



**UNICAMP**

**KAMILA FERREIRA CHAVES**

**“PROCESSO SIMPLIFICADO DE FABRICAÇÃO DE MARGARINAS  
COM REDUZIDOS TEORES DE ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS  
UTILIZANDO A TECNOLOGIA DE ESTRUTURAÇÃO DE ÓLEOS”**

**CAMPINAS  
2014**





**UNICAMP**

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

**KAMILA FERREIRA CHAVES**

**“PROCESSO SIMPLIFICADO DE FABRICAÇÃO DE MARGARINAS  
COM REDUZIDOS TEORES DE ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS  
UTILIZANDO A TECNOLOGIA DE ESTRUTURAÇÃO DE ÓLEOS”**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Tecnologia de Alimentos

**Orientador: Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano**

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pela aluna Kamila Ferreira Chaves 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  
Márcia Regina Garbelini Sevillano - CRB 8/3647

C398p Chaves, Kamila Ferreira, 1989-  
Processo simplificado de fabricação de margarinas com reduzidos teores de ácidos graxos saturados utilizando a tecnologia de estruturação de óleos / Kamila Ferreira Chaves. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

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

1. Margarina. 2. Emulsões. 3. Ácidos graxos saturados. I. Barrera Arellano, Daniel. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Simplified process for production of reduced saturated fatty acids margarines using oil structuring technology

**Palavras-chave em inglês:**

Margarine

Emulsions

Saturated fatty acids

**Área de concentração:** Tecnologia de Alimentos

**Titulação:** Mestra em Tecnologia de Alimentos

**Banca examinadora:**

Daniel Barrera Arellano [Orientador]

Jane Mara Block

Kelly Moreira Bezerra Gandra

**Data de defesa:** 07-07-2014

**Programa de Pós-Graduação:** Tecnologia de Alimentos

Este exemplar corresponde à redação final da dissertação defendida em 07/07/2014 por Kamila Ferreira Chaves e aprovada pela comissão julgadora em 07/07/2014.

---

**Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano** (Orientador)  
Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP

---

**Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Caroline Joy Steel** (Membro)  
Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP

---

**Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Jane Mara Block** (Membro)  
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

---

**Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Ana Paula Badan Ribeiro** (Suplente)  
Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP

---

**Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Kelly Moreira Bezerra Gandra** (Suplente)  
Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP



## RESUMO

### **Processo simplificado de fabricação de margarinas com reduzidos teores de ácidos graxos saturados utilizando a tecnologia de estruturação de óleos**

A redução do consumo de ácidos graxos saturados (AGS) na dieta, a fim de reduzir o risco de doenças cardiovasculares, tornou indispensável a busca por substitutos desse tipo de gordura, mediante novas alternativas tecnológicas, como a dos organogéis. O uso de estruturantes em sistemas lipídicos é visto como uma alternativa promissora, pois altera as propriedades físicas de óleos vegetais, sem que ocorram modificações químicas e aumento do teor de AGS, abrindo novas possibilidades para a produção de margarinas e *spreads low sat* e livres de ácidos graxos *trans*. O objetivo desse trabalho foi produzir margarinas utilizando a tecnologia de estruturação de óleos para reduzir a quantidade de AGS em comparação às margarinas comerciais convencionais. As matérias-primas, óleo de girassol alto oleico (OGAO), óleo de soja (OS), gordura interesterificada (GI), cera de candelilla (CC) e monoacilgliceróis (M), foram caracterizadas quanto a composição, qualidade e propriedades térmicas. O processo de elaboração das margarinas teste foi realizado em escala de bancada (1 kg), a fase lipídica foi fundida a 80°C e misturada com a fase aquosa a uma temperatura de 60°C, sob agitação de 300 rpm. O resfriamento até 30°C ocorreu sob agitação a 37 rpm em uma sorveteira elétrica com parede de isolamento duplo, previamente resfriada em estufa B.O.D. a 5°C. As margarinas comerciais avaliadas apresentaram composição de AGS entre 20,52 e 23,93% e teores de lipídios de 70 a 82%. A redução do teor de AGS foi calculada considerando a diferença da quantidade de AGS das margarinas teste em comparação com a média das margarinas comerciais. Foi possível notar através do planejamento experimental que quanto menores os teores de GI, CC e M nas formulações, maior a redução de AGS. As margarinas teste apresentaram melhor estabilidade da emulsão para as temperaturas avaliadas em comparação com as margarinas comerciais. Ocorreu maior exsudação de óleo nas margarinas comerciais em comparação às

margarinas desenvolvidas conforme o planejamento experimental na temperatura de 35°C por 48 horas. As margarinas testadas com OGAO e OS apresentaram menor valor na luminosidade (\*L) em comparação às margarinas comerciais. A consistência e a espalhabilidade das margarinas testadas foram significativamente iguais a pelo menos 2/3 das margarinas comerciais avaliadas e a dureza foi estatisticamente igual para todas as margarinas testadas quando comparadas com as margarinas comerciais. Conclui-se que é possível produzir margarinas, mediante a tecnologia de estruturação de óleos, utilizando CC, M e GI como estruturantes, com redução do teor de AGS de 17,3 a 36,6% para as margarinas produzidas com OS e OGAO, respectivamente, em comparação com margarinas comerciais.

**Palavras-chave:** margarina, emulsão, cera de candelilla, ácidos graxos saturados.

## **ABSTRACT**

### **Simplified process for production of reduced saturated fatty acids margarines using oil structuring technology**

Reduce the consumption of saturated fatty acids (SFA) in the diet in order to reduce the risk of cardiovascular diseases, has made indispensable the search for substitutes for this kind of fat, through new technological alternatives, such as organogels. The use of structuring agents in lipid systems has been presented as a promising alternative, once that they change physical properties without any chemical modification or increase on the amount of SFA, which open new possibilities to the production of low sat and trans free margarines and spreads. The aim of this study was to produce margarines using oil structuring technology in order to reduce the amount of SFA compared to commercial margarines. Raw materials such as high oleic sunflower oil (HOSO), soybean oil (SO), interesterified fat (IF), candelilla wax (CW) and monoacylglycerols (M), were characterized due to their quality parameters, chemical composition and thermal properties. The processing of margarines were conducted in workbench scale (1kg per batch), the oil phase was melted, heating up to 80°C, and then mixed with an aqueous phase at 60°C, under controlled speed at 300 RPM. Cooling up to 30°C occurred under shear at 37 rpm using an electrical ice cream machine with a double wall isolated cube, previously cooled to 5°C. Commercial margarines with a SFA content between 20.52 and 23.93% and 70 to 82% amount of lipids were used as comparative standars. The reduction of SFA was calculated considering the amount of SFA on trial margarines and commercial comparative standards. It was possible to notice, through an experimental design, that smaller amounts of IF, CW and M on the formulations, resulted on reduction of SFA. Trial margarines presented better emulsion stability that commercial products. A higher oil exudation occurred for commercial margarines compared to the trial samples at 35°C for 48 hours. Tested margarines using HOSO and SO presents lower luminosity values (\*L) when compared to commercial ones. Consistency and spreadability of trial

margarines were statistically equal to, at least, 2/3 of the commercial margarines evaluated and hardness presented no statistical difference among all trial margarines when compared to commercial margarines. In conclusion, margarines produced by oil structuring technology using CW, M and IF as structuring agents, reduced the amount of SFA from 17.3 up to 36.6% in trial margarines with SO and HOSO, respectively when compared to commercial margarines.

**Keywords:** margarine, emulsion, candelilla wax, saturated fatty acids.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1.	Margarina .....	2
2.2.	Tecnologia de fabricação de margarina.....	3
2.3.	Características das margarinas .....	7
2.4.	Aspectos nutricionais.....	8
2.5.	Estruturação de óleos - Organogéis .....	10
2.6.	Estruturantes .....	13
2.7.	Propriedades e características das ceras .....	14
2.8.	Ceras como estruturantes .....	16
3.	OBJETIVOS .....	18
3.1.	Objetivo Geral .....	18
3.2.	Objetivos específicos.....	18
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	19
4.1.	Material .....	19
4.1.1.	Matérias-primas.....	19
4.1.2.	Equipamentos .....	19
4.2.	Métodos .....	20
4.2.1.	Teor de ácidos graxos livres.....	20
4.2.2.	Índice de peróxido .....	20
4.2.3.	Composição em ácidos graxos.....	20
4.2.4.	Ponto de fusão - tubo capilar aberto.....	21
4.2.5.	Comportamento térmico (DSC) .....	21

4.2.6. <i>Conteúdo de gordura sólida (SFC)</i> .....	22
4.2.7. <i>Isoterma de cristalização</i> .....	22
4.2.8. <i>Espalhabilidade e consistência</i> .....	22
4.2.9. <i>Dureza (compressão/extrusão)</i> .....	22
4.2.10. <i>Cor</i> .....	23
4.2.11. <i>Estabilidade por ciclização</i> .....	23
4.3. <i>Procedimento experimental</i> .....	24
4.3.1. <i>Caracterização das matérias-primas</i> .....	24
4.3.2. <i>Processo de elaboração das margarinas</i> .....	24
4.3.3. <i>Delineamento experimental</i> .....	26
4.3.4. <i>Comparação com margarinas comerciais</i> .....	28
4.3.5. <i>Caracterização das margarinas</i> .....	28
4.4. <i>Análise estatística</i> .....	28
5. <i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i> .....	29
5.1. <i>Caracterização das matérias-primas</i> .....	29
5.1.2. <i>Propriedades térmicas das matérias-primas</i> .....	31
5.2. <i>Caracterização das Margarinas</i> .....	34
5.2.1. <i>Composição em ácidos graxos das margarinas comerciais</i> .....	34
5.2.2. <i>Propriedade térmica das margarinas</i> .....	34
5.3. <i>Margarinas teste</i> .....	39
5.3.1. <i>Espalhabilidade</i> .....	40
5.3.2. <i>Consistência</i> .....	45
5.3.3. <i>Dureza</i> .....	49
5.3.4. <i>Cor</i> .....	53

5.3.4.1. Coordenada $L^*$ .....	53
5.3.4.2. Coordenada $a^*$ .....	56
5.3.4.3. Coordenada $b^*$ .....	58
5.3.4.4. Tonalidade ( $h^*$ ) .....	58
5.3.4.5. Cromo ( $C^*$ ) .....	59
5.3.5. Redução do teor de ácidos graxos saturados (RAGS) .....	60
5.3.6. Estabilidade por ciclização .....	65
6. CONCLUSÃO .....	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71



Dedico este trabalho a **Deus**;  
Meu Vô, **Paulo**;  
Meus pais, **Lêda** e **Mário**;  
Meus irmãos, **Leonardo**, **Leandro** e **Rosilene** e  
Meu namorado, **Welliton**.



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo amor incondicional, pela presença constante em minha vida, principalmente nos momentos mais difíceis e por me dar forças para seguir.

A minha família, especialmente ao meu vô Paulo e aos meus pais Lêda e Mário, pelo amor, confiança, por serem minha base e por apoiarem e incentivarem minhas escolhas; e aos meus irmãos Leonardo, Leandro e Rosilene, pelo apoio, incentivo, companheirismo e ajuda durante minha vida.

Ao Welliton pelo carinho, cumplicidade, incentivo, paciência e atenção, principalmente nos momentos difíceis, e por ser meu companheiro, anjo da guarda e melhor amigo.

Ao Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano, pelas oportunidades que me proporcionou, pela orientação e confiança em mim depositada. As Professoras, Dr.<sup>a</sup> Caroline Joy Steel, Dr.<sup>a</sup> Jane Mara Block, Dr.<sup>a</sup> Ana Paula Badan Ribeiro e Dr.<sup>a</sup> Kelly Moreira Bezerra Gandra pelas relevantes sugestões e conselhos, pela avaliação cautelosa e indispensável contribuição na banca avaliadora deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela concessão de bolsa de mestrado e a Universidade Estadual de Campinas pelo acolhimento e formação profissional.

A toda equipe e companheiros do Laboratório de Óleos e Gorduras, que sempre contribuíram com todo apoio necessário para o desenvolvimento deste trabalho, através dos ensinamentos, conselhos, convívio, apoio e amizade.

As meninas da república, que são minhas irmãs gaúchas, Valéria e Fabiane, por estar sempre ao meu lado, me dando o privilégio de sua amizade e companhia, pelos conselhos e momentos de distração e choro.

As empresas, Cargill, Triangulo Alimentos, Multiceras, DuPont, Kerry e FMC, pela doação das matérias-primas.

A todos que de uma forma ou de outra, participaram, incentivaram e contribuíram durante esta fase repleta de emoções, trabalhos, aprendizados, conquistas e pessoas queridas. Não há palavras suficientes para expressar minha gratidão. Meus sinceros agradecimentos!



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fluxograma do processo de fábrica para margarinas (SPX, 2012).....	4
<b>Figura 2.</b> Representação esquemática de estruturas de rede formadas por cristalização lenta de TAGs (em cima), cristalização rápida (canto inferior esquerdo) e redes fibrilares (canto inferior direito) (BOT et al., 2009). .....	12
<b>Figura 3.</b> Ilustração dos mecanismos de estruturação (PERNETTI et al., 2007). 13	
<b>Figura 4.</b> Fluxograma para elaboração das margarinas. ....	25
<b>Figura 5.</b> Teor de sólidos da gordura interesterificada (GI).....	31
<b>Figura 6.</b> Isoterma de cristalização obtida a 20°C para gordura interesterificada (GI). ....	32
<b>Figura 7.</b> Curvas de cristalização e fusão de amostras de gordura interesterificada (linha preta) (GI), monoacilglicerol (linha azul) (M) e cera de candelilla (linha vermelha) (CC). ....	35
<b>Figura 8.</b> Teor de sólidos das fases lipídicas das margarinas de OS, OGAO e comerciais.....	37
<b>Figura 9.</b> Isoterma de cristalização obtida a 20°C para as fases lipídicas das margarinas com OS, OGAO e comerciais. ....	38
<b>Figura 10.</b> Curvas de cristalização e fusão de amostras das fases lipídicas das margarinas com OS (rosa), OGAO (azul) e comerciais A (preto), B (vermelho) e C (verde). ....	40
<b>Figura 11.</b> Superfícies de resposta e curvas de contorno para a espalhabilidade (kg.s) das margarinas em função da gordura interesterificada (GI) e do monoacilglicerol (M) (a) e (b), da cera de candelilla (CC) e do monoacilglicerol (M) (c) e (d) e da cera de candelilla (CC) e da gordura interesterificada (GI) (e) e (f). 44	
<b>Figura 12.</b> Superfícies de resposta e curvas de contorno para a consistência (kg) das margarinas em função da gordura interesterificada (GI) e do monoacilglicerol	

(M) (a) e (b), da cera de candelilla (CC) e do monoacilglicerol (M) (c) e (d) e da cera de candelilla (CC) e da gordura interesterificada (GI) (e) e (f). ..... 48

**Figura 13.** Superfícies de resposta e curvas de contorno para a dureza (N) das margarinas em função da gordura interesterificada (GI) e do monoacilglicerol (M) (a) e (b), da cera de candelilla (CC) e do monoacilglicerol (M) (c) e (d) e da cera de candelilla (CC) e da gordura interesterificada (GI) (e) e (f). ..... 52

**Figura 14.** Superfícies de resposta e curvas de contorno para a coordenada de cor L\* das margarinas em função da gordura interesterificada (GI) e do monoacilglicerol (M) (a) e (b), da cera de candelilla (CC) e do monoacilglicerol (M) (c) e (d) e da cera de candelilla (CC) e da gordura interesterificada (GI) (e) e (f). 57

**Figura 15.** Superfícies de resposta e curvas de contorno para a RAGS (%) das margarinas em função da gordura interesterificada (GI) e do monoacilglicerol (M) (a) e (b), da cera de candelilla (CC) e do monoacilglicerol (M) (c) e (d) e da cera de candelilla (CC) e da gordura interesterificada (GI) (e) e (f). ..... 64

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Formulação das margarinas.....	25
<b>Tabela 2.</b> Níveis das variáveis independentes do delineamento estatístico para formulação das margarinas.....	27
<b>Tabela 3.</b> Delineamento estatístico do tipo composto central rotacional para formulação das margarinas.....	27
<b>Tabela 4.</b> Índices de acidez e peróxidos e composição em ácidos graxos de óleo de soja (OS), óleo de girassol alto oleico (OGAO), gordura interesterificada (GI) e monoacilglicerol (M).....	30
<b>Tabela 5.</b> Temperatura inicial ( $T_{Inicial}$ ), temperatura de pico ( $T_{Pico}$ ), altura do pico ( $A_{Pico}$ ), entalpia ( $\Delta H$ ) e temperatura final ( $T_{Final}$ ) de cristalização e fusão de gordura interesterificada (GI), monoacilglicerol (M) e cera de candelilla (CC).....	33
<b>Tabela 6.</b> Composição em ácidos graxos* (% m/m) das margarinas comerciais .	36
<b>Tabela 7.</b> Temperatura inicial ( $T_{Inicial}$ ), temperatura de pico ( $T_{Pico}$ ), altura do pico ( $A_{Pico}$ ), entalpia ( $\Delta H$ ) e temperatura final ( $T_{Final}$ ) de cristalização e fusão das fases lipídicas das margarinas comerciais e com OS e OGAO.....	39
<b>Tabela 8.</b> Espalhabilidade* das margarinas teste.....	41
Tabela 9. Coeficientes de regressão para os fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a espalhabilidade.....	42
<b>Tabela 10.</b> Análise de variância (ANOVA) dos fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a espalhabilidade.....	43
<b>Tabela 11.</b> Consistência* das margarinas teste.....	45
<b>Tabela 12.</b> Coeficientes de regressão para os fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a consistência.....	46
<b>Tabela 13.</b> Análise de variância (ANOVA) dos fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a consistência.....	47
<b>Tabela 14.</b> Dureza* das margarinas teste.....	49

<b>Tabela 15.</b> Coeficientes de regressão para os fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a dureza.....	50
<b>Tabela 16.</b> Análise de variância (ANOVA) dos fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a dureza.....	51
<b>Tabela 17.</b> Coordenada de cor L* das margarinas teste .....	54
<b>Tabela 18.</b> Coeficientes de regressão para os fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a coordenada de cor L* .....	55
<b>Tabela 19.</b> Análise de variância (ANOVA) dos fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a coordenada de cor L* .....	55
<b>Tabela 20.</b> Análise de variância (ANOVA) para a coordenada de cor a* .....	56
<b>Tabela 21.</b> Análise de variância (ANOVA) para a coordenada de cor b* .....	58
<b>Tabela 22.</b> Análise de variância (ANOVA) para a tonalidade .....	59
<b>Tabela 23.</b> Análise de variância (ANOVA) para o croma (C*) .....	60
<b>Tabela 24.</b> Redução do teor de ácidos graxos saturados (RAGS) das margarinas teste .....	61
<b>Tabela 25.</b> Coeficiente de regressão para os fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a redução do teor de ácidos graxos saturados .....	62
<b>Tabela 26.</b> Análise de variância (ANOVA) dos fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a redução do teor de ácidos graxos saturados .....	62
<b>Tabela 27.</b> Estabilidade (%) das margarinas testes e comerciais após ciclizações em diferentes tempos e temperaturas .....	66
<b>Tabela 28.</b> Valores obtidos para análise de cor L*, consistência, espalhabilidade e dureza para as margarinas com organogéis e margarinas comerciais (A, B e C)	68

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGS - Ácidos Graxos Saturados

$A_{\text{Pico}}$  - Altura do Pico

CC - Cera de Candelilla

CGC - Cromatógrafo em Fase Gasosa Capilar

CW - *Candelilla Wax*

DSC - *Differential Scanning Calorimetry* ou Calorimetria Diferencial de Varredura

GI - Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5

HOSO - *High Oleic Sunflower Oil*

IF - *Interesterified Fat*

L - Linear

M – Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100

M - *Monoacylglycerols*

OGAO - Óleo de Girassol Alto Oleico

OS - Óleo de Soja

Q - Quadrático

RAGS - Redução do Teor de Ácidos Graxos Saturados

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

SFA - *Saturated Fatty Acids*

SFC - *Solid Fat Content* ou Conteúdo de Gordura Sólida

SO - *Soybean Oil*

TAG - Triacilglicerol

$T_{\text{Final}}$  - Temperatura Final

$T_{\text{Inicial}}$  - Temperatura Inicial

$T_{\text{Pico}}$  - Temperatura de Pico

$\Delta H$  - Entalpia



## APÊNDICE

**Tabela 1A.** Análise de coeficiente de regressão para espalhabilidade

**Tabela 2A.** Análise de coeficiente de regressão para consistência

**Tabela 3A.** Análise de coeficiente de regressão para dureza

**Tabela 4A.** Análise de coeficiente de regressão para cor L\*

**Tabela 5A.** Análise de coeficiente de regressão para coordenada de cor a\*

**Tabela 6A.** Análise de coeficiente de regressão para coordenada de cor b\*

**Tabela 7A.** Análise de coeficiente de regressão para a tonalidade (h\*)

**Tabela 8A.** Análise de coeficiente de regressão para o croma (C\*)

**Tabela 9A.** Análise de coeficiente de regressão para RAGS



## 1. INTRODUÇÃO

O consumo de gorduras contendo teores elevados de ácidos graxos saturados (AGS) e ácidos graxos *trans* está relacionado ao aumento do risco de doenças cardiovasculares (ROCHE, 2005; WOODSIDE e KROMHOUT, 2005) e diabetes do tipo II (BERGMAN e ADER, 2000), representando uma ameaça crônica para a saúde. Assim, busca-se reduzir a quantidade de gordura saturada e evitar o uso de gordura *trans* em alimentos (ZEVENBERGEN et al., 2009) e isso se torna um novo desafio para a indústria de alimentos. Atualmente estão sendo pesquisadas novas matérias-primas e processos produtivos como alternativas potenciais (GARCIA, GANDRA e BARRERA-ARELLANO, 2013).

Uma alternativa para a estruturação de materiais à base de lipídios, com objetivo de reduzir o teor dos AGS e *trans*, é substituir a fase lipídica por organogéis (MARANGONI e GARTI, 2011). Os organogéis são materiais viscoelásticos compostos por agentes estruturantes e uma fase líquida apolar. São sistemas semi-sólidos, onde uma fase oleosa é imobilizada por uma rede tridimensional autossustentada do estruturante (DASSANAYAKE et al., 2009; ROGERS, WRIGHT e MARANGONI, 2009).

Essa tecnologia é viável em comparação com as tecnologias usadas atualmente (fracionamento e interesterificação), pois não causa nenhuma mudança química na estrutura do triacilglicerol (TAG) e mantém as características nutricionais do óleo inalteradas, em especial a manutenção dos teores de ácidos graxos insaturados e distribuição regioespecífica natural, sem incremento no teor de AGS (SUNDRAM, KARUPAIAH e HAYES, 2007).

Entre outros métodos de processamento alternativos, a estruturação com cera de candelilla (CC) se mostra promissora, uma vez que esta matéria-prima pode estruturar óleos vegetais, abrindo novas possibilidades para a produção de margarinas e *spreads low sat* e livres de *trans*, à base de óleo vegetal (MORALES-RUEDA et al., 2009). Portanto, a utilização de organogéis, estruturados com CC, M e GI em baixas concentrações, poderá possibilitar a redução de AGS em margarinas, tornando-se uma alternativa para as indústrias e para o consumidor, através de novas matérias-primas e processo produtivo.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Margarina**

A margarina foi fabricada pela primeira vez em 1869 por Hippolyte Mege Mouries, um químico francês, a fim de atender à escassez de manteiga, que ocorreu devido a um aumento da população urbana durante a Revolução Industrial, bem como pela necessidade de um produto com qualidade satisfatória para atender as forças armadas (CHRYSAN, 2005).

A Portaria nº 372, de 04 de setembro de 1997, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), define margarina como o produto gorduroso em emulsão estável com leite ou seus constituintes ou derivados, e outros ingredientes, destinados à alimentação humana com odor e sabor característicos, não devendo exceder 3% m/m do teor de lipídios totais de gordura láctea, quando presente (BRASIL, 1997). A margarina possui propriedades particulares como estabilidade a temperatura e fácil espalhamento, é uma emulsão que consiste de pequenas gotas de água dispersas em uma fase lipídica contínua, na qual a quantidade de água no produto pode variar de 20% até 80% (ZEVENBERGEN et al., 2009).

Uma emulsão é composta por dois líquidos imiscíveis (usualmente óleo e água), com um dos líquidos disperso no outro na forma de pequenas gotas esféricas (MCCLEMENTS, 2005), podendo ser classificada de acordo com a distribuição relativa das diferentes fases. Um sistema formado por gotas de óleo dispersas em uma fase contínua aquosa é chamado emulsão óleo em água (O/A), que é o caso do leite, maionese, sopas e molhos; enquanto que um sistema formado por gotas de água dispersas em uma fase oleosa é chamado emulsão água em óleo (A/O), tendo como exemplos a manteiga e a margarina (PERRECHIL, 2008).

O processo de formação de emulsões é realizado através de uma etapa de homogeneização, a qual pode ser dividida em duas categorias: primária e secundária. A homogeneização primária é definida como a produção de uma emulsão diretamente a partir de dois líquidos imiscíveis, como ocorre na margarina e no preparo de molhos para salada, por exemplo, enquanto que a

homogeneização secundária consiste na redução dos tamanhos de gotas já existentes em uma emulsão, como na produção de leite pasteurizado homogeneizado (MCCLEMENTS, 2005).

