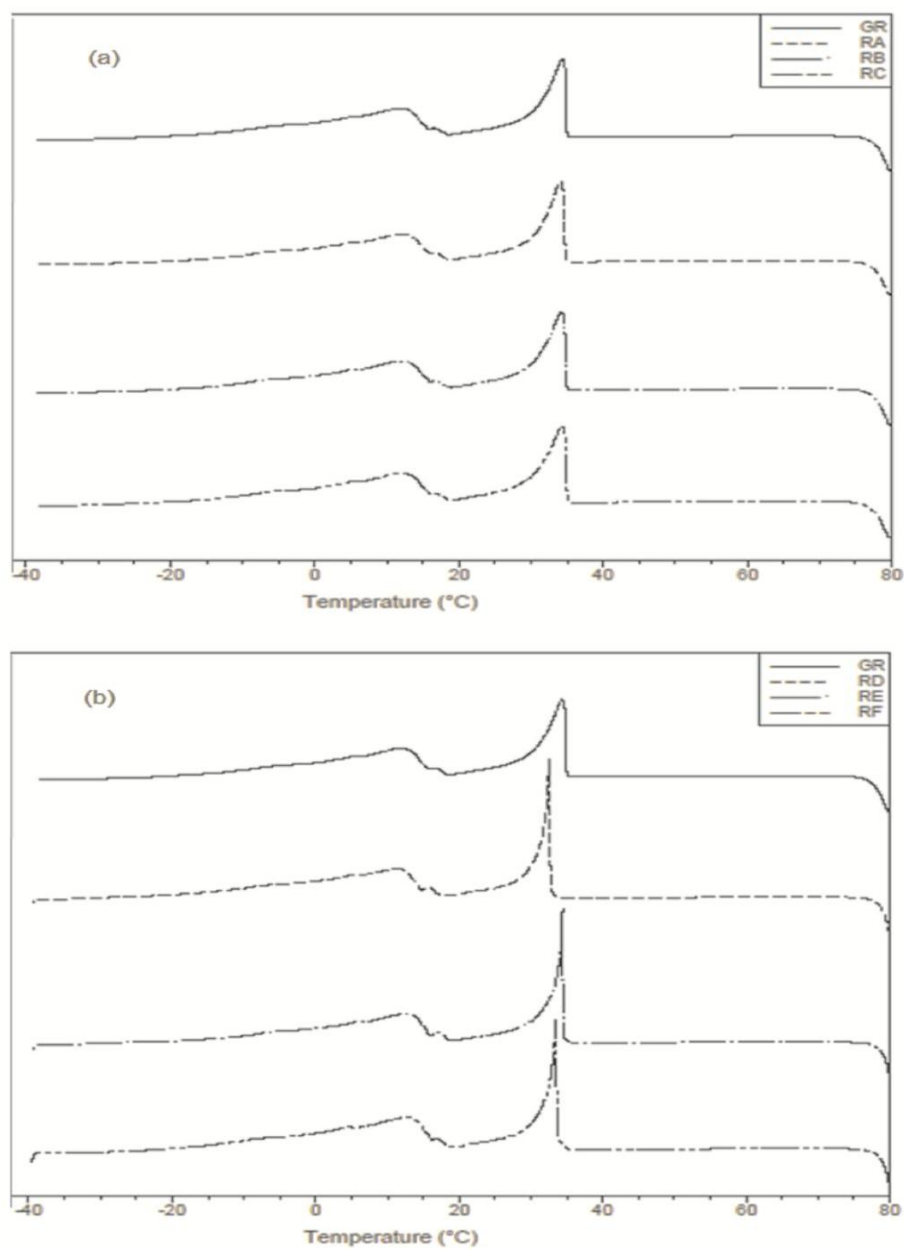


Figura 14. Eventos de fusão das gorduras: (a) GR e *blends* da RNA1: RA, RB e RC; (b) gordura GR e *blends* da RNA2: RD, RE e RF.

