

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



UNICAMP

**FORMULAÇÃO DE GORDURAS ZERO *TRANS* PARA
RECHEIO DE BISCOITOS UTILIZANDO REDES
NEURAIS**

Kelly Moreira Gandra
Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano
Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade
Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Tecnologia de

Alimentos

Campinas – SP – Brasil

2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP**

G153f	Gandra, Kelly Moreira Formulação de gorduras zero trans para recheio de biscoitos utilizando redes neurais / Kelly Moreira Gandra. -- Campinas, SP: [s.n], 2011. Orientador: Daniel Barrera-Arellano Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. 1. Gorduras interesterificadas. 2. Rede neural. 3. Formulação. 4. Gorduras especiais. 5. Recheio. I. Barrera-Arellano, Daniel. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.
-------	--

cars/bibfea

Título em inglês: Formulation of zero *trans* fats for biscuit fillings using neural networks

Palavras-chave em inglês (Keywords): Interesterified fats, Neural network, Formulation, Specialty fats, Filling

Titulação: Doutor em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora: Daniel Barrera-Arellano

Caroline Joy Steel

Luiz Antonio Gioielli

Renato Grimaldi

Rodrigo Almeida Gonçalves

Data da Defesa: 23/02/2011

Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Alimentos

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida em 23/02/2011 por Kelly Moreira Gandra aprovado pela comissão julgadora em 23/02/2011.

Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano
(Orientador)

Prof^a. Dr^a. Caroline Joy Steel
(Titular)

Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli
(Titular)

Dr. Renato Grimaldi
(Titular)

Dr. Rodrigo Almeida Gonçalves
(Titular)

Dr^a. Eliete Malfatti Serra Scavariello
(Suplente)

Prof. Dr. Fernando Antonio Campos Gomide
(Suplente)

Prof^a. Dr^a. Jane Mara Block
(Suplente)

*Dedico aos meus pais Maria Imaculada e Adair
e ao meu noivo Lauro,
pelo amor, compreensão, apoio e incentivo constantes;
e à memória do meu irmão Michel e minha avó Maria da Glória,
por todos os momentos de verdadeira
felicidade compartilhados nesta vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida e a Nossa Senhora por sempre iluminar o meu caminho;

Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da bolsa de Doutorado;

Ao Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano, pela orientação desde o mestrado;

Aos membros da banca, pela compreensão e sugestões de grande valia para a conclusão deste trabalho;

À Rosana e Alaíde, pelo apoio, amizade e por estarem sempre dispostas a ajudar;

À amiga e companheira de trabalho, Rita, por sua ajuda incondicional, por sua simplicidade e seu carinho em todos os dias que passamos juntas: Obrigada por tudo!

Aos queridos amigos do LOG: Chiu, Raquel, Julice, Júlio, Leilane, Gabriel, Geórgia, Oscar, Paulinha, Katrina, Aliciane, Maria Cristina, Rodrigo, pela alegre convivência e por compartilhar comigo as angústias e as alegrias desta conquista;

Aos técnicos, estagiárias e funcionárias do LOG: Renato, Marcella, Ingrid, Priscila e Tatiane, pela ajuda, disponibilidade e convívio;

Às ex-alunas e amigas Cláudia, Joeni, Andréa, Fernanda Davoli, Luciene, Priscila Viana, Marilene, Denise, Juliana, pela amizade e bons momentos compartilhados;

Aos meus tios Gabriela e Marcelo e minha prima Liginha, pelo acolhimento e incentivo;

À técnica e pesquisadora Dra. Renata e ao técnico Diego, pela disponibilidade e atenção na realização dos testes instrumentais realizados no DTA/ FEA;

Aos laboratórios de Graduação, Embalagem e Leite e Derivados do DTA, pela colaboração, especialmente à Ana Maria, Luciana, Alice e Bete;

Aos colegas de pós-graduação, técnicos e funcionários do DTA;

À empresa C-Flex e ao Rodrigo Gonçalves e Magali Rondon, pela colaboração e disponibilidade na etapa de aprendizado da rede neural;

Ao Eduardo Bonini Jr., Marilene Morselli, Thiago Silva, André Bannwart, Eduardo Pimentel, Maria Aureliano, Paulo Mitsunaga, Kenji Hiroita, pelo carinho e oportunidades concedidas em suas empresas e unidades de trabalho;

Às empresas Bunge, Cargill, Triângulo Alimentos, Tanquímica e Danisco, pelo fornecimento de matérias-primas e recursos para a realização deste trabalho;

Aos queridos amigos: Denise, Iara, Marcelo, Raquel, Cristiane, Lili, Michelle, Melissa, Luciano, por estarem sempre presentes, pelo carinho, companheirismo e dedicação;

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada!!!

“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito.”

(Chico Xavier)

RESUMO

O desafio das indústrias de alimentos na substituição da gordura *trans* em diversos produtos consiste no desenvolvimento de formulações que apresentem funcionalidade equivalente e viabilidade econômica. A interesterificação química tem-se mostrado a principal alternativa para a obtenção de gorduras plásticas zero ou *low trans*. Apesar da evolução tecnológica dos processos de produção das matérias-primas, os métodos convencionais utilizados pelas indústrias alimentícias na formulação de gorduras especiais são demorados e trabalhosos e, além de cálculos, muitos procedimentos de tentativa e erro são necessários. As redes neurais constituem um campo da ciência da computação ligado à inteligência artificial, que tem sido utilizado com sucesso na área de óleos e gorduras. Mediante a dificuldade enfrentada pelas indústrias na etapa de formulação de gorduras, o objetivo deste trabalho foi aplicar a técnica de redes neurais artificiais na formulação de *blends* zero *trans* para recheios de biscoito. Foram construídas e treinadas redes neurais do tipo *perceptron* multicamadas, utilizando três matérias-primas: óleo de soja e duas bases interesterificadas. O treinamento das redes neurais foi realizado utilizando-se como variáveis de saída o conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão de 62 exemplos de *blends* elaborados com as três matérias-primas e, como variáveis de entrada, a proporção de cada matéria-prima utilizada nos diferentes *blends*. A verificação da aprendizagem e da eficiência das redes neurais em generalizar dados foi realizada solicitando-se formulações de 16 *blends* utilizados e 16 não utilizados no treinamento, respectivamente. Desta forma, observou-se o alto desempenho das redes neurais na predição do conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão de *blends* formulados com as matérias-primas do treinamento. Para averiguar a amplitude de aplicação, formulações de gorduras para recheio de biscoito foram requisitadas à rede. Foram selecionadas três formulações para cada gordura comercial usada como padrão, sendo que todas apresentaram maior desvio do conteúdo de gordura sólida, em relação ao solicitado, nas temperaturas de 10°C e 20°C. Já o conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão determinados experimentalmente para cada formulação foram muito semelhantes aos preditos. Os recheios produzidos com as formulações propostas pela rede e com as gorduras comerciais apresentaram excelente estabilidade térmica. As formulações propostas pela rede, apesar de se apresentarem mais macias que as gorduras comerciais, foram capazes de manter a estrutura dos recheios e os biscoitos unidos sem a expulsão do recheio. A rede neural pode ser considerada uma ferramenta de grande valor na indústria, como alternativa aos procedimentos convencionais de formulação, assim como na produção de alimentos com zero ou baixo teor de isômeros *trans*.

Palavras-chave: gorduras interesterificadas, rede neural, formulação, gorduras especiais, recheio

ABSTRACT

The challenge for food industries to replace *trans* fats in various products lies in the development of formulations that yield fats with equivalent functionality and economic feasibility. Chemical interesterification has been used as the main alternative for obtaining zero *trans* plastic fats. Despite the technological evolution of raw material production processes, conventional methods used by food industries to formulate specialty fats are time-consuming and laborious and, in addition to calculations, many trial and error procedures are necessary. Neural networks are a field of computer science related to artificial intelligence, which has been used successfully in the area of oils and fats. Considering the difficulties faced by industries in the formulation stage of fats, the objective of this study was to apply the technique of artificial neural networks in the formulation of blends for zero *trans* biscuit fillings. Multilayer *perceptron* neural networks were constructed and trained using three raw materials: soybean oil and two interesterified fat bases. The neural network training phase was performed using as input variables the solid fat content and melting point of 62 examples of blends prepared with the three raw materials and, as output variables, the proportion of each raw material used in the different blends. The assessment of the learning capacity and efficiency of the neural networks in generalizing data was performed by requesting formulations of 16 blends used in training and 16 not used in training, respectively. The high performance of the neural networks to predict the solid fat content and melting point of blends formulated with the raw materials used for training was observed. To determine the range of application, formulations of fats for biscuit filling were requested to the network. Three formulations for each commercial fat used as standard were selected, all of which presented deviations greater than the solid fat content requested at temperatures of 10°C and 20°C. However, the solid fat content and the melting point determined experimentally for each formulation were very similar to those predicted. The fillings made with the formulations proposed by the network and commercial fats showed excellent thermal stability. The formulations proposed by the network, even though softer than the commercial fats, were able to maintain the structure of both filling and biscuit together without the expulsion of the filling. Neural networks can be considered a very valuable resource for the industry, as an alternative to conventional formulation procedures, as well as for the design and production of foods with low or zero *trans* isomer contents.

Key words: interesterified fats, neural network, formulation, specialty fats, filling

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura matemática de um neurônio artificial de McCulloch-Pitts, adaptado de Haykin (2001).	37
Figura 2. Esquema de uma RNA do tipo <i>perceptron</i> multicamadas (MLP), onde x e y são as variáveis de entrada e saída, respectivamente.....	39
Figura 3. Triângulo de formulação de amostras-exemplo para o treinamento das redes neurais. Cada ponto representa uma formulação (%A + %B + %Óleo de soja = 100; A e B = bases interesterificadas).....	53
Figura 4. Planilha do MixCreator, em que A e B são bases interesterificadas.	56
Figura 5. Exemplo de arquitetura da Rede Neural 2 (%A + %B + %Óleo = 100; A = BI-4 e B = BI-3).	57
Figura 6. Tela de entrada do programa MixFull, em que A e B são bases interesterificadas. Ferramenta “busca por soluções”.....	61
Figura 7. Exemplo da listagem de soluções propostas pelo MixFull.	61
Figura 8. Esquema das etapas de cristalização de gorduras em planta piloto. A1 = cristalizador 1; A2 = cristalizador 2; Linhas pontilhadas = linha de amônia; Linhas cheias = fluxo das gorduras.	64
Figura 9. Produção dos recheios para biscoito tipo sanduíche.	66
Figura 10. Aplicação do recheio nos biscoitos.....	67
Figura 11. Conteúdo de gordura sólida (SFC) das bases interesterificadas BI-1 e BI-2; BI-3 e BI-4, determinado conforme itens 4.2.7.1 e 4.2.7.2, respectivamente.....	78
Figura 12. Correlação entre o conteúdo de gordura sólida (SFC) a 20°C e a composição em triacilgliceróis SSS e SSU das bases interesterificadas.	79
Figura 13. Curvas de cristalização e fusão da base interesterificada BI-1.	83
Figura 14. Curvas de cristalização e fusão da base interesterificada BI-2.	83

Figura 15. Curvas de cristalização e fusão da base interesterificada BI-3.	84
Figura 16. Curvas de cristalização e fusão da base interesterificada BI-4.	84
Figura 17. Exemplo de janela de treinamento apresentada pelo Programa MixCreator.....	92
Figura 18. Erro quadrático médio (MSE) <i>versus</i> número de neurônios nas camadas ocultas.	97
Figura 19. Dados preditos pela rede <i>versus</i> os dados experimentais observados durante o treinamento.	101
Figura 20. Dados preditos pela rede <i>versus</i> os dados experimentais observados para o conjunto de teste.	104
Figura 21. Correlação entre os valores experimentais e preditos pela Rede Neural 2.	109
Figura 22. Correlação entre os valores experimentais e preditos pela Rede Neural 2.	112
Figura 23. Conteúdo de gordura sólida (SFC) das gorduras comerciais para recheio de biscoito tipo sanduíche.	118
Figura 24. Perfil de triacilgliceróis das gorduras comerciais quanto ao número de carbonos.....	120
Figura 25. Curvas de cristalização e fusão da gordura comercial GCR1.	131
Figura 26. Curvas de cristalização e fusão da formulação 1A.....	132
Figura 27. Curvas de cristalização e fusão da formulação 1B.....	132
Figura 28. Curvas de cristalização e fusão da formulação 1C.....	133
Figura 29. Curvas de cristalização e fusão da gordura comercial GCR2.	133
Figura 30. Curvas de cristalização e fusão da formulação 2A.....	134
Figura 31. Curvas de cristalização e fusão da formulação 2B.....	134

Figura 32. Curvas de cristalização e fusão da formulação 2C.....	135
Figura 33. Isotermas de cristalização a 25°C da gordura comercial GCR1 e formulações 1A, 1B e 1C.	141
Figura 34. Isotermas de cristalização a 25°C da gordura comercial GCR2 e formulações 2A, 2B e 2C.	141
Figura 35. Consistência da gordura comercial GCR1 e formulações 1A, 1B e 1C.	144
Figura 36. Consistência da gordura comercial GCR2 e formulações 2A, 2B e 2C.	144
Figura 37. Recheios 1 e 1A após 120h a 40°C.	149
Figura 38. Recheios 2 e 2A após 120h a 40°C.	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor total de isômeros <i>trans</i> (%) em amostras de gorduras comerciais. ...	11
Tabela 2. Classificação de produtos gordurosos segundo <i>yield value</i>	30
Tabela 3. Características de <i>blends</i> para recheios de biscoitos	33
Tabela 4. Composição das amostras-exemplo para treinamento das redes neurais de três componentes*.	54
Tabela 5. Parâmetros do processo de cristalização de gorduras em planta piloto. ...	63
Tabela 6. Formulação e percentual dos ingredientes utilizados nos recheios desenvolvidos.....	65
Tabela 7. Características de qualidade das matérias-primas.	69
Tabela 8. Características de identidade das matérias-primas*.	70
Tabela 9. Composição em triacilgliceróis (TAG) das matérias-primas*.	74
Tabela 10. Teores de SSS, SSU, SUU e UUU das matérias-primas*.	76
Tabela 11. Pontos de fusão (PF) das bases interesterificadas.	80
Tabela 12. Temperatura <i>onset</i> de cristalização (T_{oc}), temperatura de pico de cristalização (T_{pc}), entalpia de cristalização (ΔH_c) e temperatura final de cristalização (T_{fc}) das matérias-primas*.	82
Tabela 13. Temperatura <i>onset</i> de fusão (T_{of}), temperatura de pico de fusão (T_{pf}), entalpia de fusão (ΔH_f) e temperatura final de fusão (T_{ff}) das matérias-primas*.	82
Tabela 14. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão (PF) das amostras-exemplo utilizadas no treinamento da Rede Neural 1.	89
Tabela 15. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão obtidos experimentalmente e preditos pela Rede Neural treinada com 5 neurônios.	93

Tabela 16. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão obtidos experimentalmente e preditos pela Rede Neural treinada com 25 neurônios.	94
Tabela 17. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão obtidos experimentalmente e preditos pela Rede Neural treinada com 50 neurônios.	95
Tabela 18. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão obtidos experimentalmente e preditos pela Rede Neural treinada com 70 neurônios.	96
Tabela 19. Produtos formulados utilizados na verificação da aprendizagem da Rede Neural 1.....	99
Tabela 20. Produtos formulados utilizados na verificação da eficiência da Rede Neural 1.....	102
Tabela 21. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão (PF) das amostras-exemplo utilizadas para o treinamento da Rede Neural 2.	106
Tabela 22. Produtos formulados utilizados na verificação da aprendizagem da Rede Neural 2.....	110
Tabela 23. Produtos formulados utilizados na verificação da eficiência da Rede Neural 2.....	113
Tabela 24. Caracterização das gorduras para recheio de biscoito tipo sanduíche, comercializadas no Brasil.....	116
Tabela 25. Composição triacilglicerólica das gorduras comerciais*.....	119
Tabela 26. Soluções propostas pela rede a partir do conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão da amostra GCR1.....	122
Tabela 27. Soluções propostas pela rede a partir do conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão da amostra GCR2.....	123
Tabela 28. Composição em ácidos graxos das formulações propostas pela rede para as gorduras GCR1 (1A, 1B, 1C) e GCR2 (2A, 2B, 2C).	126

Tabela 29. Composição em triacilgliceróis (%) individuais e quanto ao número de carbono (NC) das formulações propostas pela rede para as gorduras comerciais.	127
Tabela 30. Teores de SSS, SSU, SUU e UUU das formulações (1A, 1B e 1C) e da gordura GCR1.....	128
Tabela 31. Teores de SSS, SSU, SUU e UUU das formulações 2A, 2B e 2C.....	129
Tabela 32. Temperatura <i>onset</i> de cristalização (T_{oc}), temperatura de pico de cristalização (T_{pc}), entalpia de cristalização (ΔH_c) e temperatura final de cristalização (T_{fc}) das gorduras GCR1 e GCR2 e das formulações 1A, 1B, 1C, 2A, 2B e 2C.	130
Tabela 33. Temperatura <i>onset</i> de fusão (T_{of}), temperatura de pico de fusão (T_{pf}), entalpia de fusão (ΔH_f) e temperatura final de fusão (T_{ff}) das gorduras GCR1 e GCR2 e das formulações 1A, 1B, 1C, 2A, 2B e 2C.....	137
Tabela 34. Período de nucleação (τ_{SFC}) e teor máximo de sólidos ($SFC_{m\acute{a}x}$) das gorduras comerciais e formulações.	142
Tabela 35. Consistência e adesividade dos recheios produzidos com a gordura comercial GCR1 (Recheio 1) e com a formulação 1A sugerida pela rede (Recheio 1 A).....	147
Tabela 36. Consistência e adesividade dos recheios produzidos com a gordura comercial GCR2 (Recheio 2) e com a formulação 2A fornecida pela rede (Recheio 2A).....	147
Tabela 37. Densidade específica (g/cm^3) dos recheios a 25°C.	148

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGS - Ácido graxo saturado

AGT - Ácido graxo *trans*

M - Ácido graxo mirístico

P - Ácido graxo palmítico

St - Ácido graxo esteárico

O - Ácido graxo oléico

L - Ácido graxo linoléico

Ln - Ácido graxo linolênico

DSC - Calorimetria de varredura diferencial

SFC - Conteúdo de gordura sólida

FDA - Food and Drug Administration

HDL - Lipoproteína de alta densidade

LDL - Lipoproteína de baixa densidade

Lpa - Lipoproteína a

MLP - Rede neural artificial *perceptron* multicamadas

OS - Óleo de soja

OSTH - Óleo de soja totalmente hidrogenado

PF - Ponto de fusão

RMN - Ressonância magnética nuclear

RNAs - Redes neurais artificiais

TAG - Triacilglicerol

SUMÁRIO

1. Introdução e Justificativa	1
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Óleos e Gorduras.....	5
2.1.1. Óleo de Soja	5
2.1.2. Fontes e ocorrência de ácidos graxos <i>trans</i> na dieta	6
2.1.2.1. Implicações nutricionais.....	11
2.1.2.2. Consumo, recomendações e legislação	13
2.2. Alternativas às gorduras vegetais hidrogenadas	16
2.2.1. Gorduras fracionadas.....	17
2.2.2. Gorduras interesterificadas	17
2.3. Gorduras especiais (<i>shortenings</i>)	21
2.3.1. Avaliação de gorduras especiais.....	24
2.3.1.1. Conteúdo de gordura sólida	24
2.3.1.2. Cristalização	26
2.3.1.3. Comportamento térmico das gorduras	27
2.3.1.4. Consistência	28
2.4. Gorduras para recheios de biscoitos	30
2.5. Formulação de gorduras para uso específico.....	34
2.6. Redes neurais artificiais (RNAs)	35
2.6.1. Definições e Características.....	36
2.6.2. Arquitetura da RNA	38
2.6.3. Aprendizagem da RNA.....	40

2.6.4. Aplicações das RNAs na área de óleos e gorduras	42
3. Objetivos	45
3.1. <i>Objetivo geral</i>	45
3.2. <i>Objetivos específicos</i>	45
4. Material e Métodos	47
4.1. <i>Material</i>	47
4.1.1. Matérias-Primas	47
4.2. <i>Métodos</i>	48
4.2.1. Umidade e matéria volátil.....	48
4.2.2. Teor de ácidos graxos livres	48
4.2.3. Índice de peróxido	48
4.2.4. Índice de iodo.....	48
4.2.5. Índice de saponificação.....	48
4.2.6. Teor de sabões	48
4.2.7. Conteúdo de gordura sólida (RMN pulsante)	48
4.2.7.1. <i>Método Cd 16b-93 (AOCS, 2004)</i>	48
4.2.7.2. <i>Método Cd 16b-93 (AOCS, 2004), adaptado por Ribeiro et al. (2009b)</i>	48
4.2.8. Ponto de fusão - <i>Dropping Point</i>	49
4.2.9. Ponto de fusão	49
4.2.10. Composição em ácidos graxos	49
4.2.11. Composição triacilglicerólica	49
4.2.12. Comportamento térmico.....	50
4.2.13. Consistência (textura)	50

4.2.14. Isoterma de cristalização.....	51
4.3. Procedimento Experimental.....	52
4.3.1. Caracterização das gorduras interesterificadas	52
4.3.2. Redes neurais para formulação de gorduras	52
4.3.2.1. Preparação das amostras-exemplo para construção e treinamento das redes neurais	53
4.3.2.2. Construção das redes neurais	55
4.3.2.3. Treinamento das redes neurais	57
4.3.2.4. Verificação da aprendizagem das redes neurais	58
4.3.2.5. Verificação da eficiência	59
4.3.3. Caracterização das amostras de gorduras comerciais para recheio de biscoito tipo sanduíche e seleção de gorduras para aplicação na Rede Neural 2	59
4.3.4. Operação da Rede Neural 2	60
4.3.5. Elaboração e avaliação dos <i>blends</i> sugeridos pela Rede Neural 2	62
4.3.6. Cristalização das gorduras em planta piloto.....	63
4.3.7. Elaboração dos recheios para biscoito tipo sanduíche	65
4.3.8. Análise estatística	68
5. Resultados e Discussão	69
5.1. Caracterização das matérias-primas	69
5.1.1. Características de qualidade e identidade	69
5.1.2. Conteúdo de gordura sólida das bases interesterificadas.....	77
5.1.3. Pontos de fusão	80
5.1.4. Comportamento térmico.....	81

5.2. Redes neurais para formulação de gorduras.....	88
5.2.1. Rede Neural 1	88
5.2.1.1. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão das amostras-exemplo da Rede Neural 1	88
5.2.1.2. Seleção da arquitetura da Rede Neural.....	91
5.2.1.3. Verificação da aprendizagem da Rede Neural 1	98
5.2.1.4. Verificação da eficiência da Rede Neural 1	101
5.2.2. Rede Neural 2	105
5.2.2.1. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão das amostras-exemplo utilizadas no treinamento da Rede Neural 2.....	105
5.2.2.2. Treinamento da Rede Neural 2.....	108
5.2.2.3. Verificação da aprendizagem da Rede Neural 2	108
5.2.2.4. Verificação da eficiência da Rede Neural 2	112
5.2.2.5. Caracterização de gorduras comerciais para recheio de biscoito tipo sanduíche e seleção de gorduras para aplicação na Rede Neural 2	115
5.2.3. Formulações com a Rede Neural Artificial 2	121
5.2.4. Curvas de fusão e cristalização das gorduras comerciais e dos <i>blends</i> sugeridos pela Rede Neural 2.....	130
5.2.5. Isotermas de cristalização das gorduras comerciais e dos <i>blends</i> sugeridos pela Rede Neural 2.....	140
5.2.6. Consistência das gorduras comerciais e dos <i>blends</i> sugeridos pela Rede Neural 2.....	143
5.2.7. Avaliação dos recheios produzidos em planta piloto.....	146
5.2.7.1. Consistência, adesividade e densidade específica dos recheios de biscoito tipo sanduíche	146

5.2.7.2. Estabilidade dos recheios (ciclização) e aderência ao biscoito	149
6. Conclusões	151
Referências	153

1. Introdução e Justificativa

A função dos óleos e gorduras na nutrição humana tem sido intensamente discutida e pesquisada nas últimas décadas. Neste contexto, destaca-se a importância do controle da ingestão de ácidos graxos *trans*, devido às suas implicações negativas em relação à saúde. Diversos estudos têm sugerido uma relação direta entre os isômeros *trans* e o aumento do risco de doenças cardiovasculares. Em resposta, muitas organizações de saúde têm recomendado a redução do consumo de alimentos contendo ácidos graxos *trans* (RIBEIRO, 2009).

As gorduras vegetais hidrogenadas substituíram por muito tempo as gorduras animais. Aparentemente benéficas e tecnologicamente mais versáteis, conquistaram a indústria de alimentos. No fim dos anos 90, porém, várias pesquisas científicas demonstraram que gorduras contendo altos teores de *trans* podem ser mais nocivas à saúde que as saturadas. Como consequência, autoridades de diversos países implementaram medidas para que a indústria informe aos consumidores o teor dos mesmos em seus produtos.

No Brasil, tornou-se obrigatória a inclusão do teor de isômeros *trans* nos rótulos de todo alimento a partir de agosto de 2006. A substituição das gorduras hidrogenadas por outras matérias-primas tornou-se uma prioridade para as indústrias de alimentos que utilizam gorduras na formulação de seus produtos. Enquanto algumas áreas têm resolvido a questão de uma forma rápida, há ainda problemas de caráter tecnológico e econômico a resolver em outras, como a área de panificação e confeitaria.

A variedade de produtos e processos da área de panificação e confeitaria, que inclui pães, bolos, massas folhadas, biscoitos e recheios, e a diversidade de funções exercidas pela gordura em cada um destes produtos, torna necessária a busca de soluções específicas para cada caso.

A demanda por gorduras zero *trans* tem levado os pesquisadores a testarem diferentes matérias-primas e processos que permitam disponibilizar à indústria alimentícia gorduras para diversas finalidades (BECKER, 2008). Entre as alternativas disponíveis, a interesterificação química tem-se mostrado como ferramenta fundamental para o desenvolvimento de bases gordurosas de alta plasticidade e com baixos teores de isômeros *trans* ou mesmo ausência destes compostos (NORIZZAH et al., 2004; GRIMALDI; GONÇALVES; ANDO, 2005; RIBEIRO et al., 2009a). Entretanto, a substituição das gorduras parcialmente hidrogenadas pelas gorduras interesterificadas não é uma tarefa simples, já que requer, em alguns casos, a alteração de boa parte das formulações, a fim de garantir a mesma performance final do produto (GRIMALDI, 2006).

Vários tipos de óleos vegetais podem ser utilizados na produção de *shortenings*. A escolha das fontes oleosas que irão compor a mistura é dependente de diversos fatores, sendo que a disponibilidade da matéria-prima, a viabilidade econômica e a funcionalidade são os critérios mais relevantes (BECKER, 2008; RIBEIRO, 2009). Logo, o estudo e desenvolvimento de gorduras interesterificadas baseadas em soja são de suma importância do ponto de vista econômico, já que a soja é a principal matéria-prima disponível no Brasil, e, o óleo de soja é um dos óleos mais economicamente viáveis e disponíveis comercialmente.

As características finais de produtos como margarinas, cremes vegetais e gorduras especiais dependem das características físicas e químicas de óleos e gorduras utilizados em sua formulação. Desta forma, a mistura em proporções adequadas de diferentes óleos e gorduras é decisiva para se obter as características específicas de cada produto. Por exemplo, as gorduras para recheio de biscoitos devem apresentar alto conteúdo de gordura sólida à temperatura ambiente para propiciar estrutura cristalina adequada e evitar deformação, no entanto, devem fundir completamente na temperatura da boca de modo que não apresentem arenosidade ou cerosidade (WOERFEL, 1995; GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002). Também requerem propriedades específicas de

cristalização e fusão, que são necessárias para um comportamento adequado durante a produção e a aplicação do recheio (STAUFFER, 2006).

Os métodos convencionais de formulação de gorduras são demorados e trabalhosos, envolvem muitos procedimentos de tentativa e erro, podendo acarretar perdas econômicas, além de exigir disponibilidade de tempo e matérias-primas. Em 1997, Block e colaboradores demonstraram ser possível a utilização das redes neurais como alternativa aos processos convencionais de formulação de gorduras especiais, quando se utiliza gorduras hidrogenadas de soja e óleo de soja como matérias primas. Com a técnica de redes neurais, o formulador consegue simular a mistura de diferentes óleos e gorduras, economizando tempo e matéria-prima. Além de reduzir o trabalho laboratorial, possibilita a automação de todas as operações da planta, facilita e acelera o trabalho de pesquisa e desenvolvimento.

Desta forma, a utilização de uma rede neural, construída e treinada com gorduras interesterificadas, pode se apresentar como uma ferramenta útil na escolha das melhores formulações para a elaboração de gorduras zero *trans*, com características específicas para cada aplicação.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Óleos e Gorduras

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

Os componentes mais expressivos dos óleos e gorduras são os triacilgliceróis e suas propriedades físicas dependem da estrutura e distribuição dos ácidos graxos presentes. Os triacilgliceróis variam no comprimento (a partir de 3 a 25 carbonos) e também na saturação da cadeia carbônica. As gorduras possuem a cadeia carbônica saturada, já os óleos possuem de 1 a 4 insaturações (duplas ligações) na cadeia carbônica. Os ácidos graxos mais abundantes na natureza têm 16 ou 18 átomos de carbono. Estão incluídos entre eles os ácidos palmítico, esteárico, linoléico e oléico (UIEARA, 2007).

2.1.1. Óleo de Soja

O óleo de soja é obtido dos grãos da soja (*Glycine max*). Seu emprego apresenta muitas vantagens, tais como: alto conteúdo de ácidos graxos essenciais; formação de cristais grandes, que são facilmente filtráveis quando o óleo é hidrogenado e alto índice de iodo, que permite a sua hidrogenação

produzindo grande variedade de gorduras plásticas (POUZET, 1996; SILVA; GIOIELLI, 2006).

O consumo mundial de óleos e gorduras comestíveis, no período 2009-10, ultrapassou 137 milhões de toneladas, dos quais 27,7% podem ser calculados para o óleo de soja (38 milhões de toneladas) (OILSEEDS, 2010). Enquanto o óleo de soja possui relativamente baixo teor de ácidos graxos saturados (15%), ele representa o tipo majoritário de ácidos graxos *trans* nos alimentos industrializados devido a sua passagem pelo processo de hidrogenação parcial, proporcionando maior funcionalidade (LIST, 2004). Com a hidrogenação total desta matéria-prima, não há formação destes isômeros indesejáveis, formando triacilgliceróis totalmente saturados com elevado ponto de fusão (WADA, 2007).

O Brasil é o segundo maior produtor e exportador mundial de soja em grão, farelo e óleo. A produção nacional de óleo de soja nos anos de 2009/10 ultrapassou 5,9 milhões de toneladas. Para a safra de 2010/11, estima-se que a produção de óleo de soja alcance 6,6 milhões de toneladas, com consumo interno aproximado de 5,3 milhões de toneladas (ABIOVE, 2010).

O óleo de soja destaca-se no consumo global de óleos vegetais e é empregado pela indústria alimentícia de forma bastante diversificada: culinária, molho de saladas, produção de margarinas, *shortenings*, maionese, entre outras. A grande utilização do óleo de soja deve-se ao seu baixo custo e disponibilidade abundante (BASTIN, 1990). Além disso, o óleo de soja é rico em ácidos graxos poliinsaturados, principalmente ácido linoléico (MARTIN et al., 2008) e, em vários produtos, o óleo de soja hidrogenado é adicionado nas formulações sem alteração do sabor e com objetivo de melhorar a estabilidade oxidativa (O'BRIEN, 2004).

2.1.2. Fontes e ocorrência de ácidos graxos *trans* na dieta

A função dos óleos e gorduras na nutrição humana tem sido intensamente pesquisada e discutida nas últimas décadas. Como resultado, vem sendo enfatizado a importância da ingestão de ácidos graxos ω -3, a diminuição de

ácidos graxos saturados e mais recentemente, a redução de ácidos graxos *trans* nos alimentos (MARTIN; MATSHUSHITA; SOUZA, 2004; DIJKSTRA, 2006).

Os ácidos graxos *trans* sempre estiveram presentes na alimentação humana pelo consumo de alimentos provenientes de animais ruminantes. Entretanto, com a produção de substitutos para a manteiga e as gorduras animais, principalmente a partir da hidrogenação parcial de óleos vegetais, a presença destes isômeros na dieta tornou-se significativa. As gorduras parcialmente hidrogenadas eram as maiores fontes destes ácidos, sendo encontradas em um grande número de alimentos processados como margarinas, coberturas de chocolate, biscoitos e seus recheios, produtos de panificação, formulações de bases para sopas, sorvetes, massas, batatas chips, entre outros (MARTIN et al., 2005; VALENZUELA; MORGADO, 2007). Na atualidade, as gorduras com altos teores de ácidos graxos *trans* têm sido substituídas por gorduras interesterificadas e fracionadas. Segundo Grimaldi (2011), alguns segmentos ainda possuem isômeros *trans* em seus produtos pela dificuldade de encontrar uma gordura com funcionalidade adequada, como por exemplo, gorduras para recheio de biscoitos e massa folhada.

O teor de ácidos graxos *trans* na carne e leite varia de 1,5 a 6,5%. O isômero *trans* predominante corresponde ao C18:1 11*t*, conhecido como ácido *trans* vacênico ou ácido rumênico (FRITSCHÉ; STEINHART, 1998). Segundo Larqué, Zamora e Gil (2001), os alimentos contendo gordura parcialmente hidrogenada contribuem com cerca de 80% a 90% da ingestão diária de ácidos graxos *trans*. Para alimentos provenientes de animais ruminantes esta contribuição é bem menor, sendo estimada em torno de 2% a 8%. Os óleos refinados apresentam níveis razoavelmente pequenos de ácidos graxos *trans*, mas a reutilização, principalmente no preparo de alimentos fritos, pode tornar significativa a sua contribuição na ingestão diária de ácidos graxos *trans* (DIONISI; GOLAY; FAY, 2002; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2004).