As margarinas são produzidas basicamente por derretimento, mistura e resfriamento. A gordura sólida é derretida, misturada com óleos vegetais líquidos e depois emulsionada com uma fase aquosa e, então, pasteurizada e gradualmente resfriada por trocadores de calor. O resfriamento faz com que a gordura se solidifique e torne a emulsão mais espessa. O produto é embalado e armazenado sob refrigeração para manter a qualidade (ZEVENBERGEN et al., 2009).

## **2.2. Tecnologia de fabricação de margarina**

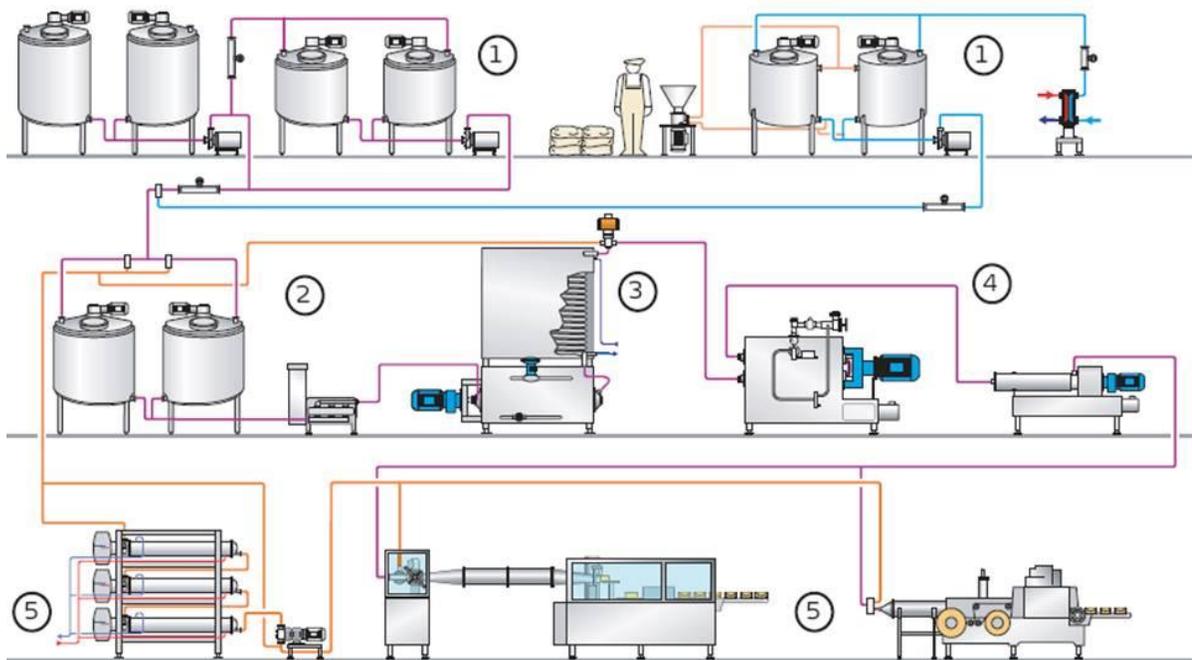
O processo original de produção de margarina foi projetado para imitar o de manteiga. Sebo fresco era submetido a um processamento a baixas temperaturas com o suco gástrico artificial, e lentamente resfriado até aproximadamente 26°C para cristalização parcial da gordura. A oleína, obtida após o fracionamento do sebo, uma fração macia, amarela, semifluida e obtida com cerca de 60% de rendimento, era, então, dispersa em leite desnatado, juntamente com o tecido do úbere de vaca. A emulsão era agitada durante várias horas enquanto se adicionava água fria, fazendo com que a gordura se solidificasse. A água era drenada, e a massa granular que permanecia era amassada e salgada (CHRYSAN, 2005).

Uma fábrica moderna de margarinas possui alguns tipos de equipamentos como tanques para armazenamento de óleo, emulsificante, fase aquosa e para o preparo de emulsão. O tamanho e número de tanques são calculados com base na capacidade da planta e portfólio de produtos. A planta geralmente inclui uma unidade de pasteurização e uma instalação de refusão (SPX, 2012).

Os termos emulsificar e homogeneizar costumam ser utilizados indistintamente para equipamentos empregados para produzir emulsões, porém a homogeneização é uma operação muito mais drástica que a emulsificação sob o aspecto físico. As duas operações são utilizadas para modificar as propriedades funcionais ou a qualidade sensorial, possuem pouco ou nenhum efeito no valor

nutricional ou na vida de prateleira e são utilizadas no processamento de margarinas (FELLOWS, 2006).

Assim, o processo de fabricação pode ser dividido nas seguintes etapas: preparação da fase aquosa e fase lipídica, emulsificação, pasteurização, resfriamento, cristalização e amassamento, refusão, enchimento e embalagem (Figura 1) (SPX, 2012). Quanto aos parâmetros de processo, estes devem ser estabelecidos para um nível apropriado de conteúdo de sólidos e da taxa de cristalização da gordura utilizada na formulação (CHRYSAN, 2005).



1. Preparo da fase aquosa e da fase lipídica
2. Preparo da emulsão
3. Pasteurização
4. Resfriamento e cristalização
5. Embalagem e refusão

**Figura 1.** Fluxograma do processo de fábrica para margarinas (SPX, 2012).

A fase aquosa é preparada normalmente em batelada nos tanques, com água de boa qualidade físico-química e microbiológica. Além disso, essa fase pode conter sal, proteínas do leite (no caso de margarina de mesa e de baixo teor de gordura), açúcar (margarina para massa folhada), estabilizantes (margarina com teor de gordura reduzido), conservantes e aromatizantes solúveis em água (BRASIL, 1997). Os principais ingredientes da fase lipídica são as misturas de lipídios, que são geralmente constituídos por uma mistura de diferentes óleos e gorduras. A proporção desses lipídios na fase lipídica, bem como a modificação da gordura, são decisivos para o rendimento e obtenção das características e funcionalidades desejadas no produto final (SPX, 2012).

A variação na qualidade sensorial e físico-química das margarinas, resultantes dos diferentes tipos de ingredientes e condições de processo utilizadas, pode ser solucionada através do uso de alguns componentes, como os emulsificantes, por exemplo, que são utilizados para manter uma dispersão uniforme de um líquido em outro, tal como óleo e água (DICKINSON, RADFORD e GOLDING, 2003) e possuem habilidade para controlar a textura, a estrutura e a estabilidade destes produtos alimentícios (PERRECHIL, 2008), tornando-os razoavelmente estáveis e homogêneos (ARAÚJO, 2008).

Os óleos e gorduras, misturados ou não, são armazenados em tanques normalmente localizados fora da unidade de produção, e mantidos à temperatura superior ao ponto de fusão da gordura e, sob agitação, para evitar o fracionamento da gordura e a fim de permitir uma fácil manipulação. Essa fase contém os ingredientes lipossolúveis em quantidades menores, tais como emulsificantes, lecitina, aromas, corantes e antioxidantes, que são dissolvidos na fase lipídica antes da fase aquosa ser adicionada na mesma (fase lipídica), ou seja, antes do processo de emulsificação (SPX, 2012).

A formação inicial da emulsão é um processo no qual o óleo e os ingredientes solúveis em óleo são pesados individualmente ou fundidos em um tanque com agitação; a fase aquosa é pasteurizada e então, mantida à temperatura de 4,4-10°C; a emulsão é mantida à temperatura de 42,8-43,3°C (SAMBUC e NAUDET, apud CHRYSAN, 2005).

Alternativamente, a emulsão pode ser formada de modo contínuo se todos os ingredientes de natureza lipídica são adicionados primeiramente ao óleo no tanque da fase lipídica. Dessa forma, as duas fases podem ser misturadas dentro do tanque de alimentação, utilizando bombas dosadoras ou medidores de fluxo de massa (CHRYSAN, 2005).

Após a etapa de emulsificação, o produto é normalmente bombeado continuamente por meio de um trocador de calor para pasteurização antes de entrar na linha de cristalização. Há também a possibilidade de pasteurizar as fases separadamente, porém a pasteurização da emulsão é preferida uma vez que irá minimizar o tempo de permanência do produto pasteurizado para enchimento ou descarga do produto final (SPX, 2012).

A ação de homogeneizadores reduz o tamanho das gotas na fase dispersa, e os emulsificantes que estão presentes formam micelas ao redor de cada gota, reduzindo a tensão interfacial entre as fases e evitando a coalescência das partículas (FELLOWS, 2006).

A emulsão é bombeada para a linha de cristalização por meio de uma bomba de pistão de alta pressão para a produção de margarina (SPX, 2012). Nestes dispositivos, o produto passa através do anel entre um eixo de rotação e um revestimento isolado exterior que contém um líquido refrigerante, geralmente amônia. Alta velocidade de rotação na etapa de refrigeração resulta em uma emulsão com partículas menores do que em velocidades muito baixas (HEERTJE et al., 1988).

Quando a margarina é deslocada a partir dos tubos de arrefecimento, ocorre uma cristalização parcial da fase lipídica. No trocador de calor, a cristalização ocorre sob agitação, o que facilita a livre difusão de cristais na superfície das gotas na fase aquosa, formando um escudo cristalino. Devido ao aumento da viscosidade, a emulsão se torna mais espessa durante a passagem por essa etapa (HEERTJE et al., 1988).

Quando ocorre a cristalização da gordura na emulsão, os cristais formam uma rede tridimensional que retém as gotas de água e o óleo, resultando em produtos semi-sólidos com propriedades de natureza plástica (SPX, 2012). O grau

de cristalização depende do tempo de residência do produto e da velocidade de rotação do equipamento, bem como da velocidade de cristalização da gordura (BRUIJNE, VAN EENDENBURG e HUMAN, 1989).

Depois do resfriamento, o produto é transferido para cristalizadores intermediários, em que é amassado durante certo período de tempo e com uma determinada intensidade, a fim de formar uma rede tridimensional de cristais longos e finos, que apresentam a textura lisa desejada (FELLOWS, 2006).

Existem no mercado alguns equipamentos para realizar o envase, conforme as características de consistência do produto, que pode ser embalado em papel (margarina culinária) ou envasado em potes (margarina de mesa). É evidente que um produto embalado deve apresentar uma textura mais firme do que aquele produto que será envasado em potes, e se esta textura não for a ideal, o mesmo será desviado para uma etapa de refusão, onde será reprocessado (SPX, 2012).

### **2.3. Características das margarinas**

As análises físicas e químicas de óleos e gorduras pela indústria estão associadas ao controle de qualidade, pesquisa e desenvolvimento de novos produtos (BECKER-ALMEIDA, 2008).

A margarina de mesa de alta qualidade derrete rapidamente na boca, seu *flavor* e o sabor salgado, proveniente da fase aquosa são imediatamente percebidos pelas papilas gustativas, e não há nenhuma oleosidade persistente. Os fatores que afetam estas características são o perfil de fusão da gordura, a estabilidade da emulsão e as condições de conservação do produto acabado (CHRYSAN, 2005).

Atributos relacionados ao desempenho da gordura, como aparência geral, facilidade de envase, exsudação de óleo e espalhabilidade podem ser avaliados através da determinação do conteúdo de gordura sólida medido a diferentes temperaturas (NOOR-LIDA, 2002).

Nas margarinas, o conteúdo de gordura sólida é de grande importância para avaliar alguns parâmetros. O teor de gordura sólida na faixa de 0 a 10°C determina a espalhabilidade do produto sob resfriamento; na faixa de 15 a 20°C, influencia no acondicionamento do produto na embalagem e no armazenamento; à

temperatura de 25°C é importante para a estabilidade do produto à temperatura ambiente; e à temperatura de 35°C, tem relação com as propriedades de fusão na boca (GIOIELLI, 1996).

As propriedades térmicas de maior interesse são os fenômenos de cristalização e fusão (que acompanham o conteúdo de gordura sólida) e que estão definidas pelo comportamento polimórfico da gordura (BECKER-ALMEIDA, 2008). A calorimetria diferencial de varredura (DSC) fornece medidas diretas sobre a energia envolvida nos processos de fusão e cristalização. Quando uma gordura é aquecida, esta pode exibir múltiplas fases de fusão, sendo que cada etapa de recristalização representa a transição de uma forma polimórfica menos estável para uma mais estável. A temperatura do pico de transição pode ser um importante indicador da forma polimórfica de um cristal, pois a forma cristalina mais estável possui ponto de fusão maior (ZEITOUN, 1993).

A textura é outro atributo importante dos alimentos, visto que afeta o processamento, manuseio, vida de prateleira e aceitação pelo consumidor. Além disso, o conhecimento das propriedades reológicas de alimentos semissólidos como as margarinas, é importante para o projeto do processo, no controle de qualidade e no desenvolvimento de novos produtos (HOFFMAM, 1989).

As propriedades de textura de um produto gorduroso solidificado estão diretamente relacionadas ao tipo de cristal formado. Gorduras com cristais na forma beta prima ( $\beta'$ ) são mais macias, por isso favorecem boa aeração e propriedades de cremosidade. Por outro lado, a forma polimórfica beta ( $\beta$ ) tende a produzir cristais granulares grandes, tendo como efeito produtos arenosos e com baixo potencial de aeração (SATO, 2001).

A espalhabilidade é provavelmente o atributo mais importante para as margarinas de mesa e cremes vegetais, sendo percebida pelo consumidor como a facilidade com que a margarina pode ser aplicada em uma fina camada sobre o pão (BECKER-ALMEIDA, 2008).

#### **2.4. Aspectos nutricionais**

Atualmente, os consumidores estão se tornando cada vez mais conscientes da relação entre dieta e saúde. Assim, a demanda por uma dieta balanceada e

alimentos funcionais que conferem benefícios específicos à saúde é cada vez maior. Produtos alimentares saudáveis podem ser caracterizados por vários atributos: baixo a moderado teor de sódio, açúcar e gorduras e densidade calórica significativamente reduzida, em comparação com os seus homólogos convencionais (PALZER, 2009).

A legislação brasileira foi modificada recentemente (RDC nº 54, de 12 de novembro de 2012), tornando-se mais exigente em relação às informações e alegações nutricionais encontrada nos rótulos dos alimentos sobre conteúdo de AGS e ácidos graxos *trans*, visando o benefício da saúde do consumidor, através de informações de fácil compreensão (BRASIL, 2012).

Os óleos vegetais não possuem as propriedades necessárias requeridas quanto as exigências funcionais dos consumidores com relação a textura e estabilidade oxidativa. Como alternativa, a hidrogenação parcial de óleos vegetais foi utilizada por décadas, para melhorar a plasticidade e a estabilidade, de óleos e gorduras industriais. Assim, óleos vegetais parcialmente hidrogenados eram correntemente usados na produção de margarinas, produtos de confeitaria e coberturas. No entanto, a hidrogenação parcial de óleos vegetais resulta na produção de ácidos graxos *trans*, que uma vez ingeridos apresentam efeito prejudicial sobre a integridade da membrana celular, e a produção de metabólitos biologicamente ativos derivados de ácidos graxos essenciais (MENSINK, 2005; STENDER e DYERBERG, 2004).

São bem conhecidos os efeitos prejudiciais dos ácidos graxos *trans* sobre o perfil lipídico e, conseqüentemente, sobre o aumento do risco de doenças cardiovasculares, assim foram desenvolvidas tecnologias para reduzir ou eliminar o conteúdo destes ácidos graxos das margarinas. Atualmente, a maioria das margarinas disponíveis no mercado não contém gordura *trans*. Isto é resultado de processos como o fracionamento e a interesterificação para a obtenção de matérias-primas (ZEVENBERGEN et al., 2009).

Neste cenário, a interesterificação surgiu como uma técnica útil para mudar o perfil de fusão de misturas de óleos vegetais. A interesterificação química emprega catalisadores e calor para promover uma distribuição aleatória de ácidos

graxos entre as três posições do glicerol. Por outro lado, a interesterificação enzimática utiliza lipases regiosseletivas que atuam nas posições 1 e 3 (posição sn-2 permanecendo inalterada). Apesar das vantagens de interesterificação enzimática (condições mais brandas de reação e regiospecificidade), a interesterificação química tem custo inferior, devido ao catalisador utilizado, é mais fácil de dimensionar e muito mais rápida (SANTOS, GERBAUD e LE ROUX, 2014).

A interesterificação é usada como método alternativo à hidrogenação de óleos vegetais para a produção de margarinas e similares (ADHIKARI e ADHIKARI, 1992). O principal questionamento dos processos de interesterificação não específicos é a formação de isômeros com AGS na posição sn-2 do glicerol, devido à não especificidade da reação, o que leva este método a ser objeto de diversos estudos sobre o possível efeito nutricional negativo das gorduras obtidas a partir do mesmo (CHRISTOPHE, 2005; KARUPAIAH e SUNDRAM, 2007). O aumento da quantidade de ácidos graxos (ácido palmítico) saturados na posição central da molécula do TAG (sn-2) permite uma maior absorção desses lipídios pelo organismo, levando a um aumento do potencial aterogênico em animais de laboratório (HUNTER, 2001).

Assim, deseja-se, reduzir a quantidade de gordura saturada aos menores teores possíveis e evitar o uso de gordura *trans* em alimentos (ZEVENBERGEN et al., 2009). A redução do consumo de AGS é recomendada internacionalmente em dietas para reduzir o risco de doenças cardiovasculares (LICHTENSTEIN et al., 2006). Como consequência, a utilização de gorduras com baixo teor de AGS é desejada pela indústria de alimentos. A estruturação de óleos com ceras vegetais é uma alternativa promissora para substituir esse tipo de gordura (MARANGONI e GARTI, 2012) e oferecer ao consumidor produtos diferenciados e com baixo teor de AGS.

### **2.5. Estruturação de óleos - Organogéis**

O mecanismo básico da estruturação de óleos é a geleificação de um TAG na fase líquida (óleo) por meio de um TAG na fase cristalina (gordura). Esses sistemas se baseiam na solubilidade limitada dos TAGs ricos em ácidos graxos

saturados de cadeia longa e/ou ácidos graxos *trans* monoinsaturados em TAGs ricos em cadeias mais curtas e/ou ácidos graxos insaturados (mono e poliinsaturados com configuração *cis*). A fração sólida do TAG forma uma rede de pequenos cristais na fase líquida onde o tamanho dos cristais e suas interações determinam as propriedades mecânicas da rede (BOT et al., 2009).

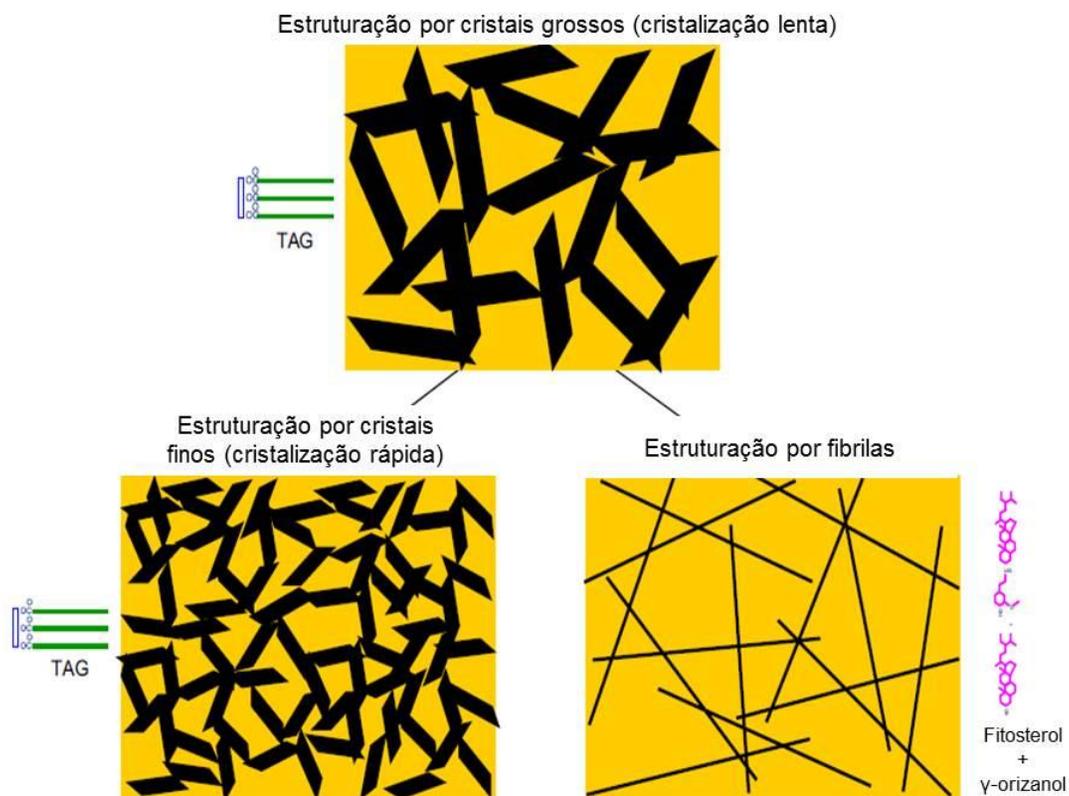
A estruturação de óleos também pode ser realizada através de estruturantes não triacilglicérico formando organogéis que possuem características de gel, porém a fase imobilizada é um composto orgânico, o que o difere de outros géis formados basicamente por compostos hidrossolúveis (ROGERS et al., 2007). A fase contínua destes organogéis é lipídica, mas estes apresentam as características físicas de hidrogéis, que têm uma fase contínua aquosa (MARANGONI e GARTI, 2011). Entre os agentes estruturantes mais utilizados estão: ácidos graxos, álcoois graxos, misturas de ácidos e álcoois graxos, misturas de fitoesteróis-orizanóis, monoestearato de sorbitana, misturas de lecitina, triestearato de sorbitana e ceras (ROGERS, 2009). A mistura dos ingredientes pode ter um efeito sinérgico no potencial de estruturação de óleos em comparação com a utilização de materiais puros (PERNETTI et al., 2007).

A Figura 2 apresenta um esquema de estruturas de rede formadas por cristalização lenta e rápida de TAGs e redes fibrilares (BOT et al., 2009).

O processo de preparação de organogéis é bastante simples. Inicialmente o óleo e o estruturante são misturados em tanque para fusão, e após o aquecimento necessário para fusão das matérias-primas, o organogel é resfriado com temperatura controlada ou à temperatura ambiente.

A grande maioria dos sistemas de estruturação de óleos contêm cadeias longas de hidrocarbonetos, geralmente saturadas ou de ácidos graxos monoinsaturados *trans*. Os exemplos em muitos casos contêm ácido esteárico ou seus derivados (triestearina, álcool estearílico, ácido hidróxi esteárico), e a estruturação parece ser baseada na ordenação da orientação das cadeias de hidrocarbonetos. No entanto, como ocorre na estruturação com TAGs, é provável que a cristalização destes sistemas também seja possível com variações de cadeias mais curtas ou mais longas, permitindo mudanças no perfil de fusão do

óleo estruturado, associadas a mudanças na eficácia de estruturação (PERNETTI et al., 2007).



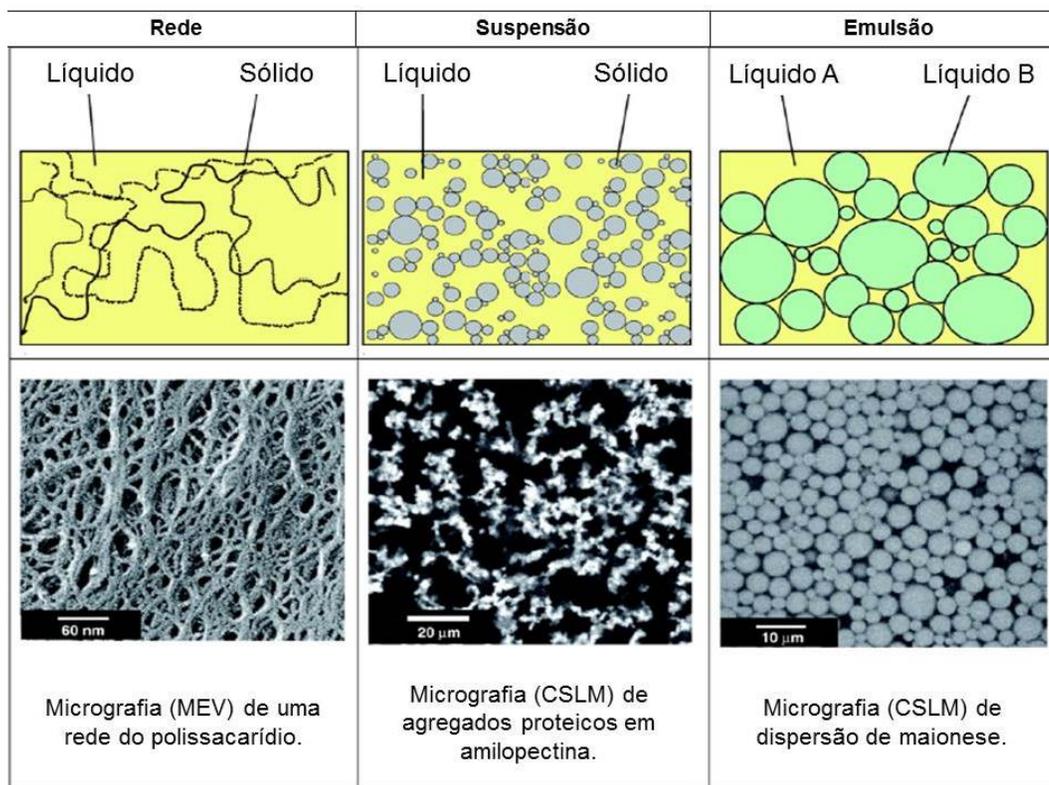
**Figura 2.** Representação esquemática de estruturas de rede formadas por cristalização lenta de TAGs (em cima), cristalização rápida (canto inferior esquerdo) e redes fibrilares (canto inferior direito) (BOT et al., 2009).