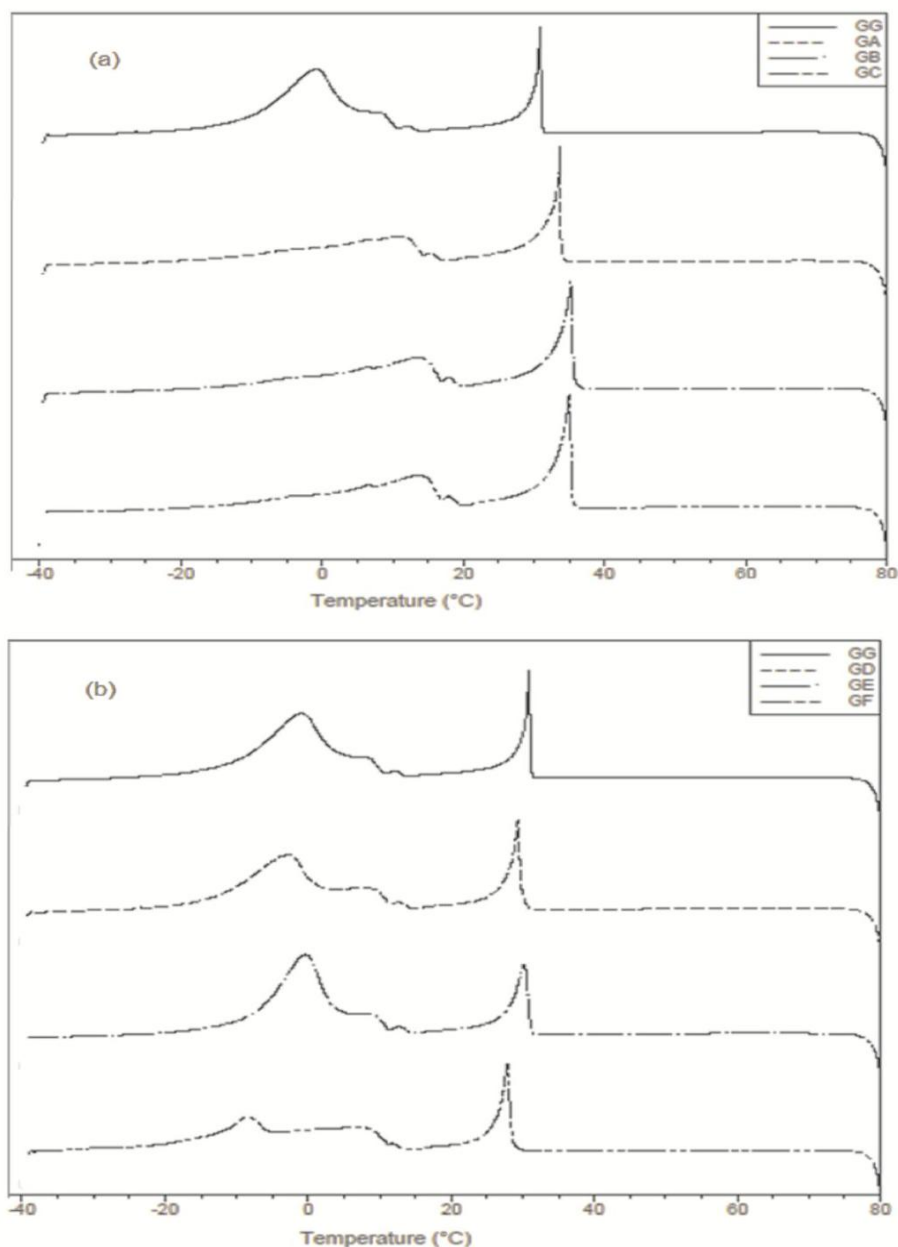


Figura 15. Eventos de cristalização das gorduras: (a) gordura GG e *blends* da RNA1: GA, GB e GC; (b) gordura GG e *blends* da RNA2: GD, GE e GF.

A partir as curvas observa-se que os *blends* formulados pela RNA1 e RNA2 para a gordura de aplicação em recheio de biscoito GR apresentaram-se muito

semelhantes quanto às temperaturas dos picos, o que confirma cristalizações muito semelhantes. Visto que a gordura GR é uma gordura base soja, demonstra que independente das matérias-primas usadas nos *blends* neste trabalho, foi possível alcançar suas características de SFC e cristalização. Nos *blends* formulados para a gordura GG observa-se que os *blends* base soja, formulados com a RNA1 apresentaram-se levemente deslocados para a direita, o que indica uma cristalização mais rápida, bem como o fim da cristalização também mais rápido. Assim, comprova-se a cristalização mais lenta de gorduras formuladas com óleo de palma ou palmíste.

No geral, observa-se nos termogramas basicamente dois picos exotérmicos bem definidos, o que caracteriza os grupos mais saturados e mais insaturados de TAGs. Assim, tem-se a fração com TAGs de ponto de fusão mais elevado, SSS/SSU, e a fração de TAGs de menor ponto de fusão, SUU/UUU.

5.7. Consistência

A Tabela 21 apresenta os valores de *yield value*, referentes à consistência dos *blends* formulados para aplicação geral e da gordura comercial GG, nas temperaturas de 10 e 25°C. Esta avaliação foi realizada a fim de representar o comportamento físico da rede cristalina formada nas temperaturas de geladeira e ambiente, e verificar a influência dos parâmetros de cristalização fornecidos pelas RNAs.

A consistência dos *blends* formulados pela RNA1 na temperatura de 10°C foi maior para a gordura comercial GG e para os *blends* da RNA2 (GD, GE e GF), sendo que GG, GD e GE não apresentaram diferença significativa entre si, embora tenham demonstrado diferença significativa do *blend* GF. Este, por sua vez não apresentou diferença significativa dos *blends* GB e GC. GA apresentou diferença significativa de todos os *blends* formulados, com menor consistência mensurável a 10°C. Os valores de *yield value* na temperatura de 10°C foram

coerentes com os valores de SFC nesta temperatura, onde observou-se as mesmas diferenças proporcionais entre as gorduras.

Na temperatura de 25°C, observou-se diferença significativa entre os *blends* da RNA1 quando comparados à gordura GG e aos demais *blends* da RNA2, com exceção do *blend* GA, que apresentou menor consistência a 25°C e maior similaridade com os demais (GG, GD, GE e GF).

Os menores valores de *Yield value* dos *blends* da RNA2 e GA (RNA1) a 25°C, são compatíveis com o SFC_{máx} obtido nas isotermas de cristalização nesta temperatura, o que explica a influência do teor de sólidos e da cinética de cristalização nas propriedades macroscópicas das gorduras.

Tabela 21. Consistência das gorduras elaboradas pelas RNAs e a gordura comercial para aplicação em recheios de biscoitos a 10 e 25°C.

Gorduras	10°C	25°C
GG	9251,6^a	528,2^b
GA	3192,4 ^c	848,0 ^b
GB	7115,8 ^b	2169,0 ^a
GC	6306,9 ^b	1867,1 ^a
GD	9177,0 ^a	490,2 ^b
GE	9350,8 ^a	412,1 ^b
GF	7499,6 ^b	779,8 ^b

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

Desta maneira, evidencia-se a importância do conhecimento da cinética de cristalização de gorduras formuladas pelo processo de *blending*, visto que o conteúdo de gordura sólida não fornece informações detalhadas sobre as características micro e macroscópicas da rede cristalina formada num sistema

lipídico cristalizado. Além disso, observou-se que gorduras com SFC muito próximos podem apresentar diferenças na taxa de cristalização, o que pode necessitar modificações nas condições de processo durante a cristalização e plastificação.

A previsão dos parâmetros de cristalização por redes neurais no processo de formulação é uma técnica que pode ser usada com facilidade e torna-se bastante viável visto a alta eficiência das RNAs em prever esses parâmetros juntamente ao SFC. Assim, possibilitam ao formulador maiores informações que podem ser utilizadas como critérios de seleção de formulações.

6. CONCLUSÕES

As RNAs treinadas foram capazes de formular, a partir de um perfil de SFC desejado, *blends* de gorduras para uso específico, fornecendo além do SFC, os parâmetros de cristalização para os *blends* propostos.