A hidrogenação é realizada em tanques herméticos, onde o gás hidrogênio é intimamente misturado com o óleo na presença de 0,05 a 0,20% de catalisador,

a temperaturas superiores a 180°C, com pressões entre 0,5 a 4 atm. No decorrer do processo, algumas das duplas ligações dos ácidos graxos são eliminadas, enquanto uma proporção significativa de duplas ligações *cis* é isomerizada através de conversão *cis-trans* e de mudança posicional ao longo da cadeia (VALENZUELA; KING; NIETO, 1995; SABARENSE, 2003; TARRAGO-TRANI et al., 2006).

A hidrogenação parcial resulta em uma mistura de ácidos graxos mono e poliinsaturados (incluindo isômeros *trans*) e saturados (DOGAN; JAVIDIPOUR; AKAN, 2007). À medida que o grau de hidrogenação aumenta, a proporção dos poliinsaturados diminui, a de monoinsaturados e *trans* aumenta e a de saturados aumenta ligeiramente. Se o processo for completo, será obtida uma gordura totalmente hidrogenada, composta apenas de ácidos graxos saturados (VALENZUELA; MORGADO, 1999; GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

O teor de ácidos graxos *trans* nos produtos que contêm gordura parcialmente hidrogenada varia significativamente, até mesmo dentro de uma mesma categoria de produto. Essa variabilidade está associada às condições de hidrogenação (temperatura, pressão, agitação, tipo e concentração do catalisador) da gordura utilizada e à natureza do produto. Os alimentos, freqüentemente, contêm misturas de diferentes tipos de gorduras parcialmente hidrogenadas e óleos não hidrogenados e o teor total de lipídios pode variar extremamente de um produto para outro (PADOVESE; MANCINI-FILHO, 2002; RIBEIRO et al., 2007).

Pesquisas têm procurado identificar o conteúdo de ácidos graxos *trans* em alimentos para verificar o consumo diário destes lipídios no Brasil. No início da década de 90, os produtos comercializados no Brasil, com teor de gordura de 60-80% (emulsões de água em óleo), continham 12,3% a 38,1% de ácidos graxos *trans* (AGT), enquanto as gorduras especiais apresentavam valores de AGT que variavam de 26,3% a 40,1% (BLOCK, 2009). Em 2000, Grimaldi, Gonçalves e Esteves determinaram o teor total de isômeros *trans* em 15 amostras de gorduras presentes em produtos alimentícios comerciais brasileiros. Os resultados mostraram variação no teor de isômeros *trans* de 1,3% a 49,3%.

Chiara, Sichieri e Carvalho (2003) avaliaram os teores de ácidos graxos *trans* em batatas fritas, biscoitos e sorvetes comercializados na cidade do Rio de Janeiro. O valor médio dos ácidos *trans* de batatas fritas das redes de *fast food* foi de 4,74g/100g, enquanto que em batatas *chips* estes ácidos graxos não foram detectados. Nos sorvetes os valores variaram de 0,041g a 1,41g/100g e, em biscoitos, de 2,81g a 5,60g/100g.

Aued-Pimentel et al. (2003) determinaram os teores de ácidos graxos *trans* em 26 amostras de biscoitos (recheados, *wafer*, salgados diversos e doces diversos) consumidos no Brasil. O valor médio obtido para os teores de ácidos graxos *trans* foi de 3 ± 1 g/100g da amostra. Os resultados demonstraram que os ácidos graxos *trans* representam uma porcentagem considerável do conteúdo total de lipídios dos biscoitos analisados.

As alterações dos ácidos graxos e a formação de isômeros *trans* durante o aquecimento de óleo de soja (OS) e gordura parcialmente hidrogenada de soja (GPHS) foram avaliadas no processo de fritura de batata palito pré-frita. Os ácidos graxos monoinsaturados *trans* foram os predominantes entre os isômeros *trans*. A partir de 10 horas de fritura, o OS formou 2,1% de isômeros mono *trans* e ao final de 50 horas este valor passou a 14,3%, contra a diminuição do total de ácidos graxos poliinsaturados, que passou de 59,9%, antes do processamento, para 32,6% após 50h de fritura. A GPHS, que apresentava 20,2% de ácidos graxos mono *trans* antes de ser submetida à fritura, após 50 horas apresentou concentração de 28%. Houve, também, diminuição do total de ácidos graxos essenciais das séries ω -6 e ω -3, de 12,8% para 7,3% no mesmo período. Os resultados revelaram que isômeros *trans* são formados no óleo e na gordura durante o processo de fritura, sendo que a formação de isômeros *trans* ocorreu em menor proporção na GPHS, confirmando a sua maior estabilidade em relação ao OS (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2004).

Stender et al. (2006) realizaram estudo com amostras de biscoitos, bolos e *wafers* adquiridas comercialmente em 24 países europeus e americanos, no período de novembro de 2004 a janeiro de 2006. Os autores observaram que de

393 biscoitos, bolos e *wafers* avaliados, 3% continham mais de 10g e 12% apresentaram valor maior que 5g de *trans* em amostras de 100g.

Becker-Almeida (2008) coletou, no comércio de Campinas (São Paulo), amostras de produtos alimentícios (bolos, margarinas e gorduras vegetais para fins culinários) que relatavam em seus rótulos a presença de isômeros *trans* em sua composição lipídica. As gorduras das amostras comerciais avaliadas apresentaram alto teor de isômeros *trans* (11 a 26%), o que as caracterizou como sendo derivadas de gorduras vegetais parcialmente hidrogenadas.

Gandra, Garcia e Barrera-Arellano (2010) caracterizaram 10 amostras de gorduras comerciais brasileiras para diversas aplicações e verificaram grande variabilidade nos teores de ácidos graxos *trans* (Tabela 1). Contudo, 60% das matérias-primas avaliadas foram consideradas gorduras *low trans*. Os baixos índices de AGT em amostras de gorduras comerciais revelaram a preocupação das indústrias com a quantidade deste tipo de ácido graxo nos alimentos. De acordo com Block (2009), gorduras especiais, contendo de 0,1% a 8,5% de AGT, representavam 30% a 60% das gorduras comerciais brasileiras no ano de 2009.

Tabela 1. Teor total de isômeros *trans* (%) em amostras de gorduras comerciais.

Gorduras: Aplicação	Teor total de isômeros <i>trans</i> (%)
Massas folhadas	ausente
Margarinas	1,2 - 1,9
Recheio de biscoito	0,1 - 23,5
Massas e recheio de biscoitos <i>wafer</i> e moldado rotativo; leite em pó modificado; alimento composto tipo requeijão; torradas; queijo processado; cremes vegetais.	1,1 - 24,6
Massas diversas; recheio <i>wafer</i> ; cremes leves; pipoca microondas; balas; especialidades láctea.	31,4

Fonte: Gandra et al. (2010).

2.1.2.1. Implicações nutricionais

Tecnologicamente, a formação de ácidos graxos *trans* durante a hidrogenação é muito útil, pois estes conferem às gorduras hidrogenadas características físicas semelhantes às das gorduras provenientes de animais, ou seja, maior ponto de fusão. A passagem das estruturas de *cis* para *trans* resulta em expressiva mudança no ponto de fusão, promovendo também modificações das características químicas e sensoriais (AZEVEDO; GONÇALVES, 1999). Modificando o processo de cristalização e, conseqüentemente, a textura do produto (WEISS, 1983).

Apesar de sua utilidade tecnológica, os efeitos do consumo desses ácidos nos alimentos têm sido objeto de grande controvérsia, no que diz respeito aos aspectos de digestibilidade, metabolismo, absorção, acúmulo no organismo e seus efeitos nas funções enzimáticas, formação de prostaglandinas, transporte e deposição de colesterol nas artérias, doenças cardiovasculares e câncer (HUNTER, 2005; FOUBERT et al., 2006; VALENZUELA; MORGATO, 2007).

O principal efeito à saúde está relacionado ao aumento do risco das doenças cardiovasculares. Há evidências de que a ingestão de ácidos graxos *trans* pode aumentar a lipoproteína de baixa densidade (LDL) e a lipoproteína a (Lpa) e diminuir a lipoproteína de alta densidade (HDL). A ingestão de altos níveis de ácidos graxos *trans* promove um aumento mais significativo na razão LDL/HDL-colesterol do que a ingestão de ácidos graxos saturados, e, conseqüentemente, um efeito adverso à saúde mais acentuado (AUED-PIMENTEL et al., 2003; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2004; COMBE et al., 2007; BOOKER; MANN, 2008). Sabe-se ainda, que de acordo com Subbaiah, Subramanian e Liu (1998), o decréscimo da concentração de lipoproteínas de alta densidade estaria relacionado à inibição da atividade enzimática da lecitina-colesterol-acil-transferase, induzindo à formação de ésteres de colesterol saturados, mais aterogênicos. Já o aumento na concentração de moléculas de lipoproteínas de baixa densidade estaria relacionado a desordens metabólicas nos receptores de LDL (HAYASHI et al., 1993).

Estudos realizados em cobaias demonstraram a competição de ácidos graxos *trans* com ácidos graxos das famílias ω -6 e ω -3, nas reações de dessaturação e alongação da cadeia, resultando na formação de eicosanóides sem atividade biológica. Além disso, os ácidos graxos *trans* monoinsaturados e poliinsaturados podem inibir as enzimas β 6 e β 5 dessaturase, bloqueando o metabolismo dos ácidos graxos essenciais (KIRSTEIN; HOY; HOLMER, 1983; BLOND et al., 1990; INNIS, 2006). Tem-se sugerido a ocorrência deste processo em humanos, com destaque para o impacto na fase gestacional, ao alterar o desenvolvimento intra-uterino pela inibição da síntese dos ácidos araquidônico e docosa-hexaenóico (DECSI; KOLETZKO, 1995; TINOCO et al., 2007). Outra possível conseqüência deste processo é a alteração no balanço existente entre prostaglandinas e tromboxanos, o que pode favorecer a agregação plaquetária, contribuindo para o desenvolvimento de aterosclerose (HU; MANSON; WILLETT, 2001).

2.1.2.2. Consumo, recomendações e legislação

As estimativas individuais do consumo de ácidos graxos *trans* dependem do estilo de vida e do grau socioeconômico. As médias de consumo em países desenvolvidos são estimadas em aproximadamente 7 a 8 gramas per capita por dia, ou, aproximadamente, 6% do total de ácidos graxos consumidos (VALENZUELA; MORGADO, 1999).

De acordo com a American Society for Clinical Nutrition (1996), a estimativa do consumo de ácidos graxos *trans* nos EUA é de 8,1-12,8 g/dia; o que representa 2 a 4% do total de calorias ingeridas. Por outro lado, Allison et al. (1999) relatam que tal consumo seria na ordem de 5,3 g/dia. Em uma revisão, Larqué, Zamora e Gil (2001) apresentaram valores estimados do consumo de ácidos graxos *trans* na Europa na ordem de 0,1-5,5 g/dia. No Japão, o consumo foi estimado em 1,56 g/dia (SEMMA, 2002). No Brasil, porém, ainda não existem estudos populacionais para estimativa do consumo de ácidos graxos *trans* (VASCONCELOS COSTA; BRESSAN; SABARENSE, 2006).

Nos últimos anos, na Europa e nos Estados Unidos, os níveis de ácidos graxos *trans* têm sido reduzidos nas dietas, através de medidas tecnológicas adequadas, que levam em consideração as recomendações de diversas autoridades governamentais. A FDA, agência responsável pela proteção e promoção da saúde nos Estados Unidos (Food and Drug Administration), vem discutindo há vários anos a regulamentação da rotulagem nutricional dos alimentos quanto aos ácidos graxos *trans*. Em 1999, a FDA estabeleceu a data de 1º de janeiro de 2006 para a implementação da nova rotulagem de alimentos nos EUA, exigindo que o teor de *trans* e a porcentagem do Valor Diário de Referência (VDR), juntamente com a dos ácidos graxos saturados, sejam mencionados no rótulo do produto (FDA, 2007). A partir desta proposta, o Instituto de Medicina da Academia Nacional de Ciências (IOM/NAS) dos EUA elaborou um relatório detalhado sobre os ácidos graxos *trans*, o qual reforça as evidências da correlação positiva entre a ingestão destes e as doenças cardiovasculares. Este documento também sugere um limite de ingestão tolerável de zero para os ácidos graxos

trans, o qual é impraticável uma vez que estes estão presentes naturalmente nas dietas. Desta forma, o relatório recomenda que o consumo destes ácidos seja o menor possível em uma dieta nutricionalmente adequada (AUED-PIMENTEL et al., 2003).

As questões controversas sobre o papel dos ácidos graxos *trans* na alimentação têm ocasionado modificações progressivas na legislação, visando a inclusão de maiores informações para os consumidores (RIBEIRO et al., 2007). Em 2003, a Dinamarca estabeleceu em sua legislação um limite máximo de 2% para o conteúdo de ácidos graxos *trans* em todos os óleos e gorduras utilizados nos alimentos importados ou produzidos no país (MOZAFFARIAN et al., 2006). Em 2006, uma nova legislação de rotulagem entrou em vigor nos Estados Unidos, tornando-se obrigatório a inclusão do teor de ácidos graxos *trans* na tabela nutricional. Países como Brasil e Argentina, seguindo o modelo americano, alteraram sua forma de rotulagem de alimentos (VALENZUELA; MORGATO, 2007).

No Brasil, com a Resolução-RDC Nº 360, de 23 de dezembro de 2003, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária estabeleceu que os teores de isômeros *trans* nos produtos alimentícios sejam declarados, sendo que as empresas tiveram prazo até 31 de julho de 2006 para se adequarem às exigências. Serão considerados como zero *trans* os alimentos que apresentarem teor de gorduras *trans* menor ou igual a 0,2g/porção (BRASIL, 2006; RIBEIRO et al., 2007). Como resposta imediata à Resolução Nº 360 e tendo em vista a grande ênfase dada pela mídia sobre as conseqüências maléficas à saúde pelo consumo da gordura *trans*, a Indústria Brasileira de Óleos e Gorduras iniciou uma busca a novas alternativas tecnológicas para produção e formulação de gorduras zero *trans*.

Aued-Pimentel et al. (2008) avaliaram a adequação das rotulagens quanto aos teores de gordura total (GT), ácidos graxos saturados (AGS) e ácidos graxos *trans* (AGT) em produtos muito consumidos por crianças e adolescentes, com alegação no rótulo de “0% de gordura *trans*”. Foram analisadas 22 amostras obtidas no comércio brasileiro entre os anos de 2006 e 2008, compreendendo:

salgadinhos, batatas fritas, sorvete, produtos de panificação, bebida láctea, creme vegetal e macarrão instantâneo. Os resultados das análises revelaram que 12 amostras estavam em desacordo com os dizeres de rotulagem em pelo menos 1 dos itens pesquisados; 3 revelaram valores de GT acima do declarado (de 30 a 58%); quanto aos teores AGS, 10 amostras apresentaram uma variação maior que $\pm 20\%$, sendo 7 para mais (de 23 a 117%). Com relação aos AGT, em 4 amostras, os valores obtidos variaram de 0,3 a 1,8 g/porção.

Torres e Mancini Filho (2008) analisaram 40 amostras de margarinas e cremes vegetais comercializados no Brasil e constataram teores entre 0 a 28,3% de isômeros *trans* do ácido octadecenóico (C 18:1). Doze amostras (margarinas e cremes vegetais) apresentaram teores de ácidos graxos *trans* maiores do que 0,2g/porção de 10g. Algumas amostras, fabricadas a partir de 01 de agosto de 2006, ainda não apresentavam na rotulagem o teor total de gordura *trans*, mesmo após a entrada em vigor da lei. Uma amostra apresentou no rótulo valor de ácidos graxos *trans* 30% menor do que o encontrado nas análises.

Pierin et al. (2008) determinaram a composição em ácidos graxos de 8 amostras de biscoitos recheados sabor chocolate consumidos na cidade de Campinas (São Paulo). Os teores dos ácidos graxos saturados variaram de 4,57 a 9,33 g/100g, dos monoinsaturados de 2,74 a 6,78 g/100g, dos poliinsaturados de 0,32 a 6,49 g/100g. Quanto aos AGS, duas marcas apresentaram teores superiores aos mencionados nos rótulos. Os teores de ácidos graxos *trans* encontrados nas 8 amostras de biscoitos variaram de 0,05 a 3,52 g/100g. Somente duas marcas de biscoitos apresentaram teores de gorduras *trans* abaixo do limite ($\leq 0,2$ g/100g) para declaração nos rótulos, de acordo com a ANVISA (RDC 360/03).

Segundo Block (2009), pesquisas realizadas no mercado brasileiro em 2009 indicaram que 65% dos produtos alimentícios são rotulados como zero *trans*, o que demonstra uma adequação da indústria alimentícia brasileira para o segmento de gordura *low trans*.

2.2. Alternativas às gorduras vegetais hidrogenadas

Óleos e gorduras obtidos diretamente de fontes animais ou vegetais apresentam limitadas aplicações na indústria alimentícia, principalmente em função das suas propriedades físicas e químicas intrínsecas (KARABULUT; TURAN; ERGIN, 2004). Os métodos de modificação permitem o desenvolvimento de gorduras técnicas ou *shortenings*, com diferentes perfis de fusão, perfeitamente adequadas para usos específicos em pães, bolos, chocolates, recheios para biscoitos, sorvetes, maioneses, margarinas, entre outros (LUCCAS, 2001).

Devido à polêmica sobre os efeitos do consumo de ácidos graxos *trans* na saúde humana, algumas empresas estão trabalhando no desenvolvimento de processos tecnológicos adequados visando a reduzir a formação dos ácidos graxos *trans* (AZEVEDO, 1999; TARRAGO-TRANI et al., 2006). A modificação pode consistir de uma simples mistura de duas ou mais matérias-primas distintas, de modo a se obter as características desejadas. No entanto, dependendo do perfil de funcionalidade desejado para a gordura e das características intrínsecas das matérias-primas, as indústrias aplicam uma ou mais técnicas, isoladamente ou combinadas, as quais podem ser química (hidrogenação total e interesterificação química), bioquímica (interesterificação enzimática) ou física (fracionamento térmico) (ROZENAAL, 1992; ERICKSON, 1995).

A utilização de novas variedades de oleaginosas modificadas pelos procedimentos tradicionais de reprodução de sementes e por métodos modernos de genética, as modificações na composição em ácidos graxos por diferentes tecnologias, assim como, a reformulação de produtos a partir de novos ingredientes, são algumas alternativas para a produção de gorduras isentas de isômeros *trans*. No Brasil, os óleos de soja alto oléico e alto esteárico apresentam-se como as principais opções para novas variedades, porém não são matérias-primas comercialmente disponíveis. Estima-se que entre 5 a 10 anos, o Brasil será capaz de produzir variedades de soja geneticamente modificadas em quantidades adequadas e a preços competitivos (BLOCK, 2009).

A disponibilidade e custo da matéria-prima, o custo do processamento e a capacidade do processo envolvido são os principais fatores que afetam o preço de óleos ou ingredientes à base de óleo ou gordura. Os custos de processos, tais como, interesterificação e fracionamento, não são maiores que os de uma hidrogenação tradicional. Deste modo, a substituição dos produtos tradicionais com alto conteúdo de gorduras *trans* tem sido realizada sem grandes efeitos adversos para o consumidor, e o mercado fornecedor de matéria-prima tem-se mostrado capaz de absorver estas mudanças e demanda de insumos (NIELSEN, 2006).

2.2.1. Gorduras fracionadas

O processo de fracionamento consiste na cristalização parcial seguida da separação por filtração das frações sólidas e líquidas. As diferenças das frações dependem das características e dos parâmetros de ajuste do processo, enquanto que a eficiência da separação da oleína (líquida, rica em insaturados) da fase cristalina (estearina) influencia a qualidade da fração sólida (BREITSCHUH; WINDHAB, 1998; CHIU; GIOIELLI; SOTERO SOLIS, 2002).

A composição do óleo, velocidade de agitação e resfriamento, gradiente de temperatura, polimorfismo, e intersolubilidade são fatores que afetam a formação e o crescimento dos cristais durante o fracionamento. Óleos de palma, palmiste e coco são considerados boas alternativas para substituir gorduras parcialmente hidrogenadas pelo alto conteúdo de ácidos graxos saturados, em torno de 50%, e, conseqüentemente, alto ponto de fusão (DEFFENSE, 1987).

2.2.2. Gorduras interesterificadas

Segundo List (2004), há interesse em se reduzir não somente o teor de isômeros *trans*, como também dos ácidos graxos saturados em alimentos. Ao contrário do processo de hidrogenação, a interesterificação não afeta o grau de saturação e não promove a isomerização de duplas ligações dos ácidos graxos (HAUMANN, 1994). Portanto, a interesterificação é ferramenta fundamental para

desenvolvimento de produtos gordurosos, de alta plasticidade e com baixos teores ou ausência de ácidos graxos *trans* (GRIMALDI; GONÇALVES; ANDO, 2005). Este fato agrega valor às gorduras, visto que vários estudos da área médica associam o consumo exagerado de produtos ricos em isômeros *trans*, com o aumento do risco de doenças cardiovasculares (HUNTER, 2005).

Na reação de interesterificação os ácidos graxos permanecem inalterados, porém ocorre a redistribuição dos mesmos nas moléculas dos triacilgliceróis. O processo consiste, portanto, em quebra simultânea de ligações éster existentes e formação de novas ligações nas moléculas glicéricas (ROZENDAAL, 1992). Desta forma, a interesterificação química causa a modificação da composição triacilglicérica de uma gordura e, conseqüentemente, de suas características físicas, em todos os níveis estruturais (DIAN; SUNDRAN; IDRIS, 2007).

Existem dois tipos de interesterificação em uso corrente: química e enzimática. No processo enzimático, biocatalisadores, tais como lipases microbianas, são utilizados para promover a migração acila nas moléculas acilglicéricas. Na interesterificação química, largamente utilizada, o catalisador empregado com maior freqüência é o metóxido de sódio (MeONa), embora outras bases, ácidos e metais estejam disponíveis. Alquilatos de sódio são reconhecidamente os catalisadores mais ativos, inclusive a temperaturas relativamente baixas, entre 50 e 90°C (MARANGONI; ROUSSEAU, 1995; WILLIS; MARANGONI, 1999).

Atualmente, sob a perspectiva de custo e aplicação em larga escala, a interesterificação química parece ser o método mais atrativo. Entretanto, a catálise química apresenta o inconveniente da falta de especificidade, sem o controle da distribuição posicional dos ácidos graxos no produto final (SILVA; GIOIELLI, 2009). Entretanto, a interesterificação química também pode ser dirigida ou seletiva, ou seja, a distribuição aleatória dos ácidos graxos no produto pode ser alterada por cristalização parcial e separação dos triacilgliceróis com ponto de fusão mais elevado, mediante a condução da reação a temperaturas inferiores à temperatura de cristalização dos componentes com maior ponto de fusão

formados durante a reação. Desta forma, a reação é induzida para a formação de bases gorduras com composições e propriedades diferentes daquelas obtidas pela simples redistribuição dos ácidos graxos de forma aleatória (ERICKSON, 1995; MARANGONI; ROUSSEAU, 1995).

A interesterificação de óleos e gorduras pode ser aplicada por diversas razões: para influenciar o comportamento na fusão, fornecendo consistência desejada em temperatura ambiente e de refrigeração; para melhorar ou modificar o comportamento cristalino, de forma a facilitar os processos de produção; e, para diminuir a tendência à recristalização durante a vida útil do produto (RIBEIRO et al., 2007). A banha, que apresenta alto nível de ácido palmítico na posição *sn-2* do glicerol, cristaliza-se na forma beta. Quando interesterificada, o teor de ácido palmítico na posição *sn-2* é reduzido de cerca de 64% para 24%, e a banha rearranjada cristaliza na forma beta-prima, com conseqüente melhoria em suas propriedades de aplicação (GUNSTONE, 1998).

A interesterificação de misturas de óleos vegetais totalmente hidrogenados ou de frações mais saturadas com óleos líquidos tem sido utilizada para produção de bases gordurosas sólidas zero *trans* e com características favoráveis à preparação de *shortenings* de uso geral (PETRAUSKAITE et al., 1998; RIBEIRO et al., 2009b). Pontes et al. (2003) avaliaram as características da gordura resultante da interesterificação química de óleo de palma (75%) e estearina de palma (25%) realizada em planta-piloto. Os resultados obtidos foram comparados com os da mistura (óleo de palma e estearina de palma) antes da interesterificação. A amostra interesterificada apresentou teores de sólidos maiores que os da mistura na faixa analisada e o ponto de fusão passou de 39,1 para 42,2°C. Enquanto os triacilgliceróis mono e dissaturados diminuíram, os triinsaturados e os trissaturados aumentaram. Concluiu-se que a gordura obtida apresentou características adequadas para ser utilizada tanto para recheio de biscoito quanto para uso geral e também para bolos e pães de forma. Porém, pelo fato de ter apresentado teor de triacilgliceróis do tipo trissaturados (SSS) da ordem

de 13%, seu uso para recheios não foi recomendado, em função de poder apresentar certo grau de cerosidade.

Khatoon e Reddy (2005) avaliaram a obtenção de gorduras plásticas zero *trans* através de interesterificação de misturas de estearina de palma com óleos de manga ou mahua (*Madhuca longifolia*), em diferentes proporções. Os resultados mostraram que misturas de estearina de palma/mahua (1:1 e 1:2) e estearina de palma/manga (1:1), após a reação, exibiram perfis de sólidos similares aos *shortenings* comerciais para panificação e ao *vanaspati*, um tipo de gordura hidrogenada tradicional na Índia e demais países do Sudeste Asiático.

Lee, Akoh e Lee (2008) estudaram misturas de óleo de soja totalmente hidrogenado, óleo de canola e estearina de palma em diferentes proporções (15:20:65, 15:40:45, 15:50:35) e submetidas à interesterificação enzimática. Verificou-se que as gorduras zero *trans* produzidas apresentaram ampla faixa de plasticidade e cristais na forma β' . Desta forma, poderiam ser utilizadas como alternativa às gorduras hidrogenadas na indústria de panificação.

Becker-Almeida (2008) produziu em escala piloto formulações oleosas interesterificadas a partir de misturas de óleo de palma totalmente hidrogenado/óleo de algodão (65/35) e óleo de palma totalmente hidrogenado/óleo de soja (65/35), visando avaliar a performance das mesmas em bolo tipo inglês e margarina, respectivamente. Após a interesterificação química, essas frações gordurosas apresentaram pequena diminuição na velocidade de cristalização, fato que não comprometeu o desempenho das gorduras nos produtos desenvolvidos.

Misturas de óleo de canola (CaO) e óleo de algodão totalmente hidrogenado (FHCSO), com teores de FHCSO iguais a 20, 25, 30, 35 e 40% (m/m) foram interesterificadas, por Ribeiro et al. (2009c), nas seguintes condições: 20 minutos de reação, 0,4% de catalisador metóxido de sódio, agitação de 500 rpm, a 100°C. O estudo permitiu verificar que as características de comportamento térmico, microestrutura e cinética de cristalização de misturas CaO:FHCSO foram significativamente alteradas em função do aumento da concentração de *hardfat* e

do processo de interesterificação química, mostrando-se diretamente relacionadas à composição triacilglicerólica das misturas antes e após a randomização.

2.3. Gorduras especiais (*shortenings*)

Antigamente, a palavra *shortenings* referia-se às gorduras, inicialmente banha, que eram utilizadas para amaciar produtos de panificação. Posteriormente, passou a incluir uma grande variedade de produtos, a maioria de origem vegetal, utilizados nas mais diversas aplicações e com diferentes finalidades como emulsificação, lubrificação e aeração. Podem ser classificadas de acordo com seu estado físico (plásticas, fluidas, líquidas, em pó); composição (animal e/ou vegetal) e funcionalidade para aplicação específica (recheios para biscoitos, gorduras de uso geral, gorduras para panificação, sorvetes, frituras, confeitaria) (CHRYSAM, 1985). Cada uma destas gorduras é requerida por alguma característica funcional peculiar: plasticidade, transferência de calor, lubrificação, aeração, estabilidade oxidativa, entre outras.

A tecnologia de aplicação de gorduras vegetais modificadas, segundo Derner e Góes (1995), pode ser agrupada nos principais segmentos de produtos:

- a) Biscoitos: a gordura proporciona melhoria na textura, aparência e vida de prateleira.
- b) Produtos de panificação: a gordura melhora a extensibilidade, a maleabilidade da massa, diminui tenacidade e consistência, além de proporcionar melhor crescimento do produto final e retenção de umidade. De acordo com Giraudo et al. (2007), quando os *shortenings* são misturados com as farinhas, obtêm-se massas plásticas e cremosas, capazes de reter, de maneira homogênea, no mínimo 20% de seu volume de água no produto final.
- c) Frituras de imersão: a gordura modifica a textura, cor e sabor, resultando em melhoria da palatabilidade.
- d) Sorvetes: a gordura promove melhoria na textura devido à incorporação de ar, aumentando o volume da massa e fornecendo a cremosidade desejada.

e) Caramelos mastigáveis: a gordura melhora a maquinabilidade, reduz aderência nos equipamentos, na embalagem e nos dentes.

Segundo Humphrey e Narine (2004), gorduras especiais ou *shortenings* podem ser uma única gordura ou óleo, ou uma combinação de diversos óleos e gorduras, processados ou não por vários métodos para modificar suas características originais, podendo conter emulsificantes, antioxidantes e outros ingredientes adicionados com o objetivo de melhorar e adaptar seus propósitos específicos.

A produção de gorduras especiais no Brasil encontra-se em crescente demanda, devido a sua utilização em uma grande variedade de produtos. A composição de cada gordura está diretamente relacionada à sua aplicação, ou seja, a gordura é desenvolvida baseando-se nas necessidades de processo, funcionalidade no alimento e armazenamento do produto final. Praticamente não existem especificações padronizadas para os produtos elaborados, tais como margarinas e *shortenings*, devendo cada fabricante estabelecer seus próprios padrões de formulações e variáveis de processo. Apesar disto, estes produtos devem possuir uma série de características relacionadas aos aspectos sensorial, nutricional, de funcionalidade tecnológica e estabilidade oxidativa, que assegurem sua qualidade, aplicabilidade e a satisfação do consumidor. Desta forma, por exemplo, uma margarina precisa ser nutricionalmente adequada e espalhável; uma gordura para massa folhada deve proporcionar um volume adequado e boa definição de camadas (laminação); e um recheio para biscoito não pode provocar sensação de cerosidade na boca (STAUFFER, 2006). Segundo Richter e Lannes (2007), a aplicação de gorduras especiais em recheios cremosos deve ser compatível com a gordura de cobertura, sendo que pode ocorrer migração do recheio para a cobertura ou vice-versa. Este processo pode afetar a integridade e aparência do produto. Recheios com gordura não láurica apresentam algum grau de compatibilidade com todos os tipos de gorduras para coberturas.

As características físicas mais importantes dos óleos e gorduras são o ponto de fusão, o conteúdo de gordura sólida e a forma de cristalização dos

triacilgliceróis. Este conjunto de características é responsável pela aparência, consistência e plasticidade das margarinas e gorduras especiais (HUI, 1996). As propriedades físicas dos óleos e gorduras são influenciadas não apenas pelo comprimento e número de duplas ligações dos ácidos graxos, mas também pela distribuição dos ácidos graxos nas posições dos triacilgliceróis. Uma vez que os ácidos graxos contribuem com cerca de 95% do peso total da molécula do triacilglicerol e por serem a porção reativa da molécula, estes influenciam significativamente as características dos glicerídeos. Deste modo, a constituição química dos óleos e gorduras é basicamente de ácidos graxos e suas características físicas estão relacionadas ao triacilglicerol formado (DANIELS; KIM; MIN, 2006).

A plastificação e a temperagem constituem a última etapa na produção de gorduras especiais e são de extrema importância para se obter as características de consistência e plasticidade requeridas. A cristalização, comumente denominada plastificação, é responsável pela formação de pequenos cristais, os quais promoverão uma textura macia e aparência homogênea e podem ser obtidos por um resfriamento rápido de 45-50°C para 12-20°C e trabalho mecânico intenso, dependendo do tipo de gordura (PISKA et al., 2006).

Gorduras especiais com pequena variação no teor de sólidos em uma ampla faixa de temperatura são definidas como gorduras plásticas. Para que uma gordura tenha comportamento plástico, deve ser formada por uma fase sólida e outra líquida, sendo que a relação entre as duas fases e o caráter cristalino da fase sólida determinam a consistência e a firmeza (HOFFMANN, 1989). As gorduras são polimórficas, podendo existir em três principais formas cristalinas: α , β e β' . A forma cristalina α é a menos estável, de menor ponto de fusão; a forma β' é metaestável; a forma β é a mais estável, de maior densidade e ponto de fusão (JIN et al., 2008; ADAM-BERRET et al., 2008). As transformações de α para β' e desta para β ocorrem nesta ordem e são irreversíveis, exceto por fusão ou recristalização (TIMMS, 1995; MARANGONI, 2002). Gorduras solidificadas na forma β' formam malhas de cristais pequenos, de textura suave e cremosa,

capazes de imobilizar grandes quantidades de óleo líquido e gotículas de água. Gorduras solidificadas na forma β formam cristais de maior tamanho, com textura arenosa e menor capacidade de retenção de líquidos (CHYSAM, 1985; STAUFFER, 2006). A forma β' é responsável pela resistência ao calor, cremosidade e textura macia em margarinas, cremes vegetais e *shortenings* (WOERFEL, 1995).

2.3.1. Avaliação de gorduras especiais

A utilização de medidas físicas em óleos e gorduras pela indústria está associado ao controle de qualidade, pesquisa e desenvolvimento de novos produtos (CEBULA; SMITH, 1991). 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.

Para a caracterização e avaliação de bases gordurosas, além das técnicas rotineiras de composição em ácidos graxos e composição triacilglicerólica, outras técnicas como a calorimetria de varredura diferencial (DSC), ressonância magnética nuclear (RMN) e consistência também são empregadas.