A cristalização rápida de TAGs através do resfriamento rápido e intenso geralmente não conduz imediatamente à formação da forma polimórfica mais estável, portanto a recristalização de TAGs durante o armazenamento é um fenômeno importante. A recristalização subsequente origina as formas polimórficas  $\beta'$  ou  $\beta$  mais estáveis, com cadeias de ácidos graxos com maior grau de ordenação espacial. Estruturas com base na forma polimórfica  $\alpha$  são geralmente macias, possivelmente devido às interações fracas entre os cristais, enquanto que as estruturas com predominância das formas polimórficas  $\beta'$  ou  $\beta$  são geralmente mais firmes (BOT et al., 2009).

## 2.6. Estruturantes

Os principais compostos capazes de formar organogéis possuem cadeias carbônicas bastante longas, como os ácidos graxos de cadeia longa, álcoois graxos, ésteres de cera e alcanos (DANIEL e RAJASEKHARAN, 2003).

Os organogéis podem apresentar diferentes estruturas (Figura 3), formadas pelos mais diversos compostos orgânicos, sendo que as duas mais importantes referem-se à dispersão de sólidos em uma fase líquida (pequenas partículas inertes, sólidos cristalizados, gotas) ou ainda mecanismos específicos, como auto-sustentação (comumente observados nos agentes estruturantes de baixo peso molecular). Ambos formam redes tridimensionais que são capazes de imobilizar uma fase líquida. O tamanho e forma dessa estrutura e suas interações estão diretamente relacionados com as características físicas e propriedades dos estruturantes (PERNETTI et al., 2007).



**Figura 3.** Ilustração dos mecanismos de estruturação (PERNETTI et al., 2007).

Estudos sobre organogéis estruturados com ácido 12-hidroxiesteárico (ROGERS, WRIGHT e MARANGONI, 2009), esteróis vegetais (BOT e AGTEROF, 2006), lecitinas (SCARTAZZINI e LUISI, 1988), mono e diacilgliceróis, misturas de lecitina com ésteres de sorbitana (MURDAN, GREGORIADIS e FLORENCE, 1999), ácidos e álcoois graxos (SCHAINK et al., 2007), ceras e ésteres de cera (DASSANAYAKE et al., 2009; LOPES et al., 2011; TORO-VAZQUEZ et al., 2007) ou combinações de agentes estruturantes, como cera de candelilla (CC) adicionada de tripalmitina (TORO-VAZQUEZ et al., 2007) e também componentes menos usuais como, por exemplo, o colesterol (PERNETTI et al., 2007). O uso de ceras vegetais traz como benefício a utilização de aditivos já aprovados para uso alimentício, além de serem produtos de fácil obtenção e baixo custo quando comparados com outros agentes estruturantes.

Exemplos de ceras vegetais incluem a carnaúba (*Copernicia cerifera*), conhecida como “rainha das ceras”, ouricouri (*Syagrus coronata*, *Cocos coronata*, *Attalea excelsa*), candelilla (*Euphorbia cerifera*, *E. antisiphilitica*, *Pedilanthus pavenis*), arroz (*Oryza sativa*), girassol (*Helianthus annuus*) e cana de açúcar. As ceras são amplamente utilizadas na indústria de alimentos, farmacêutica e química, sendo portanto compostos de elevado interesse econômico (ROCHA, 2012).

## **2.7. Propriedades e características das ceras**

Os lipídios presentes na superfície de folhas, caules e frutas têm estrutura bastante diferente dos lipídios intracelulares, e possuem um papel especialmente importante na proteção desses vegetais contra a perda e absorção de água, gases e compostos biológicos voláteis. Os lipídios de superfície são em sua maioria ceras, que possuem em sua composição principalmente ésteres de ácidos graxos com álcoois de cadeia longa, com apenas um grupo funcional (POKORNÝ e SCHMIDT, 2011).

Como materiais derivados de fontes naturais, as ceras apresentam diferentes composições e comportamentos físicos, que são únicos para cada material. A maior parte dos ésteres de cera, em sua forma natural, contém pequenas quantidades de esteróis, ésteres, álcoois graxos, ácidos graxos e

matéria resinosa. Os ésteres de ceras vegetais, após refino, contêm principalmente ésteres de ácidos graxos e álcoois graxos de diferentes comprimentos de cadeia (DASSANAYAKE et al., 2009).

A CC é derivada de folhas de um pequeno arbusto, da família *Euphorbiaceae*, encontrado ao norte do México e no sudoeste dos Estados Unidos (EUA) (KUZNESOF, 2005). Nos EUA, a CC foi aprovada como um aditivo alimentar pela Food and Drug Administration (FDA), sendo reconhecido como seguro (GRAS) e como ingrediente alimentar na dieta humana (FDA, 2012).

Ao estudar a composição de CC, Warth (1947) observou que o teor de hidrocarbonetos pode variar entre 50 - 51% da composição, sendo os principais: hentriacontano ( $C_{31}H_{64}$ ) e tritriacontano ( $C_{33}H_{68}$ ). Em um estudo mais recente realizado por Morales-Rueda et al. (2009), mostrou-se que o componente principal da CC é o hentriacontano com teor próximo de 80%, sendo detectados também outros alcanos com número ímpar de carbonos, como o nonacosano ( $C_{29}$ , 4,2%) e o tritriacontano ( $C_{33}$ , 8,0%); álcoois de triterpeno foram também identificados (7,4%) com fórmula molecular  $C_{30}H_{49}OH$  (germanicol, lupeol ou moretenol) e 1,6% de outros compostos não foram identificados.

Em um estudo realizado por Morales-Rueda et al. (2009) sobre as propriedades termomecânicas da CC em óleo de cártamo, relatou-se que é possível geleificar óleo de cártamo, rico em trioleína, através da organogeleificação com CC com e sem o uso de gorduras *trans*.

Óleos líquidos podem ser estruturados utilizando redes fibrilares autossustentadas, cuja dureza pode ser prevista, permitindo a criação de novos alimentos, sem a necessidade de ácidos graxos saturados ou *trans* (ROGERS, WRIGHT e MARANGONI, 2009).

As aplicações dos organogéis incluem a estabilização de emulsões de água em óleo e também um meio de liberação controlada de produtos farmacêuticos e nutracêuticos. Outras aplicações na indústria de alimentos incluem o uso potencial dos estruturantes para minimizar a migração de óleos nos alimentos com vários componentes, como por exemplo, recheio de chocolates e para estruturar óleos

comestíveis, reduzindo a necessidade de utilizar ácidos graxos saturados e *trans* (HUGHES et al., 2009).

## **2.8. Ceras como estruturantes**

A fim de compreender os fatores que afetam a capacidade de estruturação, vários tipos de ceras foram estudados, incluindo muitas ceras vegetais e animais, sendo que estas foram avaliadas quanto à capacidade de estruturação para óleo de soja (OS) e comparadas com os óleos vegetais hidrogenados, ceras de petróleo e agentes geleificantes comerciais não comestíveis, por exemplo, copolímero e cera poliamida. Verificou-se que elevado grau de pureza do estruturante nem sempre é necessário para melhor geleificação, mas uma combinação adequada dos vários componentes em um estruturante pode fornecer bons resultados para geleificação de CC em OS (HWANG et al., 2012).

O uso de ceras como estruturantes mostra-se viável tecnicamente, como relatam alguns estudos que avaliaram a estabilidade e condições ideais para a formação desses sistemas, como por exemplo, em trabalhos de Toro-Vasquez et al. (2007), onde foi utilizada a CC em óleo de girassol e de Dassanayake et al. (2009), com as ceras de farelo de arroz e de carnaúba em uma mistura de OS e óleo de canola (1:1).

Hwang et al. (2012) observaram que a CC e a cera de farelo de arroz mostraram boas propriedades de estruturação, porém variaram de acordo com os diferentes fornecedores. O estudo revelou ainda que uma pequena quantidade de ceras vegetais, já aprovadas para uso em alimentos, pode substituir uma grande quantidade de matérias-primas lipídicas contendo gorduras *trans* ou saturadas.

A escolha de agentes estruturantes para o desenvolvimento de produtos alimentícios deve ser criteriosa e levar em consideração as possíveis aplicações para esse material estruturado (ROCHA, 2012). O potencial estruturante da cera de farelo de arroz em óleo de girassol alto oleico (OGAO) foi investigado para substituir o conteúdo de gordura saturada em sorvetes. Foram observadas melhorias na qualidade deste produto, quando comparado a um sorvete produzido somente com OGAO, assim, a cera de farelo de arroz apresentou potencial para

ser utilizada como um substituto de gordura saturada em sorvetes (ZULIM BOTEGA, 2012).

De acordo com estudos de Hwang et al. (2012), os ésteres de cera com cadeias alquil mais longas foram mais eficientes para estruturar OS do que os com cadeias alquil curtas, sugerindo que ésteres de cera longos teriam melhor capacidade de estruturação do que os ésteres de cera curtos. Nos últimos anos, o potencial das ceras como estruturantes tornou-se uma técnica alternativa para a estruturação dos óleos, e diferentes sistemas óleo-estruturante comestíveis têm sido intensamente pesquisados (MARANGONI e GARTI, 2011).

Com relação às propriedades físicas, a taxa de formação de organogéis foi maior para os géis de cera de arroz, conforme observação visual e pela relação da viscosidade e temperatura, quando comparada com outras ceras vegetais, tais como candelilla e carnaúba. Além disso, a cera de arroz apresenta maior dureza quando comparada às demais, e sua morfologia cristalina em forma de agulhas indicou uma maior capacidade para reter óleos (DASSANAYAKE et al., 2009).

Características promissoras foram observadas por Toro-Vazquez et al. (2007) em uma rede tridimensional com organogel de CC em óleo de girassol, uma vez que obteve uma maior dureza a 25°C e, além disso, na concentração de 3% de CC, os organogéis não mostraram separação de fases até 3 meses à temperatura ambiente, com texturas de uso potencial na indústria alimentar.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo Geral**

Produção de margarinas por um processo tecnológico simplificado para reduzir os teores de ácidos graxos saturados em comparação com margarinas comerciais.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- Caracterizar as matérias-primas e margarinas comerciais através das análises de composição, qualidade físico-química e propriedades térmicas;
- Formular e produzir margarinas com teores reduzidos de ácidos graxos saturados mediante um processo simplificado, utilizando a tecnologia de estruturação de óleos;
- Realizar um estudo comparativo entre as margarinas produzidas com teores reduzidos de ácidos graxos e margarinas comerciais.

## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1. Material**

#### **4.1.1. Matérias-primas**

Óleo de girassol alto oleico (OGAO) fornecido pela Cargill Agrícola S.A., São Paulo, SP; Óleo de soja (OS) da Concórdia, ADM: Brazil - Products, adquirido no comércio local; gordura interesterificada (GI) TRI HW LT 2.5 (gordura vegetal “*LowTrans*”) fornecida pela Triângulo Alimentos, Itápolis, SP; Cera de candelilla (CC) em forma de lentilhas (Light Special Candelilla REAL®), fornecida pela empresa Multiceras S.A., México, D.F. México; Monoacilglicerol (M) Grindsted Crystallizer 100, fornecido pela DuPont, São Paulo, SP;

Para a elaboração das formulações de margarinas foram utilizados os seguintes ingredientes na fase aquosa: água, cloreto de sódio e leite em pó desnatado instantâneo Itambé, Uberlândia, MG. Na fase lipídica, foram utilizados os seguintes ingredientes: OGAO, OS, GI, CC, M, antioxidante GRINDOX™ 204, corante  $\beta$ -caroteno 0.5% WS e aroma de manteiga. As margarinas A, B e C, com 70, 82 e 80% de lipídios, respectivamente, foram adquiridas no comércio local.

#### **4.1.2. Equipamentos**

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Agitador magnético com aquecimento, modelo IKA®C-MAG HS 10;
- Agitador Vórtex capacidade tubos até 25 mm (FISATOM – 771);
- Analisador de Textura TA-XTi2 (Stable Microsystems), Inglaterra;
- Balança analítica Adventurer™ Ohaus, AR 2140;
- Balança semi-analítica Shimadzu, modelo Libror EB-330H;
- Banho termostático MGW Lauda, modelo RCS 20;
- Banhos secos de alta precisão (0-70 °C) TCON 2000;
- Biochemical Oxygen Demand (B.O.D) Eletrolab®;
- Biochemical Oxygen Demand (B.O.D) Tecnal TE-381;
- Buchi Brinkmann rotavapor R110;

- Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) modelo Q2000 – TA Instruments;
- Câmara de germinação com fotoperíodo Tecnal - TE-402;
- Colorímetro MiniScan Hunterlab (Reston Viriginia, USA), modelo MiniScan XE;
- Cromatógrafo gasoso capilar dotado de coluna capilar DB-23 Agilent;
- Cromatógrafo líquido Perkin Elmer Series 200 com detector de índice de refração Waters 2414;
- Evaporador rotativo Fisatom, modelo 802 A;
- Metrohm 873 Biodiesel Rancimat®;
- *Probe* cilíndrico 25 mm de diâmetro e 35 mm de comprimento;
- Recravador Tzero press;
- Equipamento de ressonância magnética nuclear – RMN, Mq20 NMR Analyzer Bruker;
- Sorveteira elétrica com 1,5 L de capacidade e tigela com parede de isolamento duplo - Cuisinart ICE 21, com 37 rpm;
- TTC Spreadability Fixture (conjunto de cones de 90° na combinação macho/fêmea de perspex acrílico transparente).

## **4.2. Métodos**

### **4.2.1. Teor de ácidos graxos livres**

As análises de ácidos graxos livres foram realizadas segundo a metodologia da AOCS Ca 5a-40 (2009).

### **4.2.2. Índice de peróxido**

O índice de peróxido foi determinados segundo a metodologia da AOCS Cd 8b-90 (2009).

### **4.2.3. Composição em ácidos graxos**

A composição em ácidos graxos foi determinada por cromatografia gasosa, após esterificação utilizando a metodologia descrita por Hartmann & Lago (1973), e os ésteres metílicos foram separados segundo o método AOCS Ce 2-66 (2009).

Utilizou-se um cromatógrafo gasoso capilar dotado de coluna capilar DB-23 Agilent (50% cyanopropyl - methylpolysiloxane, dimensões 60m, Ø int: 0,25mm, 0,25µm filme). As condições de operação do cromatógrafo foram: Fluxo da coluna = 1,0 mL por minuto; velocidade linear = 24 cm por segundo. Condições de análise: temperatura do forno de 110°C por 5 minutos, 110°C a 215°C (5°C/min), 215°C por 24 minutos; 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 e a quantificação foi feita pelo percentual de área corrigido.

#### **4.2.4. Ponto de fusão - tubo capilar aberto**

O ponto de fusão por tubo capilar aberto foi determinado segundo o método AOCS Cc 3-25 (2009).

#### **4.2.5. Comportamento térmico (DSC)**

As curvas de cristalização e de fusão foram obtidas por Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry – DSC) utilizando um calorímetro DSC Q2000 (TA Instruments, EUA), de acordo com o método AOCS Cj 1-94 (2009) modificado por ROCHA et al. (2013). Amostras foram colocadas em cápsulas de alumínio fechadas hermeticamente; em seguida, foram aquecidas a 100°C e mantidas a esta temperatura durante 15 min antes de serem resfriadas até a temperatura de -40°C a -10°C/min. As amostras foram mantidas a esta temperatura durante 30 min e depois novamente aquecidas até 100°C a 10°C/min.

Nos eventos térmicos normalizados com base na massa das amostras e avaliados utilizando o software Universal (TA Instruments, New Castle, DE, EUA), foram determinadas a Temperatura de pico ( $T_{Pico}$ ), a Temperatura inicial ( $T_{Inicial}$ ) e final ( $T_{Final}$ ) de aquecimento (fusão) e resfriamento (cristalização), e as variações de entalpias ( $\Delta H$ ) de fusão e cristalização, em J/g.

O equipamento foi calibrado utilizando índio como referência e as análises executadas utilizando cápsulas *Tzero* (TA Instruments) herméticas em alumínio com correção da massa das placas de referência e das amostras.

#### **4.2.6. Conteúdo de gordura sólida (SFC)**

O conteúdo de gordura sólida (Solid Fat Content - SFC) foi determinado por ressonância magnética nuclear, utilizando equipamento Mq20 NMR Analyzer Bruker (Ressonância magnética nuclear - RMN) e banho seco TCON 2000 com faixa de temperaturas de 0 a 70°C (Duratech, USA), segundo o método AOCS Cd 16b-93 (AOCS, 2009). Método direto, leitura das amostras em série nas temperaturas de 10; 20; 25; 30; 35; 37,5; 40 e 45°C, com temperagem inicial (60°C por 5 minutos, 1 h a 0°C) e 30 minutos em cada temperatura de leitura.

#### **4.2.7. Isoterma de cristalização**

A isoterma de cristalização foi obtida realizando-se uma temperagem inicial das amostras (100°C por 15 min, 1 h a 70°C) e o teor de gordura sólida foi monitorado a 25°C ( $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ) em Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Mq20 NMR Analyzer Bruker (WASSEL e YOUNG, 2007). Os dados foram adquiridos automaticamente, com medida a cada minuto, durante 1h.

#### **4.2.8. Espalhabilidade e consistência**

As amostras de margarinas foram avaliadas em um texturômetro (TA-XTi2, Stable Microsystems, Inglaterra), utilizando metodologia específica para espalhabilidade e consistência de pastas, cremes, margarinas e similares, da TA.XTPlus APPLICATION STUDY (Spreadability / Softness of Margarine). Foi utilizado *probe* cônico com ângulo de 90° (macho), o qual penetra o corpo de prova contido em recipiente cônico (fêmea); o material é forçado a fluir, espalhando-se entre as duas superfícies cônicas. Foi utilizada distância de 63 mm, velocidade pré-teste de 10,0 mm/s, velocidade de teste de 3,0 mm/s e velocidade pós-teste de 10,0 mm/s. Como respostas, foram obtidos os parâmetros: trabalho de cisalhamento (kg.s) e firmeza (kg).

#### **4.2.9. Dureza (compressão/extrusão)**

Foi determinada utilizando um texturômetro (TA-XTi2, Stable Microsystems, Inglaterra), controlado por microcomputador, segundo a metodologia descrita por Rocha et al. (2013). Para as análises, 30 mL da amostra homogeneizada foram

colocados em béqueres de 50 mL e acondicionados em estufa B.O.D., na temperatura de 5°C, por 24 h.

Foi realizado um teste de compressão/extrusão usando *probe* cilíndrico de acrílico de 25 mm de diâmetro e 35 mm de comprimento, com velocidade de 1,0 mm/s, e uma distância fixa para penetração do *probe* de 15 mm. O valor considerado foi a força máxima obtida.

#### **4.2.10. Cor**

As amostras de margarinas foram avaliadas instrumentalmente quanto à cor utilizando-se um colorímetro, modelo Color Quest II (Hunter Lab). A determinação baseou-se no sistema CIEL\*C\*h (representação polar do sistema L\*a\*b\*). No sistema CIEL\*a\*b\*, L\* indica luminosidade, que varia de zero (preto) a 100 (branco); enquanto a\* e b\* representam as coordenadas de cromaticidade, sendo que +a\* indica tendência para o vermelho e -a\* tendência para o verde; +b\* indica tendência para o amarelo e -b\* tendência para o azul. No sistema L\*C\*h, o croma (C\*) e o ângulo de tonalidade (h) foram determinados pela Equação 1 e Equação 2, respectivamente. As condições de teste utilizadas foram baseadas em Leoro (2007), sendo: iluminante D65, ângulo de visão de 10°, calibração “Reflectance Specular Included” (RSIN). As medidas foram obtidas em triplicata.

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad \text{Equação 1}$$

$$h_{ab} = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad \text{Equação 2}$$

#### **4.2.11. Estabilidade por ciclização**

As margarinas foram analisadas quanto à estabilidade da emulsão (exsudação de óleo ou água), através do método de estabilidade por ciclização utilizado pela Danisco (GARCIA, GANDRA e BARRERA-ARELLANO, 2013).

A metodologia consistiu em duas ciclizações, que representaram a exposição do produto a diferentes temperaturas:

- 1ª Ciclização: a amostra permaneceu à temperatura de 5°C por 48 h para completa cristalização, sendo exposta por 24 h a temperatura de 35°C com análise

subsequente. Após análise, foi mantida novamente por 24 h a temperatura de refrigeração (5°C) e foi analisada visualmente quanto à exsudação de óleo ou água.

- 2ª Ciclização: a amostra foi estabilizada a temperatura de 35°C por 48 h, analisada e, posteriormente, submetida à refrigeração (5°C) por mais 72 h, e analisada novamente.

### **4.3. Procedimento experimental**

#### **4.3.1. Caracterização das matérias-primas**

As amostras de OGAO, OS e GI foram caracterizadas quanto aos índices de acidez e peróxidos e composição em ácidos graxos, de acordo com os itens 4.2.1., 4.2.2. e 4.2.3., respectivamente. Para a amostra de GI foram realizadas, adicionalmente, análises de ponto de fusão em tubo capilar aberto, comportamento térmico (DSC), conteúdo de gordura sólida (SFC) e isoterma de cristalização, conforme os itens 4.2.4., 4.2.5., 4.2.6. e 4.2.7., respectivamente. As análises de ponto de fusão em tubo capilar aberto (4.2.4) e comportamento térmico (DSC) (4.2.5) também foram realizadas para a CC e o M; para o M, foi realizada ainda a composição em ácidos graxos segundo o item 4.2.3.

#### **4.3.2. Processo de elaboração das margarinas**

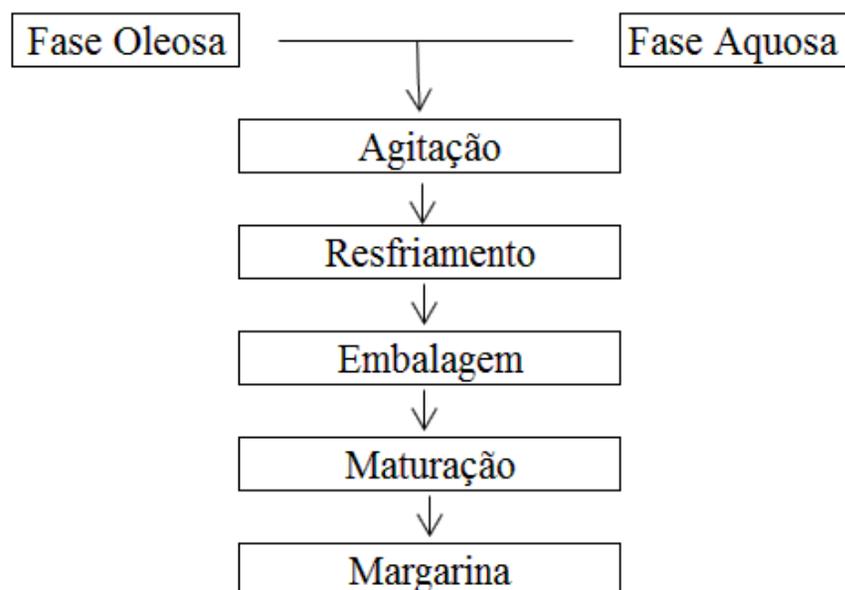
A influência da concentração e tipo de estruturante (CC, M e GI) sobre a dureza da margarina são de fundamental importância. Assim, a escolha da CC foi baseada em estudos como o de Rocha et al. (2013), que relataram, com base na análise de dureza, que o organogel de CC a 2% (1,75 N) tem praticamente a mesma dureza que o organogel de cera de cana de açúcar a 4% (1,65 N). Na mesma concentração (4%), o organogel de CC obteve 14,6 N de dureza e o de cera de cana de açúcar apenas 1,7 N, permitindo o uso de menor quantidade de cera para uma maior consistência. O monoacilglicerol utilizado foi recomendação do fabricante, tendo em vista que o produto desejado era uma margarina com RAGS. A utilização da gordura escolhida baseou-se em Garcia, Gandra e Barrera-Arellano (2013), que desenvolveram uma margarina *zero trans* através de redes neurais, com o uso da gordura zero *trans* fornecida pela Triângulo Alimentos.

As fases lipídica e aquosa das margarinas foram preparadas de acordo com a formulação mostrada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Formulação das margarinas

<b>Ingrediente</b>	<b>Margarina (%)</b>
<b>Fase Aquosa</b>	
Água	16,20
Sal (Cloreto de Sódio)	2,00
Leite em Pó Desnatado	1,80
<b>Total</b>	<b>20,00</b>
<b>Fase Lipídica</b>	
Gordura TRI HW LT 2.5	0,00 – 24.00
Óleo de Girassol Alto Oleico	50,927 - 74.927
Cera de Candelilla	0,00 – 6.00
Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100	0,00 – 4.00
Corante $\beta$ -caroteno	0,003
Aroma de Manteiga	0,04
Grindox <sup>TM</sup> 204 antioxidante	0,03
<b>Total</b>	<b>80,00</b>

As margarinas foram fabricadas segundo o diagrama a seguir (Figura 4) em escala de bancada (1 kg) conforme as seguintes etapas:



**Figura 4.** Fluxograma para elaboração das margarinas.

- **Agitação:** a fase lipídica, previamente fundida a 80°C, foi misturada com a fase aquosa a temperatura de 60°C e agitação de 300 rpm em um béquer;
- **Resfriamento:** o resfriamento até 30°C ocorreu sob agitação a 37 rpm em uma sorveteira elétrica com parede de isolamento duplo - Cuisinart ICE 21 com capacidade de 1,5 L, previamente resfriada em estufa B.O.D. a 5°C;
- **Embalagem:** a margarina foi transferida para potes plásticos de 100 g, selados com papel alumínio;
- **Maturação:** a margarina ficou armazenada em estufa B.O.D. a 5°C por 24 horas anteriormente à realização das análises.