As RNAs apresentaram aprendizagem satisfatória e alta eficiência em prever parâmetros de cristalização para *blends* desconhecidos, demonstradas pelos erros relativos pequenos obtidos nas comparações de valores previstos *versus* determinados.

A utilização de um número maior de bases gordurosas no processo de *blending* facilita a produção de gorduras técnicas para diversas aplicações. Quando utiliza-se somente gorduras base soja, observa-se maior limitação quanto aos valores de SFC alcançado, porém obtém-se formulações com comportamento de cristalização muito similares. Por outro lado, utilizando-se óleos de palma e palmíste é possível alcançar maiores variações no SFC, facilitando a formulação de produtos para aplicações variadas. Contudo, neste caso, pode-se obter formulações com maiores variações no comportamento de cristalização, em resultado da maior diversidade na composição química dos *blends*.

A previsão dos parâmetros de cristalização pelas RNAs dos *blends* formulados para uso específicos, apresentaram resultados satisfatórios considerando os erros relativos obtidos entre valores preditos e determinados, demonstrando que as RNAs podem ser utilizadas na indústria como uma ferramenta de apoio no monitoramento das características dos produtos formulados por *blending* para diversas aplicações.

As características físicas, como comportamento térmico e consistência dos *blends*, demonstraram a importância do conhecimento sobre a cristalização das gorduras, além do seu SFC, para o processamento e qualidade de produtos gordurosos.

6. SUGESTÕES E COMENTÁRIOS PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da verificação da capacidade das RNAs em prever os parâmetros de cristalização mostrada neste trabalho, estima-se que esses dados também podem ser utilizados como critério de busca por formulações. Neste caso, o processo de busca funcionaria de maneira contrária ao executado no presente estudo. Os parâmetros de cristalização poderiam ser utilizados para encontrar diferentes formulações, dentro do perfil desejado, e estas podem ser selecionadas quanto aos seus dados de SFC e composição. Assim, seria possível a formulação de produtos com baixo teor de ácidos graxos saturados, aspecto que tem sido cada vez mais valorizado e requisitado na indústria alimentícia. Uma vez que a RNA fornece diferentes formulações, baseada no SFC ou parâmetros de cristalização, as opções de *blends* sugeridos apresentam, além do custo e disponibilidade, a composição em ácidos graxos, (teores de poliinsaturados, monoinsaturados, saturados e ácidos graxos *trans*). Tornando-se, desta maneira, uma ferramenta de formulação, auxiliando no desenvolvimento de produtos *low Sat* (baixo teor de gordura saturada) e com informações sobre o comportamento de cristalização, o que permite ajustes e melhorias no processo, e na qualidade do produto final.

Além disso, quando *blends* formulados são para aplicações específicas, estes podem ser estudados e avaliados quanto ao seu comportamento de fases, analisando a presença de efeito eutético e incompatibilidades entre misturas. Este estudo é de grande importância para verificar as características físicas de uma mistura, porém deve ser avaliado caso a caso. Da mesma maneira, é de grande relevância a avaliação da microestrutura da rede cristalina, por meio de microscopia de luz polarizada, assim como o estudo dos parâmetros de Avrami (obtido pelas isotermas de cristalização por RMN), que podem estar relacionados e explicar a estrutura cristalina formada. Essas avaliações, quando direcionadas às aplicações alimentícias em que serão usados os *blends*, podem ser muito úteis

e auxiliar na obtenção de produtos de qualidade, bem como na prevenção de problemas ocasionados pela rede cristalina das gorduras usadas como matérias-primas.

8. REFERÊNCIAS

ACKMAN, R. G.; MAG, T. K. Fatty acids and the potential for less in technical products. In: SEBEDIO, J. L.; CHRISTIE, W. W. **Trans fatty acids in human nutrition**. Dundee: The Oily Press Ltd, 1998.

ARTEAGA, G E; NAKAIL, I. S. Predicting protein functionality with artificial neural networks: foaming and emulsifying properties. **Journal Food Science**, v. 58, p. 1152- 1156, 1993.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 54, de 12 de novembro de 2012. Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre Informação Nutricional Complementar. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 13 nov. 2012. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/630a98804d7065b981f1e1c116238c3b/Resolucao+RDC+n.+54_2012.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 10 mar. 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003. Aprova o regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 26 dez. 2003. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/ec3966804ac02cf1962abfa337abae9d/Resolucao_RDC_n_360de_23_de_dezembro_de_2003.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: jun. 2014.

BARRERA-ARELLANO D.; BLOCK, J. M.; GRIMALDI, R.; FIGUEIREDO, M. F.; GOMIDE F. A. C.; ALMEIDA, R. R. **Programa MIX — Software for the formulation of fats with neural networks**. BR n. PI 98003155, 2005.

BARRERA-ARELLANO, D.; AKAMINE, E. H.; GARCIA, R. K. A.; GANDRA, K. M.; Zero *trans* fats formulation through a neural network operated with five components: two soybean-soybean interesterified fats, palm, soybean and palm kernel oils. In: **Anais** 9th Euro Fed Lipid Congress, Rotterdam, 2011.

BLOCK, J. M.; BARRERA-ARELLANO, D.; FIGUEIREDO, M.; GOMIDE, F. C. Blending process optimization into special fat formulation by neural networks. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, p. 1537-1541, 1997.

BLOCK, J. M.; BARRERA-ARELLANO, D.; FIGUEIREDO, M.; GOMIDE, F.C.; SAUER, L. Formulation of special fats by neural networks: a statistical approach. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, p. 1357-1361, 1999.

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

BRAGA A. P.; CARVALHO A. P. L. F.; LUDEMIR T. B. **Fundamentos de redes neurais artificiais**. Rio de Janeiro: 11^a Escola de Computação, 2000.

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

BRAIPSON-DANTHINE, S.; DEROANNE, C. Determination of solid fat content (SFC) of binary fat blends and use of these data to predict SFC of selected ternary fat blends containing low-erucic rapeseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, p. 571–581, 2006.

BOCKISCH, M. **Fat and oils handbook**. Champaign: AOCS Press, 1998.