2.3.1.1. Conteúdo de gordura sólida

O conteúdo de gordura sólida é fundamental na caracterização de óleos e gorduras destinados à produção de margarinas e *shortenings*. Além de definir a dureza ou funcionalidade do produto em diferentes temperaturas, a determinação do conteúdo de gordura sólida permite também o controle das matérias-primas utilizadas na formulação da gordura (RAMLI; SAID; LOON, 2005).

A quantidade de cristais de gordura nas misturas oleosas, determinada pelo conteúdo de gordura sólida, é responsável por muitas características dos produtos gordurosos, incluindo a aparência geral, as propriedades organolépticas, a facilidade de espalhamento e a exsudação do óleo (LIDA; ALI, 1998; JEYARANI; KHAN; KHATOON, 2009). Por exemplo, o conteúdo de sólidos de uma margarina a 5°C determina sua facilidade de espalhamento em temperatura de refrigeração;

a 25°C, está relacionado com a estabilidade do produto e resistência à exsudação de óleo à temperatura ambiente; a 35°C, o teor de sólidos indica a textura e propriedades de liberação de sabor e aroma na boca (DIAN; SUNDRAM; IDRIS, 2007).

Os métodos mais utilizados para determinação da curva de sólidos são: conteúdo de gordura sólida, através da técnica que utiliza a ressonância magnética nuclear, e índice de gordura sólida, determinada pela dilatometria (TIMMS, 1985). A ressonância magnética nuclear tem-se tornado uma técnica padrão e substituído a dilatometria na determinação do teor de gordura sólida em óleos e gorduras na indústria de alimentos, uma vez que permite resultados rápidos e diretos (GOH; KER, 1991).

Hashimoto et al. (2001) determinaram o conteúdo de gordura sólida em produtos obtidos do fracionamento do óleo de palma, visando obtenção de equivalentes de manteiga de cacau. Chiu e Gioielli (2002a) analisaram as interações que ocorrem em misturas binárias de duas gorduras animais (gordura abdominal de frango e toucinho) quanto a sua propriedade de conteúdo de gordura sólida a diferentes temperaturas. Os resultados demonstraram que ocorreram os efeitos eutético e de formação de compostos entre as misturas.

Blends interesterificados de estearina de palma / oleína de palmiste foram caracterizados através de curvas de sólidos para aplicação em alimentos, por Norizzah et al. (2004). Chiu, Grimaldi e Gioielli (2007) constataram, com a técnica de RMN, que a estearina de frango apresentou perfil de sólidos apropriado à fabricação de margarinas para aplicação em pastelaria e massas folhadas, e gorduras para bolos e sorvetes.

Wada (2007) utilizou a ressonância magnética nuclear para avaliação do comportamento de misturas interesterificadas de óleo de palma / óleo de soja totalmente hidrogenado, com o intuito de verificar a aplicação destes *shortenings* em produtos como recheios para biscoitos. Cáceres (2008) avaliou, com esta técnica, as alterações relacionadas a interações eutéticas após interesterificação de misturas constituídas de estearina de palma e óleo de soja.

2.3.1.2. Cristalização

Gorduras plásticas consistem de uma rede cristalina em uma matriz oleosa contínua. O comportamento de cristalização de lipídios tem implicações muito importantes no processamento industrial de produtos cujas características físicas dependem em grande parte de cristais de gordura, como chocolates, margarinas e *shortenings* (SATO, 2001; GAMBOA; GIOIELLI, 2006; RIBEIRO et al. 2009d). As velocidades de formação e de crescimento dos cristais e as transformações polimórficas são importantes para se determinar o processo e as condições de armazenamento de óleos e gorduras (HERRERA et al., 1998; RODRIGUES-RACT et al., 2010).

De acordo com Foubert et al. (2006), os fatores que influenciam o processo de cristalização são a composição química da gordura e as condições de cristalização. A velocidade de resfriamento de gorduras geralmente representa um fator de grande importância no tamanho, número e forma polimórfica de cristais (RODRIGUES-RACT et al., 2010). O resfriamento rápido resulta em cristais finos, enquanto o resfriamento lento forma cristais maiores, proporcionando o aparecimento de grânulos (KHEIRI, 1985).

No processo de cristalização, é necessária a supersaturação da solução a uma dada temperatura, sendo que o menor cristal que nela possa existir é denominado núcleo de cristalização. Após a formação de cristais devido à nucleação primária, ocorre a nucleação secundária, na qual os cristais menores se redissolvem e os maiores continuam o crescimento pela incorporação de outras moléculas presentes no líquido supersaturado ao núcleo do cristal. O crescimento desenvolve-se do núcleo para a periferia, sendo proporcional à supersaturação. Na cristalização industrial de gorduras, a agitação é a principal causa da nucleação secundária (TIMMS, 1985).

De acordo com Ribeiro et al. (2009d), a cinética de cristalização influencia profundamente a estrutura final das gorduras e mostra-se intrinsecamente relacionada às suas propriedades reológicas e de plasticidade. A caracterização da cinética de cristalização pode ser realizada segundo o tempo de indução (τ_{SFC})

ou período de nucleação (relativo ao início da formação dos cristais) e o teor máximo de sólidos - $SFC_{máx}$.

2.3.1.3. Comportamento térmico das gorduras

A Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica rápida que consiste na medida indireta do calor associado a transferências físicas e químicas das substâncias gordurosas, quando estas são submetidas a um programa de temperatura controlada (CHU et al., 2002). É amplamente utilizada na caracterização de gorduras especiais, manteiga de cacau e triacilgliceróis puros (BRAIPSON-DANTHINE; DEROANNE, 2004).

A funcionalidade de um produto gorduroso depende muito do seu comportamento térmico. O conhecimento das características ao cristalizar ou fundir, da composição química e propriedades físicas é de suma importância para o estabelecimento de padrões para cada aplicação específica, controle de qualidade e pesquisa e desenvolvimento de novos produtos (NASSU, 1994).

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 (CEBULA; SMITH, 1991). Segundo Ali e Dimick (1994), os termogramas fornecem informações precisas sobre a fusão dos produtos na boca.

A gordura pode demonstrar diversas fases de fusão ao ser aquecida, sendo que cada etapa de recristalização representa a transição de uma forma cristalina menos estável para outra de maior estabilidade (ABOUL-GHEIT; ABD-EL-MOGHNY; AL-ESEIMI, 1997). A temperatura de transição de pico pode ser uma referência importante da forma polimórfica de um cristal, já que a forma cristalina mais estável possui ponto de fusão maior (SZYDŁOWSKA-CZERNIAK et al., 2005). Segundo Erickson (1995), as formas polimórficas apresentam propriedades distintas, que são responsáveis por diferenças na aparência ou textura da gordura, além de exercerem grande influência durante o processamento.

Em estudos conduzidos por Cebula e Schimit (1992), os resultados demonstraram a sensibilidade e reprodutibilidade com que os dados fornecidos pelo DSC podem ser utilizados para classificar os tipos de gorduras especiais em função do seu comportamento térmico.

Humphrey e Narine (2004) utilizaram calorimetria de varredura diferencial para obtenção de entalpias de fusão e cristalização de 24 sistemas contendo óleos totalmente hidrogenados diluídos em 10 a 25% de óleo de soja e de 5 tipos de *shortenings* disponíveis comercialmente, visando o estudo da forma polimórfica e tipo de crescimento dos cristais.

Mayamol et al. (2004) estudaram o comportamento térmico de *shortenings* produzidos por interesterificação de estearina de palma e óleo de arroz nas proporções de 50:50, 60:40 e 65:35. Zhang, Smith e Adler-Nissen (2004) determinaram as características térmicas de gorduras interesterificadas utilizadas na fabricação de margarinas através da técnica de calorimetria de varredura diferencial, com a obtenção de curvas características de fusão e de cristalização e determinação de parâmetros térmicos como temperaturas e entalpias de fusão e de cristalização. Chiu, Grimaldi e Gioielli (2007) observaram os distintos comportamentos térmicos da gordura de frango e suas frações oleína e estearina em face da composição diferente em ácidos graxos e triacilgliceróis que as compõem. Composições de estearina de palma (POS) e óleo de soja (SOB), antes e após o processo de interesterificação, foram caracterizadas por Cáceres (2008), através de curvas de fusão e cristalização. A Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) permitiu verificar que a reação de interesterificação, de forma geral, diminuiu o efeito exotérmico (fusão e cristalização simultânea) apresentado nas misturas POS/SOB não interesterificadas.

2.3.1.4. Consistência

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo de materiais quando submetidos à ação de forças. A textura pode ser considerada como uma manifestação das propriedades reológicas do material. É um atributo importante

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

A textura, medida como consistência ou plasticidade, é uma das características mais importantes dos produtos gordurosos e é, primariamente, determinada pelas propriedades físicas dos óleos e gorduras (LIDA; ALI, 1998). Segundo O'brien (2004), a funcionalidade de uma gordura pode ser determinada a partir de medidas de consistência realizadas em ampla faixa de temperatura, geralmente entre 5 a 40°C, em intervalos de 5°C.

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

Devido à dificuldade em realizar comparações de medidas de dureza em margarinas e produtos gordurosos, Haighton (1959) descreveu o parâmetro denominado *yield value*. O *yield value* é influenciado diretamente pela cristalização das gorduras, e corresponde à resistência da gordura à deformação, ou seja, é a força aplicada por unidade de área capaz de causar uma deformação na gordura. As gorduras comportam-se como sólidos rígidos até que a tensão de deformação exceda o *yield value*, quando fluem como um líquido viscoso (DEMAN; BEERS, 1988; CHIU; GIOIELLI, 2002b). De acordo com Haighton (1959), pode-se classificar as gorduras desde muito macias até muito duras, a uma determinada temperatura de aplicação, em função da propriedade subjetiva da espalhabilidade (Tabela 2).

Tabela 2. Classificação de produtos gordurosos segundo *yield value*.

<i>Yield value</i> (gf/cm²)	Consistência
<50	Muito macia, quase fluida
50-100	Muito macia, não espalhável
100-200	Macia, já espalhável
200-800	Plástica e espalhável
800-1000	Dura, satisfatoriamente espalhável
1000-1500	Muito dura, limite de espalhabilidade
>1500	Muito dura

Fonte: Haighton (1959).

Segundo Ribeiro et al. (2009d), a análise de textura tem-se mostrado uma ferramenta de extrema utilidade para delinear aplicações específicas de bases oleosas produzidas por interesterificação. A consistência das gorduras é influenciada por diversos fatores como número, tamanho e tipo de cristais; viscosidade do líquido; tratamento pela temperatura; trabalho mecânico, além do conteúdo de gordura sólida do material (GIOIELLI, 1996).

Narine e Humphrey (2004) estudaram a dureza de 24 *shortenings* contendo diferentes óleos totalmente hidrogenados (canola, algodão, palma, banha, soja e sebo) diluídos em óleo de soja, em incrementos de 5%, utilizando o equipamento Instron 4201, cone de 22,5° e 45 g, distância de penetração de 8 mm e velocidade de 120 mm/min. Os dados de dureza foram determinados pela força calculada em kgf/mm. Segundo os autores, a presença de agitação na etapa de plastificação consistiu em fator crucial para as características de textura.

2.4. Gorduras para recheios de biscoitos

De acordo com Ghotra, Dyal e Narine (2002), recheio é o nome dado a uma composição usada em produtos de confeitaria, na qual uma fina camada desta mistura está inserida entre duas peças de biscoitos (*cookies* ou *wafers*).

A gordura é o principal ingrediente dos recheios de biscoito tipo *wafer* e sanduíche. Desta forma, as características físico-químicas do recheio dependem diretamente das propriedades da gordura, as quais devem atender a critérios específicos de performance para proporcionar uma estrutura firme, que ajudará a sustentar a estrutura frágil do biscoito. As gorduras para recheio são um desafio para a indústria, pois devem possuir alto conteúdo de sólidos à temperatura ambiente para manter a estrutura do recheio e não apresentar exsudação de óleo. Por outro lado, estas gorduras devem ter baixo conteúdo de sólidos à temperatura corporal, para proporcionar um bom derretimento e liberação de sabor (*mouthfeel*) (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002; VEREECKEN et al., 2007).

Adicionalmente, devem apresentar resistência à formação de grânulos ou de tornarem-se “arenosas” com o tempo e possuir excelentes propriedades de cremosidade e maciez. Estes critérios são atingidos utilizando-se gorduras que se cristalizam na forma β' (O'BRIEN, 1995). Os *shortenings* para recheios de biscoitos possuem maior conteúdo de sólidos em temperatura ambiente que os utilizados em biscoitos, frituras, bolos e sorvetes, porém estes valores caem bruscamente entre 20-30°C (GIRAUDO et al., 2007).

Para melhor escolha do sistema de gordura utilizado na elaboração do recheio, alguns critérios devem ser considerados, como ponto de fusão, firmeza, contração, adesividade, tamanho dos cristais, velocidade de solidificação, velocidade de liberação de aromas, estabilidade à temperatura desejada, gordura láurica e não-láurica, capacidade de aeração e estabilidade dos aromas (VISSOTTO, 1997). De acordo com Aini e Miskandar (2007), valores típicos de densidade específica para recheios de biscoito estão na faixa de 0,8 a 1,1 g/mL.

Gorduras especiais são aplicadas nos recheios de biscoitos fornecendo a estrutura necessária, inicialmente mole no dosador e adquirindo consistência após o túnel de resfriamento até a fase de embalagem, mantendo as placas de *wafer* e/ou biscoitos unidos sem a expulsão do recheio (CHRYSAM, 1985).

Os principais ingredientes utilizados na elaboração dos recheios para biscoitos são: açúcar, *shortening*, sal, aromatizante e corante. Estes recheios são

formulados com alto teor de gordura, melhorando as qualidades sensoriais e cremosidade (O'BRIEN, 2004; AINI; MISKANDAR, 2007).

Em produtos como bolos, tortas, coberturas tipo glacê, biscoitos tipo *cookies*, recheios e massas, as gorduras têm efeito fundamental na qualidade final dos produtos. A gordura, ingrediente responsável pelas características do recheio ao longo de todo processo, tem como funções: incorporação de ar e lubrificação; manutenção da estrutura do recheio e da união entre os biscoitos para formar o sanduíche; garantia de maciez e de realce do sabor. O conteúdo de gordura sólida determina a capacidade de executar grande parte destas funções. As gorduras para recheio também requerem propriedades específicas de cristalização e fusão, que são necessárias para um comportamento adequado durante a produção e a aplicação do recheio (STAUFFER, 2006).

Encontram-se disponíveis gorduras para recheio com uma ampla escala de conteúdo de gordura sólida, já que é possível que cada planta queira desenvolver sua própria especificação para ajustar seus equipamentos as condições de processo e a localização geográfica (STAUFFER, 2004). A Tabela 3 apresenta o conteúdo de gordura sólida (SFI), ponto de fusão e estabilidade oxidativa de *blends* de óleos e gorduras para aplicação em recheio de biscoito.

Vereecken et al. (2007) estudaram a relação entre o comportamento de cristalização, microestrutura e propriedades macroscópicas em misturas gordurosas para uso em recheios. Utilizaram gorduras contendo *trans* (óleo de palmiste parcialmente hidrogenado) e livres de isômeros *trans* (óleo de palma). Com estas bases gordurosas foram elaborados recheios brancos, adicionando os seguintes ingredientes: leite em pó, açúcar, lecitina. O comportamento cristalino em condição isotérmica das duas gorduras foi determinado por calorimetria de varredura diferencial (DSC) e microscopia. A gordura para recheio contendo ácidos graxos *trans* cristalizou-se mais rápido e em pequenos cristais. Já o comportamento de cristalização da gordura livre de isômeros *trans* foi mais complexo, com formação de diferentes formas polimórficas. Os autores concluíram

que os componentes de uma matriz gordurosa possuem influência significativa na microestrutura e também nas propriedades macroscópicas do produto final.

Tabela 3. Características de *blends* para recheios de biscoitos

Blends				
	Óleo de algodão / coco hidrogenado	Óleo de coco / óleo de algodão / soja hidrogenada	Óleo de algodão / soja hidrogenada	Gordura animal / soja hidrogenada
SFI (%)				
10°C	63	53	39	27
21,1°C	41	24	24	15
26,7°C	16	14	17	12
33,3°C	7	8	7	6
40°C	4	4	3	1
Ponto de Fusão (°C)	43,5	45	40,3	39
Estabilidade oxidativa – AOM (horas)	200+	200+	100+	75+

Fonte: O'Brien (2004).

Davoli (2010) avaliou a firmeza de recheios de biscoito tipo sanduíche e *wafer* elaborados a partir de gorduras comerciais com baixo e alto teores de isômeros *trans*. Foram utilizados um analisador de textura TA-XT2i da Stable Micro Systems, dispositivo cônico de acrílico de 45° (P/45C), tempo de penetração constante de 30 segundos e velocidade de teste de 1 mm/s. Os resultados foram reportados em mm e variaram de 0,84 a 1,31.

2.5. Formulação de gorduras para uso específico

As gorduras são amplamente utilizadas na indústria de alimentos e, nos últimos anos, o desenvolvimento desta indústria tem demandado uma especialização cada vez maior dirigida à produção de bases gordurosas com propriedades físicas e plasticidade adequadas à aplicação em diversos produtos. Geralmente, obtêm-se estas gorduras por meio da utilização de diferentes matérias-primas, que se misturam em proporções definidas, processo este denominado *blending* (SMALLWOOD, 1989). Entre as matérias-primas que podem ser usadas, encontram-se os óleos e gorduras naturais, hidrogenados, fracionados e interesterificados.

As interações que ocorrem entre triacilgliceróis nas misturas promovem alterações nas propriedades físicas das gorduras resultantes. Portanto, a mistura pode ser considerada como um método de modificação de óleos e gorduras, em um nível de intensidade menor que o fracionamento (TIMMS, 1985). É uma técnica bastante simples, consistindo no aquecimento das matérias-primas a temperaturas superiores ao seu ponto de fusão, sob agitação intensa, para assegurar a completa homogeneização do produto (SMALLWOOD, 1989; O'BRIEN, 2004).

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

No desenvolvimento de um novo produto, várias etapas são realizadas dentro da empresa. Entre elas, a definição da aplicação e do mercado consumidor, passando pelo setor de desenvolvimento de novos produtos e adaptação da planta piloto. A importância do processo de formulação é evidente, na medida em que a qualidade do produto final está diretamente relacionada com o sucesso desta etapa. Restrições relacionadas ao processo produtivo

(disponibilidade de matérias-primas, estoques e desempenho da planta) e questões econômicas (custo do produto final) também são problemas enfrentados pelos formuladores (LEFEBVRE, 1983).

Apesar da evolução tecnológica dos processos de produção das matérias-primas, os procedimentos de formulação de gorduras, além de ser bastante complexos e trabalhosos, são pouco divulgados na literatura científica (LEFEBVRE, 1983; ZAFRA, 1993). Mesmo com o desenvolvimento no campo computacional, iniciado nas décadas de 70 e 80, a elaboração de gorduras por *blending* ainda depende de formuladores que utilizam um grande número de ensaios de tentativa e erro (LEFEBVRE, 1983; SMALLWOOD, 1989; ERICKSON, 1995). Estes formuladores, geralmente baseando-se no conteúdo de gordura sólida das matérias-primas disponíveis e do produto a ser formulado, determinam a proporção de cada uma das matérias-primas, com o auxílio, em alguns casos, de métodos como equivalentes estatísticos, programação linear ou bancos de dados. Em geral, pode-se afirmar que estes métodos são pouco precisos, trabalham sem otimização de custos e, em grande parte, continuam dependendo da experiência do formulador (BLOCK, 2007).

2.6. Redes neurais artificiais (RNAs)

As características finais de produtos como margarinas, cremes vegetais e gorduras especiais dependem das características físicas e químicas dos óleos e gorduras que participam da sua formulação. Para se obter as especificações adequadas para cada produto são produzidas diferentes bases gordurosas que são misturadas em proporções adequadas. Quando necessário, óleos refinados também são utilizados. O número e a complexidade das bases utilizadas dependem do produto final que se deseja produzir (BLOCK et al., 1995).

De acordo com Ghotra, Dyal e Narine (2002), os sistemas de bases utilizados na formulação de gorduras resultam de respostas práticas obtidas ao longo do tempo, ou seja, baseiam-se no alto grau de especialização do formulador. Para o desenvolvimento de novos produtos são realizados cálculos

para determinar as características resultantes de várias combinações de bases, e, posteriormente, desenvolve-se a formulação em escala laboratorial, onde se confirma os dados das misturas calculadas determinando-se principalmente, entre outras características, o conteúdo de gordura sólida (SMALLWOOD, 1989).

O procedimento convencional de formulação de gorduras é demorado e trabalhoso. Além dos cálculos, muitos procedimentos de tentativa e erro e determinação das características físicas do produto final são necessários. Se o procedimento não for realizado de maneira adequada, situações como reprocessamento, perdas econômicas ou perda de clientes causada pela rejeição do produto podem ocorrer. Também envolve questões econômicas relacionadas à disponibilidade de matérias-primas que, de acordo com as flutuações dos preços, podem ocasionar um impacto financeiro significativo (SMALLWOOD, 1989).

Na indústria de óleos e gorduras, programas de computação são utilizados para gerenciar, supervisionar e operar linhas de óleos, margarinas, manteigas e maioneses. A automação permite a obtenção de produtos de melhor qualidade e com menor custo. Os sistemas especialistas e as redes neurais se destacam no controle de processos (BRITO, 1994).

2.6.1. Definições e Características

As Redes Neurais Artificiais (RNAs) são sistemas computacionais que apresentam um modelo matemático inspirado no conceito da estrutura neural de organismos inteligentes e que adquirem conhecimentos por meio da experiência (HUANG; KANGAS; RASCO, 2007; ASTRAY et al., 2010). Segundo Katz, Snell e Mericke (1992), a RNA consiste em uma técnica de processamento computacional muito útil quando não se dispõe de informações matemáticas exatas, além de ser capaz de resolver previsões de problemas lineares e não lineares.

Uma rede neural é composta por elementos de processamento simples, denominados de neurônios artificiais, que se apresentam organizados em camadas e interligados por um número elevado de conexões associadas a peso (LEMES; JUNIOR, 2008; KHATAEE; KASIRI, 2010). De acordo Klassen et al.

(2009), os neurônios artificiais foram especialmente projetados para simular o comportamento de neurônios biológicos.

A primeira modelagem matemática do funcionamento de um neurônio artificial foi proposta, em 1943, pelo neurofisiologista McCulloch e pelo matemático Pitts (JAIN; MAO; MOHIUDDIN, 1996) e representava uma simplificação do que era conhecido na época sobre o funcionamento do neurônio biológico (HAYKIN, 2001). Nesse modelo, a saída do neurônio é ativada por uma função do somatório de suas entradas ponderadas (Figura 1).

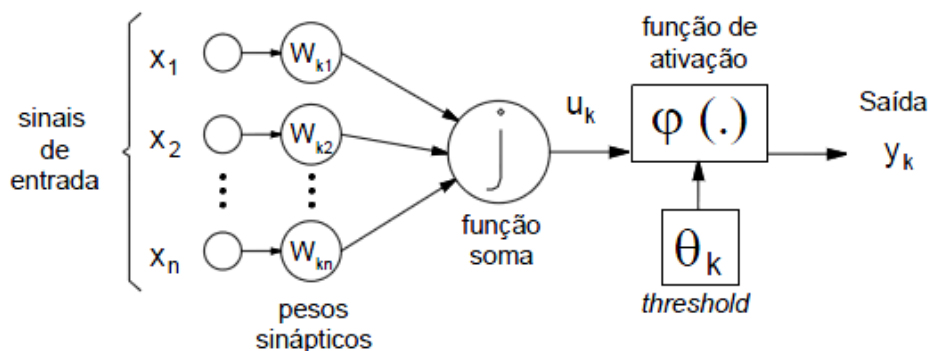


Figura 1. Estrutura matemática de um neurônio artificial de McCulloch-Pitts, adaptado de Haykin (2001).

As principais características das redes neurais são o processamento paralelo, memória associativa e distributiva, tolerância a falhas, habilidade de aproximação, aprendizado e auto-organização, propriedades que são semelhantes às redes neurais biológicas (GOMES; AWRUCH, 2004; BARBOSA; FREITAS; NEVES, 2005). A capacidade de aprender por meio de exemplos e de generalizar a informação é o atrativo principal do uso de RNAs para resolução de problemas em diferentes áreas do conhecimento. A generalização, característica associada à habilidade de aprender com um conjunto de exemplos e fornecer respostas coerentes a dados não conhecidos, é uma demonstração de que as RNAs podem realizar muito mais do que simplesmente mapear relações de entrada e saída. As RNAs são capazes de extrair características não explícitas de um conjunto de

informações que lhes são fornecidas como exemplos (BRAGA; CARVALHO; LUDEMIR, 2000).

2.6.2. Arquitetura da RNA

A arquitetura de uma RNA é um parâmetro decisivo em sua concepção, restringindo o tipo de problema no qual a rede poderá ser utilizada. Redes com uma única camada de neurônios do tipo McCulloch-Pitts, por exemplo, somente são capazes de resolver problemas linearmente separáveis. Redes recorrentes, por sua vez, são mais adequadas para problemas envolvendo processamento temporal (BRAGA; CARVALHO; LUDEMIR, 2000).

Operacionalmente, pode-se considerar a rede neural como uma “caixa de processamento”, que pode ser treinada para que, a partir de um conjunto de dados de entrada (*inputs*), possa gerar uma ou mais saídas (*outputs*) (CERQUEIRA et al., 2000). Entre as camadas de entrada e saída, existe um número variável de camadas ocultas (escondidas ou intermediárias). A essa disposição das camadas, número de neurônios em cada camada e tipo de conexão entre os neurônios (*feedforward* ou *feedback*), define-se a arquitetura da rede neural (HAYKIN, 2001; KHATAEE; KASIRI, 2010).

Diferentes arquiteturas de redes neurais são encontradas na literatura. A RNA *perceptron* multicamadas (*Multilayer Perceptron* – MLP), também conhecida como rede multicamada progressiva (*feedforward*), é a mais utilizada devido a sua versatilidade e resultados expressivos para resolver problemas complexos (BARILE et al., 2006; VAFAEI; ESLAMLOUEYAN; AYATOLLAHI, 2009; EYNG; FILETI, 2010). Uma rede neural multicamadas é tipicamente composta de camadas alinhadas de neurônios (Figura 2). Nesse tipo de rede, as variáveis são apresentadas na primeira camada, que é referida como camada de entrada. Essa camada distribui as informações para as camadas ocultas da rede, as quais realizam a maior parte do processamento por meio das conexões ponderadas. A última camada é a camada de saída, onde a solução do problema é obtida. As camadas de entrada e saída podem ser separadas por uma ou mais camadas

ocultas (SOFU; EKINCI, 2007; KRUZLICOVA et al., 2009). Além disso, os neurônios de uma camada estão conectados apenas aos neurônios da camada subsequente, não havendo realimentação (comunicação unidirecional) e conexões entre neurônios da mesma camada (CABRERA; PRIETO, 2010).

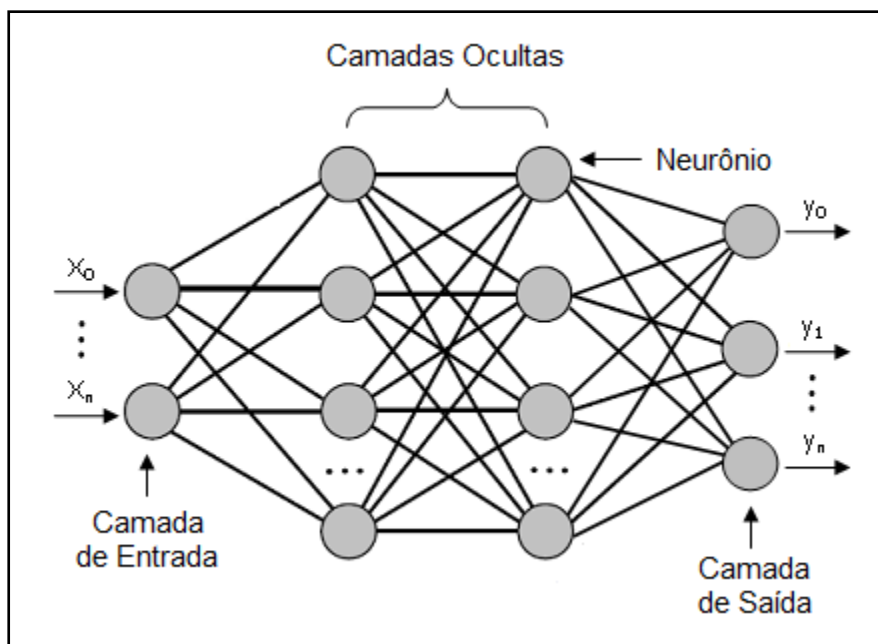


Figura 2. Esquema de uma RNA do tipo *perceptron* multicamadas (MLP), onde x e y são as variáveis de entrada e saída, respectivamente.

O número de neurônios na camada de entrada corresponde à quantidade de variáveis utilizadas para alimentar a rede neural. Frequentemente, são as variáveis de maior relevância para o problema em estudo. Na camada de saída, tem-se um neurônio para cada resposta fornecida pela rede. Já o número de neurônios das camadas ocultas depende da complexidade do problema. O dimensionamento das camadas ocultas não é uma tarefa de simples resolução, uma vez que não há métodos teóricos disponíveis para definir a estrutura ideal da rede. O número exato de camadas e neurônios ocultos é comumente estimado por tentativa e erro (JAYAS; PALIWAL; VISEN, 2000; VAFAEI; ESLAMLOUEYAN; AYATOLLAHI, 2009).

A capacidade de mapeamento das RNAs encontra-se intimamente vinculada ao número de neurônios utilizados na camada oculta (KHATAEE; KASIRI, 2010). Em geral, redes neurais com poucos neurônios ocultos são preferidas, visto que tendem a possuir um melhor poder de generalização, reduzindo o problema de sobreajuste (*overfitting*). Entretanto, redes com poucos neurônios ocultos podem não apresentar habilidade suficiente para modelar e aprender os dados em problemas complexos, ocasionando um *underfitting*, ou seja, a rede não converge durante o treinamento (PRIDDY; KELLER, 2005; BARILE et al., 2006; VAFAEI; ESLAMLOUEYAN; AYATOLLAHI, 2009).

2.6.3. Aprendizagem da RNA

Após a escolha do tipo e arquitetura da rede a ser utilizada na construção do modelo, definidas as variáveis de entrada à rede e as saídas que se quer obter e coletados os dados referentes ao fenômeno a ser modelado, pode-se iniciar o processo de aprendizagem ou treinamento da rede neural.

Ao implementar uma rede neural, deve-se subdividir o conjunto de dados em treinamento e teste. O conjunto de treinamento é utilizado para treinar a rede, devendo conter um número estatisticamente significativo de exemplos conhecidos, de modo a constituir uma amostra representativa do problema que se pretende estudar. Já o conjunto de teste é empregado para verificar a habilidade de generalização de informações de uma RNA, ou seja, validar o desempenho da rede em fornecer respostas coerentes para dados não apresentados no treinamento (SANTOS et al., 2005).

A etapa de aprendizagem consiste em um processo iterativo de ajuste de parâmetros da rede, os pesos das conexões entre as unidades de processamento, que guardam, ao final do processo, o conhecimento que a rede adquiriu do ambiente em que está operando (VASILJEVIC et al., 2004). A estrutura de processamento paralelo de informação permite a inclusão de conhecimento hábil no processo, a detecção e a classificação de sinais. A característica da RNA é, então, considerar o conhecimento adquirido durante o treinamento e responder a

novos dados de entrada da maneira mais apropriada, concluindo assim, uma generalização do problema. Os processos de aprendizagem são classificados segundo dois critérios: os paradigmas de treinamento e os algoritmos de aprendizagem (SIRIPATRAWAN; JANTAWAT, 2009).

Diversos métodos para treinamento de redes foram desenvolvidos, podendo ser agrupados em dois paradigmas principais: aprendizado supervisionado e aprendizado não-supervisionado (HUANG; KANGAS; RASCO, 2007). O método mais comum é o supervisionado, no qual a entrada e saída desejadas para a rede são fornecidas por um supervisor externo. Os dados de entrada são processados, em cada camada, por meio da multiplicação pelos pesos sinápticos, posterior somatório e aplicação da função de ativação, usualmente uma função sigmoideal, fornecendo então as respostas relacionadas às entradas apresentadas (HORIMOTO et al., 1995; SOUSA et al., 2003; DEHGhani et al., 2010). Os valores previstos são subseqüentemente comparados com o valor real e, as conexões entre as unidades de processamento, com seus devidos pesos, são modificadas por um algoritmo determinado a fim de minimizar o desvio entre os valores (ASTRAY et al., 2010).

Há, também, uma série de algoritmos de aprendizagem aplicáveis às RNAs, os quais operam de maneira diferente. Redes de multicamadas que se utilizam do algoritmo *Backpropagation*, no qual o aprendizado supervisionado se dá por um processo de retropropagação do erro, são as mais difundidas (RUMELHART; HINTON; WILLIAMS, 1986; FRANCELIN; GOMIDE; LANÇAS, 1993; DEMUTH; BEALE, 2002; HUANG; KANGAS; RASCO, 2007). O objetivo desse algoritmo é minimizar o erro de saída para cada vetor de entrada, ou seja, minimizar a distância quadrática entre as saídas desejadas e calculadas (HUANG; KANGAS; RASCO, 2007). Basicamente, o treinamento com o algoritmo *backpropagation* ocorre em duas fases, onde cada uma percorre a rede em um sentido. A fase *forward* é utilizada para definir a saída da rede para um dado padrão de entrada. A fase *backward* utiliza a saída desejada e a saída fornecida pela rede para atualizar os pesos de suas conexões a cada iteração, de forma a encontrar uma ligação

entre os pares de entrada e saída fornecidos. O processo é realizado até que a resposta obtida pela rede seja satisfatória e a somatória do erro quadrático (SSE) seja minimizada (PRZYBYLSKI; ZAMBIAZI, 2000; HAYKIN, 2001; MARINI, 2009).