As margarinas foram produzidas nas mesmas condições usando 80% de lipídios e 20% de fase aquosa, variando-se somente as concentrações de M, GI e CC, de acordo com o planejamento experimental (item 4.3.3) e comparadas com três margarinas comerciais com conteúdo lipídico similar (~80% de lipídios).

Neste trabalho o termo processo simplificado foi usado para fazer referência ao método utilizado para produção das margarinas teste, uma vez que este apresenta condições mais simples, quando comparado ao processo tradicional. Na etapa de resfriamento, por exemplo, a temperatura da emulsão é reduzida até 30°C, sendo atingida a temperatura de refrigeração (5°C), apenas dentro da própria embalagem, enquanto que no processo tradicional o resfriamento é feito até a cristalização completa da fase lipídica da margarina, demandando mais energia para realização dessa etapa. Em relação aos equipamentos, utilizou-se uma sorveteira elétrica com parede de isolamento duplo de baixa agitação (37 rpm), diferente dos tanques de resfriamento e homogeneização (alta agitação) utilizados pela indústria

#### ***4.3.3. Delineamento experimental***

As formulações das margarinas foram determinadas variando-se a concentração de M, GI e CC, segundo Delineamento Composto Central Rotacional – DCCR, com 3 repetições do ponto central, totalizando 17 ensaios, conforme proposto por Rodrigues e lemma (2009). As variáveis independentes em níveis codificados e reais encontram-se nas Tabelas 2 e 3.

**Tabela 2.** Níveis das variáveis independentes do delineamento estatístico para formulação das margarinas

Codificação	Variáveis Independentes	Níveis				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
$X_1$	Concentração de monoacilglicerol (%)	0,00	0,81	2,00	3,19	4,00
$X_2$	Concentração de gordura (%)	0,00	4,86	12,00	19,14	24,00
$X_3$	Concentração de cera (%)	0,00	1,21	3,00	4,79	6,00

$\pm |\alpha|=1,68$

**Tabela 3.** Delineamento estatístico do tipo composto central rotacional para formulação das margarinas

Ensaio	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1	-1	-1	-1	0,81	4,86	1,21
2	+1	-1	-1	3,19	4,86	1,21
3	-1	+1	-1	0,81	19,14	1,21
4	+1	+1	-1	3,19	19,14	1,21
5	-1	-1	+1	0,81	4,86	4,79
6	+1	-1	+1	3,19	4,86	4,79
7	-1	+1	+1	0,81	19,14	4,79
8	+1	+1	+1	3,19	19,14	4,79
9	$-\alpha$	0	0	0,00	12,00	3,00
10	$+\alpha$	0	0	4,00	12,00	3,00
11	0	$-\alpha$	0	2,00	0,00	3,00
12	0	$+\alpha$	0	2,00	24,00	3,00
13	0	0	$-\alpha$	2,00	12,00	0,00
14	0	0	$+\alpha$	2,00	12,00	6,00
15	0	0	0	2,00	12,00	3,00
16	0	0	0	2,00	12,00	3,00
17	0	0	0	2,00	12,00	3,00

$\pm |\alpha|=1,68$ ; variáveis independentes:  $x_1$ , concentração de monoacilglicerol (M),  $x_2$ , concentração de gordura (GI) e  $x_3$  concentração de cera (CC).

#### **4.3.4. Comparação com margarinas comerciais**

Após a preparação das margarinas de acordo com o delineamento experimental, a margarina que apresentou características físicas mais próximas da média das margarinas comerciais, bem como um alto valor de redução do teor de ácidos graxos saturados (RAGS) foi produzida com OS para comparação com a margarina produzida com OGAO.

#### **4.3.5. Caracterização das margarinas**

As fases lipídicas das margarinas teste e comerciais foram caracterizadas através da análise da composição em ácidos graxos, ponto de fusão em tubo capilar aberto, comportamento térmico (DSC), conteúdo de gordura sólida (SFC) e isoterma de cristalização de acordo com os itens 4.2.3., 4.2.4., 4.2.5., 4.2.6. e 4.2.7., enquanto as margarinas teste e comerciais foram analisadas quanto a espalhabilidade e consistência, dureza, cor e estabilidade por ciclização, como descrito nos itens 4.2.8., 4.2.9., 4.2.10. e 4.2.11., respectivamente.

#### **4.4. Análise estatística**

Os dados obtidos nos ensaios do delineamento experimental foram avaliados através do programa estatístico Statistica 8.0 - Statsoft, USA (STAT SOFT, 2007) para cálculo do coeficiente de regressão, probabilidades (p-valor) e análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 5%. Para o presente trabalho foi adotado coeficiente de regressão mínimo ( $R^2$ ) da ANOVA de 0,80 para garantir a validade das predições efetuadas pelo modelo matemático e elaboração das superfícies de resposta e das curvas de contorno. Com o mesmo, programa foi realizada a comparação de médias, para a comparação das margarinas experimentais e comerciais, através de teste de Tukey, com nível de significância de 5%.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. Caracterização das matérias-primas**

#### **5.1.1. Composição e características de qualidade das matérias-primas**

A composição e características de qualidade das matérias-primas, representadas pelos índices de acidez e peróxidos e composição em ácidos graxos, estão apresentadas na Tabela 4.

Os valores de ácidos graxos livres obtidos foram próximos aos relatados por Tanamati et al. (2010), que encontraram valores de acidez de 0,08 mg KOH/g e índice de peróxido igual a 1,48 mEqO<sub>2</sub>/kg para OS.

Os óleos e a gordura utilizados apresentaram parâmetros de qualidade de acordo com a Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para óleo tipo 2, que permite o máximo de 0,6 mg KOH/g, para o índice de acidez e 5 mEqO<sub>2</sub>/kg para o índice de peróxido (BRASIL, 2006).

O OGAO e o OS apresentaram teor de C18:1 entre 75 e 90,7% e 17 e 30%; e C18:2 entre 2,1 e 17% e 48 e 59%, respectivamente, com adequação às características de identidade da Instrução Normativa nº 49 (BRASIL, 2006). A análise confirma a presença majoritária dos ácidos graxos insaturados nos óleos utilizados, em especial o monoinsaturado, ácido oleico (C18:1) e o poliinsaturado, ácido linoleico (C18:2).

Os resultados encontrados para total de AGS, insaturados e *trans* do OS foram próximos aos relatados por Sanibal e Mancini-Filho (2004) em um estudo que avaliou o perfil de ácidos graxos *trans* no processo de fritura, onde o OS recém refinado apresentou valores de composição de AGS e ácidos graxos insaturados de 15,24 e 82,59%, respectivamente

O OGAO apresentou teor de AGS menor que o OS, por esse motivo foi selecionado para produzir as margarinas do planejamento experimental e para comparação posterior com a margarina produzida com OS.

**Tabela 4.** Índices de acidez e peróxidos e composição em ácidos graxos de óleo de soja (OS), óleo de girassol alto oleico (OGAO), gordura interesterificada (GI) e monoacilglicerol (M)

PARÂMETROS		OS	OGAO	GI	M
Índice de acidez (mg KOH/g)		0,3 ± 0,00	0,1 ± 0,01	0,2 ± 0,01	-
Índice de peróxido (mEqO <sub>2</sub> /kg)		4,3 ± 0,10	3,8 ± 0,05	2,7 ± 0,15	-
Ácidos graxos (%m/m)					
C6:0	Caproico	-	-	0,09 ± 0,02	-
C8:0	Caprílico	-	-	0,40 ± 0,01	-
C10:0	Cáprico	-	-	0,38 ± 0,01	-
C12:0	Láurico	-	-	4,86 ± 0,08	0,21 ± 0,02
C14:0	Mirístico	0,08 ± 0,00	0,05 ± 0,01	2,19 ± 0,01	0,11 ± 0,01
C15:0	Pentadecanoico	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,02	0,05 ± 0,00	0,03 ± 0,00
C16:0	Palmítico	10,83 ± 0,02	4,05 ± 0,01	35,01 ± 0,05	4,24 ± 0,20
C16:1	Palmitoleico	0,10 ± 0,01	0,11 ± 0,00	0,10 ± 0,00	-
C17:0	Margárico	0,08 ± 0,00	0,04 ± 0,02	0,11 ± 0,00	0,10 ± 0,00
C17:1	Margaroleico	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,03 ± 0,00	-
C18:0	Esteárico	3,17 ± 0,02	2,58 ± 0,11	11,61 ± 0,04	51,94 ± 0,37
C18:1t	Elaídico	-	-	1,14 ± 0,11	-
C18:1	Oleico	26,64 ± 0,04	81,17 ± 0,06	22,94 ± 0,05	0,15 ± 0,06
C18:2t	Linolelaídico	0,16 ± 0,00	0,03 ± 0,04	0,27 ± 0,01	-
C18:2	Linoleico	51,45 ± 0,04	9,93 ± 0,10	18,42 ± 0,01	-
C18:3t	Linolenelaídico	0,41 ± 0,00	-	0,42 ± 0,02	-
C18:3	Linolênico	5,73 ± 0,02	0,24 ± 0,03	1,11 ± 0,00	-
C20:0	Araquídico	0,33 ± 0,00	0,26 ± 0,00	0,38 ± 0,00	4,18 ± 0,05
C20:1	Gadoleico	0,30 ± 0,00	0,29 ± 0,00	0,16 ± 0,00	0,10 ± 0,00
C22:0	Behênico	0,45 ± 0,00	0,79 ± 0,00	0,21 ± 0,00	38,34 ± 0,57
C24:0	Lignocérico	0,16 ± 0,00	0,36 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,60 ± 0,00
-	Saturados	15,14 ± 0,02	8,17 ± 0,09	55,41 ± 0,04	99,75 ± 0,53
-	Insaturados	84,29 ± 0,02	91,80 ± 0,13	42,76 ± 0,04	0,25 ± 0,06
-	<i>Trans</i>	0,57 ± 0,00	0,03 ± 0,04	1,83 ± 0,13	0,00 ± 0,00

OGAO – óleo de girassol alto oleico; OS – óleo de soja; M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; \*Média (n=3).

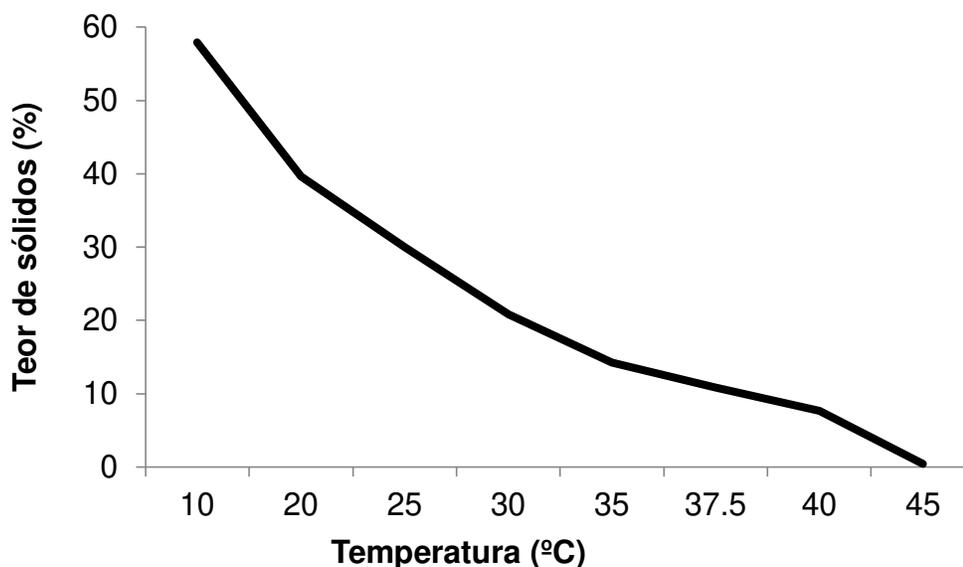
As matérias-primas que apresentaram maior teor de AGS foram o M e a GI, porém foram utilizados em proporções menores na formulação total, variando entre 0 e 4% e 0 e 24%, respectivamente.

A GI provavelmente provém de uma gordura de palma ou alguma gordura à base de óleo de palma, devido aos elevados níveis de ácido palmítico presente, como observado por Garcia, Gandra e Barrera-Arellano (2013) para uma gordura comercial utilizada para desenvolver margarinas zero *trans*.

### **5.1.2. Propriedades térmicas das matérias-primas**

#### **5.1.2.1. Conteúdo de gordura sólida e isoterma de cristalização**

A fração de gordura sólida (Solid fat content – SFC), em relação à massa total, em função da temperatura é uma das indicações do perfil de fusão de um produto de base lipídica. A Figura 5 mostra a curva de sólidos da amostra de GI.

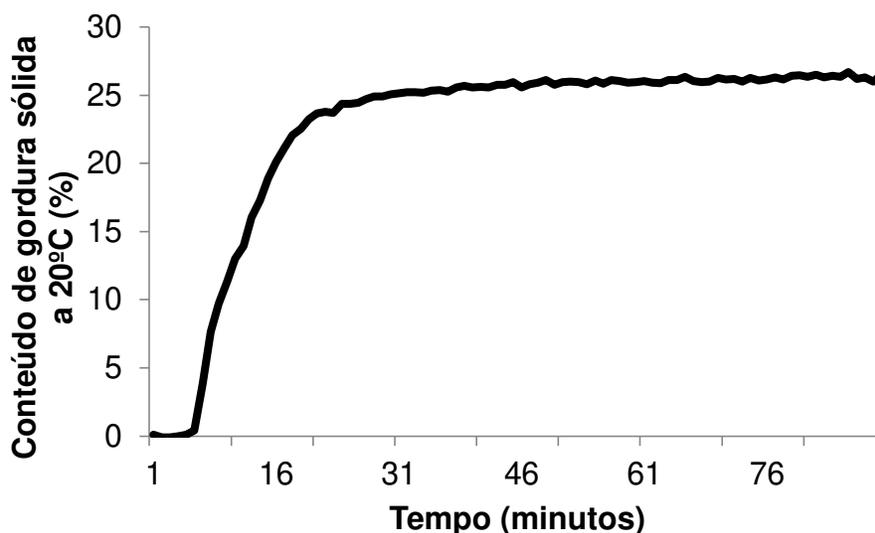


**Figura 5.** Teor de sólidos da gordura interesterificada (GI).

A GI apresentou teor de sólidos de aproximadamente 30% a 25°C, o que confere consistência à temperatura ambiente. Essa matéria-prima tem teor de sólidos apropriado para a aplicação nas diferentes temperaturas, com perfil de sólidos característicos de gorduras utilizadas em margarinas de mesa ou industriais (HOFFMAM, 1989).

A escolha da mistura de gorduras com características que corresponda à aplicação final do produto é importante, bem como a escolha dos parâmetros de processamento corretos.

A isoterma de cristalização que mostra o teor de sólidos, em função do tempo da GI, a uma temperatura constante, utilizada neste trabalho pode ser observada na Figura 6. O tempo de indução da GI foi de 7 minutos e o teor de sólidos máximo foi alcançado aos 86 minutos.



**Figura 6.** Isoterma de cristalização obtida a 20°C para gordura interesterificada (GI).

#### **5.1.2.2. Ponto de fusão**

O ponto de fusão é um importante parâmetro, que identifica a temperatura de completa fusão do material, dentro de faixas de fusão características dos lipídios.

O ponto de fusão por tubo capilar aberto da GI é a temperatura que corresponde ao teor de sólidos igual a 4% obtido da curva de sólidos por RMN. A GI e a CC apresentaram pontos de fusão de  $40,5 \pm 0,5$ , e  $67,5^{\circ}\text{C} \pm 0,5$ , respectivamente, sendo que a CC obteve valores de fusão próximos aos relatados por Tada et al. (2007) e Tulloch (1973). A gordura utilizada neste estudo apresentou ponto de fusão, próximo ao ponto de fusão de gorduras comerciais utilizadas por Garcia, Gandra e Barrera-Arellano (2013), para preparação de

margarinas com ponto de fusão entre 39 e 43°C, temperatura característica de gorduras utilizadas em margarinas de mesa ou industriais (Hoffmam, 1989). O M apresentou ponto de fusão de 70,7°C ± 0,8, uma vez que é basicamente uma mistura de esteárico com behênico, como mostra os resultados de composição em ácidos graxos (Tabela 4).

### 5.1.2.3. Comportamento térmico (DSC)

O comportamento térmico das matérias-primas (características de cristalização e fusão) é mostrado na Tabela 5.

**Tabela 5.** Temperatura inicial ( $T_{Inicial}$ ), temperatura de pico ( $T_{Pico}$ ), altura do pico ( $A_{Pico}$ ), entalpia ( $\Delta H$ ) e temperatura final ( $T_{Final}$ ) de cristalização e fusão de gordura interesterificada (GI), monoacilglicerol (M) e cera de candelilla (CC)

AMOSTRAS	$T_{Inicial}$ (°C)	$T_{Pico1}$ (°C)	$T_{Pico2}$ (°C)	$T_{Pico3}$ (°C)	$A_{Pico1}$ (W/g)	$A_{Pico2}$ (W/g)	$A_{Pico3}$ (W/g)	$\Delta H_1$ (J/g)	$\Delta H_2$ (J/g)	$\Delta H_3$ (J/g)	$T_{Final}$ (°C)
<b>CRISTALIZAÇÃO</b>											
<b>GI</b>	28,76	28,34	4,63	-	1,01	0,31	-	21,13	33,02	-	-28,52
<b>M</b>	73,36	70,98	48,34	-	1,34	2,00	-	58,15	78,51	-	32,61
<b>CC</b>	65,24	59,60	-	-	1,86	-	-	141,40	-	-	35,88
<b>FUSÃO</b>											
<b>GI</b>	50,13	43,52	13,07	2,05	-0,44	-0,18	-0,12	49,06	6,25	12,49	-23,68
<b>M</b>	82,62	76,49	54,70	-	-1,07	-2,06	-	51,85	88,09	-	33,18
<b>CC</b>	79,49	67,43	-	-	-1,96	-	-	139,00	-	-	44,72

Foi possível observar diferenças importantes no comportamento térmico de cada uma das matérias-primas (Tabela 5), especialmente quanto à temperatura de pico ( $T_{Inicial}$ ) da GI, bastante inferior à  $T_{Inicial}$  do M e da CC na cristalização e fusão. A temperatura máxima de fusão relatada para CC (67,43°C) é semelhante à do hentriacontano puro 99,5% (67-68°C) (CHEM INST A S TURKMEN, 1973), compostos presente na CC (WARTH, 1947).

As entalpias de cristalização (141,40 J/g) e fusão (139,00 J/g) da CC foram consideravelmente maiores do que os valores encontrados para a GI e o M, que

se mostram coerente com os valores observados por Morales-Rueda et al. (2009), que encontraram entalpias de 147,35 e 149,75 J/g, para cristalização e fusão de CC, respectivamente.

Os perfis térmicos das amostras apresentados na Figura 7, foram diferenciados, especialmente para a GI, que apresentou picos de fusão e cristalização menos definidos quando comparados com o M e a CC, que apresentaram picos de fusão e cristalização mais acentuados.

O ácido predominante na GI (palmítico) determina em grande parte a plasticidade da gordura; além disso, é responsável pela cristalização na forma  $\beta'$ , uma característica essencial na maior parte dos produtos de base lipídica que precisam dessa característica, como é o caso das margarinas (JEYARANI e REDDY, 2003).

## **5.2. Caracterização das Margarinas**

### **5.2.1. Composição em ácidos graxos das margarinas comerciais**

A composição em ácidos graxos das margarinas comerciais está apresentada na Tabela 6.

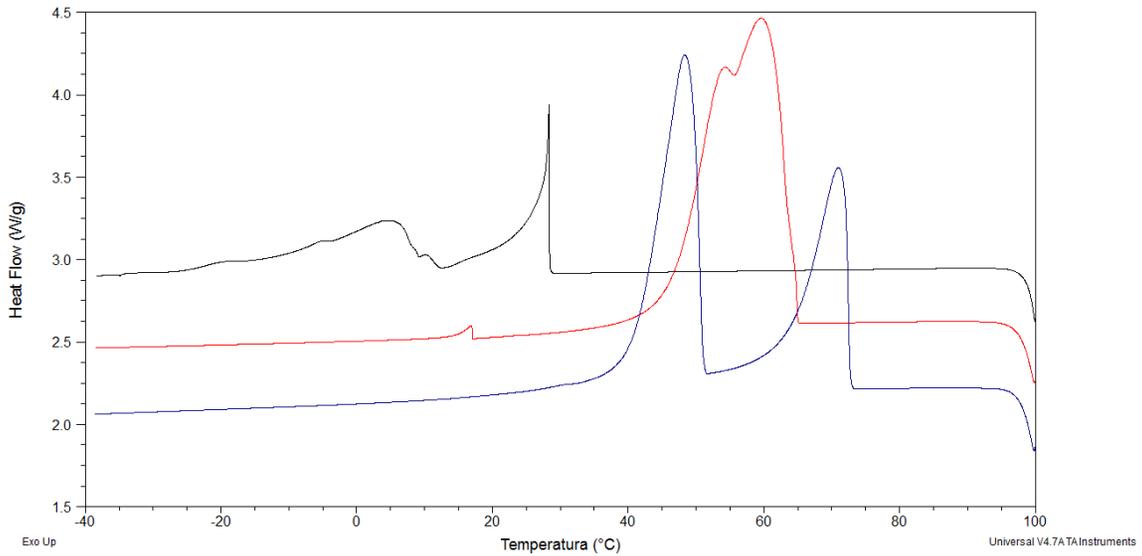
Todas as margarinas comerciais apresentaram teores de AGS, ácidos graxos insaturados e *trans* muito próximos, garantindo similaridade de comparação com as margarinas teste, uma vez que todas possuem teor de lipídios de aproximadamente 80%.

Os resultados para as margarinas comerciais avaliadas nesse estudo foram muito similares, apresentando teores de AGS entre 20,52 e 23,93% e a concentração de ácidos graxos *trans* foram 0,74, 1,09 e 1,19%, para as margarinas A, B e C, com 70, 82 e 80% de lipídios, respectivamente.

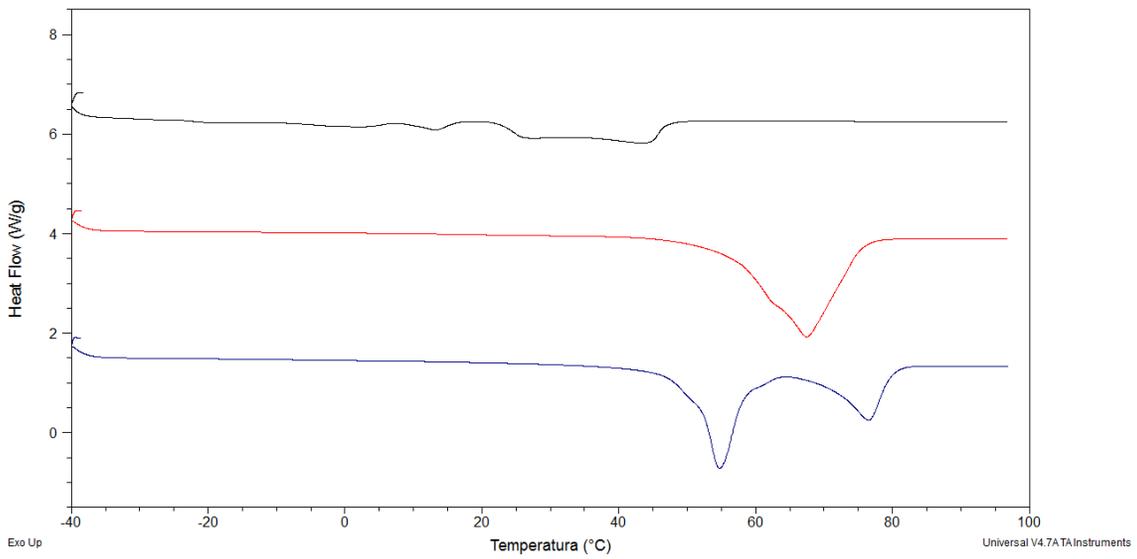
### **5.2.2. Propriedade térmica das margarinas**

#### **5.2.2.1. Conteúdo de gordura sólida e isoterma de cristalização**

A Figura 8 mostra a curva de sólidos das fases lipídicas das margarinas de OS, OGAO e comerciais.