BOISTELLE, R. Fundamentals of nucleation and crystal growth. In: GARTI, N.; SATO, K. **Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids**. New York; Marcel Dekker, 1988.

CERQUEIRA, E. O.; ANDRADE, J. C.; POPPI, R. J.; MELLO, C. Redes neurais e suas aplicações em calibração multivariada. **Química Nova**, v. 24, p. 864-873, 2001.

CIMPOIU, C.; CRISTEA, V.; HOSU, A.; SANDRU, M.; SESERMAN L. Antioxidant activity prediction and classification of some teas using artificial neural networks. **Food Chemistry**, v. 127, p. 1323-1328, 2011.

CHAWLA, P.; DE MAN, J. M. Crystal morphology of shortenings and margarines. **Food Structure**, v. 9, P. 329-332, 1990.

CHIU, M. C.; GIOIELLI, L. A. Conteúdo de gordura sólida da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, p. 151-157, 2002.

CHIU, M. C.; GIOIELLI, L. A.; GRIMALDI, R. Lipídios estruturados obtidos a partir da mistura de gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média: II - pontos de amolecimento e fusão. **Química Nova**, v. 31, p. 238-243, 2008.

DA CRUZ, A G.; WALTER, E. H. M; CADENA, R. S., FARIA J. A. F.; BOLINI, H. M. A.; FRANTTINI-FILETI, A. M. Monitoring the authenticity of low-fat yogurts by an artificial neural network. **Journal Dairy Science**, v. 92, p. 4797-4804, 2009.

DE MAN, J. M.; BEERS, A. M. Fat crystal networks: structure and rheological properties. **Journal Texture Studies**, v. 18, p. 303-318, 1988.

DE MAN, J. M.; DE MAN, L. Texture of fats. In: MARANGONI, A. G.; NARINE, S. S. **Physical properties of lipids**. Boca Raton: CRC Press, 2002.

DE MAN, J. M. **Principles of food chemistry**. 3. ed. Maryland: Aspen Publishers, 1999.

DIJKSTRA , A. J. Modification process and food uses. In: GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. **The lipid handbook**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). **Trans fatty acid in nutrition labeling, nutrient content claims and health claims**. 2003. Disponível em: < <http://www.fda.gov/food/guidanceregulation/guidancedocumentsregulatoryinformation/labelingnutrition/ucm053479.htm>>. Acesso em: jun. 2014.

FEDIOL. **World production data**. 2009. Disponível em: Disponível em: <<http://www.fediol.eu/web/world%20production%20data/1011306087/list1187970075/f1.html>>. Acesso em: jun. 2014.

FERNEDA, E. Redes neurais e sua aplicação em sistemas de recuperação de informação. **Ciência da Informação**, v. 35, p. 25-30, 2006.

FOUBERT, I.; DEWETTINCK, K.; VAN DE WALLE, D.; DIJKSTRA, A. J. Physical Properties: Structural and physical characteristics. In: GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. **The lipid handbook**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

FOUBERT, I.; FREDRICK, E.; VEREECKEN, J.; SICHEN, M.; DEWETTINCK, K. Stop-and-return DSC method to study fat crystallization. **Thermochimica acta**, v. 471, p. 7-13, 2008.

FOUBERT, I.; DEWETTINCK, K.; VANROLLEGHEM, P. A. Modelling of the crystallization kinetics of fats. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, p. 79-92, 2003.

GANDRA, K. M. **Formulação de gorduras zero *trans* para recheio de biscoitos utilizando redes neurais**. 2011. 178 p. Tese (Doutorado em Tecnologia em Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

GANDRA, K. M.; GARCIA, R. K. A.; BARRERA-ARELLANO, D. Estudo das características de gorduras especiais brasileiras com ênfase nos teores atuais de isômeros *trans*. In: **Anais V Simpósio Internacional Tendências e Inovações em Tecnologia de Óleos e Gorduras**, Campinas, 2010.

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

GARCIA, R. K.; GANDRA, K. M.; BLOCK, J. M.; BARRERA-ARELLANO, D. Neural networks to formulate special fats. **Grasas y Aceites**, v. 63, P. 245-252, 2012.

GARCIA, R. K. A.; GANDRA, K. M.; BARRERA-ARELLANO, D. Development of a zero *trans* margarine from soybean-based interesterified fats formulated using artificial neural networks. **Grasas y Aceites**, v. 64, p. 521-530, 2013.

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

GIOIELLI, L. A. **Misturas binárias e ternárias de gorduras hidrogenadas na formulação de margarinas**. 1996. 253 p. Tese (Livre-Docência) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

GLASSEY J.; MONTAGUE, G. A.; WARD R. D.; KARA B. V. Artificial neural networks based experimental design procedures for enhancing fermentation development. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 44, p. 397-405, 1994.

GRIMALDI, R. **Indústria busca alternativas para substituir a gordura *trans***. 2006.

Disponível

em:

<http://www.fispa.com/view_noticias.asp?m=6&l=ptb&o=pe=view&co_noticia=3127&39316,1157407407>. Acesso em: ago. 2008.

GODOY, A. M. **Produção de interesterificados de óleo de palma e palmiste para aplicação industrial**. 2001. 64 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

GOH, E. M. Formulation of lauric oil-containing food products and their performance. In: **Anais** Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications, Champaign, 1994.

GOODACRE, R.; KELL, D. B.; BIANCHI, G. Rapid assessment of the adulteration of virgin olive oils by other seed oils using pyrolysis mass spectrometry and artificial neural networks. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 63, p. 297-307, 1993.

GUINDA, A.; DOBARGANES, M. C.; RUIZ-MENDEZ, M. V.; MANCHA, M. Chemical and physical properties of a sunflower oil with high levels of oleic and palmitic acids. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, p. 130-137, 2003.

GURR, M. I.; HARWOOD, J. L. **Lipid Biochemistry: an Introduction**. 4. ed. London: Chapman & Hall, 1996.

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

HAYKIN, S.S. **Redes neurais: princípios e prática**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.