2.6.4. Aplicações das RNAs na área de óleos e gorduras

Com base em bancos de dados em redes neurais específicas é possível prever novos valores, utilizando-se de um mínimo de dados experimentais, o que pode agilizar a determinação de parâmetros desconhecidos (VALE; ZAMBIAZI, 2000). Segundo Block et al. (1995), a incorporação das redes neurais no processo industrial proporciona maior automação e reduz o trabalho laboratorial necessário para a formulação de gorduras por métodos convencionais. Além disso, as redes neurais, por oferecerem múltiplas soluções para cada produto, podem ser de grande utilidade para pesquisa e desenvolvimento (BLOCK, 1997).

Um grande número de redes neurais com diferentes estruturas e métodos de aprendizagem estão disponíveis e aumentam a cada ano. Entretanto, o campo das redes neurais é ainda muito novo, passível de muitos desenvolvimentos e novas aplicações (BLOCK, 1997). Os modelos de RNAs têm sido aplicados com sucesso na área de óleos e gorduras.

Romero et al. (1991) utilizaram redes neurais no reconhecimento e classificação de óleos e misturas de óleos vegetais a partir de suas composições químicas em ésteres de ácidos graxos. Goodacre, Kell e Bianchi (1993) previram a adulteração de óleo de oliva virgem com outros óleos vegetais, empregando uma rede neural treinada com dados de espectro de massa do óleo de oliva. Block et al (1997) demonstraram ser possível a utilização de redes neurais como alternativa aos procedimentos convencionais de formulação de gorduras especiais. A rede foi treinada utilizando-se, como dados de entrada, os perfis de sólidos de *blends* formulados com três matérias-primas diferentes: duas bases hidrogenadas e óleo de soja. Vale e Zambiasi (2000) verificaram que a estabilidade de óleos vegetais pode ser prevista com sucesso aplicando o programa de Rede de Inteligência Artificial, quando se utiliza o índice de peróxido como parâmetro de estabilidade.

A alta capacidade de previsão das redes neurais foi relatada por Block et al. (2003). Os testes de produção de margarinas em planta piloto indicaram que as redes neurais são capazes de formular produtos com características idênticas às apresentadas pelos formulados por métodos convencionais. Gallegos-Infante et al. (2003) apresentaram o uso de RNAs como uma alternativa na modelagem da cinética de cristalização de lipídios. Izadifar (2005) desenvolveu um modelo de rede neural multicamada com algoritmo de treinamento *Backpropagation* para prever os teores de isômeros *trans*, ácido oléico, ácido linoléico e ácido linolênico durante o processo de hidrogenação de óleos vegetais.

Izadifar e Abdolahi (2006) conseguiram prever o rendimento da extração do óleo essencial de pimenta preta com CO₂ supercrítico, utilizando redes neurais treinadas com dados de pressão e temperatura do CO₂ supercrítico, tamanho da partícula, tempo de residência e fluxo do CO₂ por massa do substrato. Furferi, Carfagni e Daou (2007) empregaram a técnica de redes neurais para estimar os índices de acidez e peróxido do óleo de oliva durante extração contínua, permitindo, assim, um controle da qualidade do óleo em tempo real. Abdullah e Tiong (2008) construíram e treinaram RNAs para estudar as propriedades físicas dos componentes minoritários (carotenóides, tocoferóis e tocotrienóis) e majoritários (triacilgliceróis e ácidos graxos) do óleo de palma. Marquez et al. (2009) utilizaram redes neurais na otimização do processo de produção de azeite de oliva virgem.

De acordo com a qualidade do óleo de palma bruto utilizado como matéria-prima, Morad et al. (2010) propuseram um modelo de RNA capaz de otimizar as dosagens de ácido fosfórico e terra clarificante a serem adicionadas em um processo combinado de degomagem e clarificação. RNAs também demonstraram um grande potencial de aplicação em modelagem da estabilidade oxidativa do óleo de canola durante o armazenamento (DEHGHANI et al., 2010). Cabrera e Prieto (2010) comprovaram que as RNAs são ferramentas baratas, rápidas e seguras para prever a atividade antioxidante de óleos essenciais com composição química conhecida.

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

Aplicar a tecnologia de redes neurais para a formulação de gorduras para recheio de biscoitos utilizando bases interesterificadas e óleo de soja.

3.2. Objetivos específicos

- Determinar as características, composição e performance térmica de bases interesterificadas e gorduras comerciais para uso específico em recheios de biscoito.
- Construir e treinar uma rede neural que formule *blends* para aplicações específicas utilizando-se bases interesterificadas soja-soja, palmiste-soja e palmiste-algodão-soja.
- Avaliar a eficiência da rede neural em formular gorduras para recheios de biscoito com performance similar às gorduras comerciais para o mesmo propósito.
- Elaborar e avaliar comparativamente recheios para biscoito formulados com *blends* sugeridos pela rede neural e com gorduras comerciais.

4. Material e Métodos

4.1. Material

4.1.1. Matérias-Primas

- Óleo de soja, adquirido no comércio local de Campinas, marca LIZA, embalagem PET contendo 900 mL, Cargill Agrícola S/A;
- Base interesterificada 1 (BI-1) - base interesterificada fabricada a partir das seguintes proporções: 1,5% óleo de palmiste, 68,5% óleo de soja e 30% óleo de soja totalmente hidrogenado;
- Base interesterificada 2 (BI-2) - base interesterificada fabricada a partir das seguintes proporções: 5% óleo de palmiste, 35% óleo de algodão e 60% óleo de soja totalmente hidrogenado;
- Base interesterificada 3 (BI-3) - base interesterificada fabricada a partir das seguintes proporções: 70% óleo de soja e 30% óleo de soja totalmente hidrogenado;
- Base interesterificada 4 (BI-4) - base interesterificada fabricada a partir das seguintes proporções: 40% óleo de soja e 60% óleo de soja totalmente hidrogenado;
- Quatro gorduras comerciais “baixo *trans*” para aplicação em recheio de biscoito tipo sanduíche, denominadas GCR1, GCR3, GCR4 e GCR5;
- Gordura comercial “alto *trans*” para aplicação em recheio de biscoito tipo sanduíche (GCR2).

As bases interesterificadas foram cedidas pela empresa Triângulo Alimentos e as gorduras para recheio foram fornecidas pelas empresas Cargill Agrícola S/A, Bunge Alimentos S/A e Triângulo Alimentos.

4.2. Métodos

4.2.1. Umidade e matéria volátil - Método Ca 2c-25, AOCS (2004)

4.2.2. Teor de ácidos graxos livres - Método Ca 5a-40, AOCS (2004)

4.2.3. Índice de peróxido - Método Cd 8b-90, AOCS (2004)

4.2.4. Índice de iodo - Calculado a partir da composição em ácidos graxos - Método Cd 1c-85, AOCS (2004)

4.2.5. Índice de saponificação - Calculado a partir da composição em ácidos graxos - Método Cd 3a-94, AOCS (2004)

4.2.6. Teor de sabões - Método Cc 17-95, AOCS (2004)

4.2.7. Conteúdo de gordura sólida (RMN pulsante)

4.2.7.1. Método Cd 16b-93 (AOCS, 2004)

Foi determinado utilizando Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) Bruker pc120 Minispec e banhos secos de alta precisão (0-70 °C) TCON 2000 (Duratech, EUA). Método direto, temperagem para gorduras não estabilizadas, leitura das amostras em série nas temperaturas de 10°C; 20°C; 25°C; 30°C; 35°C; 37,5°C; 40°C; 45°C; 50°C; 55°C; 60°C.

4.2.7.2. Método Cd 16b-93 (AOCS, 2004), adaptado por Ribeiro et al. (2009b)

Ribeiro et al. (2009b) modificaram a temperagem padrão prescrita no método Cd 16b-93 (AOCS, 2004) para garantir a completa estabilização da cristalização de gorduras interesterificadas, produzidas a partir de misturas

binárias de óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado: amostras a 0°C por 2 horas e permanência de 1 hora em cada temperatura de leitura.

4.2.8. Ponto de fusão - *Dropping Point* - Método Cc 18-80, AOCS (2004), utilizando-se equipamento Mettler FP90 Control Unit (Realizado na empresa Triângulo Alimentos).

4.2.9. Ponto de fusão

Calculado a partir da temperatura correspondente ao teor de 4% de sólidos, obtido da curva de sólidos através do Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) BRUKER pc120 Minispec (KARABULUT; TURAN; ERGIN, 2004; RIBEIRO et al., 2009a).

4.2.10. Composição em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos foi determinada por cromatografia em fase gasosa, após esterificação utilizando o método de Hartman e Lago (1973). Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram separados de acordo com o método Ce 1-62 (AOCS, 2004). Foi empregado um cromatógrafo capilar CGC Agilent 6850 Series GC System, dotado de coluna capilar DB-23 Agilent (50% cyanopropyl - methylpoysiloxane, dimensões 60 m, ϕ int: 0,25 mm, 0,25 μ m filme). Temperatura do forno de 110°C – 5 min, 110 – 215°C (5°C/min), 215 – 24 min; temperatura do detector: 280°C; temperatura do injetor: 250°C; gás de arraste: Hélio; *split*: 1:50; volume injetado: 1,0 μ L. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos.

4.2.11. Composição triacilglicerólica

A composição em triacilgliceróis foi determinada por cromatografia gasosa em um cromatógrafo capilar CGC Agilent 6850 Series GC System, conforme método Ce 5-86 (AOCS, 2004). Utilizou-se coluna capilar DB-17HT Agilent

Catalog: 122-1811 (50%-phenyl-methylpolysiloxane, com 15 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,15 μm de espessura). As condições foram: injeção split, razão de 1:100; temperatura da coluna: 250°C, programada até 350°C à razão de 5°C/min; gás de arraste: hélio, em vazão de 1,0 mL/min; temperatura do injetor: 360°C; temperatura do detector: 375°C; volume injetado: 1,0 μL ; concentração da amostra: 100mg/5mL de tetrahidrofurano. A identificação dos grupos de triacilgliceróis foi realizada pela comparação dos tempos de retenção, segundo os procedimentos de Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995).

4.2.12. Comportamento térmico

As curvas de cristalização e fusão foram obtidas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), segundo o método Cj 1-94 (AOCS 2004). O equipamento utilizado foi o analisador térmico JADE DSC acoplado ao Thermal Analysis Controller Cooler TAC 7 /DX. O sistema de processamento de dados utilizado foi o Software Pyris Series Thermal Analysis System v8.0. A calibração do calorímetro foi realizada utilizando-se padrões de índio e zinco. As condições de análise foram: peso da amostra: ~ 10 mg em cápsulas de alumínio de 30 μL , seladas hermeticamente; gás de arraste: nitrogênio puro (99,9%); referência: ar (cápsula de alumínio vazia); curvas de cristalização: 10 min a 80°C, 80°C a -40°C (10°C/min), curvas de fusão: 30 min a -40°C; -40°C a 80°C (5°C/min). Foram utilizados os seguintes parâmetros para avaliação dos resultados: temperaturas *onset* de cristalização e fusão (T_{oc} e T_{of}), temperaturas de pico de cristalização e fusão (T_{pc} e T_{pf}), entalpias de cristalização e fusão (ΔH_c e ΔH_f) e temperaturas de conclusão de cristalização e fusão (T_{fc} e T_{ff}) - (Realizado na empresa Tanquímica Indústria & Comércio Ltda).

4.2.13. Consistência (textura)

Preparo das amostras: As amostras foram acondicionadas em béqueres de 50 mL e aquecidas a aproximadamente 70°C (para completa fusão dos cristais)

em forno de microondas. O acondicionamento das amostras foi realizado em ambiente controlado, 12 h em temperatura de refrigeração (5 a 8°C) e 24 h em estufa (BOD) nas temperaturas de leitura (10, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50°C).

Avaliação das amostras: A medida da consistência das gorduras foi realizada pelo teste de penetração com cone acrílico de ângulo de 45°, em analisador de textura TA-XT2i da Stable Micro Systems, controlado por computador. Os ensaios foram conduzidos em quadruplicata nas seguintes condições: Distância: 10 mm; Velocidade: 2,0mm/s; Tempo: 5s.

A partir destas condições, foi obtida a força de compressão em (gf). Para realizar a conversão dos dados de penetração em um parâmetro independente do peso e tipo do cone, foi empregada a equação proposta por Haighton (1959), para o cálculo do *Yield Value*:

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

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

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

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

p = profundidade de penetração em 0,1mm

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

$$C = \frac{4700 \times W}{100^{1,6}} \quad (\text{Equação 2})$$

4.2.14. Isoterma de cristalização

As amostras foram fundidas (100°C/15min) e mantidas a 70°C por 1 hora, em banho seco de alta precisão (TCOON 2000 - Duratech, EUA), para completa destruição do histórico cristalino (CAMPOS, 2005). O aumento do conteúdo de gordura sólida em função do tempo de cristalização foi monitorado por

Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) BRUKER pc120 Minispec, com compartimento de leitura estabilizado a 25°C. A aquisição de dados foi automática, com medidas tomadas a cada minuto, durante 60 minutos. A caracterização da cinética de cristalização foi realizada segundo o período de indução (τ_{SFC}) - relativo ao início da formação dos cristais - e o teor máximo de sólidos ($SFC_{m\acute{a}x}$) (RIBEIRO et al., 2009c).

4.3. Procedimento Experimental

4.3.1. Caracterização das gorduras interesterificadas

O óleo de soja e as bases interesterificadas foram caracterizadas em função de índices de qualidade (umidade, ácidos graxos livres, índice de peróxido e sabões), de identidade (índice de iodo e saponificação calculados, composição em ácidos graxos e triacilglicerólica) e comportamento térmico. O conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão das amostras BI-1 (palmiste-soja) e BI-2 (palmiste-algodão-soja); BI-3 (soja-soja) e BI-4 (soja-soja) foram determinados, em duplicata, de acordo com as metodologias descritas nos itens 4.2.7.1 e 4.2.8; 4.2.7.2 e 4.2.9, respectivamente.

4.3.2. Redes neurais para formulação de gorduras

Foram construídas e treinadas duas redes neurais trabalhando-se com três componentes para a formulação de gorduras especiais. As matérias-primas BI-1, BI-2 e óleo de soja; BI-3, BI-4 e óleo de soja foram utilizadas no treinamento das Redes Neurais 1 e 2, respectivamente.

O programa utilizado para construção, treinamento e operação das redes neurais foi o Programa MIX – Programa para formulação de gorduras com redes neurais (BARRERA-ARELLANO et al., 2005).

4.3.2.1. Preparação das amostras-exemplo para construção e treinamento das redes neurais

- 1) Baseando-se em estudos de formulação de gorduras por redes neurais conduzidos por Block et al. (1997), 63 amostras-exemplo foram formuladas, a partir de 3 matérias-primas, para cada rede neural (BI-1, BI-2 e óleo de soja - Rede Neural 1 e BI-3, BI-4 e óleo de soja - Rede Neural 2). Estas formulações foram elaboradas variando-se a porcentagem de um dos componentes em 10 unidades percentuais, a fim de obter-se um universo de exemplos significativo e suficiente para um treinamento adequado (Figura 3).

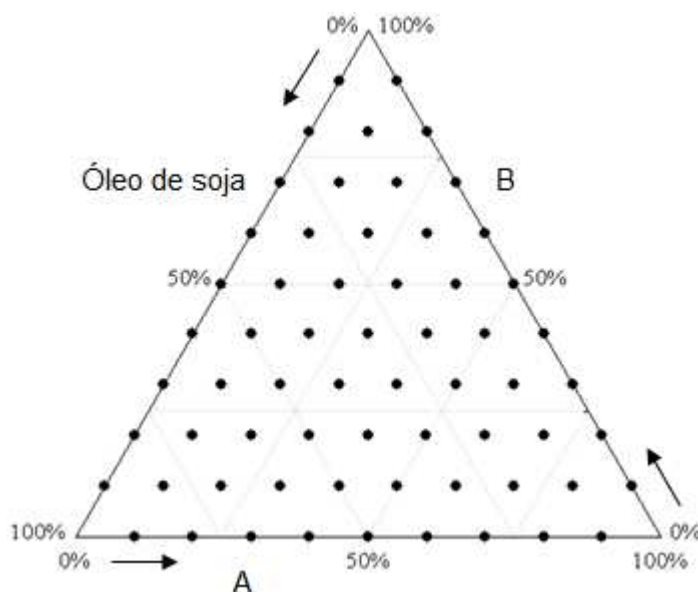


Figura 3. Triângulo de formulação de amostras-exemplo para o treinamento das redes neurais. Cada ponto representa uma formulação ($\%A + \%B + \%Óleo\ de\ soja = 100$; A e B = bases interesterificadas).

- 2) As bases interesterificadas foram fundidas e pesadas para o preparo das amostras-exemplo. As 63 formulações de cada rede foram preparadas em duplicata (Tabela 4).
- 3) Determinou-se o conteúdo de gordura sólida das amostras-exemplo das Redes Neurais 1 e 2, conforme itens 4.2.7.1 e 4.2.7.2, respectivamente.

Tabela 4. Composição das amostras-exemplo para treinamento das redes neurais de três componentes*.

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

*A (BI-2 ou BI-4); B (BI-1 ou BI-3) ; OS = Óleo de soja

- 4) Os pontos de fusão das 63 formulações da Rede Neural 1 e da Rede Neural 2 foram obtidos de acordo com os métodos descritos nos itens 4.2.8 e 4.2.9, respectivamente.

4.3.2.2. Construção das redes neurais

Foram utilizadas redes neurais do tipo *perceptron* multicamadas, com função de ativação sigmoidal e constituídas de uma camada de entrada, duas camadas ocultas e uma camada de saída (BLOCK et al., 1997). Os dados fornecidos às Redes Neurais 1 e 2 foram o conteúdo de gordura sólida em sete e nove temperaturas, respectivamente, e o ponto de fusão das amostras-exemplo e, também, a proporção de cada matéria-prima utilizada nas formulações (Figura 4). Por apresentar-se em estado praticamente fluida à temperatura ambiente, não foi possível determinar o ponto de fusão da Formulação 9 (Tabela 4). Portanto, os dados desta amostra não foram utilizados.

Arquivos													
     													
Pontos da temperatura													
T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9					
10,00	20,00	25,00	30,00	35,00	37,50	40,00	45,00	50,00					
Priority (used for approximated search)													
0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11					
Temperaturas Conteúdo de gordura sólida das matérias-primas Ponto de Fusão													
Dados das gorduras													
	Nome	10,00	20,00	25,00	30,00	35,00	37,50	40,00	45,00	50,00	PF [C]	Cor	
B1	A	65,20	57,75	54,39	46,15	34,95	30,92	27,07	19,64	12,94	56,80		
B2	B	29,02	27,06	22,83	18,03	13,88	12,07	10,51	7,22	4,25	50,40		
B3	Oleo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Dados de treinamento													
Formulações													
#	A	B	Oleo	10,00	20,00	25,00	30,00	35,00	37,50	40,00	45,00	50,00	PF [C]
0	0,00	90,00	10,00	26,69	23,79	19,98	15,87	12,42	10,82	9,31	6,44	3,52	49,20
1	0,00	80,00	20,00	23,56	20,66	16,90	13,51	10,48	9,17	7,99	5,15	2,92	47,60
2	0,00	70,00	30,00	20,44	17,52	14,23	11,58	8,91	7,86	6,51	4,51	2,31	46,20
3	0,00	60,00	40,00	16,95	14,42	11,76	9,64	7,33	6,35	5,55	3,38	1,79	43,50
4	0,00	50,00	50,00	13,60	11,41	9,32	7,54	5,90	4,88	4,38	2,86	0,93	41,30
Nova amostra Apaga amostra													
Redes neurais													
NNet ativa	Tamanho da cam...	PF: Tamanho da ...	Erro de treiname...	PF: Erro de treina...	Comentário								
☒	15	15	0,0018 SSE	0,0011 SSE									
Rede Neural													
Cria nova rede neural Apaga uma rede neural Treina rede neural													
Neste projeto o PF é utilizado em procedimentos de busca													

Figura 4. Planilha do MixCreator, em que A e B são bases interesterificadas.

As Redes Neurais 1 e 2 apresentam 8 e 10 neurônios na camada de saída, respectivamente, representados pelo conteúdo de gordura sólida em 7 e 9 diferentes temperaturas e pelo ponto de fusão das amostras-exemplo. A camada de entrada apresenta três variáveis, correspondentes à formulação do produto (porcentagem de cada uma das três matérias-primas propostas para obtenção do conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão desejados no produto final) (Figura 5).

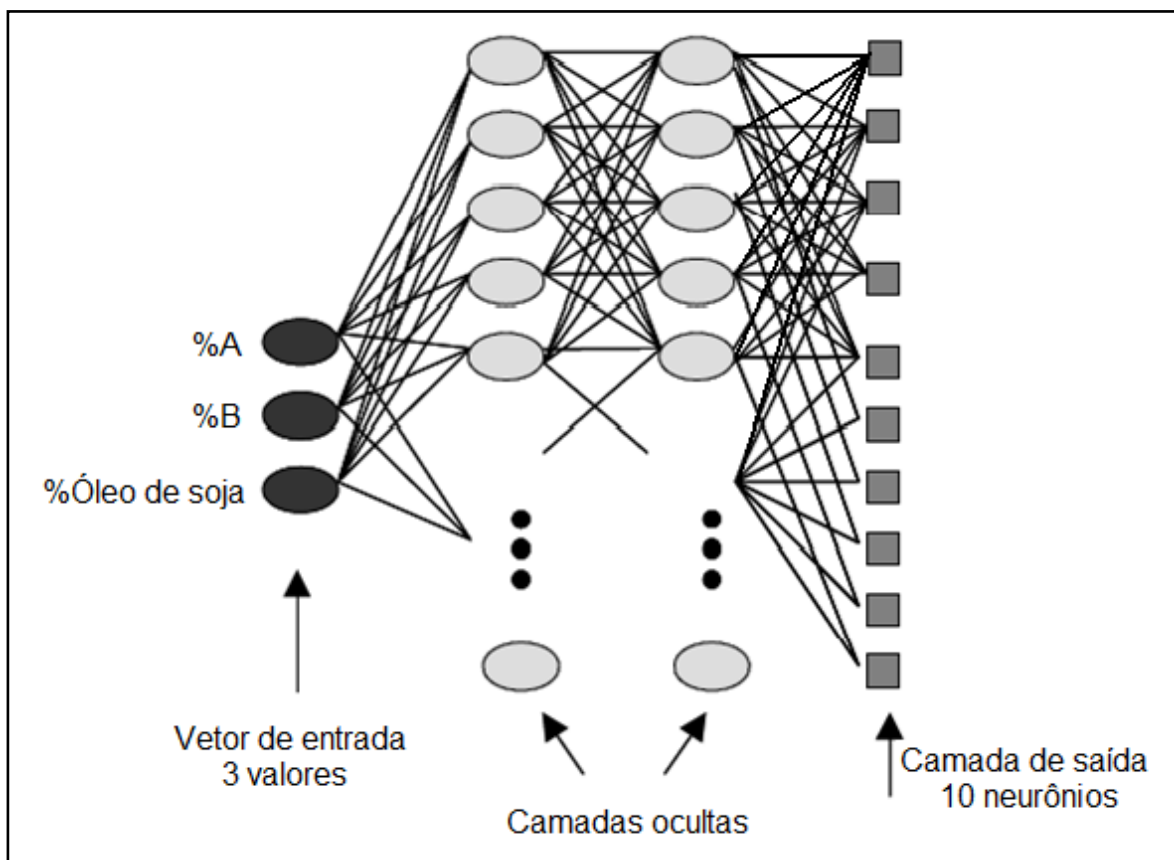


Figura 5. Exemplo de arquitetura da Rede Neural 2 (%A + %B + %Óleo = 100; A = BI-4 e B = BI-3).

4.3.2.3. Treinamento das redes neurais

Para que uma rede neural forneça resultados satisfatórios, além de uma arquitetura adequada, a etapa de treinamento deve ser efetuada com qualidade. Para tanto, faz-se necessário fornecer à rede dados representativos da dinâmica do problema em questão.

As Redes Neurais 1 e 2 foram treinadas utilizando-se como dados de saída o conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão das amostras-exemplo, e, como dados de entrada, a porcentagem de cada matéria-prima utilizada na formulação. O treinamento prosseguiu até que a convergência da soma dos quadrados dos erros (SSE) das redes fosse alcançada, ou seja, quando o gráfico do erro (SSE)

tendia à estabilização. O erro final (SSE) foi estipulado em torno de 0,001. Em termos matemáticos, a função a ser minimizada é dada pela Equação 3:

$$SSE = \sum_{j=1}^n \left(Y_j^{pred} - y_j^{exp} \right)^2 \quad (\text{Equação 3})$$

onde: y^{exp} é o valor experimental/desejado; y^{pred} é o valor predito pela rede; y = conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão (dados de saída da rede); n = número de temperaturas utilizadas + 1 (ponto de fusão).

O método de aprendizagem utilizado durante o treinamento das RNAs foi o algoritmo *Backpropagation*, com um fator de aprendizagem de 0,05 (BLOCK et al., 1997). O número de neurônios ocultos foram estimados por tentativa e erro. Foram testadas diferentes arquiteturas para a Rede Neural 1 variando-se os números de neurônios das camadas ocultas de 5 a 70, com cinco neurônios de intervalo. O objetivo foi verificar qual destas arquiteturas de rede minimiza o erro de predição (menor erro quadrático médio - MSE) para um conjunto de formulações não utilizadas no treinamento. O erro quadrático médio é dado pela seguinte equação:

$$MSE = \frac{\sum_{j=1}^n (Y_j^{pred} - Y_j^{exp})^2}{n} \quad (\text{Equação 4})$$

em que: y^{exp} é o valor experimental/desejado; y^{pred} é o valor predito pela rede; y = conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão (dados de saída da rede); n = número de temperaturas utilizadas + 1 (ponto de fusão).

4.3.2.4. Verificação da aprendizagem das redes neurais

Para a verificação da aprendizagem, solicitaram-se às redes neurais formulações para o conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão de 16 amostras-exemplo utilizadas no treinamento e escolhidas aleatoriamente. Nesta etapa, a resposta de menor erro de cada rede (proporção de cada matéria-prima que deve

ser utilizada para a formulação do produto com o conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão desejados) foi averiguada experimentalmente, ou seja, a formulação foi preparada em escala laboratorial. O conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão do produto formulado foram determinados e comparados aos das amostras-exemplo utilizadas no treinamento.

O conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão dos 16 produtos formulados pela Rede Neural 1 e Rede Neural 2 foram determinados, em duplicata, conforme metodologias descritas nos itens 4.2.7.1 e 4.2.8; 4.2.7.2 e 4.2.9, respectivamente.

Foram utilizados como critérios de avaliação os parâmetros do ajuste linear (coeficientes angular, linear e de determinação) dos gráficos de valores preditos pelo modelo neural *versus* valores determinados experimentalmente e os coeficientes de correlação (R).

4.3.2.5. Verificação da eficiência

A eficiência das Redes Neurais 1 e 2 em generalizar dados desconhecidos foi testada com o pedido de 16 formulações de produtos, que, apesar de pertencerem ao universo de exemplos, não foram utilizados no treinamento.

O conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão das 16 formulações solicitadas às Redes Neurais 1 e 2 foram obtidos, em duplicata, de acordo com os métodos apresentados nos itens 4.2.7.1 e 4.2.8; 4.2.7.2 e 4.2.9, respectivamente.

O desempenho dos modelos foi avaliado a partir dos coeficientes de correlação e coeficientes de regressão linear entre os valores experimentais e preditos.

4.3.3. Caracterização das amostras de gorduras comerciais para recheio de biscoito tipo sanduíche e seleção de gorduras para aplicação na Rede Neural 2

As gorduras comerciais para recheio (GCR1, GCR2, GCR3, GCR4 e GCR5) foram caracterizadas em função dos índices de qualidade (ácidos graxos

livres e índice de peróxido), de identidade (composição em ácidos graxos, índices de iodo e saponificação), conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão (conforme metodologia do item 4.2.9).

Entre as cinco gorduras comerciais para recheio, selecionaram-se a GCR1 e a GCR2 para aplicação na Rede Neural 2 e estas foram caracterizadas quanto à composição triacilglicerólica.

4.3.4. Operação da Rede Neural 2

O programa MixFull, onde está inserida a rede neural treinada, apresenta a ferramenta de “busca por soluções”, que fornece diferentes formulações para determinada especificação (conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão), dentro da faixa de variação estipulada.

A Figura 6 ilustra a tela principal do programa, na qual são introduzidos os parâmetros técnicos (conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão desejados no produto) para a busca por soluções. O programa também permite a alimentação de dados de disponibilidade e custos de matérias-primas, neste caso, óleo de soja e bases interesterificadas.

Após a inserção dos dados do produto desejado, acionando a ferramenta “busca por soluções”, o programa fornece as possíveis formulações para o conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão especificados. Na listagem das soluções propostas pelo MixFull (Figura 7), as formulações podem ser selecionadas avaliando-se os parâmetros técnicos (perfil de sólidos e ponto de fusão), erros (SSE), custos e produção máxima.

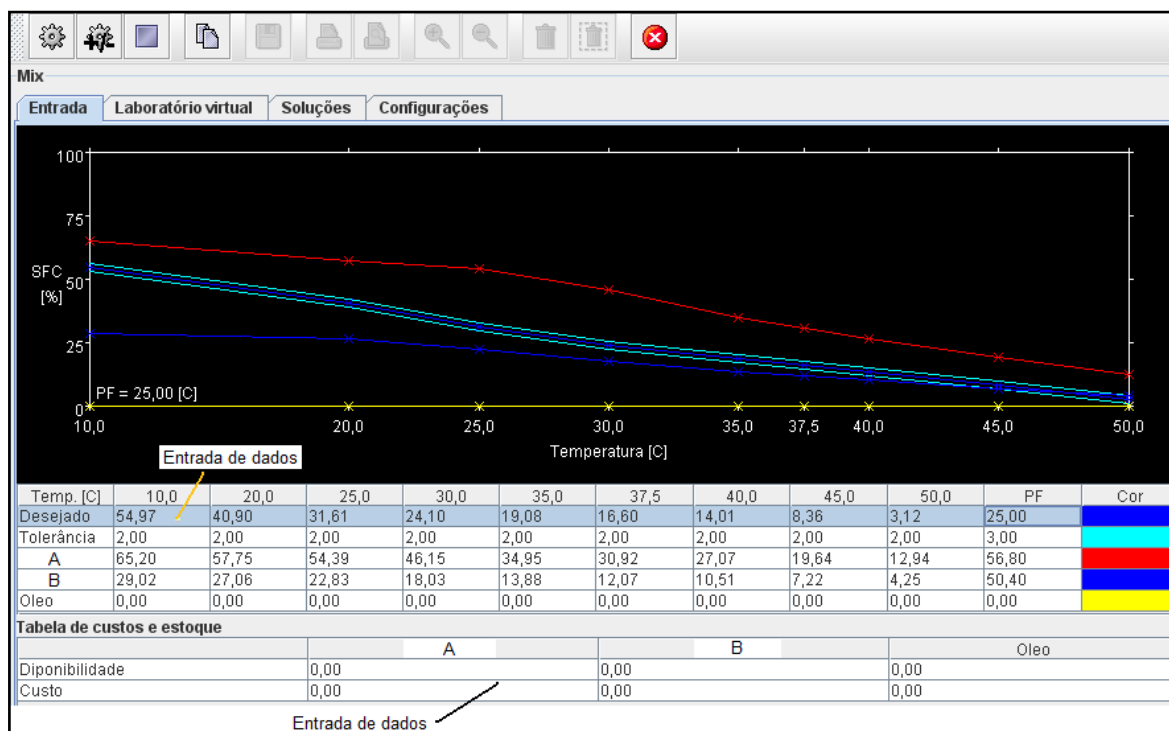


Figura 6. Tela de entrada do programa MixFull, em que A e B são bases interesterificadas. Ferramenta “busca por soluções”:

Soluções

Solução	Eros	Custos	Prod. max.	A [%]	B [%]	Oleo [%]	PF [C]
0	0,13	0,00	0,00	4,41	55,44	40,15	45,04
2	0,13	0,00	0,00	9,78	44,73	45,49	45,05
3	0,13	0,00	0,00	4,68	54,89	40,42	45,04
5	0,13	0,00	0,00	0,00	54,39	35,61	45,07
1	0,14	0,00	0,00	27,37	9,69	62,94	45,08
4	0,14	0,00	0,00	14,87	34,59	50,54	45,06
10	0,14	0,00	0,00	32,23	0,00	67,77	45,09
11	0,14	0,00	0,00	32,20	0,00	67,80	45,07
12	0,14	0,00	0,00	32,23	0,00	67,77	45,09
13	0,14	0,00	0,00	32,20	0,00	67,80	45,07
14	0,14	0,00	0,00	32,23	0,00	67,77	45,09

Figura 7. Exemplo da listagem de soluções propostas pelo MixFull.

Para a formulação de gorduras para aplicação em recheio de biscoito tipo sanduíche, alimentou-se o MixFull com os dados de conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão das gorduras comerciais (GCR1 e GCR2) e estabeleceu-se um

intervalo de variação para a busca por soluções. Processados os dados, das respostas fornecidas pela Rede Neural 2, foram selecionadas três formulações para cada gordura comercial, baseando-se nos menores erros (SSE) e na maior diferença entre as porcentagens das matérias-primas. Nesta etapa, além de respostas múltiplas (formulações com diferentes proporções das matérias-primas) a partir do solicitado, o programa MixFull fornece uma previsão do conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão de todas as soluções propostas, em ordem crescente de erro (SSE), produção máxima ou custo. A avaliação da solução em função do erro (parâmetro técnico) permite verificar o quanto o perfil sugerido pela rede está distante do perfil desejado (solicitado). As opções disponibilidade e custo apresentam a quantidade máxima que pode ser produzida e o custo de cada solução (formulação sugerida pelo programa), respectivamente, sendo ferramentas de grande utilidade nas indústrias.