(A)



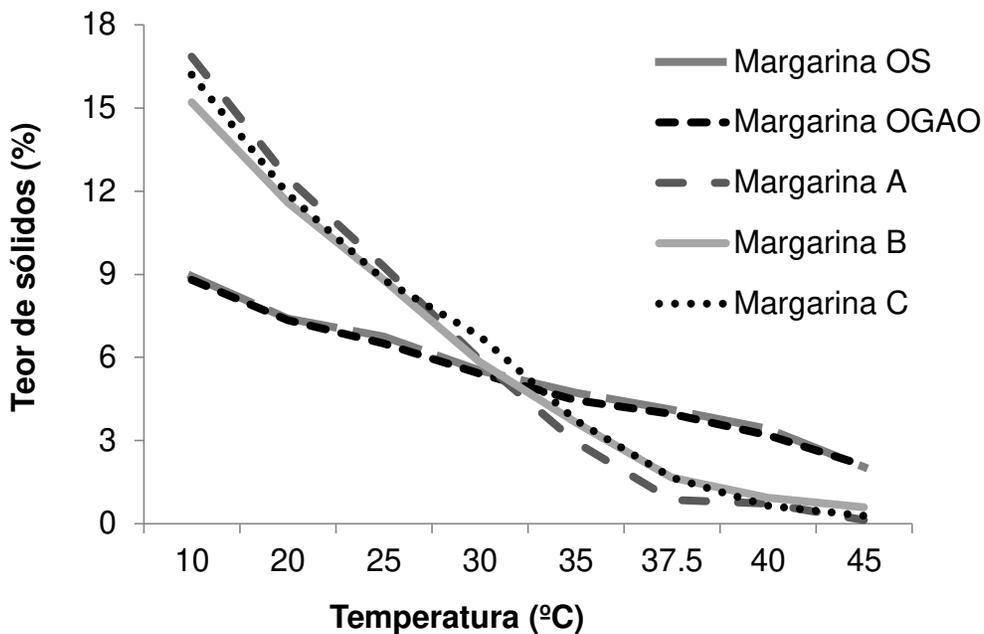
(B)

**Figura 7.** Curvas de cristalização (A) e fusão (B) de amostras de gordura interesterificada (linha preta) (GI), monoacilglicerol (linha azul) (M) e cera de candelilla (linha vermelha) (CC).

**Tabela 6.** Composição em ácidos graxos\* (% m/m) das margarinas comerciais

ÁCIDO GRAXO		Margarina A	Margarina B	Margarina C
C6:0	Caproico	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01
C8:0	Caprílico	0,32 ± 0,00	0,27 ± 0,01	0,28 ± 0,01
C10:0	Cáprico	0,31 ± 0,00	0,27 ± 0,01	0,28 ± 0,01
C12:0	Láurico	4,42 ± 0,03	3,94 ± 0,06	4,06 ± 0,04
C14:0	Mirístico	1,61 ± 0,01	1,45 ± 0,01	1,50 ± 0,01
C15:0	Pentadecanoico	0,04 ± 0,02	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,01
C16:0	Palmítico	12,23 ± 0,02	12,02 ± 0,01	12,24 ± 0,03
C16:1	Palmitoleico	0,07 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,08 ± 0,00
C17:0	Margárico	0,09 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,09 ± 0,01
C17:1	Margaroleico	0,05 ± 0,00	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,01
C18:0	Esteárico	9,30 ± 0,06	10,04 ± 0,14	9,37 ± 0,06
C18:1t	Elaídico	0,25 ± 0,00	0,22 ± 0,00	0,21 ± 0,06
C18:1	Oleico	21,24 ± 0,01	21,48 ± 0,08	22,44 ± 0,04
C18:2t	Linolelaídico	0,18 ± 0,00	0,26 ± 0,00	0,29 ± 0,01
C18:2	Linoleico	43,11 ± 0,10	42,94 ± 0,13	42,55 ± 0,05
C18:3t	Linolenelaídico	0,63 ± 0,01	0,85 ± 0,00	0,99 ± 0,11
C18:3	Linolênico	4,93 ± 0,02	4,68 ± 0,03	4,24 ± 0,01
C20:0	Araquídico	0,39 ± 0,01	0,46 ± 0,01	0,42 ± 0,01
C20:1	Gadoleico	0,23 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,26 ± 0,01
C22:0	Behênico	0,41 ± 0,01	0,43 ± 0,01	0,43 ± 0,02
C24:0	Lignocérico	0,15 ± 0,00	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,00
-	Saturados	29,31 ± 0,12	29,20 ± 0,17	28,89 ± 0,06
-	Insaturados	69,63 ± 0,13	69,47 ± 0,09	69,62 ± 0,05
-	<i>Trans</i>	1,06 ± 0,01	1,33 ± 0,00	1,49 ± 0,04

\*Média (n=3).

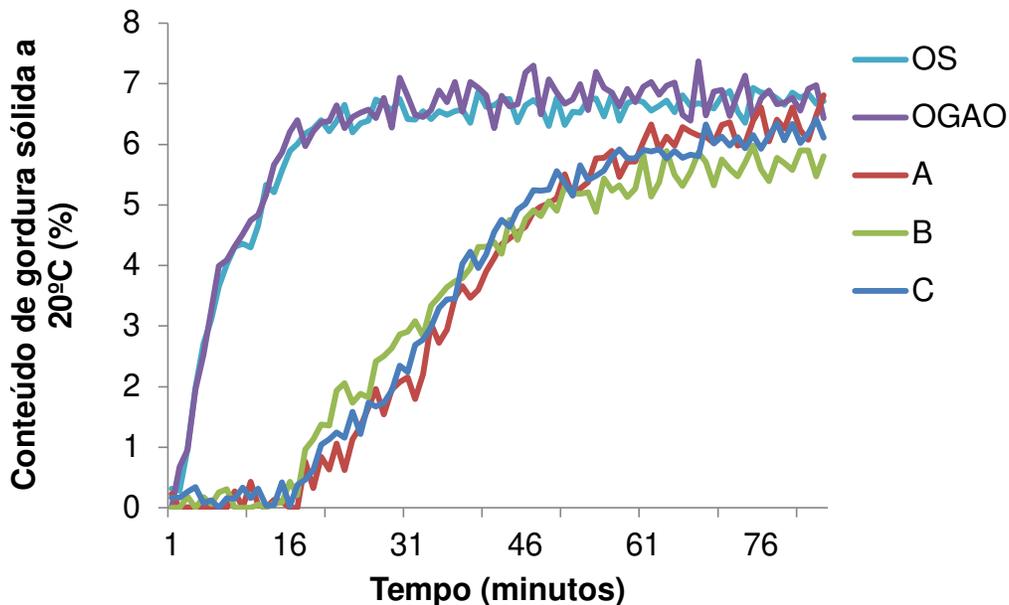


**Figura 8.** Teor de sólidos das fases lipídicas das margarinas de OS, OGAO e comerciais.

As fases lipídicas das margarinas com OS e OGAO apresentaram teor de sólidos diferentes das fases lipídicas das margarinas comerciais, sendo que entre 10 e 25°C as fases lipídicas das margarinas com organogéis obtiveram teores de sólidos menores que as fases lipídicas das margarinas comerciais, e de 30 a 45°C ocorreu o inverso.

As isotermas de cristalização que mostram os teores de sólidos, em função do tempo das fases lipídicas das margarinas com OS e OGAO e as comerciais, a uma temperatura constante, podem ser observadas na Figura 9.

As fases lipídicas das margarinas com OS e OGAO apresentaram uma cristalização rápida (tempo de indução de apenas 4 minutos) em comparação com as margarinas comerciais, o que é uma vantagem para o processo simplificado utilizado no presente trabalho. Os tempos de indução das fases lipídicas das margarinas comerciais A, B e C foram de 22, 19 e 20 minutos.



**Figura 9.** Isoterma de cristalização obtida a 20°C para as fases lipídicas das margarinas com OS, OGAO e comerciais.

#### 5.2.2.2. Ponto de fusão

O ponto de fusão por tubo capilar aberto das fases lipídicas das margarinas com OS, OGAO e comerciais A, B e C são  $52,17 \pm 0,29$ ,  $53,33 \pm 1,53$ ,  $34,50 \pm 0,50$ ,  $36,17 \pm 0,29$  e  $33,83^\circ\text{C} \pm 0,76$ , respectivamente.

#### 5.2.2.3. Comportamento térmico (DSC)

Os parâmetros referentes aos termogramas de cristalização e fusão das fases lipídicas das margarinas comerciais e com OS e OGAO são mostrados na Tabela 7.

Foi possível observar diferenças no comportamento térmico das fases lipídicas das margarinas comerciais e com OS e OGAO, o que evidencia o uso de matérias-primas diferentes para a formulação das margarinas produzidas na indústria e as com organogéis. Entretanto, as fases lipídicas das margarinas comerciais apresentaram comportamentos de cristalização e fusão semelhantes entre si, o mesmo ocorreu entre as fases lipídicas das margarinas com organogéis.

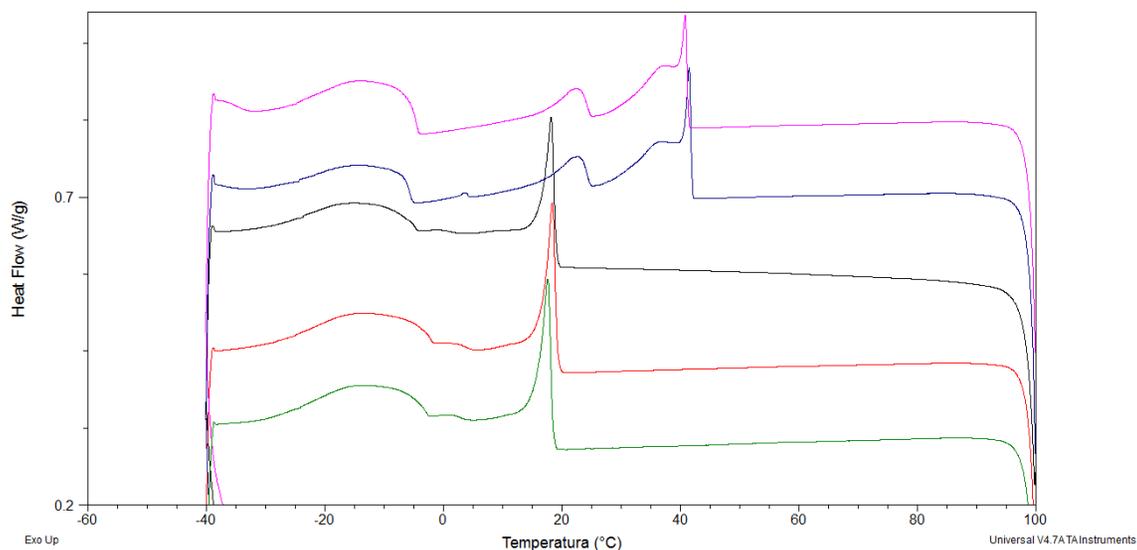
**Tabela 7.** Temperatura inicial ( $T_{\text{Inicial}}$ ), temperatura de pico ( $T_{\text{Pico}}$ ), altura do pico ( $A_{\text{Pico}}$ ), entalpia ( $\Delta H$ ) e temperatura final ( $T_{\text{Final}}$ ) de cristalização e fusão das fases lipídicas das margarinas comerciais e com OS e OGAO

AMOSTRAS	$T_{\text{Inicial}}$ (°C)	$T_{\text{Pico1}}$ (°C)	$T_{\text{Pico2}}$ (°C)	$T_{\text{Pico3}}$ (°C)	$A_{\text{Pico1}}$ (W/g)	$A_{\text{Pico2}}$ (W/g)	$A_{\text{Pico3}}$ (W/g)	$\Delta H_1$ (J/g)	$\Delta H_2$ (J/g)	$\Delta H_3$ (J/g)	$T_{\text{Final}}$ (°C)
<b>CRISTALIZAÇÃO</b>											
<b>OS</b>	42,01	40,85	22,68	-13,67	0,18	0,06	0,06	6,29	0,80	5,15	-32,94
<b>OGAO</b>	42,30	41,52	22,62	-13,89	0,21	0,06	0,04	6,66	1,94	3,61	-30,38
<b>A</b>	19,64	18,24	-12,47	-	0,28	0,07	-	8,04	7,42	-	-34,37
<b>B</b>	20,07	18,40	-11,96	-	0,27	0,07	-	5,82	10,06	-	-34,08
<b>C</b>	19,21	17,64	-11,79	-	0,27	0,08	-	6,06	10,97	-	-32,80
<b>FUSÃO</b>											
<b>OS</b>	61,68	39,59	-16,98	-	-0,08	-0,08	-	5,67	6,14	-	-26,96
<b>OGAO</b>	59,68	39,89	-22,21	-	-0,08	-0,01	-	5,15	5,33	-	-28,67
<b>A</b>	39,30	23,19	-21,15	-	-0,12	-0,38	-	15,74	26,66	-	-30,23
<b>B</b>	40,87	21,51	-20,85	-	-0,12	-0,43	-	15,42	32,98	-	-32,80
<b>C</b>	40,16	22,61	-20,65	-	-0,13	-0,47	-	17,36	35,60	-	-32,66

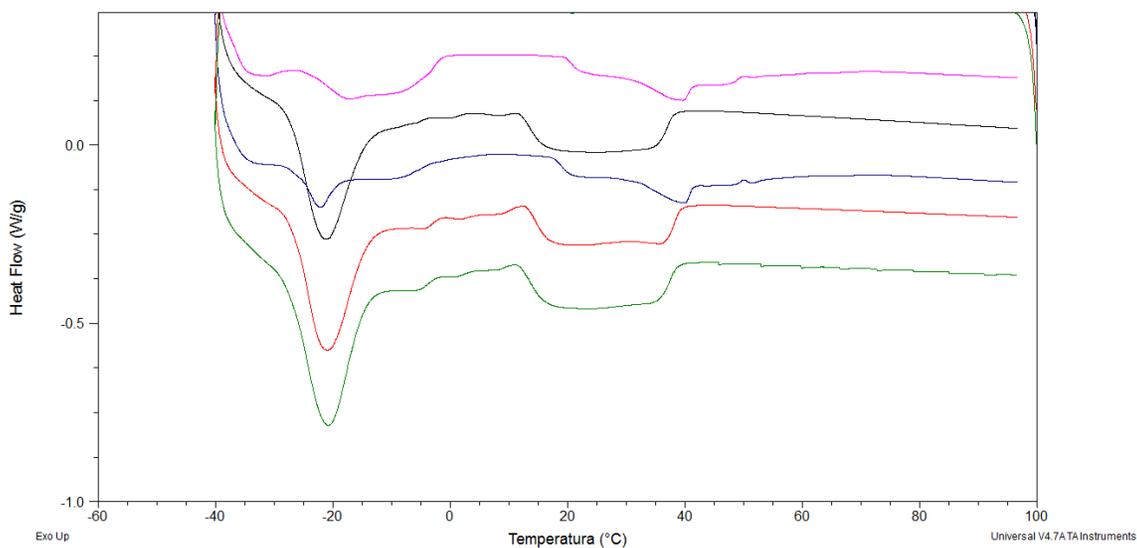
Os perfis térmicos das amostras apresentados na Figura 10, foram diferenciados, especialmente entre as margarinas com organogéis e comerciais, que apresentaram picos iniciais de cristalização em temperaturas diferentes, porém com perfil de estabilidade térmica similares, como foi possível notar através do  $\Delta H_1$ .

### 5.3. Margarinas teste

As margarinas teste foram elaboradas conforme o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com 3 repetições no ponto central, totalizando 17 ensaios, variando-se a concentração de M, GI e CC de cada margarina. Em seguida, obteve-se uma margarina de OGAO com as concentrações otimizadas com base nos parâmetros analisados para produção de margarina com OS com as mesmas concentrações, e comparação dessas duas margarinas, estruturadas através da tecnologia de organogéis, com três margarinas comerciais.



(A)



(B)

**Figura 10.** Curvas de cristalização (A) e fusão (B) de amostras das fases lipídicas das margarinas com OS (rosa), OGAO (azul) e comerciais A (preto), B (vermelho) e C (verde).

### 5.3.1. Espalhabilidade

A influência da concentração de M, GI e CC na espalhabilidade foi avaliada nas margarinas teste (Tabela 8), e apresentou valores experimentais variando entre 0,43 e 11,12 kg.s. O valor mínimo foi obtido no ensaio 2, que possui baixa

concentração de CC e GI e o máximo no ensaio 8, que possui elevada concentração dessas matérias-primas. Assim, foi possível observar que CC e GI foram eficientes para a melhoria da espalhabilidade. O valor ideal para espalhabilidade seria próximo aos valores para as margarinas comerciais, que variaram entre 2,46 e 3,63 kg.s.

**Tabela 8.** Espalhabilidade\* das margarinas teste

Ensaio	Níveis reais			Espalhabilidade (kg.s)
	M (%)	GI (%)	CC (%)	
1	0,81	4,86	1,21	0,88 ± 0,03
2	3,19	4,86	1,21	0,43 ± 0,04
3	0,81	19,14	1,21	2,52 ± 0,19
4	3,19	19,14	1,21	6,50 ± 0,17
5	0,81	4,86	4,79	1,98 ± 0,07
6	3,19	4,86	4,79	3,92 ± 0,39
7	0,81	19,14	4,79	7,37 ± 0,32
8	3,19	19,14	4,79	11,12 ± 0,85
9	0,00	12,00	3,00	2,00 ± 0,25
10	4,00	12,00	3,00	3,59 ± 0,26
11	2,00	0,00	3,00	1,16 ± 0,02
12	2,00	24,00	3,00	6,24 ± 0,34
13	2,00	12,00	0,00	1,58 ± 0,03
14	2,00	12,00	6,00	6,76 ± 0,60
15	2,00	12,00	3,00	4,64 ± 0,07
16	2,00	12,00	3,00	5,74 ± 0,70
17	2,00	12,00	3,00	3,64 ± 0,74

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; \* Valores expressos pela média aritmética de 4 repetições ± desvio padrão.

Os coeficientes de regressão para as variáveis independentes sobre a resposta estão apresentados na Tabela 1A do Apêndice, onde se verificou que o M, a GI e a CC possuem influência estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) sobre a espalhabilidade, conforme mostrado na Tabela 9.

**Tabela 9.** Coeficientes de regressão para os fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a espalhabilidade

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(13)	p-valor
Média	4,12	0,31	13,11	<0,001
M (L)	0,87	0,35	2,48	0,030
GI (L)	2,11	0,35	6,02	<0,001
CC (L)	1,67	0,35	4,75	<0,001

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; L – linear;  $R^2 = 0,8334$ .

A Equação 3 descreve o modelo para a espalhabilidade em função das variáveis codificadas, no modelo reparametrizado que contém apenas os termos estatisticamente significativos (Tabela 9). A Equação 3 mostra o modelo matemático ajustado de 1ª ordem (linear) obtido através da análise dos coeficientes de regressão.

$$ESP = 4,12 + 0,87x_1 + 2,11x_2 + 1,67x_3$$

### **Equação 3**

Onde: ESP = Espalhabilidade;

$x_1$  = Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100;

$x_2$  = Gordura TRI HW LT 2.5;

$x_3$  = Cera de Candelilla.

A validade do modelo obtido foi garantida pela análise de variância (Tabela 10) onde os valores preditivos são explicados por um  $R^2$  de 83,34%, portanto, o modelo é adequado para avaliar o comportamento da espalhabilidade das margarinas.

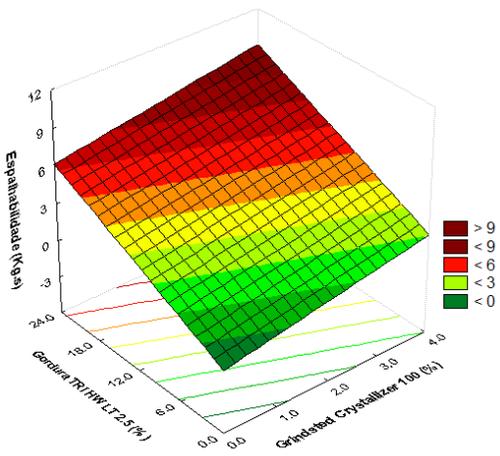
**Tabela 10.** Análise de variância (ANOVA) dos fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a espalhabilidade

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$	p-valor
Regressão	109,20	3	36,40	21,68	<0,001
Resíduos	21,83	13	1,68		
Falta de ajuste	19,63	11	1,78		
Erro puro	2,20	2	1,10		
Total	131,03	16			

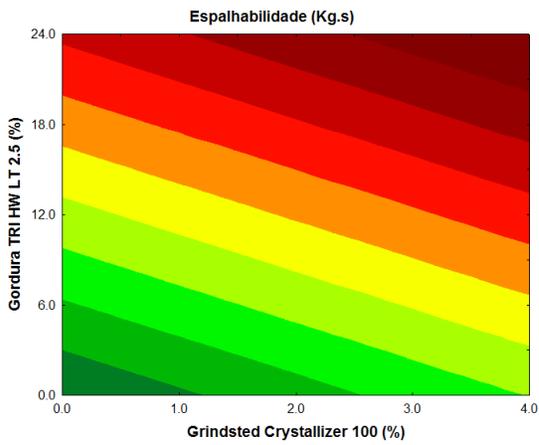
$$R^2 = 0,8334; F_{3;13} = 3,41.$$

As superfícies de resposta e curvas de contorno estão apresentadas na Figura 11.

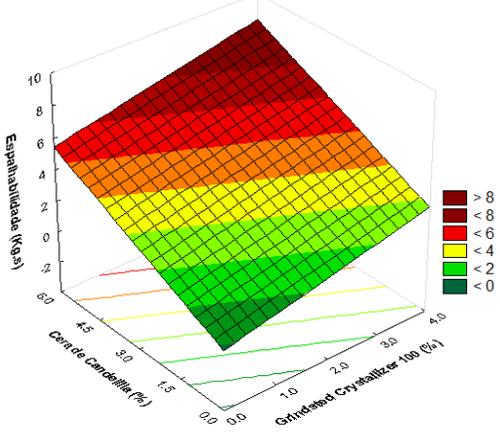
As matérias-primas que mais afetaram a espalhabilidade foram a GI, CC e M, respectivamente, de acordo com as tendências gerais observadas através da Equação 3. A espalhabilidade foi afetada pelas variáveis independentes de forma linear. Através das superfícies de resposta e curvas de contorno para a espalhabilidade verificou-se que os resultados mais próximos das margarinas comerciais (2,46 a 3,63 kg.s) foram obtidos na concentração de GI entre 6 e 9%, e valores intermediários de CC (2,2 a 3,3%) e M (2,2 a 2,6%).



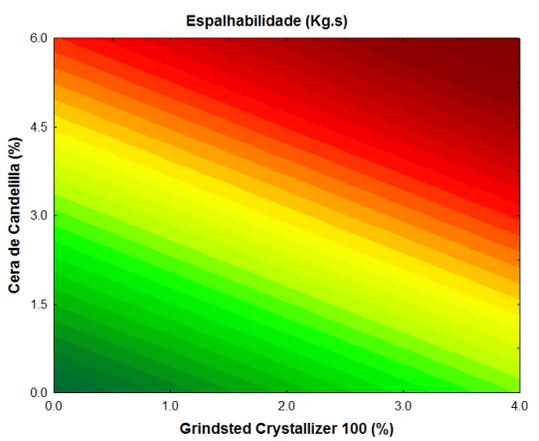
(a)



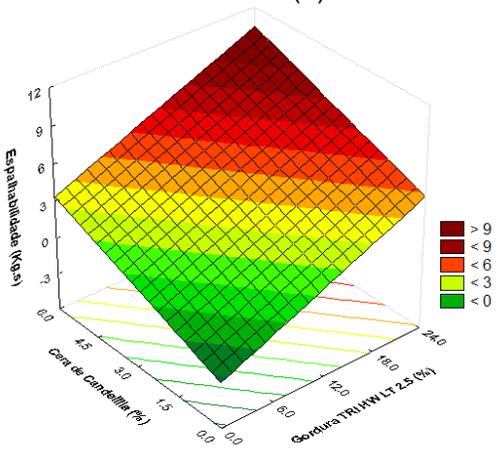
(b)



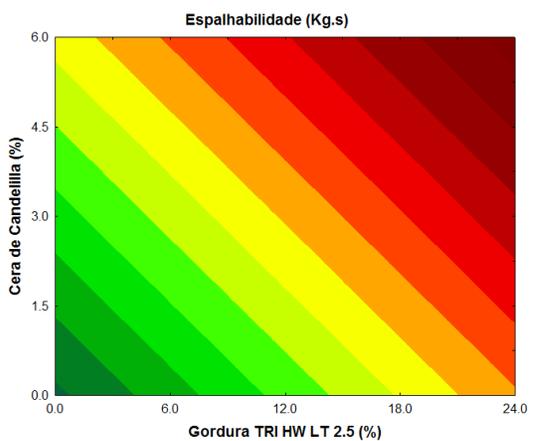
(c)



(d)



(e)



(f)

**Figura 11.** Superfícies de resposta e curvas de contorno para a espalhabilidade (kg.s) das margarinas em função da gordura interesterificada (GI) e do monoacilglicerol (M) (a) e (b), da cera de candelilla (CC) e do monoacilglicerol (M) (c) e (d) e da cera de candelilla (CC) e da gordura interesterificada (GI) (e) e (f).

### 5.3.2. Consistência

Os valores experimentais obtidos para as margarinas em relação à consistência estão apresentados na Tabela 11. Os valores variaram entre 0,35 e 7,37 kg, onde o valor mínimo correspondeu ao ensaio 2 e o máximo ao ensaio 8, essa tendência foi observada anteriormente para a espalhabilidade. Logo, GI e CC, foram mais relevantes para o aumento da consistência das margarinas teste. Os valores mensurados de consistência para as margarinas comerciais, variaram entre 1,89 e 2,78 kg.