HAIGHTON, A. J. Blending, chilling and tempering of margarines and shortenings. **Journal American Oil Chemists' Society**, v. 53, p. 397–399, 1976.

HAUMANN, B. F. Tools: hydrogenation, interesterification. **Inform**, v. 5, p. 668-678, 1994.

HIMAVAN C.; STAROV V. M.; STAPLEY A. G. F. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 122, p. 3-33, 2006.

HERRERA, M. L.; FALABELLA, C.; MELGAREJO, M.; AÑÓN, M, C. Isothermal crystallization of hydrogenated sunflower oil: II. Growth and solid fat content. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, p. 1-6, 1998.

HUI, Y. H. **Bailey's industrial oil and fat products, edible oil and fat products: processing technology**. v. 4. New York: Jhon Wiley & Sons, 1996.

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

JANDACEK, R. Commercial applications of fats in foods. In: CHOW, C. K. **Fatty acid in foods and their health implications**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.

JANSSON P. A. Neural networks: an overview. **Analytical Chemistry**, v. 63, p. 357-362, 1991.

KARABULUT, I.; KAYAHAN, M.; YAPRAK, S. Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation. **Food Chemistry**, v. 81, p. 453-456, 2003.

LANGE, J.; WITTMANN, C. Enzyme sensor array for the determination of biogenic amines in food samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 372, p. 276-283, 2002.

LARSSON, K. A. **Lipids: molecular organization, physical functions and technical applications**. Dundee: The Oil Press, 1994.

LAWLER, P. J.; DIMICK, P. S. Crystallization and Polymorfism of fats. In: AKOH, C. C.; MIN, D. B. **Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology**. 3 ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2008.

LIDA, A. M. D. N.; ALI, A. R. Physico-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, p. 1625-1631, 1998.

LIDEFELT J. A. **Handbook vegetable oils and fats**. 2. ed. Karlshamn: AAK, 2007.

LIU, X. Q.; TAN J. L. Acoustic wave analysis for food crispness evaluation. **Journal Texture Studies**, v. 30, p. 397-408, 1999.

LOU, W.; NAKAI, S. Artificial neural network-based predictive model for bacterial growth in a simulated medium of modified-atmosphere-packed cooked meat products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 1799-1804, 2001.

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

MARANGONI, A. G.; WESDORP, L. H. Nucleation and crystalline growth kinetics. In: MARANGONI, A. G.; WESDORP, L. H. **Structure and Properties of Fat Crystal Networks**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.

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

MARTIN, C. A.; CARAPELLI, R.; VISANTAINER, J. V.; MATSUSHITA, M.; SOUZA, N. E. Trans fatty acids content of Brazilian biscuits. **Food Chemistry**, v. 93, p. 445-448, 2005.

MATTIONI, B. **Aplicação de redes neurais na formulação de gorduras interesterificadas para massa folhada**. 2010, 127 p. Dissertação (Mestre em Ciência dos Alimentos) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

McGAULEY, S.E.; MARANGONI, A. G. Static crystallization behavior of cocoa butter and its relationship to network microstructure. In: MARANGONI, A. G.; NARINE, S. S. **Physical properties of lipids**. Boca Raton: CRC Press, 2002.

MARTINI, S.; AWAD, T.; MARANGONI, A. G.; GUNSTONE, F. D. Structure and properties of fat crystal networks. In: GUNSTONE, F. D. **Modifying lipids for use in food**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2006.

MAYAMOL, P. N.; SAMUEL, T.; BALACHANDRAN, C.; SUNDARESAN, A.; ARUMUGHAN, C. Zero-*trans* shortening using palm stearin and rice bran oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, p. 407–413, 2004.

MEHRA, P.; WAH, B. W. **Artificial neural networks: concepts and theory**. Los Alamitos: IEEE Computer Society Press, 1992.

METIN, S.; HARTEL, R. W. Thermal analysis of isothermal crystallization kinetics in blends of cocoa butter with milk fat or milk fat fractions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, p. 1617-1624, 1998.

NARINE, S. S.; HUMPHREY, K. L.; BOUZIDI, L. Modification of the Avrami model for application to the kinetics of the melt crystallization of lipids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, p. 913-921, 2006.

NI, H. X.; GUNASEKARAN, S. Food quality prediction with neural networks. **Food Technology**, v. 52, p. 60-65, 1998.

NOOR LIDA, H. M. D.; SUNDRAM, K.; SIEW, W. L.; AMINAH, A.; MAMOT, S. TAG composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein blends before and after chemical interesterification. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v. 79, p.1137-1144, 2002.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: Formulating and processing for applications**. 2, ed. Boca Raton: CRC Press, 2003.

POULTON, M. M. Neural networks as an intelligence amplification tool: A review of applications. **Geophysics**, v. 67, p. 979-993, 2002.

PETRAUSKAITE, V.; DE GREYT, W.; KELLENS, M.; HUYGHEBAERT, A. Physical and chemical properties of *trans*-free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil blends. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, p. 489-493, 1998.

QING, L.; SINGH, S. P.; GREEN, A. G. High-stearic and high-oleic cottonseed oils produced by hairpin RNA-mediated post-transcriptional gene silencing. **Plant Physical**, v. 129, p. 1732-1743, 2002.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; VIEIRA, T. M. F. Fuentes de aceites y grasas. In: BLOCK, J. M.; BARRERA-ARELLANO, D. **Temas selectos en aceites y grasas**. v. 1. São Paulo: Blucher, 2009.

RIBEIRO, A. P. B.; BASSO, R. C.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L. A.; GONÇALVES, L. A. G. Instrumental methods for the evaluation of interesterified fats. **Food Analytical Methods**, v. 2, p. 282-302, 2009a.

RIBEIRO, A. P. B.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, A. L.; GONÇALVES, L. A. Zero *trans* fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Physico-chemical properties and food applications. **Food research international**, v. 42, p. 401-410, 2009b.