4.3.5. Elaboração e avaliação dos *blends* sugeridos pela Rede Neural 2

Os três *blends* selecionados para cada gordura comercial foram elaborados, em duplicata, em escala laboratorial, de acordo com a proporção indicada para cada matéria-prima (BI-3, BI-4 e óleo de soja) e avaliados, inicialmente, quanto ao conteúdo de gordura sólida (item 4.2.7.2) e ponto de fusão (item 4.2.9), para comparação entre os valores solicitados, determinados experimentalmente e preditos pela rede neural. Assim, obteve-se:

- ✓ Para a gordura comercial GCR1: Formulações 1A, 1B, 1C
- ✓ Para a gordura comercial GCR2: Formulações 2A, 2B, 2C

Os *blends* propostos pela rede também foram caracterizados quanto à composição em ácidos graxos e triacilglicerólica; curvas de cristalização e de fusão; consistência e isoterma de cristalização, segundo metodologias descritas nos itens 4.2.10, 4.2.11, 4.2.12, 4.2.13 e 4.2.14, respectivamente.

As formulações propostas pela Rede Neural 2 foram comparadas com as respectivas gorduras comerciais para recheio quanto à consistência, comportamento térmico e isoterma de cristalização.

4.3.6. Cristalização das gorduras em planta piloto

As gorduras comerciais para recheio (GCR1 e GCR2) e duas formulações obtidas pela Rede Neural 2 (1A e 2A) foram cristalizadas na Planta Piloto, modelo Perfector (1+1) X 57 Gerstenberg & Agger A/S, da empresa Danisco Brasil Ltda (Cotia – SP).

As gorduras, adicionadas de 0,6% de lecitina e 0,04% de GRINDOX™ 204 Antioxidant Fat Soluble (TBHQ), foram fundidas em banho-maria, aquecido por vapor. Após completa fusão, a mistura foi transferida para um tanque encamisado, provido de hélices para homogeneização. O aquecimento do tanque de mistura foi realizado por vapor de água e a temperatura manteve-se ao redor de $45^{\circ}\text{C} \pm 1,0^{\circ}\text{C}$. A planta-piloto utilizada é composta de dois tanques de mistura com capacidade de 8 kg cada, bomba de alta pressão com dois pistões e cristalizador com dois tubos trocadores de calor de superfície raspada (Figura 8).

As quatro gorduras foram cristalizadas em condições padronizadas e corriqueiramente utilizadas pela empresa Danisco Brasil Ltda (Tabela 5).

Tabela 5. Parâmetros do processo de cristalização de gorduras em planta piloto.

Parâmetros do Processo	Valor
Banho-Maria ($^{\circ}\text{C}$)	70
Temperatura no tanque de emulsão ($^{\circ}\text{C}$)	44-46
Velocidade de agitação no tanque de emulsão (rpm)	100
Fluxo da bomba (kg/h)	7
Temperatura de entrada/saída de NH_3 ($^{\circ}\text{C}$)	5 / 5
Cristalizador 1 – Temperatura de entrada ($^{\circ}\text{C}$)	44-48
Cristalizador 2 – Temperatura de entrada ($^{\circ}\text{C}$)	23-25
Temperatura de saída da gordura ($^{\circ}\text{C}$)	15-16

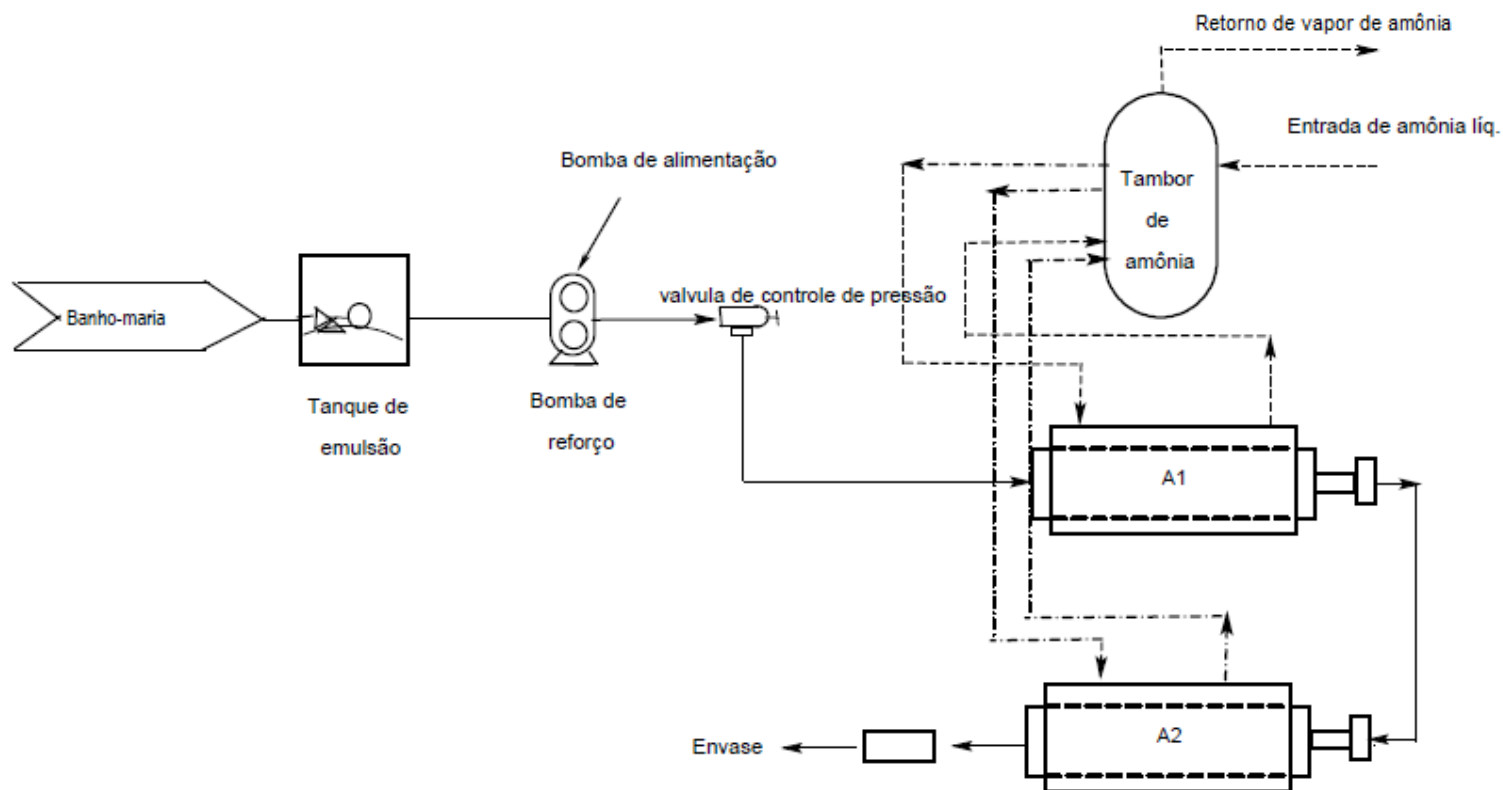


Figura 8. Esquema das etapas de cristalização de gorduras em planta piloto. A1 = cristalizador 1; A2 = cristalizador 2; Linhas pontilhadas = linha de amônia; Linhas cheias = fluxo das gorduras.

Após a cristalização, as gorduras foram acondicionadas em embalagens plásticas (aproximadamente 2 kg), lacradas e armazenadas em geladeira (5 a 8°C) por 48 horas e, decorrido este tempo, mantidas a 20°C até a utilização.

4.3.7. Elaboração dos recheios para biscoito tipo sanduíche

Os recheios foram produzidos utilizando-se as gorduras comerciais (GCR1 e GCR2) e os *blends* da rede neural (1A e 2A) cristalizados em planta piloto. A Tabela 6 apresenta a formulação dos recheios sugerida pela empresa Danisco Brasil Ltda.

Tabela 6. Formulação e percentual dos ingredientes utilizados nos recheios desenvolvidos.

Ingredientes	Percentual
Gordura	34,90
Açúcar	64,91
Sal	0,07
Aroma de frutas vermelhas 502874C	0,06
Corante: Solução 5% de vermelho Bordeaux	0,06

- ✓ GCR1: utilizada na produção do Recheio 1
- ✓ Formulação 1A: utilizada na produção do Recheio 1A
- ✓ GCR2: utilizada na produção do Recheio 2
- ✓ Formulação 2A: utilizada na produção do Recheio 2A

Os ingredientes foram pesados e misturados em uma batedeira planetária (KitchenAid, Heavy Duty, Model K5SS) (Figura 9). Os recheios foram preparados em Planta Piloto da empresa Danisco Brasil Ltda (Cotia – SP), conforme o procedimento a seguir:

- a) Pesar os ingredientes;
- b) Bater por 2 minutos, em velocidade média, em uma batedeira planetária;
- c) Homogeneizar, manualmente, e bater por mais 2 minutos à velocidade média;
- d) Homogeneizar, manualmente, e bater por mais 1 minuto à velocidade alta;
- e) Acondicionar os recheios em potes plásticos.

As similaridades e/ou diferenças na performance dos recheios foram avaliadas pelos seguintes métodos:



Figura 9. Produção dos recheios para biscoito tipo sanduíche.

Aderência do recheio ao biscoito (metodologia utilizada na empresa Danisco Brasil Ltda): Logo após o preparo dos recheios, aplicaram-se com luva de confeitiro, aproximadamente, 3 g de recheio em biscoitos tipo Lincoln (biscoito moldado) (Figura 10). Depois de recheados, os biscoitos foram armazenados em freezer (-10 a -8°C) por 10 minutos. Decorrido este tempo, os biscoitos foram retirados do freezer e avaliados, por meio de um teste empírico, quanto à aderência. Os especialistas da área avaliaram se os biscoitos desprendiam-se facilmente do recheio ao forçá-los com as mãos em sentidos opostos.



Figura 10. Aplicação do recheio nos biscoitos.

Consistência (textura) e adesividade - As medidas de consistência e adesividade dos recheios foram realizadas, em quadruplicata, pelo teste de penetração com cone acrílico de ângulo de 45°, em a analisador de textura TA-XT2i, conforme metodologia descrita no item 4.2.13.

Preparo das amostras: As amostras de recheio foram acondicionadas em ambiente controlado: por 24 horas em estufa (BOD) nas temperaturas de leitura (25°C e 35°C). Mediu-se a adesividade (gf.s): área de força negativa para a primeira compressão, representando o trabalho necessário para retirar o elemento de compressão da amostra (LEE; AKOH; LEE, 2008).

Densidade específica - A densidade específica dos recheios foi determinada segundo o método “*Creaming Volume Test – Método 8.1*”, descrito por O’Brien (2004). A preparação do recheio foi realizada como descrito no item 4.3.7, e a densidade específica medida conforme sugerido no Método 8.1, citado por O’Brien (2004). Este método avalia a capacidade de incorporação de ar de gorduras e margarinas. A densidade específica é reportada em g/cm^3 à temperatura do recheio após o preparo. As determinações foram realizadas em triplicata e em recipientes de 100mL.

Estabilidade térmica por ciclização (metodologia utilizada na empresa Danisco Brasil Ltda) - As amostras de recheios e os biscoitos recheados foram armazenados, em ambiente controlado (estufa BOD), para verificar a existência ou não de separação de fases (exsudação de óleo) a temperatura elevada (40°C):

- As amostras permaneceram a 25°C por 48 horas e, em seguida, foram expostas a 40°C por 120 horas. Posteriormente, foram mantidas por 48 horas a 25°C. A exsudação de óleo foi verificada visualmente.

4.3.8. Análise estatística

Os resultados das determinações de consistência, adesividade e densidade específica dos recheios foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) e ao Teste de Tukey ao nível de significância de 5% para a comparação entre as médias, utilizando-se o Programa Estatístico Statistica[®] (Data Analysis Software System), versão 7.0 (StatSoft, Inc - 2004).

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização das matérias-primas

5.1.1. Características de qualidade e identidade

As matérias-primas BI-1, BI-2, BI-3, BI-4 e o óleo de soja (OS) foram caracterizados para a avaliação dos índices de qualidade e identidade. A Tabela 7 apresenta os resultados de umidade e matéria volátil (UMV), ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxido (IP) e teor de sabões.

Tabela 7. Características de qualidade das matérias-primas.

Determinações	OS	BI-1	BI-2	BI-3	BI-4
UMV (%)	0,10 ± 0,03	0,14 ± 0,05	0,12 ± 0,04	0,10 ± 0,05	0,12 ± 0,01
AGL (%)	0,034 ± 0,002	0,083 ± 0,005	0,068 ± 0,003	0,053 ± 0,002	0,064 ± 0,004
IP (meq O ₂ /kg)	0,78 ± 0,03	0,90 ± 0,04	1,08 ± 0,06	0,63 ± 0,03	0,77 ± 0,02
Sabões (mg/kg)	0	0	0	0	0

Valores são as médias ± desvio padrão de três replicatas.

De acordo com a Resolução Brasileira RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005), os índices de qualidade das matérias-primas encontram-se dentro dos limites estabelecidos para óleos e gorduras modificados.

A Tabela 8 apresenta as características de identidade das matérias-primas: composição em ácidos graxos, teores de ácidos graxos saturados, insaturados e *trans*, índices de iodo e saponificação.

Tabela 8. Características de identidade das matérias-primas*.

Ácidos Graxos (%)	OS	BI-1	BI-2	BI-3	BI-4
C8 (caprílico)	-	0,09	0,19	-	-
C10 (cáprico)	-	0,08	0,19	-	-
C12 (láurico)	-	0,77	2,36	0,07	0,14
C14 (mirístico)	0,07	0,40	1,20	0,12	0,15
C16:0 (palmítico)	10,05	11,64	15,77	11,11	11,31
C16:1 (palmitoléico)	0,10	0,08	0,18	0,07	0,05
C17:0 (margárico)	0,10	0,13	0,15	0,12	0,15
C18:0 (esteárico)	3,86	29,46	46,06	27,60	51,68
C18:1 <i>trans</i>	-	0,65	1,07	-	-
C18:1 (oléico)	21,14	17,40	9,20	17,85	10,48
C18:2 <i>trans</i>	0,19	0,61	0,19	0,15	-
C18:2 (linoléico)	55,35	34,00	22,32	37,17	22,18
C18:3 <i>trans</i>	0,55	-	-	0,37	-
C18:3 (linolênico)	7,55	3,40	0,17	4,03	2,50
C20:0 (araquídico)	0,35	0,49	0,49	0,49	0,57
C20:1 (gadoléico)	0,16	0,15	-	0,16	0,09
C22:0 (behênico)	0,38	0,47	0,31	0,50	0,50
C24:0 (lignocérico)	0,15	0,18	0,15	0,19	0,20
Saturados (%)	14,96	43,71	66,87	40,20	64,70
Monoinsaturados (%)	21,40	17,63	9,38	18,08	10,62
Poliinsaturados (%)	62,90	37,40	22,49	41,20	24,68
<i>Trans</i> totais (%)	0,74	1,26	1,26	0,52	-
I.I	134	83	47	90	54
I.S	194	195	197	193	192

I.I = Índice de iodo (g I₂/100 g); I.S = Índice de saponificação (mg KOH/g); -: não detectado.

*Os resultados exprimem a média de duas determinações.

A composição em ácidos graxos obtida experimentalmente para o óleo de soja está em conformidade com a literatura consultada (O'BRIEN, 2004; BRASIL, 2005). Os resultados confirmam que o óleo de soja apresenta em sua composição principalmente os ácidos linoléico (55,35%), oléico (21,14%) e palmítico (10,05%). Verificou-se também uma baixa quantidade de ácidos graxos saturados (14,96%), a qual é uma característica típica de óleos vegetais.

Segundo o Codex Alimentarius (2005), os índices de iodo e de saponificação do óleo de soja variam de 124 a 139 (g I₂/ 100g) e de 189 a 195 (mg KOH/g), respectivamente. Pode-se observar que os valores obtidos para o óleo de soja situam-se na faixa estabelecida pela legislação.

De acordo com os dados obtidos para a composição em ácidos graxos (Tabela 8), nota-se que à medida que aumenta a proporção de óleo de soja totalmente hidrogenado, conforme apresentado no item 4.1.1, eleva-se o teor de saturação de 40,20 a 66,87%. Os ácidos graxos predominantes nas bases interesterificadas são: palmítico (11,11 a 15,77%), esteárico (27,60 a 51,68%), oléico (9,20 a 17,85%) e linoléico (22,18 a 37,17%). O maior teor de ácido palmítico na amostra BI-2 (15,77%), em relação às outras matérias-primas, é explicado pela presença de óleo de algodão em sua composição (35%). E a presença de óleo de palmiste nas amostras BI-1 e BI-2 é confirmada pelos teores de ácido láurico (0,77 a 2,36%).

Zeitoun et al. (1993) reportaram a interesterificação química de óleo de soja totalmente hidrogenado, com óleo de soja refinado, na proporção de 1:1. A composição em ácidos graxos da mistura interesterificada indicou a presença de 10,2% de ácido palmítico, 46,9% de ácido esteárico, 12,3% de ácido oléico, 26,6% de ácido linoléico e 4% de ácido linolênico.

Ribeiro et al. (2009b) estudaram a interesterificação química de misturas de óleo de soja (OS) e óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH), com teores de OSTH iguais a 10, 20, 30, 40 e 50% (m/m). A mistura 70%OS/30%OSTH apresentou 11,39% de ácido palmítico, 28,82% de ácido esteárico, 16,03% de

ácido oléico, 38,55% de ácido linoléico e 3,75% de ácido linolênico, valores muito próximos aos da base interesterificada BI-3 (70%OS/30%OSTH).

Os resultados de índice de iodo calculado para as bases interesterificadas estão de acordo com a composição em ácidos graxos, já que este índice relaciona-se com o grau de insaturação da amostra (ERICKSON, 1995; GUNSTONE; HARWOOD, 2007). Desta forma, por apresentar maior teor de ácidos graxos saturados, a BI-2 foi a que apresentou menor valor de índice de iodo.

Na Tabela 8, verifica-se que a matéria-prima BI-4 não apresentou ácidos graxos *trans* em sua composição e o óleo de soja, BI-1, BI-2, BI-3 apresentaram teores reduzidos dos mesmos (0,52 a 1,26%), o que é considerado importante do ponto de vista nutricional (RIBEIRO et al., 2009a). De acordo com Martin et al. (2005), Ackman e Tag (1998), os isômeros *trans* podem ser formados, embora em pequenas quantidades, no processo de desodorização de óleos e gorduras vegetais e em operações de fritura de alimentos, por mecanismo induzido termicamente.

Martin et al. (2008) determinaram as composições em ácidos graxos das principais marcas de óleo de soja comercializadas no Brasil. Em média, os níveis de ácidos graxos *trans* (AGT) variaram entre 0,8 e 2,6% do total de ácidos graxos e compreenderam os isômeros dos ácidos oléico (18:1), linoléico (18:2), e linolênico (18:3). Os níveis de AGT 18:1 foram menores que 0,1% em todas as marcas estudadas. Entre os AGT poliinsaturados, 18:3 foi o predominante, com níveis variando de 0,5 a 1,4%. Este grupo compreende ácidos graxos mono e di-*trans*, sendo o principal composto o 18:3 9*c*, 12*c*, 15*t*. As quantidades de AGT 18:2 variaram de 0,3 a 1,1%, com predominância do ácido 18:2 9*c*, 12*t*. Teores do ácido alfa-linolênico variaram de 3,5 a 5,4%, com um valor médio de 4,1%. O grau de isomerização dos ácidos linoléico e alfa-linolênico variaram de 0,5 a 2,1% e de 9,1 a 27,2%, respectivamente.

De acordo com List et al. (1977), 80 partes de óleo de soja mais 20 partes de óleo de soja totalmente hidrogenado submetidos à interesterificação, produzem

gordura adequada para elaboração de margarina cremosa. A gordura apresentou em sua composição 31,7% de ácidos graxos saturados, 16,6% de ácidos graxos monoinsaturados, 51,5% de ácidos graxos poliinsaturados e 1,6% de ácidos graxos *trans*.

Óleos e gorduras são considerados amostras complexas, devido ao grande número de diferentes triacilgliceróis que os compõem. Desta maneira, a identificação de triacilgliceróis torna-se um difícil processo, no qual o número de possíveis formas estruturais é muito grande comparado ao número de ácidos graxos presentes (RIBEIRO et al., 2009a). Sob o ponto de vista tecnológico, o perfil triacilglicerólico representa a chave para o entendimento de várias propriedades físicas de um óleo ou gordura (BUCHGRABER et al., 2004).

A Tabela 9 mostra os principais triacilgliceróis que compõem os diversos grupos classificados segundo o número de carbonos, para as matérias-primas, conforme análise experimental.

Para o óleo de soja, os triacilgliceróis em maiores quantidades obtidos pelo método cromatográfico foram PLO, PLL, OLO, OLL e LLL. Estes dados estão de acordo com Ribeiro et al. (2009c), que encontraram teores de 10,38%, 15,62%, 10,25%, 18,99% e 21,06%, respectivamente.

Na amostra BI-1 foram identificados 24 triacilgliceróis diferentes, contendo 7 ácidos graxos distintos. As espécies em maior quantidade consistiram do PLSt (8,50%), StLSt (10,55%), StLO (8,92%) e StLL (10,43%). A amostra BI-2 apresentou 27 triacilgliceróis, sendo o PStSt (11,97%), PLSt (11,67%), StStSt (10,57%) e StLSt (14,82%), espécies majoritárias.

Tabela 9. Composição em triacilgliceróis (TAG) das matérias-primas*.

NC	TAG (%)	OS	BI-1	BI-2	BI-3	BI-4
C42	LaMP	-	-	0,79	-	-
	LaOLa	-	-	0,28	-	-
C44	LaPP	-	-	0,56	-	-
	LaOM	-	-	0,34	-	-
C46	LaPSt	-	0,33	0,72	-	-
	LaOP	-	0,30	0,43	-	-
	LaLP	-	0,39	0,48	-	-
C48	PPP	-	0,51	1,69	-	-
	MOP	-	0,35	0,52	-	-
	MLP	-	-	0,92	-	-
C50	PPSt	-	1,91	5,08	1,65	3,06
	POP	0,92	1,77	2,04	1,08	1,09
	PLP	2,83	2,46	3,05	2,36	1,53
C52	PStSt	-	4,91	11,97	5,88	11,40
	POSt	0,66	4,36	4,69	3,13	5,01
	POO	3,41	1,68	0,98	2,15	0,48
	PLSt	1,73	8,50	11,67	6,26	9,41
	PLO	10,56	5,61	2,68	6,37	2,20
	PLL	15,15	6,35	3,33	8,33	2,99
	PLnL	3,15	-	-	-	-
C54	StStSt	-	4,80	10,57	7,94	14,34
	StOSt	-	4,48	5,50	4,58	8,87
	StOO	0,77	1,67	0,83	0,95	-
	StLSt	-	10,55	14,82	11,46	18,66
	OOO	3,29	-	-	-	-
	StLO	2,72	8,92	4,97	5,44	6,69
	OLO	12,19	3,14	-	4,78	-
	StLL	-	10,43	7,17	6,39	8,93
	OLL	17,62	7,24	1,62	8,85	1,71
	LLL	19,98	7,34	2,30	9,90	2,90
	LLnL	5,02	2,00	-	2,50	0,73

La= ácido láurico; M= ácido mirístico; P= ácido palmítico; St= ácido esteárico; O= ácido oléico; L= ácido linoléico; Ln= ácido linolênico. -: não detectado. *Médias de duas determinações.

Nas bases BI-3 e BI-4 foram identificados 19 e 17 triacilgliceróis, respectivamente. Para a BI-3, os triacilgliceróis PLL, StLSt, OLL e LLL foram os que se apresentaram em maior proporção. No que se refere à BI-4, as espécies que predominaram foram PStSt, PLSt, StStSt, StOSt, StLSt e StLL. Ribeiro et al. (2009c) também relataram, como espécies predominantes em misturas interesterificadas 50:50 óleo de soja totalmente hidrogenado: óleo de soja, os seguintes triacilgliceróis: PStSt, PLSt, StStSt, StOSt, StLSt e StLL com quantidades de 10,40%, 9,29%, 11,47%, 8,54%, 15,48% e 10,28%, respectivamente.

Os demais ácidos graxos presentes nas matérias-primas avaliadas e que não constituem as espécies triacilglicéricas verificadas na Tabela 9, provavelmente contribuíram para a formação de triacilgliceróis em quantidades mínimas, de difícil separação ou detecção.

A presença dos triacilgliceróis PLSt (6,26% a 11,67%), StOSt (4,48% a 8,87%) e StLSt (10,55% a 18,66%) assegura às gorduras propriedades de aeração, lubrificação e barreira de umidade; as espécies StLO (4,97% a 8,92%) e StLL (6,39% a 10,43%) também contribuem para boa lubrificação e para as características de brilho; PPSt e PStSt conferem importantes qualidades como estrutura e barreira de umidade, contribuindo para a funcionalidade tecnológica das bases interesterificadas (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002; O'BRIEN, 2004; RIBEIRO et al., 2009b). No entanto, gorduras com baixo teor de StStSt são desejáveis para aplicações alimentícias, já que esse triacilglicerol proporciona sensação de arenosidade e cerosidade na boca (O'BRIEN, 2004).

A Tabela 10 apresenta a composição das matérias-primas segundo os teores de triacilgliceróis dos tipos trissaturados (SSS), monoinsaturados (SSU), diinsaturados (SUU) e triinsaturados (UUU). O teor total de triinsaturados do óleo de soja correspondeu a 58,10%, demonstrando ser a classe majoritária. A amostra BI-1 apresentou maiores teores de SSU (33,16%) e SUU (34,66%). De acordo com Silva e Gioielli (2006), as propriedades funcionais dos alimentos gordurosos podem ser relacionadas à composição triacilglicérica da gordura que os compõe.

Os triacilgliceróis SSU, com pontos de fusão entre 27°C a 42°C, são responsáveis pela estrutura destes produtos. Os triacilgliceróis SUU são importantes no que se refere às propriedades de fusão à temperatura corporal e plasticidade dos mesmos à temperatura ambiente (O'BRIEN, 2004; HOFFMANN, 1989). Os triacilgliceróis UUU, com pontos de fusão entre -14 a 1°C, contribuem para a maciez dos alimentos (WIEDERMANN, 1978; BESSLER; ORTHOEFER, 1983). Logo, o acréscimo nos teores de SSU e SUU das misturas óleo de soja: óleo de soja totalmente hidrogenado, promovido pela interesterificação química, está associado ao aumento da funcionalidade tecnológica, melhoria das características sensoriais e, portanto, maior potencial de aplicação destas bases interesterificadas em alimentos (RIBEIRO et al., 2009d).

Tabela 10. Teores de SSS, SSU, SUU e UUU das matérias-primas*.

TAG (%)	OS	BI-1	BI-2	BI-3	BI-4
SSS	-	12,46	31,38	15,47	28,80
SSU	6,14	33,16	44,74	28,87	44,57
SUU	35,76	34,66	19,96	29,63	21,29
UUU	58,10	19,72	3,92	26,03	5,34

-: não detectado. *Os resultados exprimem a média de duas repetições.

A amostra BI-3 mostrou teores aproximados de SSU (28,87%), SUU (29,63%) e UUU (26,03%). As bases BI-2 e BI-4 apresentaram SSS e SSU como classes triacilglicerólicas predominantes. Estes resultados estão coerentes, já que estas amostras foram produzidas com 60% de soja totalmente hidrogenada.

As análises da composição triacilglicerólica representam uma indicação verdadeira de como ocorre o processo de randomização, sendo extremamente úteis para monitorar a modificação de gorduras interesterificadas e delinear aplicações específicas para as mesmas (O'BRIEN, 2004). Aparentemente, os resultados de composição triacilglicerólica, apresentados nas Tabelas 9 e 10, sugerem que a distribuição totalmente ao acaso nas bases interesterificadas não

foi alcançada, devido ao equilíbrio termodinâmico não ter sido atingido nas condições de processo utilizadas. De acordo com Grimaldi, Gonçalves e Ando (2005), a reação de interesterificação química, apesar de bastante divulgada em termos de parâmetros de processo, deve ser sempre otimizada sob as condições de trabalho. Fatores como qualidade da matéria-prima e catalisador, agitação, temperatura e tempo de reação são passíveis de interferências na qualidade do produto final, ou seja, podem influenciar as propriedades finais da nova composição triacilglicerólica (MARANGONI; ROUSSEAU, 1995).

5.1.2. Conteúdo de gordura sólida das bases interesterificadas

A interesterificação de óleos e gorduras pode ser aplicada por diversas razões: para influenciar o comportamento na fusão, fornecendo consistência desejada em temperatura ambiente e de refrigeração; para melhorar ou modificar o comportamento cristalino, de forma a facilitar os processos de produção; e, para diminuir a tendência à recristalização durante a vida útil do produto. A determinação do conteúdo de gordura sólida em função da temperatura é uma importante ferramenta para auxiliar na avaliação de todos estes fatores citados anteriormente (ROZENAAL, 1982).

Os resultados do conteúdo de gordura sólida (SFC) das bases interesterificadas BI-1, BI-2, BI-3 e BI-4 em função da temperatura estão apresentados na Figura 11, representando a média de duas determinações.

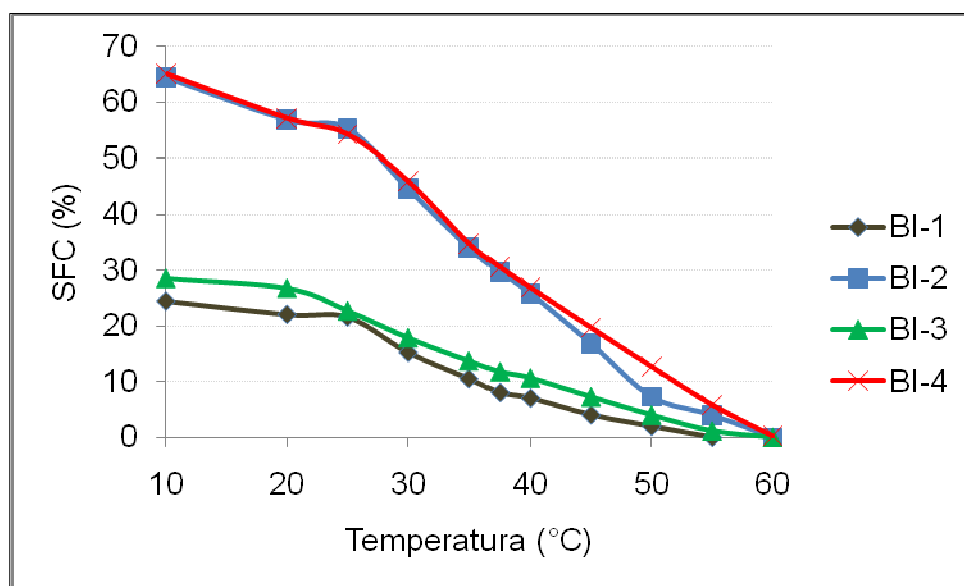


Figura 11. Conteúdo de gordura sólida (SFC) das bases interesterificadas BI-1 e BI-2; BI-3 e BI-4, determinado conforme itens 4.2.7.1 e 4.2.7.2, respectivamente.

Os resultados das curvas de sólidos demonstraram que as bases interesterificadas apresentam perfis distintos, possibilitando obter misturas que cobrem faixas variadas de conteúdo de gordura sólida em função da temperatura. Nas quatro amostras, observa-se que o aumento da temperatura provocou uma redução do conteúdo de gordura sólida devido à fusão dos cristais.

Pode-se verificar que o teor de sólidos das bases BI-2 e BI-4 é bem mais elevado, em relação ao das amostras BI-1 e BI-3, em todas as temperaturas analisadas, menores que 60°C. Este resultado relaciona-se com a maior proporção de SSS e SSU apresentada pelas bases BI-2 e BI-4 (Tabela 10), sabendo-se que os triacilgliceróis trissaturados, com pontos de fusão de 56°C a 65°C, e alguns monoinsaturados, com pontos de fusão de 27°C a 42°C, são os responsáveis pela estrutura do produto (HOFFMANN, 1989; GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002; O'BRIEN, 2004).

A Figura 12 apresenta a correlação entre a soma percentual de triacilgliceróis dos tipos trissaturados (SSS) e monoinsaturados (SSU) e o

conteúdo de gordura sólida a 20°C das bases interesterificadas. Observa-se que a diminuição nos teores de SSS e SSU promove redução no conteúdo de gordura sólida. Sotero Solis, Gioielli e Polakiewicz (2001) obtiveram correlação linear entre o conteúdo de gordura sólida a 20°C e a somatória dos teores de TAG triessaturados e dissaturados de misturas de diferentes proporções de gordura da castanha do Pará interesterificadas.

Estudos conduzidos por Ribeiro et al. (2009b) demonstraram que as gorduras interesterificadas soja-soja exigem um tempo adicional de temperagem para completar a estabilização dos polimórficos, devido a sua composição em triacilgliceróis. O alto teor das espécies StLSt, StLO e StLL, produzidos de forma aleatória, pode estar relacionada com a estabilização incompleta da cristalização nos intervalos de tempo estabelecido pelo método AOCS Cd 16b-93 (AOCS, 2004).