**Tabela 11.** Consistência\* das margarinas teste

Ensaio	Níveis reais			Consistência (kg)
	M (%)	GI (%)	CC (%)	
1	0,81	4,86	1,21	0,56 ± 0,01
2	3,19	4,86	1,21	0,35 ± 0,02
3	0,81	19,14	1,21	1,48 ± 0,06
4	3,19	19,14	1,21	4,46 ± 0,13
5	0,81	4,86	4,79	1,45 ± 0,04
6	3,19	4,86	4,79	2,77 ± 0,29
7	0,81	19,14	4,79	4,92 ± 0,19
8	3,19	19,14	4,79	7,37 ± 0,58
9	0,00	12,00	3,00	1,51 ± 0,11
10	4,00	12,00	3,00	2,67 ± 0,08
11	2,00	0,00	3,00	0,99 ± 0,01
12	2,00	24,00	3,00	3,79 ± 0,12
13	2,00	12,00	0,00	1,25 ± 0,04
14	2,00	12,00	6,00	4,78 ± 0,25
15	2,00	12,00	3,00	2,96 ± 0,08
16	2,00	12,00	3,00	3,71 ± 0,02
17	2,00	12,00	3,00	2,66 ± 0,55

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; \* Valores expressos pela média aritmética de 4 repetições ± desvio padrão.

Os coeficientes de regressão para as variáveis independentes sobre a resposta estão apresentados na Tabela 2A do Apêndice, onde verificou-se que o M, a GI e a CC possuem influência estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) sobre a consistência (Tabela 12), assim como para a espalhabilidade. O valor de  $R^2$  (82,93%) indica que esse modelo é adequado para avaliar o comportamento da consistência das margarinas.

**Tabela 12.** Coeficientes de regressão para os fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a consistência

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(13)	p-valor
Média	2,80	0,21	13,50	<0,001
M (L)	0,62	0,23	2,68	0,020
GI (L)	1,30	0,23	5,63	<0,001
CC (L)	1,14	0,23	4,93	<0,001

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; L – linear;  $R^2 = 0,82927$ .

Assim, temos a Equação 4 do modelo reparametrizado, que contém apenas os termos estatisticamente significativos, a partir das variáveis codificadas.

$$\text{CONS} = 2,80 + 0,62x_1 + 1,30x_2 + 1,14x_3$$

#### **Equação 4**

Onde: CONS = Consistência;

$x_1$  = Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100;

$x_2$  = Gordura TRI HW LT 2.5;

$x_3$  = Cera de Candelilla.

A validade do modelo matemático ajustado pode ser entendida através da análise da Tabela 13 da análise de variância que explicou 82,93% das respostas

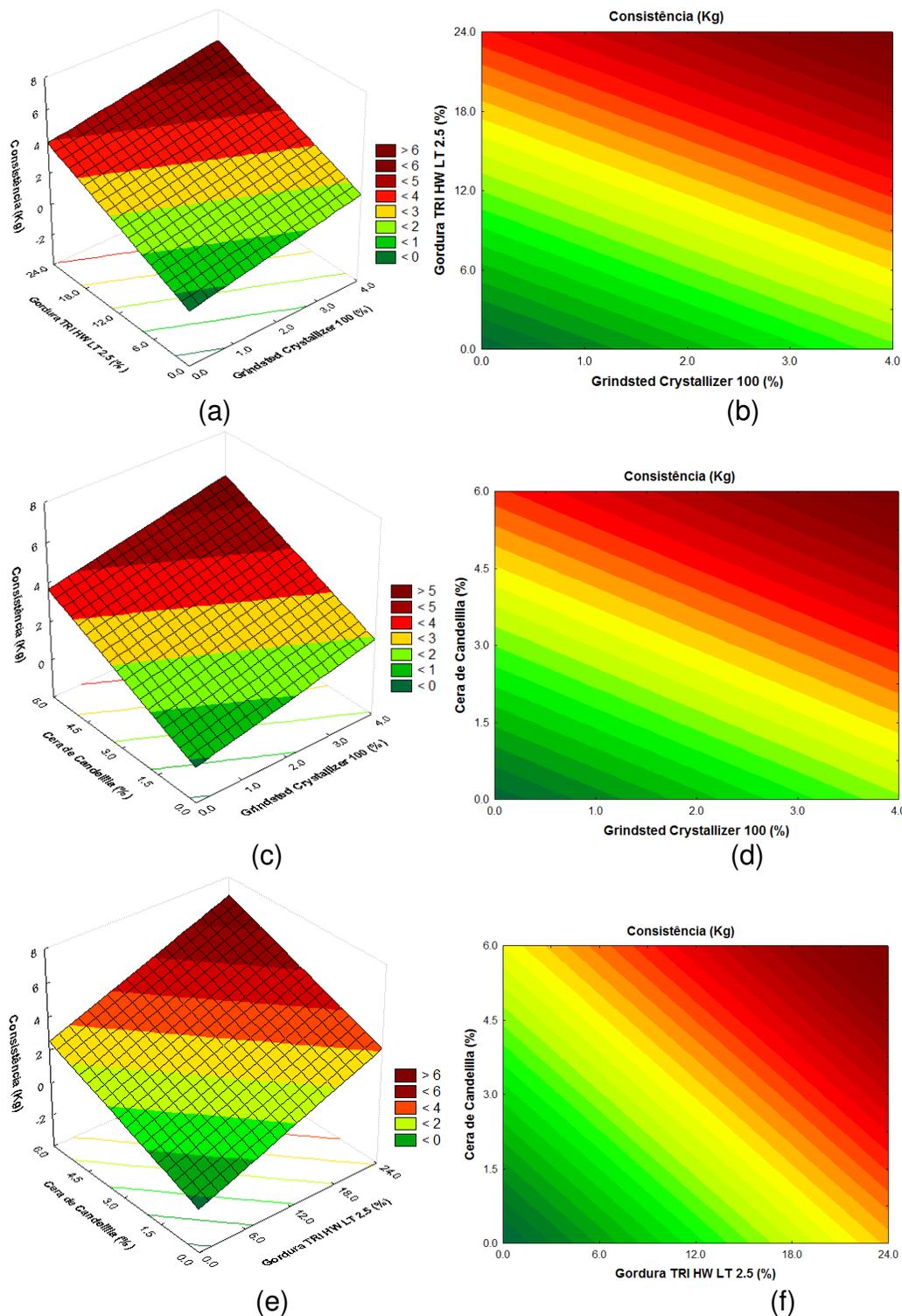
obtidas. A partir desses dados, foi possível gerar as superfícies de resposta e curvas de contorno (Figura 12).

**Tabela 13.** Análise de variância (ANOVA) dos fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a consistência

<b>Fonte de variação</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>Quadrado médio</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>p-valor</b>
Regressão	46,32	3	15,44	21,05	<0,001
Resíduos	9,54	13	0,73		
Falta de ajuste	8,95	11	0,81		
Erro puro	0,58	2	0,29		
<b>Total</b>	<b>55,85</b>	<b>16</b>			

$$R^2 = 0,82927; F_{3;13} = 3,41.$$

Como ocorreu para espalhabilidade, as matérias-primas que mais afetaram a consistência foram a GI, CC e M, respectivamente, de acordo com as tendências gerais observadas através da Equação 4 e foi afetada pelas variáveis independentes de forma linear. Através das superfícies de resposta e curvas de contorno para a consistência (Figura 12) verificou-se que os resultados mais próximos das margarinas comerciais (1,89 a 2,78 kg) foram obtidos na concentração de GI entre 6 e 9%, e valores intermediários de CC (2,2 a 3,3%) e M (2,2 a 2,6%) com relação aos limites do planejamento.



**Figura 12.** Superfícies de resposta e curvas de contorno para a consistência (kg) das margarinas em função da gordura interesterificada (GI) e do monoacilglicerol (M) (a) e (b), da cera de candelilla (CC) e do monoacilglicerol (M) (c) e (d) e da cera de candelilla (CC) e da gordura interesterificada (GI) (e) e (f).

### 5.3.3. Dureza

A dureza foi avaliada para as margarinas teste (Tabela 14) e apresentou valores experimentais que variaram entre 1,23 e 35,97 N. Os valores mínimo e máximo obtidos, assim como para a espalhabilidade e consistência, foram nos ensaios 2 e 8, respectivamente. A GI e CC foram as variáveis que mais elevaram a dureza, o parâmetro M não afetou essa resposta. O valor de consistência desejável deve estar entre 5,78 e 7,84 N para ficar próximo ao mensurado para as margarinas comerciais.

**Tabela 14.** Dureza\* das margarinas teste

Ensaio	Níveis reais			Dureza (N)
	M (%)	GI (%)	CC (%)	
1	0,81	4,86	1,21	2,38 ± 0,23
2	3,19	4,86	1,21	1,23 ± 0,10
3	0,81	19,14	1,21	13,42 ± 1,08
4	3,19	19,14	1,21	19,25 ± 1,23
5	0,81	4,86	4,79	6,28 ± 0,21
6	3,19	4,86	4,79	8,48 ± 0,34
7	0,81	19,14	4,79	20,81 ± 2,34
8	3,19	19,14	4,79	35,97 ± 0,89
9	0,00	12,00	3,00	8,48 ± 0,84
10	4,00	12,00	3,00	10,44 ± 1,07
11	2,00	0,00	3,00	3,33 ± 0,43
12	2,00	24,00	3,00	20,72 ± 0,45
13	2,00	12,00	0,00	5,91 ± 0,84
14	2,00	12,00	6,00	19,92 ± 2,79
15	2,00	12,00	3,00	15,78 ± 1,77
16	2,00	12,00	3,00	10,21 ± 0,64
17	2,00	12,00	3,00	8,61 ± 0,97

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; \* Valores expressos pela média aritmética de 3 repetições ± desvio padrão.

Os coeficientes de regressão para as variáveis independentes sobre a resposta estão apresentados na Tabela 3A do Apêndice, onde se verificou que somente a GI e a CC possuem influência estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) sobre a dureza. Na Tabela 15, estão apresentados os coeficientes de regressão dos fatores estatisticamente significativos.

**Tabela 15.** Coeficientes de regressão para os fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a dureza

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(14)	p-valor
Média	12,42	1,05	11,85	<0,001
GI (L)	7,34	1,17	6,28	<0,001
CC (L)	4,30	1,17	3,68	0,002

GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; L – linear;  $R^2 = 0,79098$ .

Com procedimento análogo aos anteriores, foi obtida a Equação 5 do modelo reparametrizado, a partir das variáveis codificadas (Tabela 15).

$$\text{DUREZA} = 12,42 + 7,34x_2 + 4,30x_3$$

#### Equação 5

Onde:  $x_2$  = Gordura TRI HW LT 2.5;

$x_3$  = Cera de Candelilla.

O modelo obtido foi considerado válido através da análise de variância (Tabela 16), pois 79,10% dos valores experimentais foram explicados pela equação, assim, foi possível obter as superfícies de resposta e curvas de contorno (Figura 13) para avaliar, dentro da faixa estudada, os melhores resultados.

**Tabela 16.** Análise de variância (ANOVA) dos fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a dureza

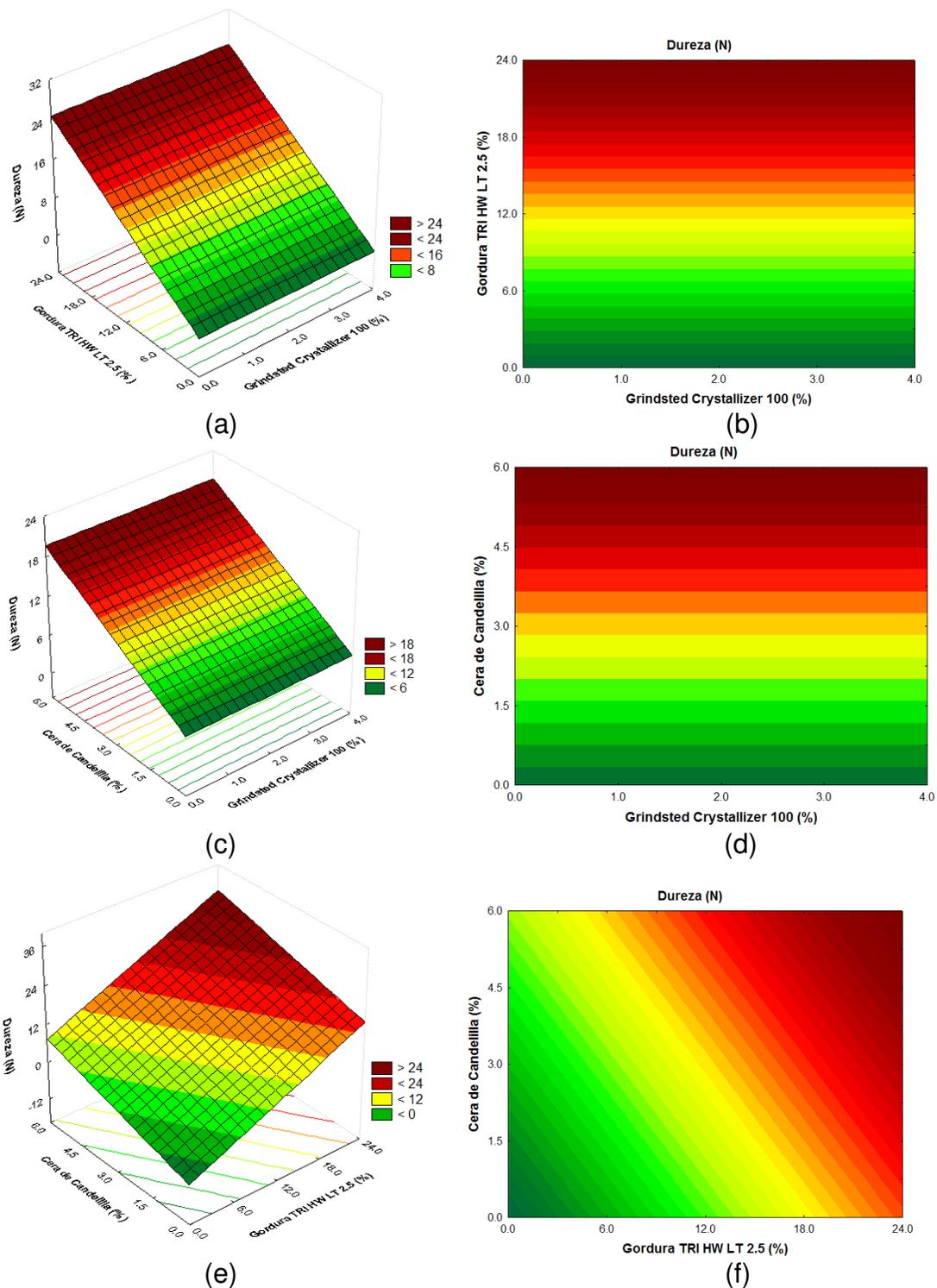
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	990,22	2	495,11	26,49	<0,001
Resíduos	261,67	14	18,69		
Falta de ajuste	233,37	12	19,45		
Erro puro	28,30	2	14,15		
Total	1251,89	16			

$$R^2 = 0,79098; F_{2;14} = 3,74.$$

Ao observar os resultados de espalhabilidade, consistência e dureza, notou-se que há uma tendência com a adição de GI e CC, uma vez que essas matérias-primas afetam positivamente o aumento do valor dessas variáveis. A adição de M afetou a espalhabilidade e consistência, porém em menor proporção quando comparada com as demais matérias-primas, a dureza não foi influenciada pelo M, como demonstra a Equação 5.

Através das superfícies de resposta e curvas de contorno para a dureza (Figura 13) verificou-se que os resultados mais próximos dos obtidos para as margarinas comerciais (5,78 a 7,84 N) foram obtidos na concentração de GI entre 6 e 9%, e valores intermediários de CC (2,2 a 3,3%) e M (2,2 a 2,6%) com relação aos limites do planejamento.

Rocha et al. (2013) relataram, através de microfotografias de luz polarizada, que os cristais formados pelo organogel da CC foram menores comparados com os cristais de organogel de cera de cana de açúcar na mesma concentração, indicando interações intermoleculares fortes, o que explicou maior dureza, que foi de 1,75 e 0,10 N para a concentração de 2% e 14,60 e 1,65 N para a concentração de 4% de CC e cana de açúcar, respectivamente. Entretanto, Zulim Botega et al. (2013) relataram que organogéis de cera de farelo de arroz formam uma estrutura melhor em relação à dureza para sorvete em comparação com os organogéis de CC e cera de carnaúba.



**Figura 13.** Superfícies de resposta e curvas de contorno para a dureza (N) das margarinas em função da gordura interesterificada (GI) e do monoacilglicerol (M) (a) e (b), da cera de candelilla (CC) e do monoacilglicerol (M) (c) e (d) e da cera de candelilla (CC) e da gordura interesterificada (GI) (e) e (f).

Calligaris et al. (2013) mostraram que a estruturação de óleo de palma e óleo de girassol foi possível graças às propriedades de automontagem dos monoacilgliceróis saturados presentes em amostras de organogéis e hidrogéis, formando uma rede de gel hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente. Observaram ainda que a firmeza dos pães feitos com organogéis e hidrogéis de óleo de palma foi maior que com os formados com óleo de girassol, uma vez que além da presença dos monoacilgliceróis ainda continham os cristais de TAGs do óleo de palma. Sendo assim, os pães formados com óleo de girassol obtiveram um volume menor, prejudicando o aspecto visual dos pães.

#### **5.3.4. Cor**

Uma vez que o aspecto geral de um produto é uma combinação de seus atributos cromáticos e geométricos (RAMALLO e MASCHERONI, 2012), os atributos cromáticos também foram avaliados, sendo eles: luminosidade ( $L^*$ ), contribuição do vermelho ao azul ( $a^*$ ), contribuição do amarelo ao verde ( $b^*$ ), tonalidade ( $h^*$ ) e croma ( $C^*$ ).

##### **5.3.4.1. Coordenada $L^*$**

A influência da concentração de CC, M e GI foi avaliada nas margarinas teste (Tabela 17) e apresentou valores experimentais que variaram entre 74,38 e 86,71, sendo que a coordenada  $L^*$ , referente a uma escala de 0 a 100, varia desde o preto (0) ao branco (100). Observou-se que a luminosidade foi maior nas formulações que continham maior concentração de M e CC, provavelmente porque essas matérias-primas possuem maiores concentrações de AGS em sua composição. O valor mínimo foi obtido no ensaio 13 e o máximo no ensaio 14.

Os coeficientes de regressão para as variáveis independentes sobre a resposta estão apresentados na Tabela 4A do Apêndice, onde se verificou que apenas as interações de M com GI e GI com CC não possuem influência estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) sobre a resposta. Na Tabela 18, estão apresentados os coeficientes de regressão dos fatores estatisticamente significativos.

**Tabela 17.** Coordenada de cor L\* das margarinas teste

Ensaio	Níveis reais			cor L*
	M (%)	GI (%)	CC (%)	
1	0,81	4,86	1,21	74,66 ± 0,31
2	3,19	4,86	1,21	79,54 ± 0,20
3	0,81	19,14	1,21	76,36 ± 0,63
4	3,19	19,14	1,21	82,75 ± 0,54
5	0,81	4,86	4,79	84,40 ± 0,18
6	3,19	4,86	4,79	85,37 ± 1,13
7	0,81	19,14	4,79	85,35 ± 0,89
8	3,19	19,14	4,79	85,87 ± 1,26
9	0,00	12,00	3,00	78,95 ± 0,41
10	4,00	12,00	3,00	84,86 ± 0,40
11	2,00	0,00	3,00	80,97 ± 0,07
12	2,00	24,00	3,00	81,55 ± 0,98
13	2,00	12,00	0,00	74,38 ± 1,18
14	2,00	12,00	6,00	86,71 ± 0,24
15	2,00	12,00	3,00	84,92 ± 0,82
16	2,00	12,00	3,00	84,34 ± 1,17
17	2,00	12,00	3,00	83,37 ± 0,80

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; \* Valores expressos pela média aritmética de 3 repetições ± desvio padrão.

Os parâmetros estatisticamente não significativos foram eliminados do modelo, para a obtenção do modelo matemático reparametrizado (Equação 6).

$$\text{COR L}^* = 84,16 + 1,66x_1 - 0,65x_1^2 + 0,54x_2 - 0,88x_2^2 + 3,54x_3 - 1,13x_3^2 - 1,22x_1x_3$$

#### **Equação 6**

Onde:  $x_1$  = Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100;

$x_2$  = Gordura TRI HW LT 2,5;

$x_3$  = Cera de Candelilla.

**Tabela 18.** Coeficientes de regressão para os fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a coordenada de cor L\*

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(9)	p-valor
Média	84,16	0,49	170,83	<0,001
M (L)	1,66	0,23	7,18	<0,001
M (Q)	- 0,65	0,25	- 2,56	0,030
GI (L)	0,54	0,23	2,32	0,045
GI (Q)	- 0,88	0,25	- 3,46	0,007
CC (L)	3,54	0,23	15,32	<0,001
CC (Q)	- 1,13	0,25	- 4,45	<0,001
M (L) x CC (L)	- 1,22	0,30	- 4,04	0,002

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; L – linear; Q – quadrático;  $R^2 = 0,97374$ .

A validade do modelo pode ser argumentada através da explicação das respostas obtidas pelo  $R^2$  de 97,37% (Tabela 19), o que permitiu a geração das superfícies de resposta e curvas de contorno (Figura 14).

**Tabela 19.** Análise de variância (ANOVA) dos fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a coordenada de cor L\*

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$	p-valor
Regressão	243,93	7	34,85	47,67	<0,001
Resíduos	6,58	9	0,73		
Falta de ajuste	5,35	7	0,76		
Erro puro	1,23	2	0,61		
Total	250,51	16			

$R^2 = 0,97374$ ;  $F_{7;9} = 3,29$ .

A matéria-prima que mais afetou a luminosidade das margarinas com organogéis foi a CC, como pode ser observado através da Equação 6. Através das superfícies de resposta e curvas de contorno para a coordenada  $L^*$  (Figura 14) verificou-se que os resultados mais próximos das margarinas comerciais (2,46 a 3,63 kg.s) foram obtidos na concentração de GI entre 6 e 9%, e valores intermediários de CC (2,2 a 3,3%) e M (2,2 a 2,6%).

#### 5.3.4.2. Coordenada $a^*$

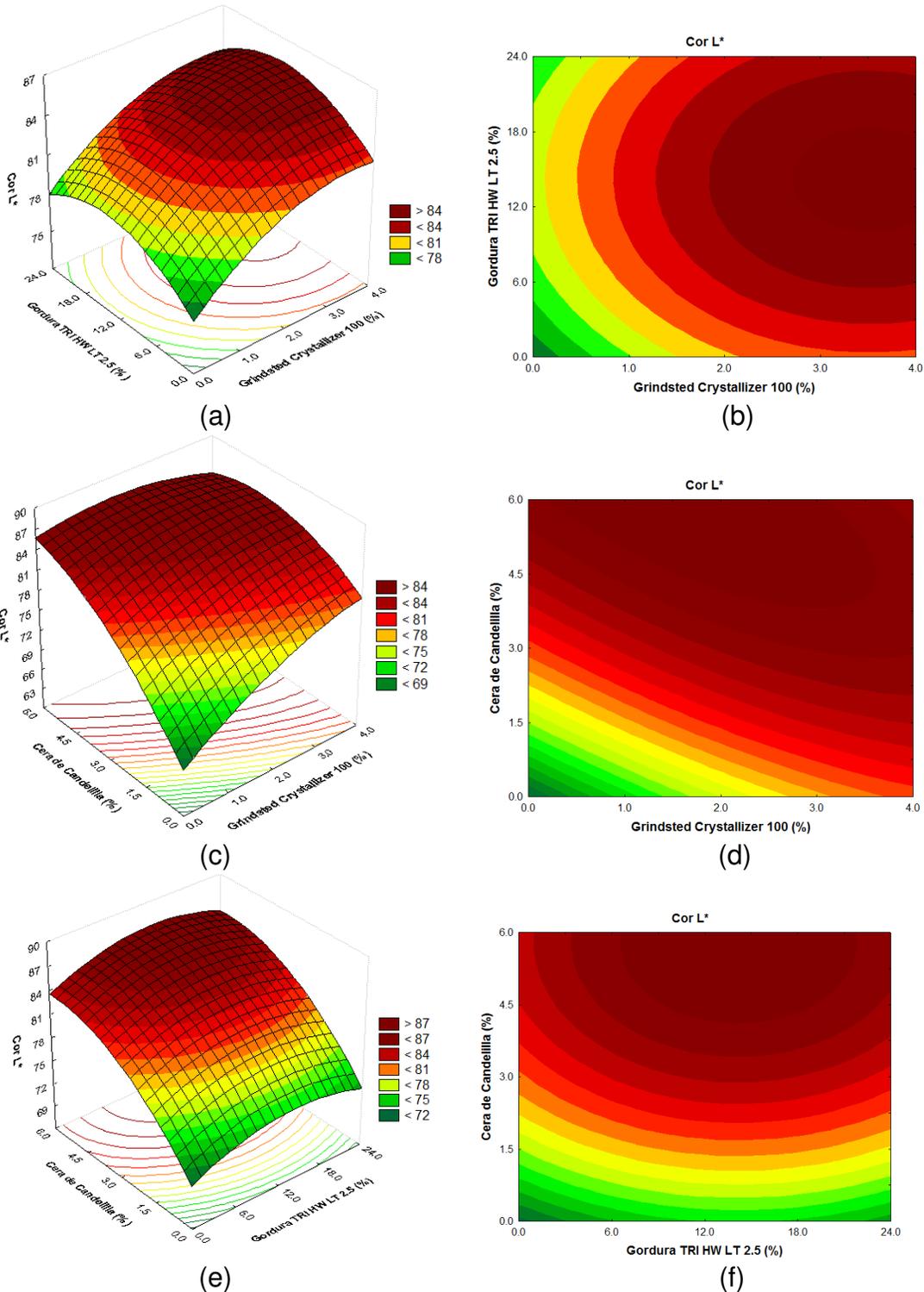
Em relação à coordenada  $a^*$ , que representa a variação entre o verde (valores negativos) ao vermelho (valores positivos), nenhuma variável foi estatisticamente significativa e os coeficientes de regressão para as variáveis independentes sobre a resposta estão apresentados na Tabela 5A do Apêndice. Além disso, o valor de  $R^2$  da análise de variância da Tabela 20 foi menor que 0,80 e o valor de  $F_{\text{calculado}}$  foi menor que o de  $F_{\text{tabelado}}$ , sugerindo que esse modelo não é adequado para avaliar o comportamento dessa coordenada de cor nas margarinas.