RIBEIRO, A. P. B.; BASSO, R. C.; GONÇALVES, L. A. G.; GIOIELLI, L. A.; DOS SANTOS, A. O.; PAVIE, L. C.; GUENTER T. K. Physico-chemical properties of Brazilian cocoa butter and industrial blends. Part II – Microstructure polymorphic behavior and crystallization characteristics. **Grasas y aceites**, v. 63, p. 89-99, 2012.

ROMERO, R. A. F.; LANÇAS, F. M.; GUIZO S. J.; BERTON, S. R. Classification of edible oils using neural networks. In: **Anais** Proceedings of International Meeting on Fats and Oils Technology – Symposium and Exhibition, Campinas, 1991.

ROUSSEAU D.; MARANGONI A. G. The effects of interesterification on the physical properties of fats. In: MARANGONI, A. G.; NARINE, S. S. **Physical Properties of Lipids**. New York: Marcel Dekker, 2002.

ROZENDAAL A. Interesterification of oils and fats. **Inform**, v. 3, p. 1232-1237, 1992.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI FILHO, J. Perfil de ácidos graxos *trans* de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, p. 27-31, 2004.

SATO, K. Crystallization behavior of fats and lipids: a review. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 2255-2265, 2001.

SATO, K; SATORU, U. Crystallization, transformation and microstructures of polymorphic fats in colloidal dispersion states. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, p. 384–390, 2011.

SCARANTO, B. A. A. **Aplicação de redes neurais na formulação de gorduras para bolo baseada em gorduras interesterificadas de soja e algodão**. 2010, 95 p. Dissertação (Mestre em Ciência dos Alimentos) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

SHI, Y.; LIANG, B.; HARTEL, R. W. Crystal morphology, microstructure, and textural properties of model lipid system. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 82, p. 399-408, 2005.

SMALLWOOD, N.J. Using computers for oil blending. *Journal of American Oil Chemist's Society*, Champaign, v.66, p. 644-648, 1989.

SORSA T.; KOIVO H. N.; KOIVISTO H. Neural networks in process fault diagnosis. **Systems, Man, and Cybernetics**, v. 21, p. 815-825, 1991.

STATISTA. **Per capita consumption of vegetable oil worldwide in 2010**. Disponível em: <http://www.statista.com/statistics/274523/per-capita-consumption-of-vegetable-oil/>. Acesso em: abr. 2014.

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

TANG, D.; MARANGONI, A. G. 3D fractal dimension of fat crystal networks. **Chemical physics letters**, v. 433, p. 248-252, 2006.

TIMMS, R. E. Phase behaviour of fats and their mixtures. **Progress in Lipid Research**, v. 23, p. 1-38, 1984.

TIMMS, R. E. Physical properties of oils and mixtures of oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 62, p. 241-248, 1985.

TIMMS, R. E. **Confectionary fats handbook: Properties, production and application**. Bridgewater: The Oily Press, 2003.

THOMAS III, A .E. Fractionation and winterization: process and products. In: APPLEWHITE, T. H. **Bailey's industrial oil and fat products**. 4. ed. v. 3. New York: Wiley-Interscience, 1985.

TARRAGO-TRANI, M. T.; PHILLIPS, K. M.; LEMAR, L. E.; HOLDEN, J. M. New and existing oils and fats used in products with reduced *trans*-fatty acid content. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 106, p. 867-880, 2006.

TORO-VAZQUEZ, J. F.; DIBILDOX-ALVARADO, E.; CHARÓ-ALONSO, M.; HERRERA-CORONADO, V.; GÓMEZ-ALDAPA, C. A. The Avrami index and the fractal dimension in vegetable oil crystallization. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, p. 855-866, 2002.

TORO-VAZQUEZ, J. F.; DIBILDOX-ALVARADO, E.; HERRERA-CORONADO, V.; CHARÓ-ALONSO, M. Triacylglyceride crystallization in vegetable oils. WELTI-CHANE, J.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; AGUILERA, J. M. **Engineering and Food for the 21st Century**. Boca Raton: CRC Press, 2002.

NIEVOLA, J. C. **Redes neurais artificiais**. Programa de Pós-graduação em Informática Aplicada, 2012.

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

VALENZUELA, A.; KING, J.; NIETO, S. *Trans* fatty acid isomers from hydrogenated fats: the controversy about health implications. **Grasas y Aceites**, v. 46, p. 369-375, 1995.

WOERFEL, J. B. Formulation of soy oil products. **Grasas y Aceites**, v. 46, p. 357-365, 1995.

WRIGHT, A. J.; HARTEL, R. W.; NARINE, S. S.; MARANGONI, A. G. The effect of minor components on milk fat crystallization. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, p. 463-475, 2000.

WRIGHT, A. J.; MARANGONI, A. G. Effect of DAG on milk fat TAG crystallization. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, p. 395-402, 1985.

WRIGHT, A. J.; MARANGONI, A. G. Physical properties of fats and oils. In: AKOH, C. C. **Handbook of functional lipid**. Boca Raton: CRC Press, 2006.

YUAN J. Q.; VANROLLEGHEM, P. A. Rolling learning-prediction of product formation in bioprocesses. **Journal of Biotechnology**, v. 69, p. 47-62, 1999.

YOUNG, F. V. K. Interchangeability of fats and oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 62, p. 372-385, 1985.

ZHOU, W.; THERDTHAI, N. Artificial Neural Networks in food processing. In: FARID, M. M. **Mathematical modeling of food processing**. Boca Raton: CRC Press, 2010.