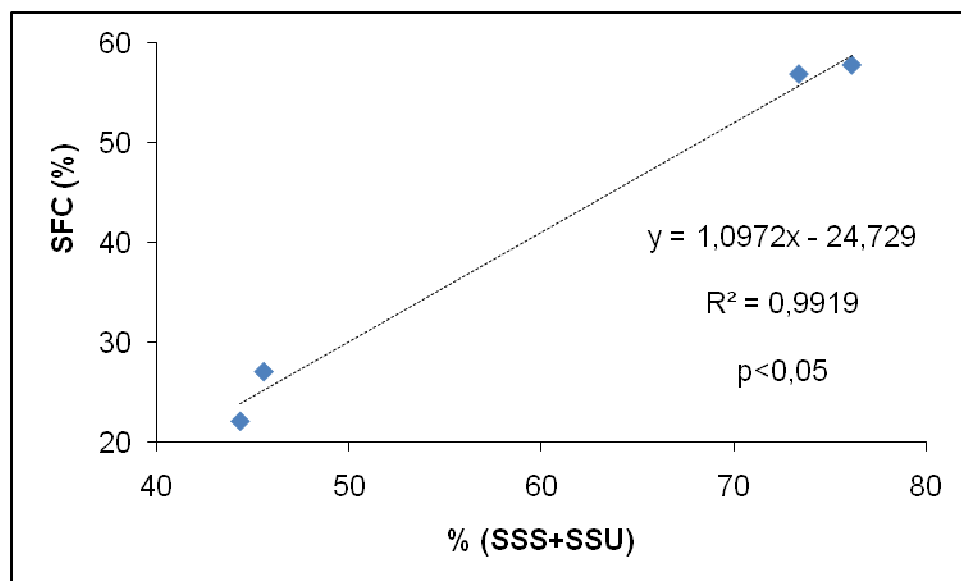


Figura 12. Correlação entre o conteúdo de gordura sólida (SFC) a 20°C e a composição em triacilgliceróis SSS e SSU das bases interesterificadas.

Petrauskaite et al. (1998) relataram a interesterificação de óleo de soja (OS) e óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH), em proporções variáveis entre

90:10 a 50:50 (%m/m), com o intuito de obter gorduras zero *trans* com características funcionais similares às gorduras comerciais disponíveis. Misturas interesterificadas com 70% de OS e 30% de Osth revelaram-se semelhantes aos *shortenings* comerciais, apresentando teor de sólidos de 22,4% (10°C), 20,9% (20°C) e 9,9% (30°C). Entretanto, misturas com 75% de OS e 25% de Osth apresentaram teor de sólidos de 19,4% (10°C), 16,6% (20°C) e 7,3% (30°C), sendo indicadas para aplicação em produtos de confeitaria.

5.1.3. Pontos de fusão

De acordo com Karabulut, Turan e Ergin (2004), o ponto de fusão das gorduras e óleos altera-se com o comprimento da cadeia dos ácidos graxos, grau de insaturação, conteúdo de ácidos graxos *trans* e posição dos ácidos graxos na molécula do glicerol. O ponto de amolecimento de gorduras é utilizado como maneira de determinar os pontos de fusão de diversos produtos alimentícios (ROUSSEAU; MARANGONI, 1999). Como as gorduras não são substâncias puras, não apresentam uma temperatura de fusão definida, e os resultados vão depender do método experimental aplicado (TIMMS, 1985). A Tabela 11 exibe os pontos de fusão das bases interesterificadas.

Tabela 11. Pontos de fusão (PF) das bases interesterificadas.

Matérias-primas	Ponto de Fusão*
BI-1	47,4°C
BI-2	53,1°C
BI-3	50,4°C
BI-4	56,8°C

*Cada valor é a média de duas repetições. Os PF das amostras BI-1 e BI-2; BI-3 e BI-4 foram obtidos conforme itens 4.2.8 e 4.2.9, respectivamente.

Os maiores pontos de fusão foram registrados para as bases BI-2 e BI-4, fato este coerente com as composições em ácidos graxos e triacilglicerólica, visto

que estas amostras apresentaram maiores teores de ácidos graxos saturados e de triacilgliceróis do tipo SSS. Segundo Dian, Sundram e Idris (2007), a interesterificação de óleos totalmente hidrogenados com óleos líquidos promovem a redução do ponto de fusão em relação à mistura original, devido principalmente ao decréscimo do teor de triacilgliceróis trissaturados.

Petrauskaite et al. (1998) determinaram os pontos de fusão de misturas interesterificadas de óleo de soja (OS) e óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH) e encontraram valores de 38°C, 47°C e 53°C para as misturas contendo 75% OS e 25% OSTH, 70% OS e 30% OSTH, 60% OS e 40% OSTH, respectivamente. Observa-se que o ponto de fusão obtido pelos autores para a mistura 70% OS e 30% OSTH é próximo ao encontrado para a base BI-3 (70%OS/30%OSTH).

5.1.4. Comportamento térmico

A Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) é a técnica termoanalítica mais empregada no estudo de óleos e gorduras. Os diversos fenômenos térmicos relacionados a estas matérias-primas são verificados pelo monitoramento de mudanças de entalpia e de transições de fase das diversas misturas de triacilgliceróis (CHE MAN et al., 2003). A avaliação por DSC fornece medidas diretas sobre a energia envolvida nos processos de fusão e cristalização de óleos e gorduras. A cristalização de óleos resulta em contração de volume, associada a um efeito exotérmico. A fusão de gorduras, contrariamente, concorre para expansão de volume, caracterizando um efeito endotérmico. Em geral, óleos e gorduras podem exibir um comportamento térmico extremamente complexo, o qual será altamente dependente da composição química e do protocolo para o experimento do DSC (TAN; CHE MAN, 2002).

As Tabelas 12 e 13 apresentam os parâmetros referentes aos termogramas de cristalização e fusão das bases interesterificadas.

Tabela 12. Temperatura *onset* de cristalização (T_{oc}), temperatura de pico de cristalização (T_{pc}), entalpia de cristalização (ΔH_c) e temperatura final de cristalização (T_{fc}) das matérias-primas*.

Amostras	T_{oc} (°C)	T_{pc} 1 (°C)	T_{pc} 2 (°C)	ΔH_c 1 (J/g)	ΔH_c 2 (J/g)	T_{fc} (°C)
BI-1	32,24	28,13	10,97	12,13	32,65	-13,97
BI-2	39,14	34,47	15,97	32,47	42,62	-13,62
BI-3	33,78	32,09	10,32	17,05	27,97	-16,14
BI-4	38,95	36,88	17,73	32,95	47,27	-11,21

*Os resultados exprimem a média de duas repetições.

Tabela 13. Temperatura *onset* de fusão (T_{of}), temperatura de pico de fusão (T_{pf}), entalpia de fusão (ΔH_f) e temperatura final de fusão (T_{ff}) das matérias-primas*.

Amostras	T_{of} (°C)	T_{pf} 1 (°C)	T_{pf} 2 (°C)	ΔH_f 1 (J/g)	ΔH_f 2 (J/g)	T_{ff} (°C)
BI-1	-21,29	11,35	45,85	33,24	25,95	49,49
BI-2	-12,23	16,68	50,43	55,44	64,81	55,83
BI-3	-29,83	11,75	48,57	53,24	34,64	52,00
BI-4	-12,56	20,04	51,53	54,00	43,21	56,61

*Cada valor é a média de duas determinações.

As Figuras 13, 14, 15 e 16 demonstram as curvas de cristalização e fusão das matérias-primas obtidas por DSC. Curvas estreitas e pontiagudas indicam um abundante processo de cristalização. Por outro lado, picos largos de entalpias de cristalização indicam um baixo crescimento cristalino, com re-fusão dos cristais ocorrendo mais freqüentemente (HUMPHREY; NARINE, 2004).

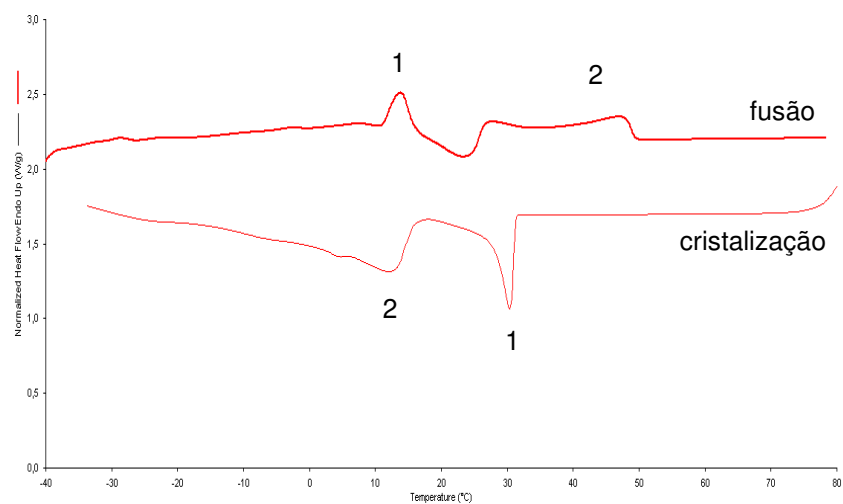


Figura 13. Curvas de cristalização e fusão da base interesterificada BI-1.

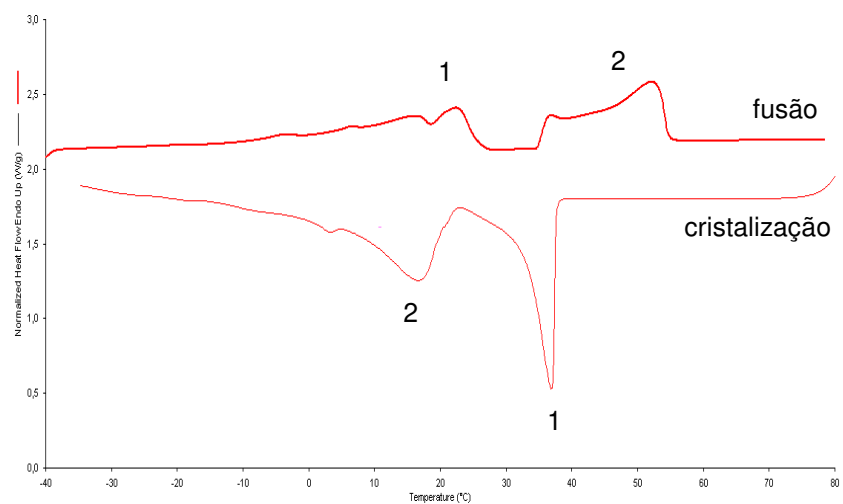


Figura 14. Curvas de cristalização e fusão da base interesterificada BI-2.

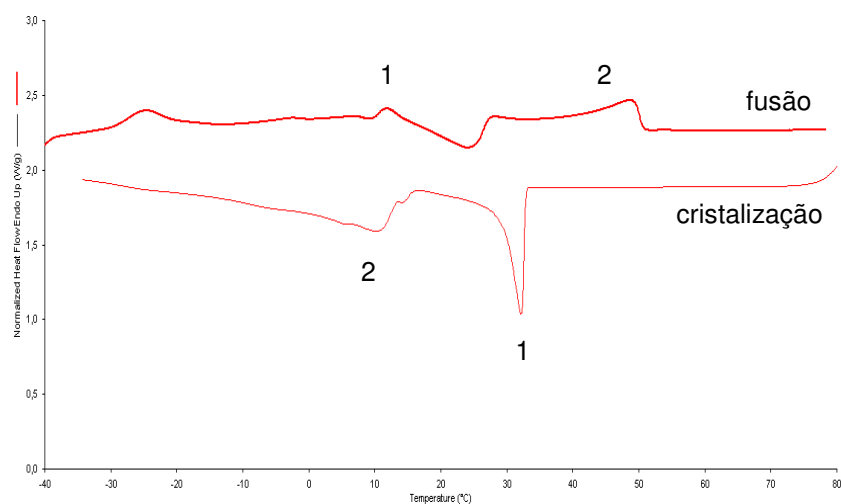


Figura 15. Curvas de cristalização e fusão da base interesterificada BI-3.

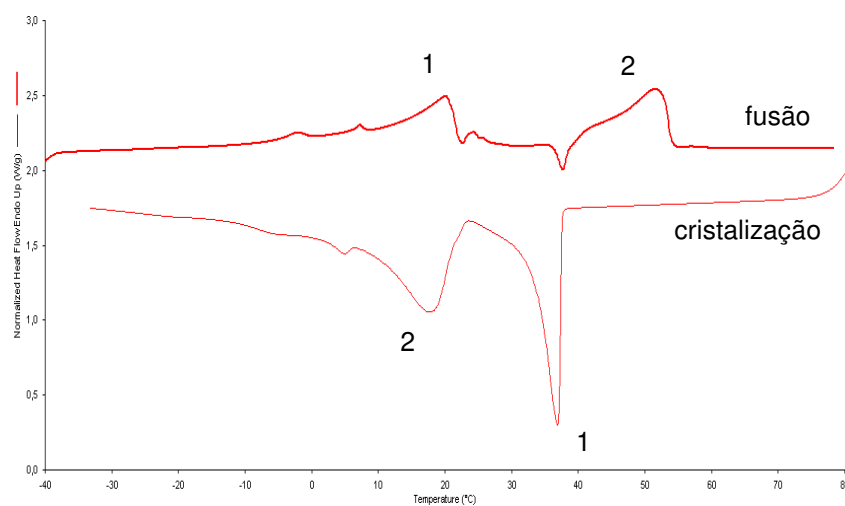


Figura 16. Curvas de cristalização e fusão da base interesterificada BI-4.

As temperaturas *onset* de cristalização das bases BI-2 e BI-4 (39,14°C e 38,95°C) foram superiores as determinadas para BI-1 e BI-3 (32,24°C e 33,78°C), indicando que a cristalização iniciou-se primeiramente para as frações com maior teor de triacilgliceróis do tipo triessaturados (SSS) (Tabela 10). Pode-se verificar que, nas bases interesterificadas, as temperaturas *onset* de cristalização

elevaram-se com o aumento da porcentagem de óleo de soja totalmente hidrogenado utilizado em sua fabricação.

Humphrey e Narine (2004) estudaram a cristalização e fusão de 24 *shortenings* contendo gorduras totalmente hidrogenadas (canola, algodão, palma, banha, soja e sebo) nas diluições de 10-25% (p/p) em óleo de soja. Os autores verificaram uma relação positiva entre o aumento de SSS (triacilgliceróis trissaturados) e a temperatura *onset* de cristalização para todas as amostras oleosas, exceto aquelas constituídas de algodão em óleo de soja ou banha em óleo de soja.

As temperaturas de picos de cristalização e fusão correspondem à evolução máxima dos picos, ou seja, onde o efeito térmico é máximo, sendo fortemente influenciadas pelas taxas de resfriamento e aquecimento utilizadas na análise. Referem-se à temperatura na qual a maior proporção de espécies lipídicas cristalizam-se ou fundem-se, dependendo da transição de fase em questão (RIBEIRO et al., 2009d). As bases BI-2 e BI-4 apresentaram temperaturas de picos de cristalização ($T_{pc\ 1}$ e $T_{pc\ 2}$) maiores que as encontradas para BI-1 e BI-3 (Tabela 12). Pelo formato dos picos de cristalização das matérias-primas (Figuras 13, 14, 15 e 16), observa-se que quanto maior a proporção de triacilgliceróis SSS (Tabela 10), maior a temperatura de pico. Humphrey e Narine (2004) compararam frações totalmente hidrogenadas de diferentes origens com a palma totalmente hidrogenada e verificaram que a temperatura de pico máximo, na cristalização desta amostra, foi menor que a das outras frações devido ao seu menor teor de SSS.

A subdivisão da curva de cristalização de um óleo ou gordura em diferentes regiões exotérmicas corresponde a diferentes tipos de triacilgliceróis (TAN; CHE MAN, 2002). Analisando as Figuras 13, 14, 15 e 16, verifica-se que as curvas de cristalização das bases interesterificadas apresentaram dois grupos distintos de acordo com o grau de saturação. O primeiro pico (pico 1) representa a fração mais saturada (SSS e SSU) da amostra e o segundo pico (pico 2) a fração mais insaturada (SUU e UUU).

Observa-se também que, à medida que se eleva o teor de soja totalmente hidrogenada na formulação das bases interesterificadas, o valor da entalpia de cristalização (J/g) aumenta (Tabela 12), indicando que as amostras BI-2 e BI-4 liberam maior quantidade de energia para cristalizar, por apresentarem maior teor de triacilgliceróis SSS e SSU (Tabela 10) e, conseqüentemente, menor proporção de triacilgliceróis altamente insaturados (OLO, OLL, LLL e LLnL) (Tabela 9), os quais apresentam baixo ponto de fusão. A presença de um pico de cristalização mais estreito e de maior intensidade (pico 1) nas bases BI-2 e BI-4 é devido à presença dos triacilgliceróis altamente saturados (Tabela 9). Segundo Dimick (1991) e Campos (2005), o valor da entalpia de cristalização é fortemente relacionado ao arranjo intermolecular das espécies triacilglicerólicas.

Os resultados obtidos para as T_{pc} 1 (32,09°C) e T_{pc} 2 (10,32°C) da base BI-3 (70%OS/30%OSTH) foram próximos aos encontrados por Ribeiro et al. (2009b), que avaliaram misturas interesterificadas de óleo de soja totalmente hidrogenado e óleo de soja refinado, na proporção de 30:70, utilizando o mesmo método. Estes autores encontraram valores de T_{pc} 1 e T_{pc} 2 de 34,80°C e 12,46°C, respectivamente.

Conforme observado na Tabela 13, a amostra BI-3 apresentou menor temperatura *onset* de fusão (-29,83°C), resultado em concordância com a composição triacilglicerólica, uma vez que esta amostra apresenta maior teor de triacilgliceróis UUU (26,03%). Em relação à temperatura de pico, foram observados 2 picos principais de fusão para as bases interesterificadas (Figuras 13, 14, 15 e 16). O primeiro grupo (pico 1) é constituído por triacilgliceróis mais insaturados (UUU e SUU) e o segundo grupo (pico 2) por compostos mais saturados (SSS e SSU).

As maiores temperaturas finais de fusão das bases BI-2 e BI-4 (55,83°C e 56,61°C), em relação às bases BI-1 e BI-3 (49,49°C e 52°C), são devidas aos maiores teores de triacilgliceróis de elevado ponto de fusão, como trissaturados e dissaturados (Tabelas 9). Entre estes, podem ser destacados os seguintes triacilgliceróis: StStSt= 65°C, PStSt= 61,1°C, PPSt= 60°C, StStO= 41,7°C, onde P=

ácido palmítico, St= ácido esteárico e O= ácido oléico (WIEDERMANN, 1978; OBRIEN, 2004).

Segundo Chiu, Gioielli e Grimaldi (2008), a técnica de DSC é sensível e determina em qual temperatura a gordura está completamente no estado líquido, ao contrário de outros métodos subjetivos de determinação dos pontos de amolecimento e de fusão, nos quais a olho nu não é possível detectar os cristais menores ainda presentes na amostra.

Comparando as curvas de fusão das matérias-primas, verifica-se que os valores de entalpia do pico 2 para as bases BI-1 e BI-3 (25,95 J/g e 34,64 J/g) são menores que para as matérias-primas BI-2 e BI-4 (64,81 J/g e 43,21 J/g). Ou seja, as bases BI-2 e BI-4 consomem maior quantidade de energia para fundir (maior área de pico), devido à maior concentração de triacilgliceróis trissaturados (28,80% a 31,38%) e dissaturados (44,57% a 44,74%). Valores mais elevados de entalpia de fusão indicam que estas gorduras são mais difíceis de fundir nas condições de análises (GRIMALDI et al., 2001). Notou-se também a ocorrência de recristalização, caracterizada pela porção abaixo da linha base nas curvas de fusão das quatro matérias-primas, entre 20°C e 30°C para BI-1 e BI-3 e entre 25°C e 40°C para BI-2 e BI-4, conforme Figuras 13, 14, 15 e 16.

O aumento da quantidade de gorduras totalmente hidrogenadas em uma mistura aumenta a entalpia de fusão da amostra resultante. Tal situação é esperada porque as gorduras totalmente hidrogenadas são compostas por triacilgliceróis de alto ponto de fusão. Assim, o aumento da energia térmica absorvida está relacionado ao aumento da porcentagem de gordura totalmente hidrogenada presente na amostra (HUMPHREY; NARINE, 2004).

5.2. Redes neurais para formulação de gorduras

5.2.1. Rede Neural 1

5.2.1.1. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão das amostras-exemplo da Rede Neural 1

A Tabela 14 apresenta o conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão das 62 amostras-exemplo formuladas com bases interesterificadas (BI-1 e BI-2) e óleo de soja e utilizadas para o treinamento da Rede Neural 1.

De acordo com Chiu e Gioielli (2002b), a mistura também pode ser uma ferramenta na obtenção de bases gordurosas mais adequadas, visando à elaboração de diferentes produtos com características específicas, uma vez que permite combinar componentes sólidos e líquidos com características físico-químicas distintas, resultando em produtos que combinam diversos parâmetros. As interações que ocorrem entre os triacilgliceróis nas misturas binárias são os principais fatores que influenciam os comportamentos de fusão e cristalização das gorduras.

Tabela 14. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão (PF) das amostras-exemplo utilizadas no treinamento da Rede Neural 1.

Formulação (%)			Conteúdo de gordura sólida (%)									PF
BI2	BI1	Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	40°C	45°C	50°C	(°C)
0	90	10	20,43	19,66	18,33	13,06	8,75	6,89	6,11	3,48	0,99	46,50
0	80	20	17,94	17,10	15,53	10,70	7,74	5,66	4,99	2,85	0,99	46,20
0	70	30	16,58	14,45	12,50	9,00	6,34	4,80	4,32	2,30	0,85	45,85
0	60	40	14,16	13,43	10,17	7,47	5,06	4,09	3,45	1,85	0,53	45,30
0	50	50	11,25	10,42	7,78	5,90	4,08	3,52	2,86	1,42	0,19	44,05
0	40	60	8,54	7,67	5,68	4,38	3,00	2,63	2,32	1,19	0,00	42,05
0	30	70	6,22	5,01	4,14	3,00	2,38	1,95	1,52	0,59	0,00	39,00
0	20	80	4,14	3,20	2,52	1,77	1,30	1,22	0,73	0,00	0,00	32,25
10	80	10	24,07	23,32	21,63	15,24	11,13	8,69	7,59	4,24	1,94	47,65
20	70	10	28,43	27,28	24,59	17,77	13,35	10,26	8,99	5,36	2,43	48,55
30	60	10	33,11	31,08	27,47	20,23	15,00	12,10	10,70	6,19	3,21	49,40
40	50	10	37,95	35,10	30,79	23,04	17,34	13,90	12,54	7,12	3,97	50,05
50	40	10	42,63	38,96	34,13	25,99	19,75	16,08	14,19	8,33	4,71	50,70
60	30	10	47,23	42,56	37,31	28,81	22,22	18,17	16,17	9,61	5,22	51,00
70	20	10	50,16	46,45	40,93	32,30	24,37	21,33	18,02	10,81	5,97	51,40
80	10	10	53,92	49,32	44,11	35,28	26,98	23,52	20,05	12,39	6,42	51,85
10	70	20	21,61	20,63	18,56	13,14	9,60	7,25	6,51	3,48	1,58	47,40
20	60	20	26,27	24,41	21,39	16,05	11,57	9,04	7,89	4,72	2,19	47,95
30	50	20	30,34	28,09	24,29	17,99	13,46	10,79	9,24	5,30	2,68	48,70
40	40	20	34,74	31,62	27,33	21,12	15,63	12,63	11,18	6,34	3,40	49,45
50	30	20	39,21	35,31	30,53	23,96	17,95	14,65	12,84	7,52	4,14	50,30
60	20	20	43,19	38,82	33,84	26,89	19,99	16,50	14,63	8,52	4,80	50,60
70	10	20	47,21	44,66	37,57	29,59	22,44	19,64	16,39	9,89	5,58	50,90
10	60	30	20,69	20,04	15,51	11,39	8,39	6,98	5,52	3,18	1,12	46,05
20	50	30	23,68	23,49	19,00	13,94	10,39	8,35	6,76	4,09	2,02	47,45
30	40	30	27,90	24,49	21,12	16,27	12,04	9,47	8,06	4,66	2,86	48,00
40	30	30	30,81	30,08	24,37	18,85	14,39	11,13	9,84	5,91	3,09	48,95
50	20	30	35,03	33,56	27,46	21,52	16,51	13,10	11,61	6,76	3,47	49,60
60	10	30	39,23	37,19	30,63	24,29	18,71	14,98	13,33	8,07	4,38	50,15
10	50	40	17,03	16,35	12,84	9,45	7,12	5,10	4,42	2,64	1,02	45,40

Continuação da Tabela 14....

Formulação (%)			Conteúdo de gordura sólida (%)									PF
BI2	BI1	Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	40°C	45°C	50°C	(°C)
20	40	40	20,92	19,74	15,76	12,02	8,92	6,70	5,74	3,47	1,46	46,60
30	30	40	25,18	23,38	18,65	14,21	10,78	9,02	7,27	4,50	1,75	47,75
40	20	40	28,53	26,51	21,36	16,74	31,45	27,67	22,20	15,45	2,77	48,20
50	10	40	32,35	29,69	24,16	19,25	14,58	12,56	9,39	6,21	3,15	49,10
10	40	50	14,94	12,61	10,34	7,97	5,75	4,26	3,90	2,13	0,54	44,55
20	30	50	18,12	16,72	13,23	10,07	7,52	6,16	4,68	3,19	1,04	45,75
30	20	50	21,53	20,13	16,18	12,24	9,18	7,81	6,32	3,86	1,66	47,05
40	10	50	25,87	23,23	18,76	14,66	11,00	9,43	7,76	4,80	2,29	47,65
10	30	60	11,56	9,63	8,25	6,24	4,64	3,64	3,33	1,76	0,28	43,75
20	20	60	15,13	12,68	10,84	8,30	6,24	4,77	4,52	2,50	0,78	44,85
30	10	60	18,56	15,54	13,54	10,58	7,50	6,03	5,34	3,37	1,20	46,10
10	20	70	9,00	7,75	6,32	4,94	3,51	3,06	2,44	1,28	0,25	42,00
20	10	70	12,16	9,98	8,67	6,82	5,15	3,76	3,68	1,85	0,42	44,05
10	10	80	7,15	5,41	4,65	3,47	2,56	2,25	2,02	0,89	0,00	40,30
10	0	90	4,73	3,83	3,12	2,43	1,77	1,44	1,00	0,00	0,00	35,70
20	0	80	9,25	7,53	6,71	5,08	3,94	3,20	2,82	1,58	0,30	43,10
30	0	70	15,52	12,78	11,42	8,78	6,72	5,53	4,88	2,84	0,73	45,90
40	0	60	22,69	18,38	16,29	12,71	9,52	7,51	6,73	4,13	1,67	46,95
50	0	50	30,00	24,50	21,51	17,17	13,07	10,55	9,16	5,61	2,82	48,70
60	0	40	36,80	33,15	27,83	21,86	16,69	14,37	12,04	7,47	4,03	49,80
70	0	30	44,05	41,04	34,09	27,11	20,83	18,07	15,29	9,18	5,21	50,65
80	0	20	51,17	47,80	40,90	32,57	24,76	21,75	18,58	11,35	5,99	51,65
90	0	10	58,11	52,52	47,68	38,24	29,43	25,88	22,08	13,98	6,84	52,30
10	90	0	27,85	25,34	24,99	17,82	12,57	9,95	8,71	5,06	2,22	48,65
20	80	0	31,48	28,99	28,23	20,71	14,77	11,87	10,56	5,85	2,67	49,05
30	70	0	35,00	31,53	30,98	23,26	16,91	14,45	12,00	6,67	3,50	49,80
40	60	0	39,57	36,53	34,30	26,38	19,06	15,49	13,66	7,60	4,02	50,20
50	50	0	44,28	40,55	37,80	29,43	21,25	17,54	15,60	9,04	4,50	50,80
60	40	0	48,88	43,97	41,11	32,19	24,01	20,83	17,56	10,63	5,50	51,30
70	30	0	53,58	47,58	44,78	35,17	26,34	23,21	19,63	11,99	6,01	51,60
80	20	0	57,66	50,88	48,13	38,28	28,85	25,26	21,55	13,61	6,51	52,10
90	10	0	61,01	53,40	50,96	41,15	31,45	27,67	22,20	15,45	6,66	52,70

5.2.1.2. Seleção da arquitetura da Rede Neural

O treinamento de uma rede neural é um experimento estatístico. Os pesos são inicializados aleatoriamente, assim como as amostras são apresentadas de forma aleatória. Com o intuito de selecionar a melhor arquitetura, foram treinadas redes neurais com 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 e 70 neurônios nas duas camadas ocultas. O conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão das 62 amostras-exemplo elaboradas com bases interesterificadas (BI-1 e BI-2) e óleo de soja foram utilizados como dados de saída para o treinamento das redes neurais e, como dados de entrada, a porcentagem de cada matéria-prima utilizada na formulação.

As Tabelas 15, 16, 17 e 18 exemplificam os dados experimentais e preditos para 16 formulações não utilizadas no treinamento para as redes com 5, 25, 50 e 70 neurônios. O treinamento prosseguiu até que a convergência da soma dos erros quadrados (SSE) da rede fosse alcançada, a qual era verificada através dos gráficos apresentados pelo Programa MixCreator, como ilustrado na Figura 17. Observa-se que, à medida que o treinamento é efetuado, a rede identifica a relação existente entre as variáveis de entrada e saída, criando-se um modelo interno.

O objetivo desta etapa foi verificar qual das arquiteturas de rede minimiza o erro de predição (menor erro quadrático médio - MSE) para um conjunto de formulações não utilizadas no treinamento.

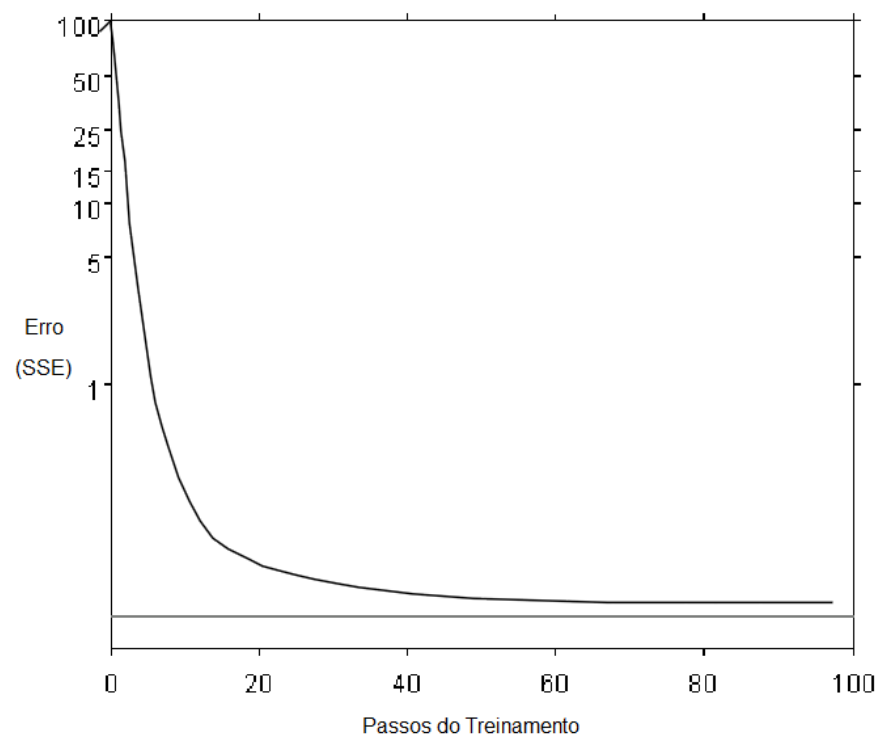


Figura 17. Exemplo de janela de treinamento apresentada pelo Programa MixCreator.

Tabela 15. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão obtidos experimentalmente e preditos pela Rede Neural treinada com 5 neurônios.

Formulação (%)	Conteúdo de gordura sólida (%)							PF
BI2:BI1:Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	45°C	(°C)
65:30:05								
Experimental	49,91	44,16	40,96	32,72	24,60	20,89	10,44	51,55
Resposta da Rede	49,43	44,97	40,95	32,09	24,15	20,65	10,77	51,35
70:15:15								
Experimental	48,81	44,78	39,06	31,32	23,91	20,49	10,37	51,35
Resposta da Rede	48,78	44,93	39,07	30,92	23,53	20,12	10,44	50,88
50:45:05								
Experimental	43,18	38,59	36,01	28,40	20,89	17,82	8,31	50,75
Resposta da Rede	42,98	39,48	35,94	27,62	20,57	17,18	8,78	50,56
40:25:35								
Experimental	30,25	28,44	23,13	17,92	13,62	11,52	5,56	48,90
Resposta da Rede	30,20	28,04	22,86	17,68	13,36	10,86	5,51	48,93
35:40:25								
Experimental	30,42	30,05	25,16	18,98	14,06	11,78	5,47	49,20
Resposta da Rede	31,15	29,27	24,34	18,57	13,89	11,22	5,62	48,99
35:10:55								
Experimental	22,31	19,84	16,02	12,58	9,80	7,79	4,27	47,55
Resposta da Rede	21,99	19,05	16,06	12,52	9,42	7,66	4,03	47,54
30:55:15								
Experimental	30,63	29,77	26,87	20,07	14,71	12,48	5,64	49,25
Resposta da Rede	31,83	29,83	26,01	19,53	14,41	11,58	5,76	49,09
55:20:25								
Experimental	39,21	37,40	30,99	24,54	18,42	15,71	7,36	50,40
Resposta da Rede	39,43	36,76	30,71	24,02	18,24	15,17	7,73	49,99
25:30:45								
Experimental	22,00	20,05	16,04	12,47	9,10	7,60	3,40	47,30
Resposta da Rede	21,37	19,51	15,71	12,01	8,99	7,18	3,65	47,04
25:15:60								
Experimental	17,21	15,14	12,37	9,56	7,05	5,90	2,90	46,00
Resposta da Rede	16,91	14,34	12,18	9,41	7,02	5,67	2,95	45,66
20:75:05								
Experimental	31,15	27,46	26,35	19,63	13,84	11,90	5,61	49,00
Resposta da Rede	30,19	27,95	26,26	19,24	13,86	11,01	5,42	48,74
15:30:55								
Experimental	15,45	13,63	10,88	8,29	5,94	4,97	2,42	45,05
Resposta da Rede	14,88	13,18	10,65	8,07	5,98	4,76	2,39	44,65
15:05:80								
Experimental	7,84	6,53	5,54	4,31	3,25	2,79	1,12	41,05
Resposta da Rede	8,37	6,30	5,73	4,47	3,29	2,76	1,19	40,26
10:15:75								
Experimental	7,92	6,56	5,29	4,17	3,40	2,58	1,28	40,95
Resposta da Rede	7,98	6,28	5,49	4,20	3,07	2,55	1,08	40,18
15:20:65								
Experimental	11,96	10,71	8,44	6,53	4,77	4,24	1,75	43,85
Resposta da Rede	12,12	10,09	8,57	6,55	4,83	3,91	1,94	43,19
55:35:10								
Experimental	43,95	40,17	35,82	28,18	20,88	17,91	8,55	50,90
Resposta da Rede	43,78	40,45	35,81	27,78	20,86	17,50	8,96	50,56

Tabela 16. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão obtidos experimentalmente e preditos pela Rede Neural treinada com 25 neurônios.