A variável coordenada de cor  $a^*$  não foi afetada pelas variáveis independentes, por isso, não foi possível a construção das superfícies de resposta e curvas de contorno.

**Tabela 20.** Análise de variância (ANOVA) para a coordenada de cor  $a^*$

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$	p-valor
Regressão	18,43	9	2,05	2,72	0,101
Resíduos	5,28	7	0,75		
Falta de ajuste	5,22	5	1,04		
Erro puro	0,06	2	0,03		
Total	23,71	16			

$R^2 = 0,77751$ ;  $F_{7;9} = 3,68$ .



**Figura 14.** Superfícies de resposta e curvas de contorno para a coordenada de cor L\* das margarinas em função da gordura interesterificada (GI) e do monoacilglicerol (M) (a) e (b), da cera de candelilla (CC) e do monoacilglicerol (M) (c) e (d) e da cera de candelilla (CC) e da gordura interesterificada (GI) (e) e (f).

#### 5.3.4.3. Coordenada $b^*$

Quanto a coordenada  $b^*$ , que representa a variação de azul (valores negativos) ao amarelo (valores positivos), constatou-se tendência ao amarelo, sendo o menor valor obtido foi 28,09 e o maior foi 39,72, para os ensaios 14 e 13, respectivamente.

O coeficiente de regressão das variáveis independentes sobre a resposta está apresentado na Tabela 6A do Apêndice, onde se verificou que as variáveis não foram estatisticamente significativas sobre a coordenada de cor  $b^*$ . O valor de  $F_{\text{calculado}}$  foi 4,82 vezes maior que o menor que o  $F_{\text{tabelado}}$ , entretanto o valor de  $R^2$  da análise de variância foi 0,59 (Tabela 21), sendo assim, o modelo não foi ajustado para avaliação da cor  $b^*$  nas margarinas.

A construção das superfícies de resposta e curvas de contorno não foi possível, uma vez que a variável coordenada de cor  $b^*$  não foi afetada pelas variáveis independentes dentro da faixa estudada.

**Tabela 21.** Análise de variância (ANOVA) para a coordenada de cor  $b^*$

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$	p-valor
Regressão	102,02	9	102,02	21,89	<0,001
Resíduos	69,92	15	4,66		
Falta de ajuste	67,03	13	5,16		
Erro puro	2,88	2	1,44		
Total	171,93	16			

$R^2 = 0,5933$ ;  $F_{9;7} = 4,54$ .

#### 5.3.4.4. Tonalidade ( $h^*$ )

A tonalidade ( $h^*$ ) é um atributo amplamente utilizado como ferramenta analítica para descrever a cor, uma vez que é o atributo por meio do qual uma cor é percebida como vermelho, amarelo, verde, azul, etc. (CAPARINO et al., 2012). Os valores da tonalidade variam de 0 (cor vermelha pura), 90 (cor amarela pura), 180 (cor verde pura) a 270 (cor azul puro) (RAMALLO e MASCHERONI, 2012).

Os coeficientes de regressão para as variáveis independentes sobre a resposta estão apresentados na Tabela 7A do Apêndice, onde se verificou que as variáveis não possuem influência dentro da faixa estudada sobre a tonalidade.

De acordo com a análise de variância, o modelo obtido não é válido (Tabela 22), uma vez que o  $R^2$  é de 0,72 e o valor de  $F_{\text{calculado}}$  é menos que o  $F_{\text{tabelado}}$ . A tonalidade  $h^*$  não foi afetada por nenhuma das variáveis independentes, impossibilitando obter as superfícies de resposta e curvas de contorno.

**Tabela 22.** Análise de variância (ANOVA) para a tonalidade

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$	p-valor
Regressão	58997,62	9	6555,29	2,06	0,177
Resíduos	22302,43	7	3186,06		
Falta de ajuste	22302,37	5	4460,47		
Erro puro	0,07	2	0,03		
Total	81300,05	16			

$R^2 = 0,7257$ ;  $F_{9;7} = 3,68$ .

#### **5.3.4.5. Cromo ( $C^*$ )**

O valor do croma é igual a zero no centro do eixo de cores e aumenta conforme se distancia do centro, ou seja, quanto maior o valor de croma, maior a saturação ou intensidade da cor do produto (MARTINAZZO et al., 2008).

Os coeficientes de regressão para as variáveis independentes sobre a resposta estão apresentados na Tabela 8A do Apêndice, onde se verificou que nenhuma variável teve influência sobre o croma ( $C^*$ ) na faixa estudada. O valor de  $R^2$  foi de 58,75%, caracterizando o modelo como inadequado para avaliar o comportamento da cor  $C^*$  das margarinas. Assim, a validade do modelo matemático não pode ser ajustada através da análise de variância (Tabela 23) e não foi possível gerar superfícies de resposta e curvas de contorno.

**Tabela 23.** Análise de variância (ANOVA) para o croma (C\*)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	142,61	9	15,85	3,89	0,043
Resíduos	28,48	7	4,07		
Falta de ajuste	25,49	5	5,10		
Erro puro	2,98	2	1,49		
Total	171,09	16			

$R^2 = 0,58752$ ;  $F_{9;7} = 3,68$ .

### **5.3.5. Redução do teor de ácidos graxos saturados (RAGS)**

A RAGS foi calculada considerando a diferença da quantidade de AGS das margarinas teste em comparação com a média das margarinas comerciais. A influência da concentração de CC, M e GI foi avaliada nas margarinas teste (Tabela 24) e apresentou valores experimentais que variaram entre 1,73 e 54,10% de RAGS. O valor mínimo foi obtido para o ensaio 8 e o máximo para o ensaio 1.

Os coeficientes de regressão para as variáveis independentes sobre a resposta estão apresentados na Tabela 9A do Apêndice, onde se verificou que o M, a GI e a CC possuem influência estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) sobre a RAGS. Na Tabela 25 estão, apresentados os coeficientes de regressão dos fatores estatisticamente significativos.

A Equação 7 é do modelo reparametrizado, que contém apenas os termos estatisticamente significativos, a partir das variáveis codificadas.

$$\text{RAGS} = 27,91 - 4,67x_1 - 14,46x_2 - 7,04x_3 \quad \text{Equação 7}$$

Onde: RAGS = Redução de ácidos graxos saturados

$x_1$  = Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100;

$x_2$  = Gordura TRI HW LT 2.5;

$x_3$  = Cera de Candelilla.

**Tabela 24.** Redução do teor de ácidos graxos saturados (RAGS) das margarinas teste

Ensaio	Níveis reais			RAGS
	M (%)	GI (%)	CC (%)	
1	0,81	4,86	1,21	54,10
2	3,19	4,86	1,21	44,75
3	0,81	19,14	1,21	25,18
4	3,19	19,14	1,21	15,83
5	0,81	4,86	4,79	39,99
6	3,19	4,86	4,79	30,65
7	0,81	19,14	4,79	11,07
8	3,19	19,14	4,79	1,73
9	0,00	12,00	3,00	35,77
10	4,00	12,00	3,00	20,06
11	2,00	0,00	3,00	52,22
12	2,00	24,00	3,00	3,61
13	2,00	12,00	0,00	39,73
14	2,00	12,00	6,00	16,1
15	2,00	12,00	3,00	27,91
16	2,00	12,00	3,00	27,91
17	2,00	12,00	3,00	27,91

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; RAGS – redução do teor de ácidos graxos saturados; \*Valores expressos pela média aritmética de 3 repetições ± desvio padrão.

O modelo obtido foi considerado válido através da análise de variância (Tabela 26), pois há explicação das respostas obtidas pelo coeficiente de determinação de 100% dos valores experimentais obtidos pela equação, uma vez que os dados foram obtidos pelo cálculo da análise de composição de ácidos graxos das matérias-primas utilizadas. Assim, foi possível obter a superfície de

resposta (Figura 15) para avaliar os melhores resultados, dentro da faixa estudada.

**Tabela 25.** Coeficiente de regressão para os fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a redução do teor de ácidos graxos saturados

Fatores	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(13)	p-valor
Média	27,91	0,003	7845,15	<0,001
M (L)	- 4,67	0,004	- 1176,86	<0,001
GI (L)	- 14,46	0,004	- 3641,78	<0,001
CC (L)	- 7,04	0,004	- 1773,76	<0,001

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; L – linear;  $R^2 = 1$ .

**Tabela 26.** Análise de variância (ANOVA) dos fatores estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) para a redução do teor de ácidos graxos saturados

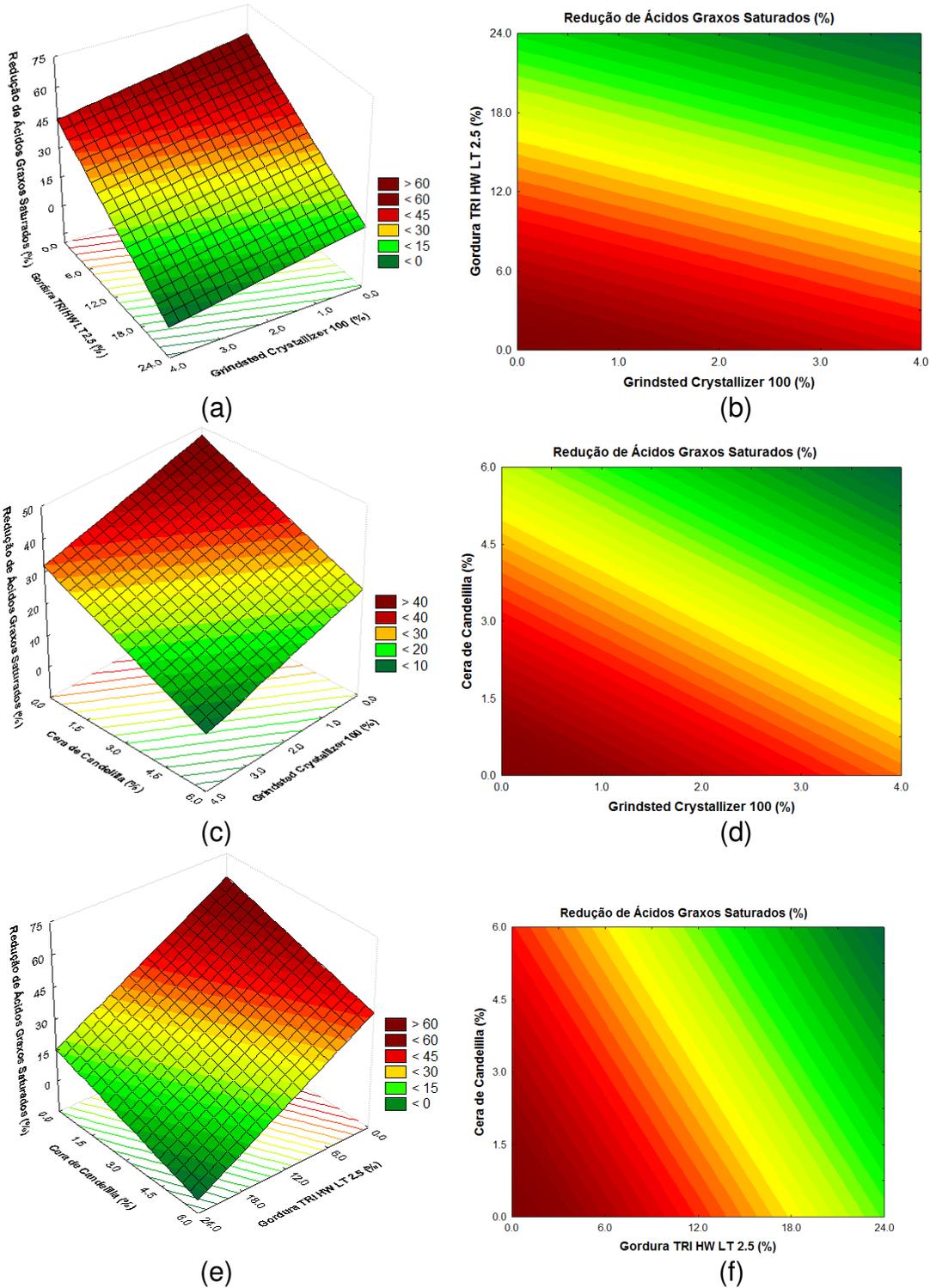
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$	p-valor
Regressão	3829,35	3	1276,45	5931250,55	<0,001
Resíduos	0,00	13	0,00		
Falta de ajuste	0,00	11	0,00		
Erro puro	0,00	2	0,00		
Total	3829,35	16			

$R^2 = 1$ ;  $F_{3;13} = 3,41$

Foi possível confirmar, através do planejamento experimental, que quanto menor os teores de GI, CC e M nas formulações, maior foi a RAGS, uma vez que os AGS estão presentes em sua composição. Embora, a RAGS seja desejável, foi possível observar que as margarinas que obtiveram maior RAGS (ensaios 1 e 11) apresentaram características inferiores em relação a todos os parâmetros avaliados, quando comparadas com as margarinas comerciais.

Manzocco et al. (2012) conseguiram reduzir 81% da gordura saturada de pão de forma, utilizando óleo de girassol estruturado com monoacilgliceróis, baseando-se nos cálculos de composição em ácidos graxos das matérias-primas. As margarinas com organogéis do planejamento experimental que apresentaram características similares às margarinas comerciais obtiveram RAGS entre 35 a 37%.

Entretanto, a margarina otimizada através do planejamento experimental, que obteve uma RAGS de 36,6%, não está de acordo com a legislação atual, uma vez que a mesma preconiza que para ser considerado “baixo teor de gorduras saturadas” pode haver o máximo de 1,5g da soma de gorduras saturadas e *trans* por 100g ou 100mL em pratos preparados conforme o caso; e por porção quando essas são maiores que 30g ou 30mL. Se a porção for menor ou igual a 30g ou 30mL, as informações contidas devem ser referentes a 50g ou 50mL do produto. No entanto, a margarina com OGAO obtida através do planejamento experimental continha 14,52g de gordura saturada em 100g.



**Figura 15.** Superfícies de resposta e curvas de contorno para a RAGS (%) das margarinas em função da gordura interesterificada (GI) e do monoacilglicerol (M) (a) e (b), da cera de candelilla (CC) e do monoacilglicerol (M) (c) e (d) e da cera de candelilla (CC) e da gordura interesterificada (GI) (e) e (f).

### **5.3.6. Estabilidade por ciclização**

A estabilidade das margarinas (%), após a ciclização em diferentes condições de tempo e temperatura, é apresentada na Tabela 27. Na temperatura de refrigeração, todas as margarinas apresentaram emulsões estáveis, sem exsudação de óleo ou água, exceto o ensaio 13 do planejamento experimental, em que a formulação, composta por 2% de M, 12% de GI e 0% de CC, mostrou baixa estabilidade nos dois ciclos de 35°C, o que confirma a relevância da CC como estruturante das margarinas teste. Estudo realizado por Rocha et al. (2013) revelou que a CC apresenta dureza elevada, bem como valores de determinações reológicas rotacionais, que evidenciam uma rede densa e complexa, quando comparada com redes formadas por outras ceras. Além disso, ensaios sem GI (0%) e a mesma proporção de M (2%), tiveram estabilidade maior que o ensaio 13, devido ao aumento da concentração de CC (3%).

A maior estabilidade das margarinas teste pode ser atribuída à formação de uma rede cristalina tridimensional resultante da estruturação do óleo pela CC, que proporcionou o aprisionamento do óleo, impedindo a separação de fases.

Rocha et al. (2013) observaram, através de microfotografias de luz polarizada, que a rede cristalina formada pelos organogéis de CC em OS foi mais densa e uniformemente distribuída em comparação os organogéis de cera da cana de açúcar em OS.

Zulim Botega et al. (2013) encontrou que a utilização de concentração elevada de gordura (15%) e do emulsificante monooleato de glicerol, parece ser necessária para conseguir melhor estrutura dos sorvetes quando se utiliza organogel de cera de farelo de arroz como fonte de gordura, pois desta forma o organogel tem a capacidade de criar uma estrutura de rede com resistência à fusão em sorvetes.

**Tabela 27.** Estabilidade (%) das margarinas testes e comerciais após ciclizações em diferentes tempos e temperaturas

<b>AMOSTRAS</b>	<b>5°C/48h</b>	<b>35°C/24h</b>	<b>5°C/24h</b>	<b>35°C/48h</b>	<b>5°C/72h</b>
Ensaio 1	100	70	100	10	100
Ensaio 2	100	10	100	10	100
Ensaio 3	100	10	100	100	100
Ensaio 4	100	40	100	80	100
Ensaio 5	100	100	100	100	100
Ensaio 6	100	100	100	100	100
Ensaio 7	100	100	100	100	100
Ensaio 8	100	100	100	100	100
Ensaio 9	100	100	100	70	100
Ensaio 10	100	100	100	100	100
Ensaio 11	100	100	100	70	100
Ensaio 12	100	100	100	100	100
Ensaio 13	100	10	40	10	10
Ensaio 14	100	100	100	100	100
Ensaio 15	100	70	100	100	100
Ensaio 16	100	100	100	100	100
Ensaio 17	100	100	100	100	100
Margarina A	100	80	100	40	100
Margarina B	100	80	100	40	100
Margarina C	100	80	100	40	100
Margarina OGAO	100	80	100	80	100
Margarina OS	100	80	100	80	100

OGAO – óleo de girassol alto oleico; OS – óleo de soja.

#### **5.4. Comparação das margarinas com estruturantes e as comerciais**

Através do planejamento experimental obteve-se a uma formulação de margarina com as características físicas que mais se aproximavam das margarinas comerciais, com uma redução de  $17,3 \pm 0,60\%$  a  $36,6 \pm 0,46\%$  de

AGS para as margarinas produzidas com OS e OGAO, respectivamente, em comparação às margarinas comerciais. Calligaris et al. (2013), conseguiram reduzir 81% da gordura saturada de pães doces com hidrogel, utilizando monoacilgliceróis e óleo de girassol com características de qualidade comparáveis ao controle de amostra de óleo de palma. Este resultado foi atribuído à capacidade dos monoacilgliceróis cristalizados de favorecer a espalhabilidade do óleo pela farinha, substituindo a funcionalidade de redes de cristais de TAGs.

As margarinas teste mostraram melhor estabilidade da emulsão nas temperaturas avaliadas, em comparação com as margarinas comerciais. Ocorreu exsudação de óleo muito maior nas margarinas comerciais em comparação as margarinas obtidas por otimização do planejamento experimental na temperatura de 35°C por 48 horas; resultados semelhantes foram relatados por Garcia, Gandra e Barrera-Arellano (2013) ao se comparar uma margarina formulada através da previsão de rede neural com uma formulação padrão, com objetivo de desenvolver margarinas zero *trans*.

Em contrapartida, uma pesquisa com margarinas de organogéis, elaborados com OS estruturado com ceras vegetais, mostrou que a cera de girassol é o estruturante mais eficiente para margarina e que a cera de farelo de arroz não proporciona a firmeza desejada, mesmo que forme um organogel relativamente firme; e que a CC apresentou separação de fases após a etapa de emulsão, embora com a formação de um organogel firme com OS (HWANG et al., 2012).

Entretanto, no presente estudo foi desenvolvida uma margarina com organogel, a partir de OS e estruturado com cera de candelilla, que não apresentou separação de fases e com características físicas muito próximas às margarinas comercializadas. Este fato se deve ao processo tecnológico simplificado de cristalização que foi desenvolvido para a produção das margarinas com organogel, que por se tratar de uma nova tecnologia exigiu adaptações conforme as características das matérias-primas, que não podem receber taxas de cisalhamento elevadas. Hwang et al. (2013) utilizaram um processo sem adaptações para a produção de margarinas com organogéis, agitando a emulsão

a 3000 rpm durante 7 minutos à 75°C e logo após resfriando em um banho de gelo por 30 minutos, mesmo utilizando formulação próxima a que foi utilizada no presente estudo, com CC e OS, o material sofreu separação de fases, o que nos leva a conclusão que o processo foi de fundamental importância para a estabilidade das margarinas obtidas no presente estudo.

A Tabela 28 mostra os valores dos parâmetros que foram significativos no planejamento experimental (espalhabilidade, consistência, dureza e cor L\*) para as margarinas produzidas com OGAO, OS e margarinas comerciais (A, B e C).

**Tabela 28.** Valores obtidos para análise de cor L\*, consistência, espalhabilidade e dureza para as margarinas com organogéis e margarinas comerciais (A, B e C)

<b>AMOSTRAS</b>	<b>Espalhabilidade (kg.s)</b>	<b>Consistência (kg)</b>	<b>Dureza (N)</b>	<b>Cor L*</b>
<b>Margarina OGAO</b>	2,12 ± 0,35 <sup>a</sup>	1,63 ± 0,24 <sup>a</sup>	7,10 ± 1,59 <sup>a</sup>	83,74 ± 0,32 <sup>a</sup>
<b>Margarina OS</b>	2,41 ± 0,74 <sup>ab</sup>	1,81 ± 0,53 <sup>a</sup>	5,76 ± 1,38 <sup>a</sup>	83,90 ± 1,96 <sup>a</sup>
<b>Margarina A</b>	2,46 ± 0,22 <sup>ab</sup>	1,89 ± 0,22 <sup>ab</sup>	6,44 ± 0,53 <sup>a</sup>	87,21 ± 0,78 <sup>b</sup>
<b>Margarina B</b>	3,63 ± 0,48 <sup>b</sup>	2,78 ± 0,35 <sup>b</sup>	7,84 ± 0,40 <sup>a</sup>	85,69 ± 1,24 <sup>ab</sup>
<b>Margarina C</b>	3,34 ± 0,36 <sup>ab</sup>	2,39 ± 0,25 <sup>ab</sup>	5,78 ± 0,45 <sup>a</sup>	86,79 ± 0,54 <sup>b</sup>

OGAO – óleo de girassol alto oleico; OS – óleo de soja; Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra, na mesma coluna, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Pelos resultados apresentados na Tabela 28, a margarina produzida com OGAO diferiu da margarina comercial B e ambas não diferiram das demais margarinas quanto à espalhabilidade; dessa forma, não houve grande variação entre as amostras para este parâmetro.

As consistências das margarinas com estruturantes foram estatisticamente menores que a margarina comercial B, uma vez que essa margarina comercial apresentou uma consistência estatisticamente mais elevada que os outros produtos comerciais, porém não se diferenciaram das margarinas A e C, essa consistência mais próxima das margarinas A e C, pode ter sido ocasionada pela

grande concentração de óleo vegetal nas formulações. De acordo com Garcia, Gandra e Barrera-Arellano (2013), a consistência mais macia pode ser uma característica sensorial vantajosa.

Os valores de dureza das margarinas não diferiram ao nível de 5% de significância, pelo teste de Tukey; sendo possível afirmar que, quanto à variável dureza as margarinas produzidas e comerciais são equivalentes.

Dessa forma, observou-se que o planejamento experimental foi realizado de forma que a maioria das variáveis analisadas obtivessem valores próximos entre as margarinas produzidas com estruturantes e as comerciais, utilizando quantidades otimizadas de matérias-primas. Alcançando um dos objetivos do trabalho, que foi formular e produzir margarinas com teores reduzidos de ácidos graxos saturados, mediante um processo simplificado, utilizando a tecnologia de estruturação de óleos, com perfil similar ao das margarinas comerciais.

Observa-se que houve diferença significativa pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância, na coordenada  $L^*$ , consistência e espalhabilidade. As margarinas produzidas com estruturantes apresentaram uma luminosidade menor que as margarinas A e C, o que pode ter relação com o teor de gordura saturada utilizada nas formulações comerciais, uma vez que as margarinas comerciais apresentaram um valor de coordenada de cor  $L^*$  mais próxima de 100. Entretanto, a margarina comercial B não diferiu significativamente das demais amostras analisadas. Notou-se, através do planejamento experimental, que aumentando a concentração de CC, a luminosidade das margarinas produzidas com estruturantes aumenta.

## **6. CONCLUSÃO**

As margarinas obtidas neste estudo foram produzidas por um processo simplificado, e através da análise de superfície de resposta, obteve-se redução de ácidos graxos saturados de 17,3 a 36,6% para as margarinas produzidas com óleo de soja e óleo de girassol alto oleico, respectivamente. Esta redução foi atingida utilizando os teores mínimos de gordura interesterificada, cera de candelilla e monoglicéridios, indicados pelo planejamento experimental para obtenção de um produto semelhante às margarinas comerciais.