ANEXOS

ANEXO 1. SFC das matérias-primas usadas na formulação dos blends para as RNA1 e RNA2

Amostra	Temperatura (C°)							
	10	20	25	30	35	37,5	40	45
BI-A	64,0	53,0	52,5	43,2	36,0	34,5	27,9	20,1
BI-B	27,5	22,2	22,0	19,1	15,0	13,8	10,1	7,0
OS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OP	49,5	23,2	13,5	8,5	5,0	3,9	1,0	0,0
OPT	61,5	39,0	15,5	1,6	0,4	0,0	0,0	0,0
GR	39,1	35,2	30,5	24,2	18,9	16,5	14,4	10,2
GG	56,2	30,9	19,9	12,5	7,5	5,8	3,0	0,3

ANEXO 2. Dados usados no treinamento da RNA1

Exemplos	SFC (%)				Tempo (min)			SFCmáx
	10°C	25°C	37,5°C	45°C	T1	T2	T3	
1	2,09	1,30	0,49	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
2	13,00	8,60	4,76	2,69	10,00	11,00	65,00	7,61
3	8,00	5,00	2,41	1,32	15,00	17,00	41,00	4,21
4	6,30	3,40	1,63	0,54	27,00	28,00	47,00	2,63
5	10,00	5,00	2,70	1,30	11,00	14,00	41,00	4,40
6	12,42	7,00	3,80	1,84	12,00	12,00	37,00	5,80
7	13,39	9,24	5,13	2,77	10,00	11,00	38,00	7,41
8	16,55	11,54	6,17	3,83	8,00	10,00	64,00	9,49
9	19,50	13,70	7,49	4,43	8,00	9,00	44,00	10,74
10	19,22	18,22	9,22	5,63	7,00	9,00	52,00	14,13
11	15,00	10,00	5,60	3,16	9,00	10,00	46,00	8,69
12	17,83	12,50	6,90	3,88	9,00	10,00	47,00	10,11
13	17,90	13,80	7,70	4,30	7,00	9,00	72,00	11,26
14	23,99	17,30	9,70	5,70	7,00	9,00	42,00	14,15
15	24,58	22,20	11,70	6,84	7,00	8,00	57,00	17,31
16	12,60	8,20	4,52	2,46	10,00	12,00	52,00	7,03
17	13,29	9,15	5,11	2,80	11,00	11,00	38,00	7,25
18	16,68	11,48	6,31	3,43	8,00	10,00	56,00	9,49
19	18,00	12,30	6,90	4,10	8,00	10,00	54,00	10,03
20	21,34	14,68	8,10	4,70	8,00	10,00	70,00	12,36
21	23,13	16,00	8,91	5,31	7,00	9,00	57,00	12,98

22	29,00	21,70	11,90	7,30	7,00	9,00	48,00	17,63
23	29,24	25,00	13,37	8,30	6,00	8,00	55,00	20,71
24	12,83	9,50	5,11	2,53	8,00	10,00	36,00	7,55
25	29,86	25,73	14,03	8,55	7,00	9,00	51,00	20,87
26	17,89	13,14	7,13	4,10	8,00	10,00	52,00	10,40
27	31,50	25,00	13,40	8,50	7,00	9,00	65,00	19,80
28	16,09	11,92	6,55	4,21	7,00	9,00	46,00	10,01
29	20,40	14,00	7,90	4,60	8,00	10,00	46,00	11,42
30	23,10	16,80	9,30	5,50	8,00	9,00	38,00	12,89
31	22,20	19,70	10,25	5,94	7,00	9,00	40,00	15,00
32	26,73	21,80	11,68	7,20	6,00	9,00	45,00	17,47
33	32,30	24,50	13,40	8,30	7,00	9,00	53,00	19,54
34	29,95	25,80	14,05	8,61	6,00	9,00	57,00	22,05
35	34,26	28,00	15,62	9,60	6,00	8,00	65,00	23,64
36	19,52	15,10	8,10	4,60	7,00	10,00	57,00	12,32
37	27,77	21,90	12,18	7,01	7,00	9,00	46,00	17,93
38	23,24	16,90	9,34	5,67	7,00	9,00	56,00	13,52
39	27,00	20,60	11,40	6,80	7,00	9,00	69,00	16,59
40	29,36	22,75	12,20	7,20	6,00	8,00	55,00	17,33
41	32,50	25,00	14,32	8,80	6,00	8,00	63,00	20,54
42	35,50	27,70	15,20	10,00	6,00	8,00	64,00	22,64
43	37,90	30,00	17,00	10,40	6,00	9,00	53,00	24,90
44	38,44	31,65	17,63	10,70	6,00	9,00	79,00	26,78
45	29,11	23,50	12,90	7,78	7,00	9,00	61,00	18,79

46	39,61	31,95	17,34	10,61	5,00	8,00	61,00	25,14
47	27,46	22,29	11,86	7,43	6,00	8,00	53,00	17,66
48	32,50	25,10	13,80	8,40	6,00	8,00	54,00	20,02
49	32,00	26,70	14,58	8,84	6,00	9,00	56,00	22,31
50	37,00	30,00	16,60	10,50	6,00	9,00	83,00	25,21
51	42,00	32,70	18,60	11,70	5,00	8,00	93,00	28,21
52	43,40	33,80	19,00	11,16	6,00	9,00	101,00	30,90
53	39,70	31,60	18,00	11,00	6,00	9,00	81,00	26,51
54	44,22	35,22	19,28	11,87	6,00	9,00	82,00	28,11
55	42,80	35,10	19,95	12,18	6,00	9,00	98,00	31,14
56	47,30	38,00	21,17	12,30	6,00	9,00	110,00	34,54
57	48,00	37,50	21,50	13,70	6,00	9,00	95,00	32,56
58	43,48	33,60	18,84	11,78	5,00	9,00	79,00	28,40
59	43,20	34,60	19,50	11,60	6,00	9,00	110,00	31,42
60	47,30	38,00	21,50	13,37	6,00	9,00	107,00	34,47
61	51,70	41,20	23,73	14,64	5,00	9,00	141,00	37,77
62	50,50	39,50	22,72	14,58	5,00	9,00	116,00	34,82
63	52,80	41,20	23,96	14,94	5,00	9,00	130,00	37,49
64	55,50	44,52	25,92	16,85	5,00	9,00	166,00	40,50
65	56,90	44,30	26,02	16,23	5,00	9,00	180,00	41,39