Formulação (%)		Conteúdo de gordura sólida (%)						PF
BI2:BI1:Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	45°C	(°C)
65:30:05								
Experimental	49,91	44,16	40,96	32,72	24,60	20,89	10,44	51,55
Resposta da Rede	49,90	45,30	41,02	32,22	24,19	20,67	10,71	51,24
70:15:15								
Experimental	48,81	44,78	39,06	31,32	23,91	20,49	10,37	51,35
Resposta da Rede	48,85	45,29	39,14	30,94	23,55	20,14	10,45	51,20
50:45:05								
Experimental	43,18	38,59	36,01	28,40	20,89	17,82	8,31	50,75
Resposta da Rede	43,26	39,53	35,90	27,70	20,58	17,12	8,67	50,79
40:25:35								
Experimental	30,25	28,44	23,13	17,92	13,62	11,52	5,56	48,90
Resposta da Rede	30,17	27,83	22,85	17,67	13,42	10,80	5,55	48,52
35:40:25								
Experimental	30,42	30,05	25,16	18,98	14,06	11,78	5,47	49,20
Resposta da Rede	31,03	29,07	24,32	18,51	13,97	11,07	5,63	48,85
35:10:55								
Experimental	22,31	19,84	16,02	12,58	9,80	7,79	4,27	47,55
Resposta da Rede	22,18	19,24	16,14	12,60	9,44	7,78	4,09	46,78
30:55:15								
Experimental	30,63	29,77	26,87	20,07	14,71	12,48	5,64	49,25
Resposta da Rede	31,66	29,69	25,97	19,46	14,47	11,43	5,75	49,14
55:20:25								
Experimental	39,21	37,40	30,99	24,54	18,42	15,71	7,36	50,40
Resposta da Rede	39,38	36,59	30,63	23,96	18,28	15,09	7,71	50,35
25:30:45								
Experimental	22,00	20,05	16,04	12,47	9,10	7,60	3,40	47,30
Resposta da Rede	21,43	19,69	15,84	12,07	9,02	7,20	3,70	46,44
25:15:60								
Experimental	17,21	15,14	12,37	9,56	7,05	5,90	2,90	46,00
Resposta da Rede	16,97	14,67	12,25	9,44	7,06	5,72	2,97	45,68
20:75:05								
Experimental	31,15	27,46	26,35	19,63	13,84	11,90	5,61	49,00
Resposta da Rede	29,91	27,88	26,23	19,17	13,85	11,01	5,46	48,84
15:30:55								
Experimental	15,45	13,63	10,88	8,29	5,94	4,97	2,42	45,05
Resposta da Rede	14,88	13,39	10,69	8,10	6,00	4,78	2,37	44,99
15:05:80								
Experimental	7,84	6,53	5,54	4,31	3,25	2,79	1,12	41,05
Resposta da Rede	7,98	6,24	5,66	4,29	3,30	2,52	1,13	41,62
10:15:75								
Experimental	7,92	6,56	5,29	4,17	3,40	2,58	1,28	40,95
Resposta da Rede	7,85	6,37	5,43	4,13	3,12	2,50	1,05	40,95
15:20:65								
Experimental	11,96	10,71	8,44	6,53	4,77	4,24	1,75	43,85
Resposta da Rede	12,04	10,31	8,55	6,51	4,87	3,89	1,89	44,07
55:35:10								
Experimental	43,95	40,17	35,82	28,18	20,88	17,91	8,55	50,90
Resposta da Rede	44,01	40,54	35,80	27,81	20,92	17,41	8,88	50,87

Tabela 17. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão obtidos experimentalmente e preditos pela Rede Neural treinada com 50 neurônios.

Formulação (%)	Conteúdo de gordura sólida (%)							PF
BI2:BI1:Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	45°C	(°C)
65:30:05								
Experimental	49,91	44,16	40,96	32,72	24,60	20,89	10,44	51,55
Resposta da Rede	49,86	45,27	41,00	32,18	24,13	20,72	10,69	51,17
70:15:15								
Experimental	48,81	44,78	39,06	31,32	23,91	20,49	10,37	51,35
Resposta da Rede	48,82	45,20	39,09	30,92	23,47	20,17	10,45	51,16
50:45:05								
Experimental	43,18	38,59	36,01	28,40	20,89	17,82	8,31	50,75
Resposta da Rede	43,27	39,51	35,87	27,67	20,57	17,12	8,66	50,81
40:25:35								
Experimental	30,25	28,44	23,13	17,92	13,62	11,52	5,56	48,90
Resposta da Rede	30,19	27,87	22,82	17,70	13,37	10,78	5,55	48,53
35:40:25								
Experimental	30,42	30,05	25,16	18,98	14,06	11,78	5,47	49,20
Resposta da Rede	31,09	29,08	24,29	18,54	13,93	11,08	5,65	48,86
35:10:55								
Experimental	22,31	19,84	16,02	12,58	9,80	7,79	4,27	47,55
Resposta da Rede	22,14	19,21	16,16	12,58	9,44	7,79	4,04	46,82
30:55:15								
Experimental	30,63	29,77	26,87	20,07	14,71	12,48	5,64	49,25
Resposta da Rede	31,74	29,68	25,95	19,48	14,46	11,46	5,77	49,14
55:20:25								
Experimental	39,21	37,40	30,99	24,54	18,42	15,71	7,36	50,40
Resposta da Rede	39,41	36,58	30,52	24,01	18,18	15,01	7,75	50,36
25:30:45								
Experimental	22,00	20,05	16,04	12,47	9,10	7,60	3,40	47,30
Resposta da Rede	21,37	19,69	15,88	12,07	9,05	7,30	3,66	46,46
25:15:60								
Experimental	17,21	15,14	12,37	9,56	7,05	5,90	2,90	46,00
Resposta da Rede	16,90	14,63	12,25	9,46	7,04	5,78	2,93	45,72
20:75:05								
Experimental	31,15	27,46	26,35	19,63	13,84	11,90	5,61	49,00
Resposta da Rede	29,95	27,86	26,26	19,20	13,89	11,04	5,47	48,83
15:30:55								
Experimental	15,45	13,63	10,88	8,29	5,94	4,97	2,42	45,05
Resposta da Rede	14,83	13,38	10,72	8,14	6,00	4,88	2,35	45,01
15:05:80								
Experimental	7,84	6,53	5,54	4,31	3,25	2,79	1,12	41,05
Resposta da Rede	8,02	6,26	5,59	4,37	3,26	2,51	1,18	41,52
10:15:75								
Experimental	7,92	6,56	5,29	4,17	3,40	2,58	1,28	40,95
Resposta da Rede	7,85	6,39	5,37	4,21	3,07	2,50	1,07	40,90
15:20:65								
Experimental	11,96	10,71	8,44	6,53	4,77	4,24	1,75	43,85
Resposta da Rede	12,00	10,30	8,51	6,59	4,83	3,94	1,90	44,07
55:35:10								
Experimental	43,95	40,17	35,82	28,18	20,88	17,91	8,55	50,90
Resposta da Rede	44,02	40,49	35,71	27,81	20,83	17,40	8,89	50,89

Tabela 18. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão obtidos experimentalmente e preditos pela Rede Neural treinada com 70 neurônios.

Formulação (%)	Conteúdo de gordura sólida (%)							PF
BI2:BI1:Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	45°C	(°C)
65:30:05								
Experimental	49,91	44,16	40,96	32,72	24,60	20,89	10,44	51,55
Resposta da Rede	49,90	45,25	40,92	32,26	24,16	20,61	10,61	51,24
70:15:15								
Experimental	48,81	44,78	39,06	31,32	23,91	20,49	10,37	51,35
Resposta da Rede	48,83	45,18	39,03	30,94	23,45	20,10	10,27	51,28
50:45:05								
Experimental	43,18	38,59	36,01	28,40	20,89	17,82	8,31	50,75
Resposta da Rede	43,27	39,58	35,86	27,69	20,57	17,08	8,62	50,79
40:25:35								
Experimental	30,25	28,44	23,13	17,92	13,62	11,52	5,56	48,90
Resposta da Rede	30,14	27,83	22,86	17,67	13,41	10,80	5,54	48,50
35:40:25								
Experimental	30,42	30,05	25,16	18,98	14,06	11,78	5,47	49,20
Resposta da Rede	31,01	29,11	24,33	18,49	13,95	11,11	5,60	48,86
35:10:55								
Experimental	22,31	19,84	16,02	12,58	9,80	7,79	4,27	47,55
Resposta da Rede	22,19	19,20	16,09	12,62	9,43	7,71	4,11	46,86
30:55:15								
Experimental	30,63	29,77	26,87	20,07	14,71	12,48	5,64	49,25
Resposta da Rede	31,66	29,77	25,98	19,43	14,46	11,50	5,75	49,15
55:20:25								
Experimental	39,21	37,40	30,99	24,54	18,42	15,71	7,36	50,40
Resposta da Rede	39,36	36,63	30,62	23,94	18,20	15,06	7,66	50,38
25:30:45								
Experimental	22,00	20,05	16,04	12,47	9,10	7,60	3,40	47,30
Resposta da Rede	21,37	19,54	15,77	12,12	9,04	7,21	3,65	46,46
25:15:60								
Experimental	17,21	15,14	12,37	9,56	7,05	5,90	2,90	46,00
Resposta da Rede	16,98	14,64	12,15	9,48	7,00	5,65	2,96	45,78
20:75:05								
Experimental	31,15	27,46	26,35	19,63	13,84	11,90	5,61	49,00
Resposta da Rede	29,91	27,91	26,27	19,16	13,87	11,07	5,51	48,82
15:30:55								
Experimental	15,45	13,63	10,88	8,29	5,94	4,97	2,42	45,05
Resposta da Rede	14,87	13,33	10,62	8,16	5,98	4,76	2,34	44,97
15:05:80								
Experimental	7,84	6,53	5,54	4,31	3,25	2,79	1,12	41,05
Resposta da Rede	8,08	6,42	5,71	4,33	3,22	2,57	1,16	41,51
10:15:75								
Experimental	7,92	6,56	5,29	4,17	3,40	2,58	1,28	40,95
Resposta da Rede	7,86	6,48	5,40	4,16	3,06	2,52	1,05	40,86
15:20:65								
Experimental	11,96	10,71	8,44	6,53	4,77	4,24	1,75	43,85
Resposta da Rede	12,06	10,38	8,47	6,57	4,80	3,85	1,89	44,05
55:35:10								
Experimental	43,95	40,17	35,82	28,18	20,88	17,91	8,55	50,90
Resposta da Rede	44,01	40,58	35,72	27,79	20,83	17,35	8,77	50,95

A Figura 18 apresenta o erro quadrático médio (MSE) dos valores experimentais e valores previstos para cada uma das redes treinadas com um número diferente de neurônios.

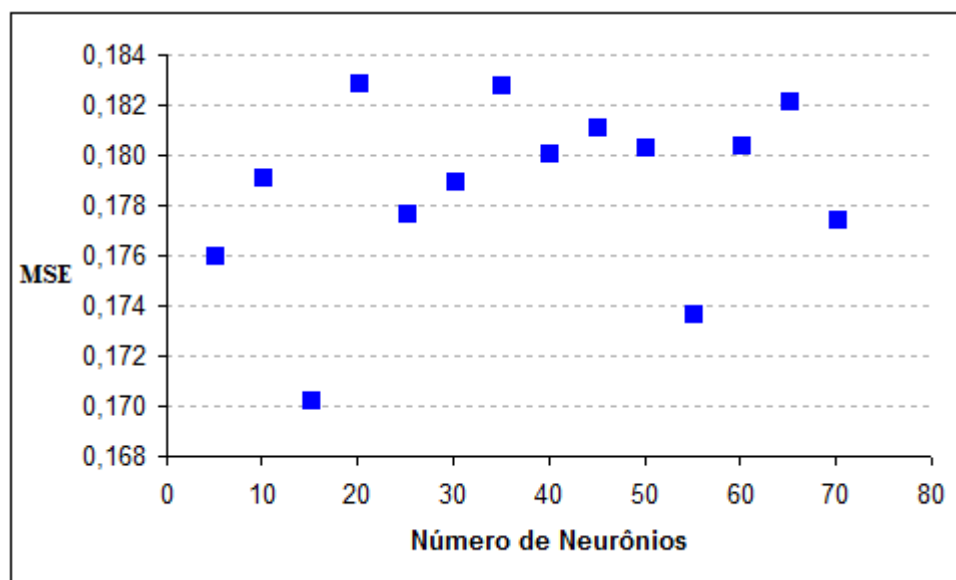


Figura 18. Erro quadrático médio (MSE) *versus* número de neurônios nas camadas ocultas.

Observando-se o critério do menor erro quadrático médio, conclui-se que uma rede neural do tipo *perceptron* multicamadas (MLP), com 15 neurônios nas duas camadas ocultas, é o suficiente para prever o conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão das formulações.

Apesar da diferença entre os erros quadráticos médios das várias redes ser mínima, a rede de 15 neurônios demonstrou ser um bom *trade-off* entre simplicidade e poder de generalização. É importante determinar o número de neurônios utilizados para treinar a rede, pois uma rede neural com poucos neurônios na sua camada oculta possui poucos parâmetros ajustáveis, e pode não ser suficiente para representar o sistema em estudo. Por outro lado, com o aumento indiscriminado do número de neurônios, os parâmetros existentes acabam representando perfeitamente a relação entre as variáveis de entrada e

saída, porém a rede perde sua capacidade extrapolativa ou de generalização (DEMUTH; BEALE, 2002; BRAGA; CARVALHO; LUDEMIR, 2000).

A determinação do número de neurônios nas camadas ocultas é uma questão em aberto, altamente dependente da aplicação e que sempre gera dúvidas. Por ter apresentado o menor MSE, depois do treinamento e teste com as 16 formulações, a rede com 15 neurônios foi a escolhida para o desenvolvimento do projeto.

5.2.1.3. Verificação da aprendizagem da Rede Neural 1

Alguns resultados obtidos na etapa de treinamento da rede neural podem ser observados na Tabela 19. O termo “solicitado” refere-se ao conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão das amostras-exemplo utilizadas no treinamento e para qual a rede forneceu uma proposta de formulação (resposta de menor erro médio) correspondente à porcentagem de cada matéria-prima. A formulação proposta foi elaborada e o conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão do produto foram determinados experimentalmente (termo “determinado”). A rede foi construída para fornecer, além da proporção de cada matéria-prima, o conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão esperados para cada produto.

Observa-se que os conteúdos de gorduras sólidas e pontos de fusão fornecidos pela rede neural são muito semelhantes aos solicitados e determinados experimentalmente. Pela regressão linear (Figura 19) entre valores determinados experimentalmente e valores gerados pela rede neural, foram obtidos o coeficiente de determinação (R^2) de 0,9994 e coeficientes linear e angular próximos a 0 e 1, respectivamente, para os 16 exemplos do conjunto de treinamento. Portanto, a rede demonstrou alta capacidade de reproduzir o conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão das amostras-exemplo utilizadas em sua construção.

Tabela 19. Produtos formulados utilizados na verificação da aprendizagem da Rede Neural 1.

Produto		Formulação (%)			Conteúdo de gordura sólida (%)							PF
		BI-2	BI-1	Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	45°C	(°C)
1	Solicitado	40	50	10	37,95	35,10	30,79	23,04	17,34	13,90	7,12	50,05
	Previsto	42,89	43,47	13,64	37,72	35,03	30,54	23,42	17,47	14,26	7,17	49,75
	Determinado	42,89	43,47	13,64	37,24	35,39	30,66	23,90	17,64	14,12	6,89	50,00
2	Solicitado	50	40	10	42,63	38,96	34,13	25,99	19,75	16,08	8,33	50,70
	Previsto	52,17	35,71	12,12	42,16	38,87	34,10	26,48	19,81	16,44	8,34	50,33
	Determinado	52,17	35,71	12,12	42,09	38,83	34,35	26,33	19,96	16,61	8,11	50,80
3	Solicitado	20	60	20	26,27	24,41	21,39	16,05	11,57	9,04	4,72	47,95
	Previsto	18,55	63,19	18,26	26,13	24,74	21,43	15,76	11,57	9,06	4,55	47,96
	Determinado	18,55	63,19	18,26	26,01	24,69	21,67	16,04	11,82	9,57	4,62	48,25
4	Solicitado	30	50	20	30,34	28,09	24,29	17,99	13,46	10,79	5,30	48,70
	Previsto	27,62	54,50	17,88	30,02	28,26	24,31	17,98	13,51	10,89	5,35	48,78
	Determinado	27,62	54,50	17,88	30,11	28,37	24,48	18,18	13,67	10,97	5,38	49,05
5	Solicitado	40	40	20	34,74	31,62	27,33	21,12	15,63	12,63	6,34	49,45
	Previsto	38,26	43,18	18,56	34,58	32,13	27,41	20,94	15,67	12,63	6,35	49,30
	Determinado	38,26	43,18	18,56	34,49	32,02	27,66	21,12	15,66	12,88	6,39	49,75
6	Solicitado	50	30	20	39,21	35,31	30,53	23,96	17,95	14,65	7,53	50,30
	Previsto	50,32	29,17	20,51	38,94	35,83	30,56	23,87	17,89	14,82	7,41	49,85
	Determinado	50,32	29,17	20,51	38,91	35,94	30,94	23,81	17,93	14,91	7,42	50,40
7	Solicitado	60	20	20	43,10	38,82	33,84	26,89	19,99	16,50	8,52	50,60
	Previsto	55,51	29,00	15,49	42,60	38,88	34,04	26,81	20,00	16,62	8,44	50,38
	Determinado	55,51	29,00	15,49	42,68	38,88	34,11	27,02	20,06	16,89	8,36	50,75
8	Solicitado	20	50	30	23,68	23,49	19,00	13,94	10,39	8,35	4,09	47,45
	Previsto	19,90	52,45	27,65	24,23	22,92	18,99	14,07	10,50	8,19	4,08	47,54
	Determinado	19,90	52,45	27,65	24,04	23,15	19,04	14,19	10,63	8,72	4,18	47,75

Continuação da Tabela 19....

Produto		Formulação (%)			Conteúdo de gordura sólida (%)							PF
		BI-2	BI-1	Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	45° C	(°C)
9	Solicitado	30	40	30	27,90	24,49	21,12	16,27	12,04	9,47	4,66	48,00
	Previsto	47,92	0	52,08	27,77	24,53	21,01	16,11	12,17	9,41	4,73	48,14
	Determinado	47,92	0	52,08	27,79	24,85	21,11	16,38	12,47	9,82	4,72	48,40
10	Solicitado	40	30	30	30,81	30,08	24,37	18,85	14,39	11,13	5,91	48,95
	Previsto	37,09	36,12	26,79	31,50	29,53	24,42	18,73	14,13	11,28	5,74	48,91
	Determinado	37,09	36,12	26,79	31,20	29,81	24,41	18,87	14,25	11,33	5,86	49,00
11	Solicitado	50	20	30	35,03	33,56	27,46	21,52	16,51	13,10	6,76	49,60
	Previsto	43,84	33,21	22,95	35,62	33,20	27,45	21,37	16,21	13,21	6,73	49,52
	Determinado	43,84	33,21	22,95	35,59	33,61	27,87	21,61	16,32	13,61	6,62	49,70
12	Solicitado	20	40	40	20,92	19,74	15,76	12,02	8,92	6,70	3,47	46,60
	Previsto	19,64	41,35	39,01	20,95	19,63	15,89	11,88	8,89	6,86	3,47	46,79
	Determinado	19,64	41,35	39,01	21,05	19,93	15,91	12,06	8,76	6,92	3,56	46,85
13	Solicitado	30	30	40	25,18	23,38	18,65	14,21	10,78	9,02	4,50	47,75
	Previsto	34,09	22,44	43,47	25,18	23,24	18,78	14,42	10,90	8,68	4,39	47,89
	Determinado	34,09	22,44	43,47	25,63	23,51	18,87	14,64	10,92	8,89	4,39	48,00
14	Solicitado	40	20	40	28,53	26,51	21,36	16,74	12,54	10,85	5,33	48,20
	Previsto	43,39	12,90	43,71	28,70	26,48	21,45	16,68	12,63	10,20	5,25	48,61
	Determinado	43,39	12,90	43,71	28,82	26,74	21,71	16,89	12,65	10,68	5,49	48,75
15	Solicitado	20	30	50	18,12	16,72	13,23	10,07	7,52	6,16	3,19	45,75
	Previsto	15,96	39,68	44,36	18,21	16,70	13,28	10,09	7,52	5,93	2,98	46,02
	Determinado	15,96	39,68	44,36	18,47	16,97	13,37	10,37	7,47	5,97	3,03	45,90
16	Solicitado	30	20	50	21,53	20,13	16,18	12,24	9,18	7,81	3,86	47,05
	Previsto	22,50	37,14	40,36	21,76	20,14	16,21	12,30	9,28	7,28	3,69	47,04
	Determinado	22,50	37,14	40,36	21,82	20,44	16,42	12,52	9,34	7,77	3,65	47,10

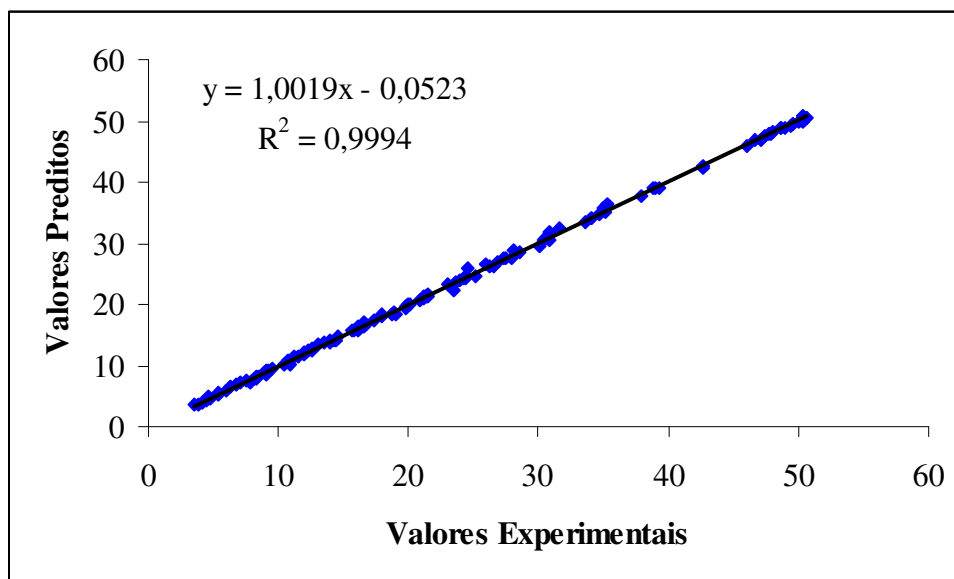


Figura 19. Dados preditos pela rede *versus* os dados experimentais observados durante o treinamento.

5.2.1.4. Verificação da eficiência da Rede Neural 1

Os resultados obtidos pela rede neural, em relação a sua eficiência em generalizar conhecimento, ou seja, fornecer respostas adequadas a produtos formulados com as mesmas matérias-primas, mas não utilizados na etapa de treinamento (conjunto de teste), podem ser observados na Tabela 20.

Para todos os *blends* do conjunto teste, observou-se uma alta correlação entres os valores experimentais e os valores preditos pela rede (Figura 20). O coeficiente de determinação encontrado para o conjunto de teste ($R^2 = 0,9991$) e os coeficientes linear e angular próximos a 0 e 1, respectivamente, demonstram que o aprendizado da rede foi altamente eficiente e, também, com excelente ajuste do modelo aos dados experimentais.

Tabela 20. Produtos formulados utilizados na verificação da eficiência da Rede Neural 1.

Produto		Formulação (%)			Conteúdo de gordura sólida (%)						PF	
		BI-2	BI-1	Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	45°C	(°C)
1	Solicitado	65	30	5	49,91	44,16	40,96	32,72	24,60	20,89	10,44	51,55
	Previsto	61,16	38,84	0	49,52	44,32	41,42	32,49	24,16	20,63	10,61	51,58
	Determinado	61,16	38,84	0	49,96	44,74	41,45	32,92	24,50	20,88	10,54	51,45
2	Solicitado	70	15	15	48,81	44,78	39,06	31,32	23,91	20,49	10,37	51,35
	Previsto	70,61	14,06	15,33	48,83	44,65	39,48	31,18	23,52	20,10	10,39	51,11
	Determinado	70,61	14,06	15,33	49,18	44,89	39,66	31,70	23,97	20,47	10,14	51,50
3	Solicitado	50	45	5	43,18	38,59	36,01	28,40	20,89	17,82	8,31	50,75
	Previsto	46,52	53,48	0	43,11	38,82	36,55	28,09	20,64	17,22	8,66	50,75
	Determinado	46,52	53,48	0	43,85	38,69	36,62	28,75	20,84	17,77	8,43	50,90
4	Solicitado	40	25	35	30,25	28,44	23,13	17,92	13,62	11,52	5,56	48,90
	Previsto	39,75	26,57	33,68	30,46	28,37	23,24	17,87	13,56	10,89	5,56	48,76
	Determinado	39,75	26,57	33,68	30,89	28,71	23,34	18,04	13,70	11,40	5,83	48,90
5	Solicitado	35	10	55	22,31	19,84	16,02	12,58	9,80	7,79	4,27	47,55
	Previsto	32,76	15,88	51,36	22,05	19,13	16,03	12,53	9,44	7,68	4,02	47,56
	Determinado	32,76	15,88	51,36	22,68	19,90	16,39	12,73	9,46	7,93	4,11	47,60
6	Solicitado	55	20	25	39,21	37,40	30,99	24,54	18,42	15,71	7,36	50,40
	Previsto	55,38	19,94	24,68	39,73	37,00	31,15	24,26	18,37	15,28	7,72	49,88
	Determinado	55,38	19,94	24,68	39,88	37,74	31,53	24,84	18,56	15,88	7,70	50,30
7	Solicitado	25	15	60	17,21	15,14	12,37	9,56	7,05	5,90	2,90	46,00
	Previsto	20,94	25,07	53,99	17,25	15,14	12,47	9,57	7,10	5,65	2,93	45,85
	Determinado	20,94	25,07	53,99	17,53	15,82	12,42	9,73	7,06	5,88	3,00	45,65
8	Solicitado	15	30	55	15,45	13,63	10,88	8,29	5,94	4,97	2,42	45,05
	Previsto	14,22	33,19	52,59	15,32	13,58	10,99	8,37	6,14	4,86	2,46	45,04
	Determinado	14,22	33,19	52,59	15,77	13,82	11,25	8,55	6,24	5,10	2,67	45,55

Continuação da Tabela 20....

Produto		Formulação (%)			Conteúdo de gordura sólida (%)							PF (°C)
		BI-2	BI-1	Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	45°C	
9	Solicitado	10	15	75	7,92	6,56	5,29	4,17	3,40	2,58	1,28	40,95
	Previsto	7,92	20,13	71,95	8,22	6,67	5,50	4,25	3,13	2,59	1,09	40,46
	Determinado	7,92	20,13	71,95	8,23	6,70	5,43	4,19	3,35	2,72	1,00	40,65
10	Solicitado	15	20	65	11,96	10,71	8,44	6,53	4,77	4,24	1,75	43,85
	Previsto	6,57	38,67	54,76	12,20	10,74	8,53	6,46	4,65	3,72	1,74	43,50
	Determinado	6,57	38,67	54,76	12,25	10,98	8,36	6,62	4,70	4,04	1,77	43,90
11	Solicitado	35	40	25	30,42	30,05	25,16	18,98	14,06	11,78	5,47	49,20
	Previsto	33,57	44,35	22,08	31,09	29,26	25,37	18,97	14,07	11,13	5,58	48,83
	Determinado	33,57	44,35	22,08	30,82	29,75	25,44	19,09	14,31	11,97	5,85	49,30
12	Solicitado	25	30	45	22,00	20,05	16,04	12,47	9,10	7,60	3,40	47,30
	Previsto	24,26	33,40	42,34	21,81	20,03	16,25	12,35	9,25	7,26	3,75	47,18
	Determinado	24,26	33,40	42,34	22,28	20,72	16,14	12,59	9,44	7,64	3,69	47,20
13	Solicitado	20	75	5	31,15	27,46	26,35	19,63	13,84	11,90	5,61	49,00
	Previsto	20,77	74,59	4,64	30,77	27,96	26,66	19,49	14,07	11,20	5,56	48,81
	Determinado	20,77	74,59	4,64	31,01	27,83	26,64	19,82	14,14	11,86	5,72	48,80
14	Solicitado	15	5	80	7,84	6,53	5,54	4,31	3,25	2,79	1,12	41,05
	Previsto	8,83	18,42	72,75	8,29	6,67	5,57	4,31	3,18	2,63	1,12	40,49
	Determinado	8,83	18,42	72,75	8,17	6,73	5,46	4,07	3,20	2,76	1,05	40,80
15	Solicitado	55	35	10	43,95	40,17	35,82	28,18	20,88	17,91	8,55	50,90
	Previsto	52,25	41,38	6,37	43,90	40,11	36,10	28,01	20,87	17,44	8,83	50,63
	Determinado	52,25	41,38	6,37	44,19	40,58	36,24	28,54	20,99	17,97	8,77	50,70
16	Solicitado	30	55	15	30,63	29,77	26,87	20,07	14,71	12,48	5,64	49,25
	Previsto	23,93	69,77	6,30	31,29	29,24	27,04	19,94	14,49	11,84	5,74	48,95
	Determinado	23,93	69,77	6,30	31,19	29,04	27,05	20,15	14,85	12,23	5,59	49,20

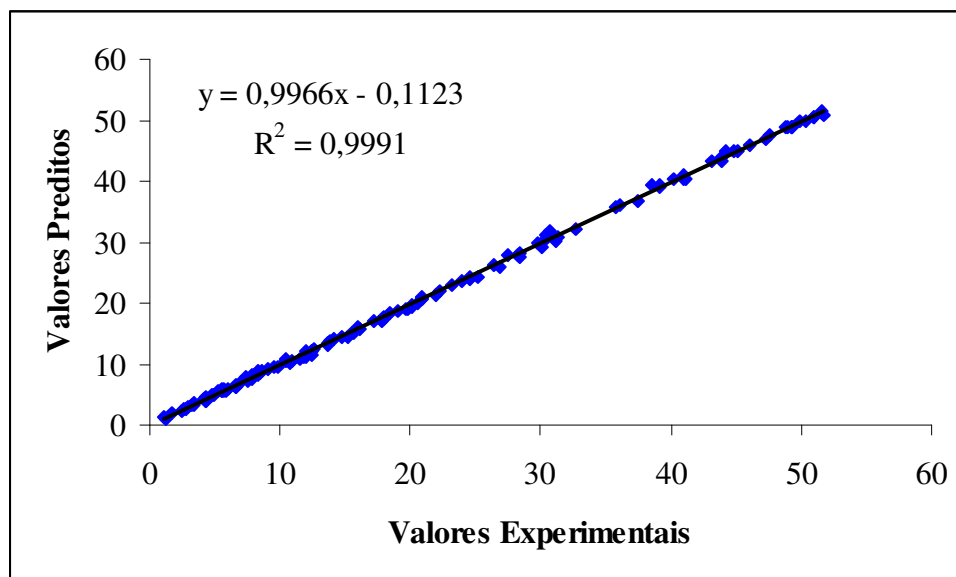


Figura 20. Dados preditos pela rede *versus* os dados experimentais observados para o conjunto de teste.

Inicialmente, seria construída apenas uma rede neural com bases interesterificadas soja-soja e óleo de soja. Devido a sua importância econômica, baixo custo e grande disponibilidade, o óleo de soja apresenta-se como matéria-prima interessante para a elaboração de frações gordurosas isentas ou com baixos teores de ácidos graxos *trans* (RIBEIRO et al., 2009a).

Como foi difícil e demorada a aquisição das bases interesterificadas soja-soja, resolveu-se começar os trabalhos com as bases interesterificadas BI-1 e BI-2 (preparadas com óleo de algodão e/ou pequenas quantidades de óleo de palmiste) e óleo de soja. A construção da Rede Neural 1 teve como objetivos definir a melhor arquitetura (número de neurônios nas camadas ocultas) e verificar a capacidade de generalização de redes treinadas com conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão de *blends* de bases interesterificadas.

5.2.2. Rede Neural 2

5.2.2.1. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão das amostras-exemplo utilizadas no treinamento da Rede Neural 2.

O conteúdo de gordura sólida representa uma das técnicas mais práticas e rápidas na seleção de gorduras para determinada aplicação alimentícia (ZHANG et al., 2004). A Tabela 21 apresenta o conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão das 62 amostras-exemplo formuladas com as bases interesterificadas BI-3 e BI-4 e óleo de soja.

Tabela 21. Conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão (PF) das amostras-exemplo utilizadas para o treinamento da Rede Neural 2.