As margarinas preparadas com óleo de soja e óleo de girassol alto oleico, utilizando o processo proposto, apresentaram maior estabilidade da emulsão nas temperaturas avaliadas em comparação às margarinas comerciais avaliadas neste estudo. O planejamento experimental possibilitou observar a relevância da cera de candelilla na estruturação das margarinas obtidas, uma vez que o ensaio com ausência de cera de candelilla apresentou exsudação de óleo, reforçando o papel da cera de candelilla na formação de uma rede cristalina tridimensional, impedindo a separação de fases. Em termos gerais, os parâmetros de consistência, espalhabilidade e dureza foram similares aos das margarinas comerciais.

O processo proposto permite produzir margarinas de óleo de soja e óleo de girassol alto oleico com cera de candelilla, gordura interesterificada e monoglicéridios como estruturantes, com redução de ácidos graxos saturados, estabilidade da emulsão com relação às flutuações de temperatura e com características físicas semelhantes às margarinas comerciais.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ADHIKARI, S., ADHIKARI, J. Detection of interesterified fats in hydrogenated fats. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, v.69, n.10, p.1051-1053, 1992.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, 6ª ed., Champaign: American Oil Society, 2009.

ARAÚJO, J. M. **Química de alimentos – teoria e prática**, 4ª ed., Editora UFV, Viçosa-MG, 2008.

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

BERGMAN, R. N.; ADER, M. Free fatty acids and pathogenesis of type 2 diabetes mellitus. **Trends in Endocrinology and Metabolism**, v.11, p.351–356, 2000.

BOT, A.; AGTEROF, W. G. M. Structuring of Edible Oils by Mixtures of  $\gamma$ -Oryzanol with  $\beta$ -Sitosterol or Related Phytosterols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 6, p. 513-521, 2006.

BOT, A.; VELDHUIZEN, Y. S.; den ADEL, R.; ROIJERS, E. C. Non-TAG structuring of edible oils and emulsions. **Food Hydrocolloids**, v.23, n.4, p.1184-1189, 2009.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 54 de 12 de novembro de 2012. Regulamento Técnico sobre Informação Nutricional Complementar. **Diário Oficial da União**, DF, 12 de nov. de 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Abastecimento. Portaria nº 372 de 04 de setembro de 1997. Regulamento técnico de identidade e qualidade da margarina. **Diário Oficial da União**, DF, 04 de set. de 1997.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 49 de 22 de dezembro de 2006. Regulamento técnico de identidade e qualidade de óleos vegetais refinados. **Diário Oficial da União**, DF, 22 de dez. de 2006.

BRUIJNE, P.; VAN EENDENBURG, J.; HUMAN, H.J. (to Unilever), **European Patent Application** 0,341,771 A2, 1989.

CALLIGARIS, S.; MANZOCCO, L.; VALOPPI, F.; NICOLI, M. C. Effect of palm oil replacement with monoglyceride organogel and hydrogel on sweet bread properties. **Food Research International**. v.51, n.2, p.596-602, 2013.

CAPARINO, O. A.; TANG, J.; NINDO, C. I.; SABLANI, S. S.; POWERS, J. R.; FELLMAN, J. K. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (*Philippine 'Carabao' var.*) powder. **Journal of Food Engineering**. v.111, p.135–148, 2012.

CHEM INST A S TURKMEN. Instituto de Química (Concern Estado 'Turkmenchemistry'). Paulo Estevão Cruvinel. **N-hentriacontane from vegetable matter - by repeated extraction with acetone, filtration and recrystallisation**. n. SU379553-A, 02 Ago. 1971, 28 Ago. 1973.

CHRISTOPHE, A. B. **Structural Effects on Absorption, Metabolism and Health Effects of Lipids**. In: SHAHIDI, F. (Ed.). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6. ed.: John Wiley & Sons Inc., p. 535-553, 2005.

CHRYSAN, M. M. **Margarines and Spreads**. In: SHAHIDI, F. (Ed.). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6. ed.: John Wiley & Sons Inc., p. 33-82, 2005.

DANIEL, J.; RAJASEKHARAN, R. Organogelation of plant oils and hydrocarbons by long-chain saturated FA, fatty alcohols, wax esters, and dicarboxylic acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 5, p.417-421, 2003.

DASSANAYAKE, L. S. K.; KODALI, D. R.; UENO, S.; SATO, K. Physical properties of rice bran wax in bulk and organogels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.86, p.1163–1173, 2009.

DICKINSON, E.; RADFORD, S. J.; GOLDING, M. Stability and rheology of emulsions containing sodium caseinate: combined effects of ionic calcium and non-ionic surfactant. **Food Hydrocolloids**, v.17, p.211–220, 2003.

FDA, U.S. Food and Drug Administration. Food For Human Consumption: Direct Food Substances Affirmed As Generally Recognized As Safe - Candelilla wax. **Code of Federal Regulations**. Title 21, Volume 3, Section 184.1976. Revised as of April 1, 2012.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática**. 2ª edição. Porto Alegre: Ed. Artmed, 2006.

GARCIA, R. K.; GANDRA, K. M.; BARRERA-ARELLANO, D. Development of a zero *trans* margarine from soybean-based interesterified fats formulated using artificial neural networks. **Grasas e Aceites**. v.64, n.5, p.521-530, out-dez, 2013.

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

HARTMANN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practices**, v.22, n.8, p.475-476, 1973.

HEERTJE, I.; VAN EENDENBURG, J.; CORNELISSEN, J. M.; JURIAANSE, A. C. **Food Microstruct.**, v.7, n.189, 1988.

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

HUGHES, P. A.; BRIERLEY, S. M.; MARTIN, C. M.; BROOKES, S. J. H.; LINDEN, D. R.; BLACKSHAW, L. A. Post-inflammatory colonic afferent sensitization: different subtypes, different pathways, and different time-courses. **Gut Online First**, v.58, n.10, p.1333-41, 2009.

HUNTER, J. E. Studies on effects of dietary fatty acids as related to their position on triglycerides. **Lipids**, v.36, n.7, p.655-68, 2001.

HWANG, H. S.; KIM, S.; SINGH, M.; WINKLER-MOSER, J. K.; LIU, S. X. Organogel Formation of Soybean Oil with Waxes. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.89, p.639–647, 2012.

HWANG, H. S.; SINGH, M.; BAKOTA, E. L.; WINKLER-MOSER, J. K.; KIM, S.; LIU, S. X. Margarine from organogels of plant wax and soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.90, n.11, p.1705-1712, 2013.

JEYARANI, T.; REDDY, S. Y. Preparation of plastic fats with zero trans FA from palm oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.80, p.1107-1113, 2003.

KARUPAIAH, T.; SUNDRAM, K. Effects of stereospecific positioning of fatty acids in triacylglycerol structures in native and randomized fats: a review of their nutritional implications. **Nutrition & Metabolism**, v.4, p.16, 2007.

KUZNESOF, P. M. Candelilla wax, chemical and technical assessment (CTA). **Chemical and Technical Assessment**, 65<sup>th</sup> Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), <[http://www.fao.org/fileadmin/templates/agns/pdf/jecfa/cta/65/candelilla\\_wax.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agns/pdf/jecfa/cta/65/candelilla_wax.pdf)> (2005).

LEORO, M. G. V. **Desenvolvimento de cereal matinal extrusado orgânico à base de farinha de milho e farelo de maracujá**. Campinas – SP, 2007, 147f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

LICHTENSTEIN, A. H.; APPEL, L. J.; MARGAS, M.; CARNETHON, M.; DANIELS, S.; FRANCH, H. A.; FRANKLIN, B.; KRIS-ETHERTON, P.; HARRIS, W. S.; HOWARD, B.; KARANJA, N.; LEFEVRE, M.; RUDEL, L.; SACKS, F.; VAN HORN, L.; WINSTON, M.; WYLIE-ROSETT, J. Diet and lifestyle recommendations revision

2006: a scientific statement from the American Heart Association Nutrition Committee. **Circulation**, v.114, n.1, p.82–96, 2006.

LOPES, J. D.; ROCHA, J. C. B.; GUERREIRO, L. M. R.; MASCARENHAS, M. C. N.; BARRERA-ARELLANO, D.; CUNHA, R. L. Thermal and rheological properties of organogels developed with sugarcane and candelilla wax in soybean oil. 9o Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos. **Anais...** Campinas, 2011.

MANZOCCO, L.; CALLIGARIS, S.; PIEVE, S.; MARZONA, S.; NICOLI, M. C. Effect of monoglyceride-oil–water gels on white bread properties. **Food Research International**, v.49, n.2, p.778-782, 2012.

MARANGONI, A. G.; GARTI, N. Oleogeles para uso alimentario: nuevas estrategias para estructurar aceites comestibles. **Salud y Nutrición**. v.2, p.278-283, 2012.

MARANGONI, A. G.; GARTI, N. **Edible Oleogels: Structure and Health Implications**, AOCS Press, Champaign, IL, 2011.

MARTINAZZO, A. P.; CORRÊA, P. C.; MELO, E. C.; CARNEIRO, A. P. S. Avaliação colorimétrica de folas secas de *Cymbopogon citratus* (DC) Stapf durante o armazenamento em diferentes embalagens. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.10, p.131-140, 2008.

MCCLEMENTS, D. J. **Food emulsions: principles, practice, and techniques**. Washington: CRC Press, 2005.

MENSINK, R. P. Metabolic and health effects of isomeric fatty acids. **Current Opinion in Lipidology**. v.16, p.27–30, 2005.

MORALES-RUEDA, J. A.; DIBILDOX-ALVARADO, E.; CHARÓ-ALONSO, M. A.; WEISS, R. G.; TORO-VAZQUEZ, J. F. Thermo-mechanical properties of candelilla wax and dotriacontane organogels in safflower oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.111, p.207–215, 2009.

MURDAN, S.; GREGORIADIS, G.; FLORENCE, A. T. Novel sorbitan monostearate organogels. **Journal of pharmaceutical sciences**, v.88, n.6, p.608-14, 1999.

NOOR-LIDA, H.M.D. TAG Composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil, and kernel oil blends before and after chemical interesterification. **Journal of American Oil Chemist's Society**, v.79, n.11, p.1137-1144, 2002.

PALZER, S. Food structures for nutrition, health and wellness. **Trends in Food Science & Technology**. v.20, n.5, p.194-200, 2009.

PERNETTI, M.; van MALSSSEN, K. F.; FLÖTER, E.; BOT, A. Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.12, n.4, p.221-231, 2007.

PERRECHIL, F. A. **Avaliação estrutural e reológica de emulsões simples e múltiplas estabilizadas por caseinato de sódio e jataí**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP.

POKORNÝ, J.; SCHMIDT, S. Plant Lipids and Oils. **Chemical, Biological, and Functional Aspects of Food Lipids**. 2. ed. Taylor and Francis, LLC, 2011. v.13p. 249 - 269.

RAMALLO, L. A.; MASCHERONI, R. H. Quality evaluation of pineapple fruit during drying process. **Food and Bioproducts Processing**, v.90, p.275–283, 2012.

ROCHA, J. C. B. **Obtenção e caracterização de organogéis de óleo de soja preparados com cera de cana-de-açúcar e suas frações**. 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP.

ROCHA, J. C. B.; LOPES, J. D.; MASCARENHAS, M. C. N.; BARRERA-ARELLANO, D.; GUERREIRO, L. M. R.; CUNHA, R. L. Thermal and rheological properties of organogels formed by sugarcane or candelilla wax in soybean oil. **Food Research International**. v.50, p.318-323, 2013.

- ROCHE, H. M. Fatty acids and the metabolic syndrome. **Proceedings of the Nutritional Society**, v.64, p.23–29, 2005.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos & otimização de processos**, 2<sup>a</sup> ed. revisada e ampliada, Campinas-SP, 2009.
- ROGERS, M. A. **Oil organogels: the fat of the future?** *Soft Matter*, v.5, p.1594-1596, 2009.
- ROGERS, M. A.; SMITH, A. K.; WRIGHT, AMANDA J.; MARANGONI, A. G. A Novel Cryo-SEM Technique for Imaging Vegetable Oil Based Organogels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 10, p. 899-906, 2007.
- ROGERS, M. A.; WRIGHT, A. J.; MARANGONI, A. G. Nanostructuring fibre morphology and solvent inclusions for 12 hydroxystearic acid/canola oil organogels. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v.14, p.33–42, 2009.
- SAMBUC, E.; NAUDET, M. **Revue Francaise des Corps Gras**, v.12, n.239, 1965.
- SANIBAL, E. A. A.; MANCINI-FILHO, J. Perfil de ácidos graxos trans de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.24, n.1, p.27-31, jan.-mar. 2004.
- SANTOS, M. T.; GERBAUD, V.; LE ROUX, G. A. C. Solid Fat Content of vegetable oils and simulation of interesterification reaction: Predictions from thermodynamic approach. **Journal of Food Engineering**, v.126, p.198-205, 2014.
- SATO, K. Crystallization behavior of fats and lipids: a review. **Chemical Engineering Science**. v.56, n.7, p.2255-2265, 2001.
- SCARTAZZINI, R.; LUISI, P. L. Organogels from lecithins. **The Journal of Physical Chemistry**, v.92, n.3, p.829-833, 1988.

SCHAINK, H.; VANMALSSEN, K.; MORGADOALVES, S.; KALNIN, D.; VANDERLINDEN, E. Crystal network for edible oil organogels: Possibilities and limitations of the fatty acid and fatty alcohol systems. **Food Research International**, v.40, n.9, p.1185-1193, 2007.

SPX<sup>®</sup> Corporation. **Margarine Production - Technology and Process**. Charlotte, North Carolina, jul. 2012. Disponível em: <[http://www.spx.com/en/assets/pdf/GS\\_margarine\\_production\\_07\\_12\\_GB\\_web.pdf](http://www.spx.com/en/assets/pdf/GS_margarine_production_07_12_GB_web.pdf)>. Acessado em: 16/11/13.

STAT SOFT. Inc. (2007). **STATISTIC** (data analysis software system). Version 8. [www.statsoft.com](http://www.statsoft.com).

STENDER, S.; DYERBERG, J. Influence of *trans* fatty acids on health. **Annals of Nutrition and Metabolism**. v.48, p.61–66, 2004.

SUNDRAM, K.; KARUPAIAH, T.; HAYES, K. C. Stearic acid-rich interesterified fat and trans-rich fat raise the LDL/HDL ratio and plasma glucose relative to palm olein in humans. **Nutrition & metabolism**, v.4, p.3, 2007.

TADA, A.; MATSUDA, A.; SUGIMOTO, N.; YAMAGATA, K.; YAMAZAKI, T.; TANAMOTO, K. **Analysis of constituents of ester-type gum bases used as natural food additives**. p.179–185, 2007.

TANAMATI, A. A. C.; GODOY, H. T.; COTTICA, S. M.; OLIVEIRA, C. C.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Parâmetros físico-químicos e quantificação de ácidos graxos *cis-trans* no óleo de soja e mandioca palito, submetido à fritura descontínua. **Acta Scientiarum. Technology (Online)**, v.32, p.427-434, 2010.

TORO-VAZQUEZ, J. F.; MORALES-RUEDA, J. A.; DIBILDOX-ALVARADO, E.; CHARO-ALONSO, M.; ALONZO-MACIAS, M.; GONZALEZ-CHAVEZ, M. M. Thermal and textural properties of organogels developed by candelilla wax in safflower oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.84, p.989–1000, 2007.

TULLOCH, A. P. Comparison of some commercial waxes by gas liquid. **Journal of American Oil Chemistry Society**, v.50, p.367–371, 1973.

WARTH, A. H. **The Chemistry and Technology of waxes**. New York, Reinhold Publishing Corporation, second printing, p.366- 376, 1947.

WASSEL, P.; YOUNG, N. W. G. Food applications of trans fatty acids substitutes. **International Journal of Food Science and Technology**, v.42, p.503–517, 2007.

WOODSIDE, J. V.; KROMHOUT, D. Fatty acids and CHD. **Proceeding of the Nutrition Society**, v.64, p.554–564, 2005.

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

ZEVENBERGEN, H.; de BREE A.; ZEELENBERG, M.; LAITINEN, K.; van DUIJN, G.; FLÖTER, E. Foods with a high fat quality are essential for healthy diets. **Annals of Nutrition and Metabolism**, v.54, (suppl 1), p.15-24, jul. 2009.

ZULIM BOTEAGA, D. C.; MARANGONI, A. G.; SMITH, A. K.; GOFF, H. D. The Potential Application of Rice Bran Wax Oleogel to Replace Solid Fat and Enhance Unsaturated Fat Content in Ice Cream. **Journal of Food Science**, v.78, n.9, p.1334-1339, 2013.

ZULIM BOTEAGA, D.C. **Application of rice bran wax organogel to substitute solid fat and enhance unsaturated fat content in ice cream**. 2012. Thesis (Master of Science in Food Science). University of Guelph. Guelph, Ontario, Canada.

# APÊNDICE

**Tabela 1A.** Análise de coeficiente de regressão para espalhabilidade

<b>Fatores</b>	<b>Coeficiente de regressão</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t(7)</b>	<b>p-valor</b>
Média	4,62*	0,71	6,52	<0,001
M (L)	0,87*	0,33	2,62	0,034
M (Q)	- 0,47	0,36	- 1,29	0,236
GI (L)	2,11*	0,33	6,35	<0,001
GI (Q)	- 0,15	0,36	- 0,42	0,684
CC (L)	1,67*	0,33	5,02	<0,001
CC (Q)	0,01	0,36	0,033	0,974
M (L) x GI (L)	0,78	0,43	1,79	0,115
M (L) x CC (L)	0,27	0,43	0,62	0,552
GI (L) x CC (L)	0,61	0,43	1,40	0,204

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; L – linear; Q - quadrático; \*Valores estatisticamente significativos à 95% de confiança ( $p < 0,05$ );  $R^2 = 0,9194$ .

**Tabela 2A.** Análise de coeficiente de regressão para consistência

<b>Fatores</b>	<b>Coeficiente de regressão</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t(7)</b>	<b>p-valor</b>
Média	3,08*	0,48	6,47	<0,001
M (L)	0,62*	0,22	2,78	0,027
M (Q)	- 0,26	0,24	- 1,05	0,327
GI (L)	1,30*	0,22	5,83	<0,001
GI (Q)	- 0,15	0,24	- 0,62	0,553
CC (L)	1,14*	0,22	5,10	<0,001
CC (Q)	0,07	0,25	0,28	0,789
M (L) x GI (L)	0,54	0,29	1,84	0,108
M (L) x CC (L)	0,12	0,29	0,43	0,682
GI (L) x CC (L)	0,38	0,29	1,29	0,244

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; L – linear; Q - quadrático; \*Valores estatisticamente significativos à 95% de confiança ( $p < 0,05$ );  $R^2 = 0,91443$ .

**Tabela 3A.** Análise de coeficiente de regressão para dureza

<b>Fatores</b>	<b>Coeficiente de regressão</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t(7)</b>	<b>p-valor</b>
Média	11,40*	2,25	5,05	<0,001
M (L)	1,85	1,06	1,75	0,123
M (Q)	- 0,28	1,16	- 0,24	0,814
GI (L)	7,34*	1,06	6,93	<0,001
GI (Q)	0,62	1,16	0,53	0,611
CC (L)	4,31*	1,06	4,06	0,005
CC (Q)	0,93	1,16	0,80	0,449
M (L) x GI (L)	2,49	1,38	1,80	0,114
M (L) x CC (L)	1,58	1,38	1,14	0,289
GI (L) x CC (L)	1,62	1,38	1,17	0,280

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; L – linear; Q - quadrático; \*Valores estatisticamente significativos à 95% de confiança ( $p < 0,05$ );  $R^2 = 0,91432$ .

**Tabela 4A.** Análise de coeficiente de regressão para cor L\*

<b>Fatores</b>	<b>Coeficiente de regressão</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t(7)</b>	<b>p-valor</b>
Média	84,16*	0,48	173,79	<0,001
M (L)	1,66*	0,23	7,31	<0,001
M (Q)	- 0,65*	0,25	- 2,60	0,035
GI (L)	0,54	0,23	2,36	0,050
GI (Q)	- 0,88*	0,25	- 3,52	0,009
CC (L)	3,54*	0,23	15,59	<0,001
CC (Q)	- 1,13*	0,25	- 4,53	0,003
M (L) x GI (L)	0,13	0,29	0,44	0,671
M (L) x CC (L)	- 1,22*	0,29	- 4,11	0,004
GI (L) x CC (L)	- 0,43	0,29	- 1,45	0,189

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; L – linear; Q - quadrático; \*Valores estatisticamente significativos à 95% de confiança ( $p < 0,05$ );  $R^2 = 0,98026$ .

**Tabela 5A.** Análise de coeficiente de regressão para coordenada de cor a\*

<b>Fatores</b>	<b>Coeficiente de regressão</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t(7)</b>	<b>p-valor</b>
Média	1,89*	0,50	3,77	0,007
M (L)	0,31	0,23	1,31	0,231
M (Q)	- 0,22	0,26	- 0,84	0,427
GI (L)	0,72*	0,23	3,05	0,018
GI (Q)	- 0,24	0,26	- 0,92	0,389
CC (L)	0,64*	0,23	2,71	0,030
CC (Q)	- 0,24	0,26	- 0,92	0,387
M (L) x GI (L)	- 0,16	0,31	- 0,52	0,615
M (L) x CC (L)	- 0,33	0,31	- 1,09	0,313
GI (L) x CC (L)	- 0,54	0,31	- 1,77	0,121

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; L – linear; Q - quadrático; \*Valores estatisticamente significativos à 95% de confiança ( $p < 0,05$ );  $R^2 = 0,77751$ .

**Tabela 6A.** Análise de coeficiente de regressão para coordenada de cor b\*

<b>Fatores</b>	<b>Coeficiente de regressão</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t(7)</b>	<b>p-valor</b>
Média	31,04*	1,15	27,00	<0,001
M (L)	- 1,03	0,54	- 1,90	0,099
M (Q)	- 0,15	0,59	- 0,25	0,809
GI (L)	0,32	0,54	0,59	0,573
GI (Q)	0,20	0,59	0,33	0,747
CC (L)	- 2,73*	0,54	- 5,06	<0,001
CC (Q)	1,23	0,59	2,06	0,077
M (L) x GI (L)	- 0,20	0,70	- 0,28	0,783
M (L) x CC (L)	0,24	0,70	0,35	0,739
GI (L) x CC (L)	- 0,81	0,70	- 1,15	0,289

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; L – linear; Q - quadrático; \*Valores estatisticamente significativos à 95% de confiança ( $p < 0,05$ );  $R^2 = 0,83803$ .

**Tabela 7A.** Análise de coeficiente de regressão para a tonalidade (h\*)

<b>Fatores</b>	<b>Coeficiente de regressão</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t(7)</b>	<b>p-valor</b>
Média	82,56*	32,52	2,54	0,039
M (L)	34,70	15,27	2,27	0,057
M (Q)	- 17,58	16,81	- 1,05	0,330
GI (L)	34,09	15,27	2,23	0,060
GI (Q)	- 17,48	16,81	- 1,04	0,333
CC (L)	26,69	15,27	1,75	0,124
CC (Q)	- 6,99	16,81	- 0,41	0,690
M (L) x GI (L)	- 22,27	19,96	- 1,12	0,301
M (L) x CC (L)	- 21,96	19,96	- 1,10	0,307
GI (L) x CC (L)	- 21,69	19,96	- 1,09	0,313

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; L – linear; Q - quadrático; \*Valores estatisticamente significativos à 95% de confiança ( $p < 0,05$ );  $R^2 = 0,72568$ .

**Tabela 8A.** Análise de coeficiente de regressão para o croma (C\*)

<b>Fatores</b>	<b>Coeficiente de regressão</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t(7)</b>	<b>p-valor</b>
Média	31,10*	1,16	26,76	<0,001
M (L)	- 1, 02	0,54	- 1,87	0,102
M (Q)	- 0,16	0,60	- 0,26	0,803
GI (L)	0,33	0,54	0,61	0,560
GI (Q)	0,20	0,60	0,33	0,748
CC (L)	- 2,71*	0,54	- 4,97	<0,001
CC (Q)	1,22	0,60	2,03	0,082
M (L) x GI (L)	- 0,20	0,71	- 0,28	0,789
E (L) x CC (L)	0,24	0,71	0,33	0,751
GI (L) x CC (L)	- 0,82	0,71	- 1,15	0,288

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; L – linear; Q - quadrático; \*Valores estatisticamente significativos à 95% de confiança ( $p < 0,05$ );  $R^2 = 0,83353$ .

**Tabela 9A.** Análise de coeficiente de regressão para RAGS

<b>Fatores</b>	<b>Coeficiente de regressão</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t(7)</b>	<b>p-valor</b>
Média	27,91*	0,01	2457,28	<0,001
M (L)	- 4,67*	0,01	- 875,85	<0,001
M (Q)	0,00	0,01	0,20	0,851
GI (L)	- 14,45*	0,01	- 2710,33	<0,001
GI (Q)	0,00	0,01	0,20	0,851
CC (L)	- 7,04*	0,01	- 1320,09	<0,001
CC (Q)	0,00	0,01	0,20	0,850
M (L) x GI (L)	0,00	0,01	0,00	1,000
M (L) x CC (L)	0,00	0,01	0,36	0,730
GI (L) x CC (L)	0,00	0,01	0,00	1,000

M - Monoacilglicerol Grindsted Crystallizer 100; GI – Gordura Interesterificada TRI HW LT 2.5; CC - Cera de Candelilla; L – linear; Q - quadrático; \*Valores estatisticamente significativos à 95% de confiança ( $p < 0,05$ );  $R^2 = 1$ .