ANEXO 3. Dados usados no treinamento da RNA2

Exemplos	SFC (%)				Tempo (min)			SFCmáx
	10°C	25°C	37,5°C	45°C	T1	T2	T3	
1	35,27	9,19	2,71	0,00	31,00	42,0	91,00	7,47
2	40,01	3,26	0,97	0,43	0,00	0,0	82,00	1,16
3	33,48	2,16	0,54	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00
4	26,00	1,83	0,30	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00
5	5,49	1,19	0,30	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00
6	48,09	4,85	1,65	0,00	56,00	0,0	117,00	3,30
7	36,94	4,90	1,61	0,00	54,00	76,0	122,00	4,53
8	26,67	4,43	1,31	0,00	26,00	63,0	144,00	4,27
9	20,50	6,59	2,50	0,80	9,00	51,0	109,00	5,78
10	38,86	6,89	2,82	0,10	23,00	43,0	98,00	5,95
11	33,00	4,76	2,21	0,70	17,00	23,0	68,00	4,27
12	43,00	7,00	3,14	1,30	11,00	14,0	82,00	6,09
13	24,47	6,28	3,30	1,07	12,00	14,0	70,00	5,43
14	18,40	6,09	3,05	0,50	12,00	13,0	56,00	5,41
15	31,50	13,61	6,30	1,10	10,00	13,0	61,00	10,22
16	29,13	11,44	6,34	1,38	10,00	13,0	87,00	9,15
17	28,50	12,30	6,20	2,73	6,00	11,0	83,00	9,73
18	58,97	8,56	1,21	0,00	56,00	74,0	117,00	4,40
19	49,66	6,79	2,10	0,00	52,00	70,0	117,00	5,61
20	37,50	9,94	3,17	0,19	20,00	43,0	113,00	8,32
21	34,13	9,84	4,04	0,08	20,00	57,0	105,00	7,31

22	47,10	4,79	1,20	0,20	115,00	0,0	149,00	1,51
23	31,90	3,00	1,45	0,40	0,00	0,0	100,00	1,90
24	23,37	5,00	2,10	0,00	56,00	79,0	119,00	4,37
25	16,27	3,69	1,30	0,00	81,00	0,0	115,00	2,03
26	15,30	2,70	1,50	0,34	23,00	0,0	83,00	3,25
27	59,50	11,00	3,99	1,54	9,00	12,0	85,00	7,72
28	19,98	8,23	4,31	0,80	13,00	14,0	61,00	6,36
29	45,00	9,59	5,00	1,54	11,00	13,0	82,00	7,61
30	34,80	8,90	4,50	1,20	10,00	12,0	115,00	7,78
31	19,33	4,75	1,49	0,00	67,00	87,0	146,00	4,19
32	22,40	9,40	4,80	1,91	10,00	13,0	82,00	7,10
33	53,00	13,40	6,70	1,70	9,00	11,0	80,00	10,40
34	39,32	15,23	7,29	1,61	8,00	11,0	74,00	13,55
35	40,50	16,40	8,12	2,13	9,00	11,0	54,00	12,21
36	29,00	10,94	6,00	2,13	10,00	11,0	73,00	8,68
37	46,17	14,31	7,76	4,40	7,00	11,0	84,00	12,52
38	49,50	21,03	10,40	2,56	7,00	11,0	71,00	16,67
39	33,23	15,72	7,90	2,50	7,00	10,0	77,00	13,40
40	25,00	14,20	8,43	3,80	8,00	10,0	63,00	11,56
41	47,50	20,15	10,70	2,93	7,00	10,0	67,00	15,70
42	40,61	14,96	8,55	2,56	7,00	10,0	69,00	12,11
43	30,30	22,80	12,20	5,50	7,00	8,0	52,00	17,50
44	39,45	24,25	14,20	6,88	6,00	9,0	87,00	20,02
45	29,13	24,37	13,99	6,67	6,00	8,0	75,00	20,25

46	44,92	18,91	8,72	1,50	9,00	14,0	80,00	16,56
47	38,20	11,70	6,67	2,05	8,00	11,0	60,00	10,06
48	32,50	16,01	8,78	3,36	8,00	11,0	60,00	12,80
49	20,21	10,45	5,98	2,60	7,00	9,0	77,00	9,71
50	55,01	14,79	8,08	2,56	7,00	10,0	60,00	11,50
51	45,33	17,31	9,02	1,52	8,00	12,0	71,00	14,90
52	44,82	12,41	7,25	2,02	8,00	11,0	67,00	10,91
53	39,10	17,85	8,98	2,30	7,00	10,0	72,00	13,61
54	29,56	21,03	11,97	4,50	6,00	8,0	65,00	17,00
55	38,70	24,40	14,15	7,07	6,00	9,0	70,00	21,00
56	42,20	27,85	16,60	8,29	5,00	8,0	74,00	22,34
57	50,20	19,20	11,15	3,78	6,00	9,0	70,00	15,10
58	51,78	24,80	13,12	3,70	8,00	10,0	67,00	18,42
59	54,39	23,79	12,68	3,89	6,00	9,0	57,00	19,17
60	30,00	24,43	14,05	5,00	6,00	9,0	74,00	19,43
61	38,67	28,32	15,55	6,00	7,00	9,0	75,00	22,20
62	37,91	22,11	12,57	5,40	6,00	8,0	89,00	18,40
63	51,30	29,60	15,85	6,30	6,00	9,0	86,00	23,62
64	49,80	26,55	15,23	6,37	5,00	8,0	80,00	20,60
65	51,22	28,94	15,94	6,92	6,00	9,0	78,00	22,70
66	53,90	29,92	17,30	7,32	5,00	8,0	90,00	23,00
67	47,85	31,52	17,96	7,70	5,00	8,0	96,00	26,83
68	48,58	27,04	16,59	6,40	5,00	8,0	81,00	23,73
69	40,82	27,66	16,13	7,40	5,00	8,0	116,00	22,77

70	54,00	34,00	19,70	7,70	6,00	8,0	107,00	28,34
71	46,90	34,00	23,00	10,50	6,00	8,0	138,00	28,59
72	56,39	34,99	20,81	8,13	5,00	8,0	115,00	26,57
73	60,40	36,33	21,44	8,80	5,00	8,0	103,00	30,28
74	61,30	35,23	20,12	7,99	4,00	8,0	157,00	32,53
75	62,50	49,33	31,17	17,39	4,00	8,0	223,00	41,75