Formulação (%)			Conteúdo de gordura sólida (%)										PF
BI4	BI3	Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	40°C	45°C	50°C	(°C)	
0	90	10	26,69	23,79	19,98	15,87	12,42	10,82	9,31	6,44	3,52	49,20	
0	80	20	23,56	20,66	16,90	13,51	10,48	9,17	7,99	5,15	2,92	47,60	
0	70	30	20,44	17,52	14,23	11,58	8,91	7,86	6,51	4,51	2,31	46,20	
0	60	40	16,95	14,42	11,76	9,64	7,33	6,35	5,55	3,38	1,79	43,50	
0	50	50	13,60	11,41	9,32	7,54	5,90	4,88	4,38	2,86	0,93	41,40	
0	40	60	10,57	8,60	7,21	5,88	4,33	3,66	3,34	1,91	0,55	36,10	
0	30	70	7,49	6,20	5,27	4,08	3,18	2,78	2,19	1,30	0,44	30,40	
0	20	80	4,75	3,98	3,18	2,58	2,00	1,65	1,27	0,62	0,00	19,80	
10	80	10	30,34	27,12	22,75	18,00	14,11	12,18	10,35	7,23	4,52	50,70	
20	70	10	33,67	30,21	25,73	20,36	15,82	13,90	11,96	8,28	4,94	51,20	
30	60	10	37,45	33,63	28,96	22,84	17,85	15,72	13,52	9,43	5,97	52,30	
40	50	10	41,03	36,72	32,16	25,39	19,80	17,45	15,09	10,76	6,71	52,80	
50	40	10	44,46	39,59	35,21	27,83	21,73	19,31	16,63	11,74	7,54	53,50	
60	30	10	48,20	42,70	38,40	30,55	23,78	21,21	18,40	13,24	8,34	54,30	
70	20	10	51,48	45,51	41,27	33,31	25,85	22,90	20,06	14,45	9,11	54,90	
80	10	10	54,96	48,76	44,66	36,37	27,91	24,92	21,87	15,88	10,09	55,40	
10	70	20	26,99	23,91	19,75	15,79	12,07	10,50	8,93	6,28	3,69	49,50	
20	60	20	30,00	27,25	22,86	18,13	14,07	12,16	10,49	7,33	4,32	50,50	
30	50	20	33,44	30,28	25,86	20,19	15,83	13,80	11,93	8,40	5,01	51,40	
40	40	20	36,67	33,38	28,99	22,79	17,72	15,56	13,61	9,36	5,65	52,10	
50	30	20	40,47	36,61	32,04	25,38	19,79	17,31	15,03	10,66	6,51	52,80	
60	20	20	44,22	39,70	35,22	27,93	21,78	19,28	16,73	11,87	7,50	53,60	
70	10	20	48,44	42,92	38,14	30,61	23,98	21,13	18,25	13,51	8,54	54,20	
10	60	30	22,93	20,51	16,83	13,54	10,42	8,94	7,65	5,33	2,79	47,60	
20	50	30	26,15	23,66	19,76	15,69	12,11	10,64	9,00	6,30	3,57	49,20	
30	40	30	29,26	26,94	22,72	17,88	13,90	12,06	10,37	7,20	4,20	50,30	
40	30	30	33,79	30,54	25,85	20,49	16,10	13,87	11,96	8,49	5,05	51,30	
50	20	30	37,56	33,65	28,88	22,94	17,78	15,66	13,47	9,46	5,69	52,00	
60	10	30	40,91	36,58	32,12	25,41	19,82	17,44	15,01	10,81	6,44	52,60	
10	50	40	20,11	17,37	14,14	11,25	8,82	7,49	6,39	4,43	2,38	46,10	

Continuação da Tabela 21....

Formulação (%)			Conteúdo de gordura sólida (%)									PF
BI4	BI3	Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	40°C	45°C	50°C	(°C)
20	40	40	23,13	20,61	16,87	13,52	10,37	8,91	7,79	5,31	2,91	47,80
30	30	40	26,52	23,72	19,78	15,51	12,21	10,52	9,01	6,23	3,53	49,20
40	20	40	29,36	26,93	22,75	17,86	13,88	12,20	10,53	7,20	4,26	50,40
50	10	40	33,24	30,08	25,75	20,36	15,74	13,80	11,90	8,23	5,09	51,40
10	40	50	16,55	14,38	11,54	9,63	7,16	6,17	5,20	3,83	1,62	44,50
20	30	50	19,61	17,34	14,06	11,37	8,91	7,63	6,52	4,30	2,22	45,70
30	20	50	22,91	20,54	16,97	13,58	10,35	9,05	7,77	5,16	2,90	47,60
40	10	50	26,55	23,82	19,72	15,61	12,17	10,43	9,03	6,29	3,64	49,40
10	30	60	13,39	11,50	9,24	7,60	5,86	5,13	4,18	2,77	1,33	40,60
20	20	60	16,68	14,18	11,48	9,41	7,38	6,31	5,54	3,43	1,52	43,60
30	10	60	19,77	17,30	14,13	11,26	8,77	7,62	6,31	4,26	2,25	45,60
10	20	70	10,21	8,47	7,14	5,79	4,47	3,80	3,25	1,84	0,74	36,70
20	10	70	13,29	11,42	9,15	7,63	5,84	5,11	4,17	2,80	1,25	40,60
10	10	80	7,25	6,12	5,08	4,17	3,37	2,70	2,23	1,38	0,18	31,00
10	0	90	4,98	3,98	3,08	2,61	2,10	1,60	1,40	0,71	0,00	19,90
20	0	80	10,50	8,74	7,17	5,94	4,39	3,82	3,24	2,20	0,58	36,60
30	0	70	16,73	14,27	11,73	9,51	7,33	6,37	5,36	3,65	1,72	44,00
40	0	60	23,77	20,80	17,02	13,75	10,69	9,33	7,87	5,38	2,83	47,70
50	0	50	30,55	27,21	22,73	18,17	14,22	12,34	10,74	7,34	4,46	50,70
60	0	40	38,06	33,69	28,90	22,74	17,77	15,75	13,74	9,84	5,92	52,10
70	0	30	44,61	39,92	35,18	27,96	21,91	19,35	16,63	12,00	7,64	53,70
80	0	20	51,27	45,79	41,61	33,49	26,14	23,02	20,22	14,46	9,35	55,00
90	0	10	58,51	51,90	47,88	39,53	30,40	26,87	23,55	17,32	11,20	56,00
10	90	0	33,99	30,38	25,68	20,22	15,82	13,85	11,90	8,18	4,96	51,20
20	80	0	37,83	33,48	28,77	22,59	17,70	15,61	13,60	9,47	5,72	52,00
30	70	0	41,02	36,41	31,82	25,07	19,78	17,39	15,01	10,61	6,47	52,70
40	60	0	44,66	39,58	35,06	27,59	21,81	19,20	16,59	11,91	7,35	53,30
50	50	0	48,41	42,95	38,26	30,33	23,79	21,09	18,25	13,34	8,17	54,00
60	40	0	51,77	45,84	41,37	33,14	25,82	22,99	20,05	14,25	9,17	54,90
70	30	0	55,38	49,00	44,68	36,24	28,05	24,88	21,73	15,75	10,19	55,50
80	20	0	58,70	51,95	47,72	39,41	30,26	26,97	23,62	17,14	11,21	56,00
90	10	0	62,07	54,95	50,81	42,64	32,59	28,96	25,36	18,34	12,07	56,50

5.2.2.2. Treinamento da Rede Neural 2

O conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão das 62 amostras-exemplo foram utilizados como dados de saída no treinamento da Rede Neural 2. E, como dados de entrada, foram empregados os 62 exemplos de formulação (Tabela 21). De acordo com os estudos conduzidos no item 5.2.1.2, optou-se por também utilizar 15 neurônios nas duas camadas ocultas da Rede Neural 2. O treinamento prosseguiu até que a convergência da soma dos erros quadrados (SSE) da rede fosse alcançada (15 a 20 minutos), a qual era verificada através dos gráficos apresentados pelo Programa Mix-Creator (Figura 17). Após o treinamento da rede, verificou-se sua capacidade de generalização.

5.2.2.3. Verificação da aprendizagem da Rede Neural 2

A Tabela 22 apresenta os 16 resultados obtidos na etapa de treinamento da Rede Neural 2. O termo “solicitado” refere-se ao conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão das amostras-exemplo utilizadas no treinamento e para qual a rede forneceu uma proposta de formulação (resposta de menor erro médio) correspondente à porcentagem de cada matéria-prima. A formulação proposta foi elaborada e o conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão do produto foram determinados experimentalmente (termo “determinado”). A rede foi construída e treinada para fornecer a proporção de cada matéria-prima e o conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão desejados para cada produto.

Pode-se verificar, pelos resultados apresentados na Tabela 22, que o conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão determinados experimentalmente são muito similares aos solicitados e preditos pela Rede Neural 2.

Block et al. (1997) avaliaram a aprendizagem de uma rede neural construída e treinada para formular gorduras a partir de duas bases hidrogenadas de soja e óleo de soja. Para monitorar o aprendizado da rede foram solicitadas as formulações de todos os produtos utilizados no treinamento e as respostas obtidas

foram comparadas com as requisitadas à rede. As curvas de sólidos obtidas, avaliadas por especialistas da área, foram consideradas satisfatórias.

Os testes com os dados utilizados no treinamento mostraram que a Rede Neural 2 foi capaz de prever o conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão, já que os coeficientes angular e linear dos gráficos de dispersão (saída calculada *versus* saída real) aproximaram-se de um e zero, respectivamente, e os valores dos coeficientes de determinação ($R^2 = 0,9999$) e correlação ($R = 0,9999$) foram excelentes (Figura 21).

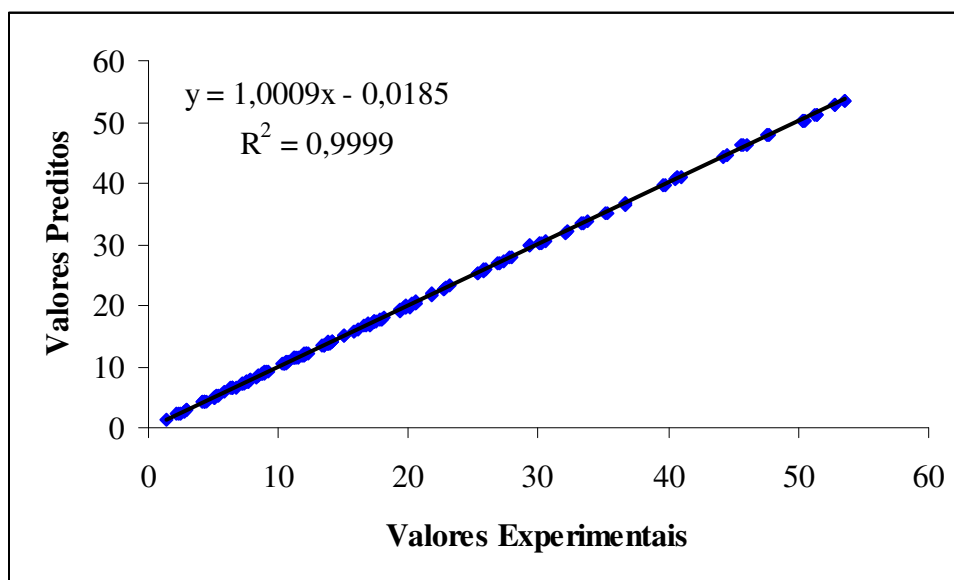


Figura 21. Correlação entre os valores experimentais e preditos pela Rede Neural 2.

Tabela 22. Produtos formulados utilizados na verificação da aprendizagem da Rede Neural 2.

Produto		Formulação (%)			Conteúdo de gordura sólida (%)									PF (°C)
		BI-4	BI-3	Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	40°C	45°C	50°C	
1	Solicitado	40	50	10	41,03	36,72	32,16	25,39	19,80	17,45	15,09	10,76	6,71	52,80
	Previsto	47,34	35,74	16,92	41,03	36,74	32,09	25,38	19,88	17,45	15,12	10,74	6,68	52,86
	Determinado	47,34	35,74	16,92	40,55	36,21	31,85	25,39	19,81	17,44	14,89	10,68	6,66	52,60
2	Solicitado	50	40	10	44,46	39,59	35,21	27,83	21,73	19,31	16,63	11,74	7,54	53,50
	Previsto	47,71	44,50	7,79	44,49	39,70	35,04	27,84	21,80	19,16	16,64	11,88	7,46	53,56
	Determinado	47,71	44,50	7,79	43,99	39,24	34,96	27,86	21,62	18,90	16,23	11,83	7,46	53,30
3	Solicitado	20	60	20	30,00	27,25	22,86	18,13	14,07	12,16	10,49	7,33	4,32	50,50
	Previsto	38,05	24,14	37,81	30,20	27,14	22,86	18,00	14,02	12,28	10,54	7,33	4,30	50,30
	Determinado	38,05	24,14	37,81	30,08	26,99	22,70	18,03	14,07	12,17	10,46	7,24	4,25	50,60
4	Solicitado	30	50	20	33,44	30,28	25,86	20,19	15,83	13,80	11,93	8,40	5,01	51,40
	Previsto	49,63	10,55	39,82	33,54	30,21	25,75	20,28	15,83	13,88	11,95	8,39	5,03	51,19
	Determinado	49,63	10,55	39,82	33,56	30,98	25,73	20,25	15,83	13,78	11,90	8,42	4,97	51,30
5	Solicitado	50	30	20	40,47	36,61	32,04	25,38	19,79	17,31	15,03	10,66	6,51	52,80
	Previsto	62,15	5,45	32,40	40,68	36,55	31,93	25,29	19,77	17,36	15,07	10,72	6,66	52,82
	Determinado	62,15	5,45	32,40	40,02	36,28	31,74	25,24	19,78	17,36	15,02	10,62	6,65	52,70
6	Solicitado	60	20	20	44,22	39,70	35,22	27,93	21,78	19,28	16,73	11,87	7,50	53,60
	Previsto	64,37	11,10	24,53	44,34	39,71	35,09	27,93	21,83	19,19	16,70	11,94	7,52	53,56
	Determinado	64,37	11,10	24,53	43,96	39,68	34,70	27,94	21,79	19,09	16,39	11,94	7,55	53,40
7	Solicitado	30	40	30	29,26	26,94	22,72	17,88	13,90	12,06	10,37	7,20	4,20	50,30
	Previsto	48,45	2,17	49,38	29,72	26,75	22,51	17,76	13,82	12,11	10,38	7,24	4,22	50,19
	Determinado	48,45	2,17	49,38	29,19	26,82	22,54	17,66	13,80	11,93	10,42	7,22	4,14	50,20
8	Solicitado	40	30	30	33,79	30,54	25,85	20,49	16,10	13,87	11,96	8,49	5,05	51,30
	Previsto	41,29	27,95	30,76	33,85	30,43	25,95	20,42	15,95	13,98	12,04	8,44	5,04	51,25
	Determinado	41,29	27,95	30,76	33,30	30,09	25,95	20,54	16,04	13,96	12,01	8,41	5,27	51,70

Continuação da Tabela 22....

Produto		Formulação (%)			Conteúdo de gordura sólida (%)								PF	
		BI-4	BI-3	Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	40°C	45°C	50°C	(°C)
9	Solicitado	10	50	40	20,11	17,37	14,14	11,25	8,82	7,49	6,39	4,43	2,38	46,10
	Previsto	13,27	43,26	43,47	19,81	17,40	14,20	11,44	8,80	7,62	6,51	4,36	2,25	46,20
	Determinado	13,27	43,26	43,47	19,83	17,34	14,05	11,43	8,96	7,66	6,57	4,28	2,43	45,70
10	Solicitado	20	40	40	23,13	20,61	16,87	13,52	10,37	8,91	7,79	5,31	2,91	47,80
	Previsto	19,92	39,87	40,21	23,12	20,54	16,91	13,47	10,41	9,07	7,74	5,26	2,86	47,86
	Determinado	19,92	39,87	40,21	22,91	20,32	16,65	13,47	10,33	8,89	7,66	5,22	2,92	47,70
11	Solicitado	40	20	40	29,36	26,93	22,75	17,86	13,88	12,20	10,53	7,20	4,26	50,40
	Previsto	47,19	4,88	47,93	29,79	26,82	22,57	17,80	13,85	12,14	10,40	7,25	4,23	50,21
	Determinado	47,19	4,88	47,93	29,87	26,51	22,38	17,83	13,79	12,22	10,34	7,55	4,35	50,60
12	Solicitado	50	10	40	33,24	30,08	25,75	20,36	15,74	13,80	11,90	8,23	5,09	51,40
	Previsto	46,52	16,45	37,03	33,45	30,11	25,65	20,19	15,77	13,82	11,90	8,35	5,00	51,16
	Determinado	46,52	16,45	37,03	33,05	30,07	25,38	20,26	15,55	13,81	11,79	8,53	5,04	51,30
13	Solicitado	20	30	50	19,61	17,34	14,06	11,37	8,91	7,63	6,52	4,30	2,22	45,70
	Previsto	19,43	30,46	50,11	19,62	17,24	14,06	11,34	8,73	7,56	6,44	4,33	2,22	46,11
	Determinado	19,43	30,46	50,11	19,49	17,00	14,03	11,38	8,73	7,62	6,42	4,30	2,19	46,00
14	Solicitado	30	20	50	22,91	20,54	16,97	13,58	10,35	9,05	7,77	5,16	2,90	47,60
	Previsto	30,71	18,15	51,14	23,02	20,48	16,86	13,44	10,39	9,05	7,71	5,27	2,85	47,84
	Determinado	30,71	18,15	51,14	22,88	20,18	16,75	13,56	10,29	9,05	7,66	5,34	2,81	47,60
15	Solicitado	10	30	60	13,39	11,50	9,24	7,60	5,86	5,13	4,18	2,77	1,33	40,60
	Previsto	13,97	21,98	64,05	13,41	11,34	9,16	7,62	5,86	4,95	4,22	2,75	1,16	40,82
	Determinado	13,97	21,98	64,05	13,31	11,23	9,17	7,49	5,76	4,99	4,22	2,75	1,24	40,70
16	Solicitado	30	10	60	19,77	17,30	14,13	11,26	8,77	7,62	6,31	4,26	2,25	45,60
	Previsto	0,00	69,35	30,65	19,71	17,27	14,11	11,38	8,73	7,56	6,49	4,30	2,24	46,11
	Determinado	0,00	69,35	30,65	19,63	17,01	14,06	11,17	8,66	7,41	6,33	4,27	2,25	45,80

5.2.2.4. Verificação da eficiência da Rede Neural 2

Na Tabela 23 são apresentados os resultados da Rede Neural 2 em relação a sua capacidade de generalização.

Pela regressão linear apresentada na Figura 22, observa-se uma alta correlação ($R = 0,9998$) e ajuste linear entre os valores experimentais e os valores preditos pela rede, visto que os coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9997$), angular e linear foram próximos a 1, 1 e 0, respectivamente. Estes resultados demonstram o ótimo desempenho da Rede Neural 2 em fornecer respostas adequadas a produtos formulados com as matérias-primas BI-3, BI-4 e óleo de soja, mas não utilizados na etapa de treinamento.

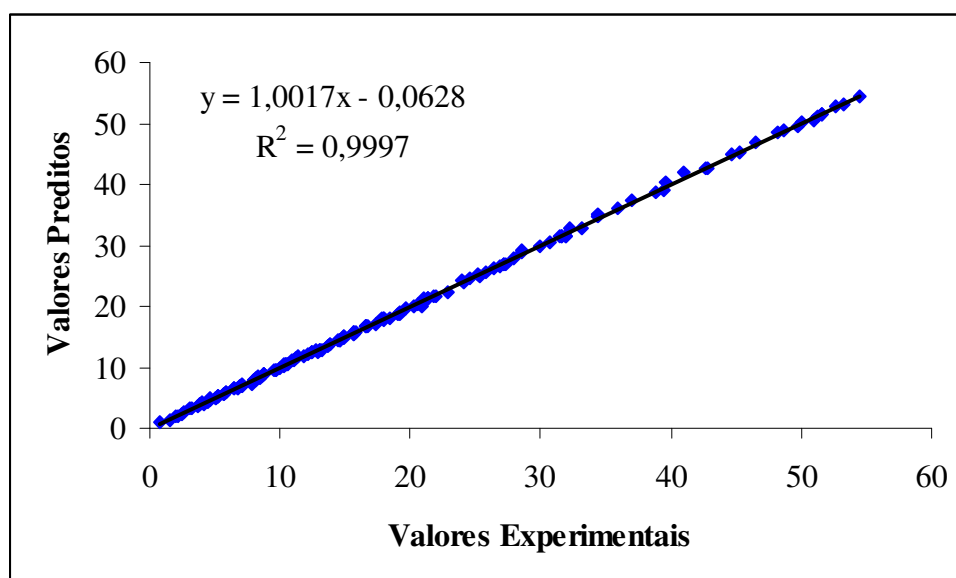


Figura 22. Correlação entre os valores experimentais e preditos pela Rede Neural 2.

Tabela 23. Produtos formulados utilizados na verificação da eficiência da Rede Neural 2.

Produto		Formulação (%)			Conteúdo de gordura sólida (%)								PF	
		BI-4	BI-3	Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	40°C	45°C	50°C	(°C)
1	Solicitado	65	25	10	48,57	42,75	39,46	31,87	24,62	21,79	19,11	13,69	8,56	54,50
	Previsto	76,23	0,00	23,77	48,85	42,62	39,12	31,43	24,46	21,57	18,76	13,56	8,65	54,43
	Determinado	76,23	0,00	23,77	48,14	42,44	39,07	31,23	24,30	21,34	18,73	13,49	8,64	54,60
2	Solicitado	60	15	25	41,03	37,04	33,17	26,43	20,63	17,97	15,67	10,97	7,12	53,20
	Previsto	61,51	9,81	28,68	41,81	37,52	32,89	26,08	20,39	17,91	15,56	11,08	6,92	53,05
	Determinado	61,51	9,81	28,68	41,71	36,48	32,77	25,96	20,21	17,53	15,37	11,08	6,77	52,80
3	Solicitado	45	40	15	39,61	35,86	31,95	25,34	19,58	17,34	14,88	10,61	6,50	52,70
	Previsto	54,81	19,15	26,04	40,33	36,22	31,60	25,01	19,56	17,17	14,89	10,58	6,57	52,74
	Determinado	54,81	19,15	26,04	39,99	35,96	31,39	25,00	19,41	17,05	14,81	10,60	6,67	52,70
4	Solicitado	45	15	40	30,75	28,61	24,13	19,14	14,86	12,94	11,21	7,78	4,66	50,90
	Previsto	30,60	42,80	26,60	30,65	28,77	24,04	19,17	15,01	12,56	11,41	7,26	4,58	50,65
	Determinado	30,60	42,80	26,60	30,83	28,44	24,29	19,25	14,79	12,45	11,56	7,33	4,49	51,00
5	Solicitado	40	35	25	34,35	31,50	27,30	21,28	16,61	14,55	12,49	8,79	5,27	51,60
	Previsto	45,20	23,23	31,57	34,95	31,43	26,91	21,19	16,56	14,52	12,52	8,80	5,32	51,52
	Determinado	45,20	23,23	31,57	34,14	31,19	26,83	21,25	16,56	14,38	12,46	8,69	5,27	51,50
6	Solicitado	25	65	10	34,37	31,67	27,15	21,37	16,55	14,53	12,45	8,71	5,15	51,50
	Previsto	50,46	12,68	36,86	34,90	31,42	26,90	21,20	16,56	14,52	12,52	8,81	5,33	51,52
	Determinado	50,46	12,68	36,86	34,05	31,09	26,94	21,13	16,44	14,49	12,50	8,79	5,25	51,60
7	Solicitado	40	15	45	27,96	25,17	20,82	16,80	12,97	11,09	9,65	6,79	3,83	49,70
	Previsto	39,51	14,97	45,52	27,98	25,12	20,01	16,59	12,89	11,28	9,65	6,69	3,84	49,65
	Determinado	39,51	14,97	45,52	28,23	24,82	20,26	16,49	13,10	11,17	9,68	6,80	3,84	49,80
8	Solicitado	25	15	60	17,89	15,67	13,14	10,43	8,20	7,13	5,83	4,10	1,94	45,20
	Previsto	26,08	12,58	61,34	18,09	15,79	12,83	10,41	8,02	6,91	5,87	3,95	1,94	45,15
	Determinado	26,08	12,58	61,34	18,24	15,44	12,85	10,40	8,00	6,87	5,94	4,06	1,92	45,20

Continuação da Tabela 23....

Produto		Formulação (%)			Conteúdo de gordura sólida (%)								PF	
		BI-4	BI-3	Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	40°C	45°C	50°C	(°C)
9	Solicitado	20	35	45	21,02	18,96	15,65	12,46	9,67	8,32	6,96	4,65	2,55	46,50
	Previsto	19,34	35,54	45,12	21,26	18,79	15,39	12,33	9,51	8,26	7,04	4,76	2,52	47,00
	Determinado	19,34	35,54	45,12	21,39	18,87	15,55	12,76	9,78	8,35	6,93	4,49	2,51	46,70
10	Solicitado	15	55	30	23,99	22,00	18,34	14,42	11,02	9,56	8,10	5,68	3,08	48,20
	Previsto	39,33	4,93	55,74	24,36	21,77	17,99	14,30	11,07	9,66	8,23	5,67	3,12	48,41
	Determinado	39,33	4,93	55,74	24,27	21,72	17,84	14,23	11,04	9,64	8,10	5,69	3,28	48,70
11	Solicitado	35	30	35	28,50	26,93	22,80	17,97	13,81	12,18	10,34	7,01	4,06	50,10
	Previsto	47,95	2,58	49,47	29,11	26,56	22,33	17,62	13,71	12,01	10,29	7,17	4,17	50,13
	Determinado	47,95	2,58	49,47	29,09	26,42	22,50	17,55	13,67	12,10	10,30	7,16	4,01	50,30
12	Solicitado	25	60	15	32,25	29,98	25,85	20,28	15,71	13,78	11,78	8,37	5,00	51,30
	Previsto	53,25	2,23	44,52	32,83	29,86	25,43	20,04	15,63	13,70	11,80	8,28	4,89	51,10
	Determinado	53,25	2,23	44,52	32,02	29,49	25,40	20,04	15,54	13,72	11,72	8,02	4,80	50,90
13	Solicitado	15	35	50	17,83	15,84	13,01	10,32	7,92	6,97	5,90	3,88	2,19	44,70
	Previsto	4,69	54,89	40,42	18,01	15,68	12,76	10,36	7,94	6,85	5,87	3,88	1,94	45,04
	Determinado	4,69	54,89	40,42	17,79	15,27	12,80	10,06	7,84	6,85	5,85	3,79	2,03	44,50
14	Solicitado	20	5	75	11,35	9,92	7,97	6,78	5,18	4,52	3,65	2,46	0,78	38,90
	Previsto	20,28	4,29	75,43	11,84	9,88	7,97	6,67	5,16	4,32	3,66	2,37	0,91	38,70
	Determinado	20,28	4,29	75,43	11,64	9,82	8,20	6,97	5,14	4,58	3,72	2,37	0,93	38,80
15	Solicitado	15	25	60	14,84	12,81	10,37	8,26	6,41	5,70	5,01	3,16	1,57	42,70
	Previsto	14,46	25,99	59,55	14,97	12,81	10,36	8,55	6,56	5,59	4,77	3,13	1,42	42,53
	Determinado	14,46	25,99	59,55	14,89	12,62	10,43	8,27	6,45	5,65	4,74	3,02	1,47	42,10
16	Solicitado	25	65	10	34,37	31,67	27,15	21,37	16,55	14,53	12,45	8,71	5,15	51,50
	Previsto	50,46	12,68	36,86	34,90	31,42	26,90	21,20	16,56	14,52	12,52	8,81	5,33	51,52
	Determinado	50,46	12,68	36,86	34,57	31,07	26,83	21,12	16,46	14,35	12,36	8,78	5,33	51,50

5.2.2.5. Caracterização de gorduras comerciais para recheio de biscoito tipo sanduíche e seleção de gorduras para aplicação na Rede Neural 2

A Tabela 24 apresenta os resultados das avaliações de ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxido (IP), composição em ácidos graxos, índices de iodo (II) e saponificação (IS) e ponto de fusão das 5 gorduras comerciais fornecidas pelas maiores empresas do ramo de gorduras e comercializadas para aplicação em recheio de biscoito tipo sanduíche.

A Resolução RDC nº270, de 22 de setembro de 2005, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA (BRASIL, 2005), estabelece que o teor de ácidos graxos livres (% p/p) e o índice de peróxido para óleos ou gorduras refinados devem ser de no máximo 0,3% e 10 meq/kg, respectivamente. De acordo com os resultados obtidos, nota-se que as gorduras comerciais estão em conformidade com a legislação.

Dentre as amostras comerciais avaliadas, verificou-se em GCR2 a presença de ácidos graxos *trans* superior a 20%, evidenciando que este produto é produzido com bases parcialmente hidrogenadas. A composição desta gordura demonstrou um teor de ácido palmítico (C16:0) próximo a 15%, indicando um *blend* contendo óleo de soja parcialmente hidrogenado misturado a outras frações, possivelmente óleo de algodão. Caso fosse elaborada unicamente com a matéria-prima óleo de soja, o teor de ácido palmítico seria próximo a 12%.

As amostras GCR1, GCR3 e GCR4 apresentaram teores reduzidos (0,1 a 0,82%) de ácidos graxos *trans*, porém altos teores de saturados. A relação saturado/insaturado foi de 1,06; 1,16 e 1,48, respectivamente; indicando que mais de 50% da composição de cada gordura comercial é formada por ácidos graxos saturados. Pelo teor de ácido palmítico (35,12 a 46%), verifica-se que a fração gordurosa predominante nas amostras GCR1, GCR3, GCR4 e GCR5 é oriunda da palma. Observa-se também uma porcentagem de gordura láurica, provavelmente, de palmiste ou babaçu na gordura GCR4.

Tabela 24. Caracterização das gorduras para recheio de biscoito tipo sanduíche, comercializadas no Brasil.

Determinações	GCR1	GCR2	GCR3	GCR4	GCR5
%AGL*	0,059±0,002	0,063±0,004	0,041±0,002	0,052±0,003	0,076±0,005
IP (meq O ₂ /kg)*	0,98±0,03	0,85±0,04	0,71±0,02	1,11±0,06	1,21±0,04
Composição em ácidos graxos (%)**					
C8:0 (caprílico)	-	-	-	0,50	-
C10:0 (cáprico)	-	-	-	0,50	-
C12 (láurico)	0,20	0,14	0,66	7,03	0,52
C14 (mirístico)	0,87	0,28	1,13	3,07	0,91
C16:0 (palmítico)	35,12	14,96	46,00	36,40	35,30
C16:1 (palmitoléico)	0,13	0,06	0,12	0,11	0,17
C17:0 (margárico)	0,12	0,11	0,11	0,10	0,10
C18:0 (esteárico)	14,59	15,43	5,17	11,58	12,00
C18:1 <i>trans</i>	0,18	21,76	-	0,75	2,71
C18:1 (oléico)	31,15	36,95	34,58	30,46	31,40
C18:2 <i>trans</i>	0,14	1,62	0,10	0,07	0,57
C18:2 (linoléico)	15,60	7,13	10,94	8,61	15,31
C18:3 <i>trans</i>	0,21	0,07	-	-	0,12
C18:3 (linolênico)	0,94	0,36	0,44	0,20	0,21
C20:0 (araquídico)	0,37	0,40	0,40	0,37	0,38
C20:1 (gadoléico)	0,13	0,12	0,13	0,10	0,11
C22:0 (behênico)	0,15	0,43	0,10	0,08	0,10
C24:0 (lignocérico)	0,10	0,18	0,12	0,07	0,09
Saturados (%)	51,52	31,93	53,69	59,70	49,40
Monoinsaturados(%)	31,41	37,13	34,83	30,67	31,68
Poliinsaturados (%)	16,54	7,49	11,38	8,81	15,52
<i>Trans</i> totais (%)	0,53	23,45	0,10	0,82	3,40
I.I (g I ₂ /100 g)**	57	-	50	42	54
I.S (mg KOH/g)**	198	196	199	204	204
Ponto de Fusão**	49,0	45,0	47,3	44,2	47,0

* = Triplicata; - : não detectado. ** = Cada valor é a média de duas determinações.

As gorduras comerciais GCR1 e GCR4 são misturas de gorduras interesterificadas com óleo e/ou gordura natural. A GCR5 é uma mistura de óleos vegetais hidrogenados e líquidos e GCR3 é uma mistura de gorduras fracionadas com óleos líquidos.

Apesar dos pontos de fusão das gorduras comerciais avaliadas variarem de 44 a 49°C, os fabricantes indicaram a mesma aplicação.

Wada (2007) caracterizou duas gorduras comerciais para recheios de biscoito: zero e alto *trans*. Pela composição em ácidos graxos (18% de ácido palmítico), verificou-se que a fração majoritária utilizada no processo de hidrogenação parcial para obtenção da gordura alto *trans* foi o óleo de soja, sendo que o teor de isômeros *trans* foi superior a 50%. A presença de, aproximadamente, 45% de ácido palmítico na fração isenta de ácidos graxos *trans* demonstrou que a mesma é originária do óleo de palma. Os pontos de fusão das amostras comerciais avaliadas foram bastante distintos, de 41°C e 47°C, para as gorduras zero e alto *trans*, respectivamente.

A Figura 23 apresenta o conteúdo de gordura sólida para as amostras de gorduras comerciais. Verificou-se que os perfis de sólidos das gorduras para recheio de biscoito tipo sanduíche não foram muito diferentes, sendo que a gordura GCR1 apresentou teor de sólidos um pouco mais alto que as outras amostras nas temperaturas de 35, 40, 45 e 50°C. E a gordura GCR2 foi a que apresentou maior teor de sólidos a 20 e 25°C.

Dessas cinco gorduras para aplicação em recheio de biscoito tipo sanduíche, foram selecionadas duas para serem formuladas com a Rede Neural 2. A amostra GCR2 foi escolhida por apresentar elevado teor de ácidos graxos *trans*, fornecendo, assim, um indicativo do efeito destes isômeros na performance da gordura, quando utilizada como ingrediente em recheios para biscoito. Além de ser um bom padrão para comparação com as gorduras zero *trans* e não conter emulsificantes. Como o perfil de sólidos da amostra GCR1 é o que mais se diferencia do perfil de sólidos da GCR2 e, também, não contém emulsificantes, optou-se por selecionar a GCR1. O cuidado em escolher amostras sem a

presença de emulsificantes foi evitar qualquer tipo de interferência na cristalização, quando comparadas com as gorduras formuladas pela Rede Neural 2.

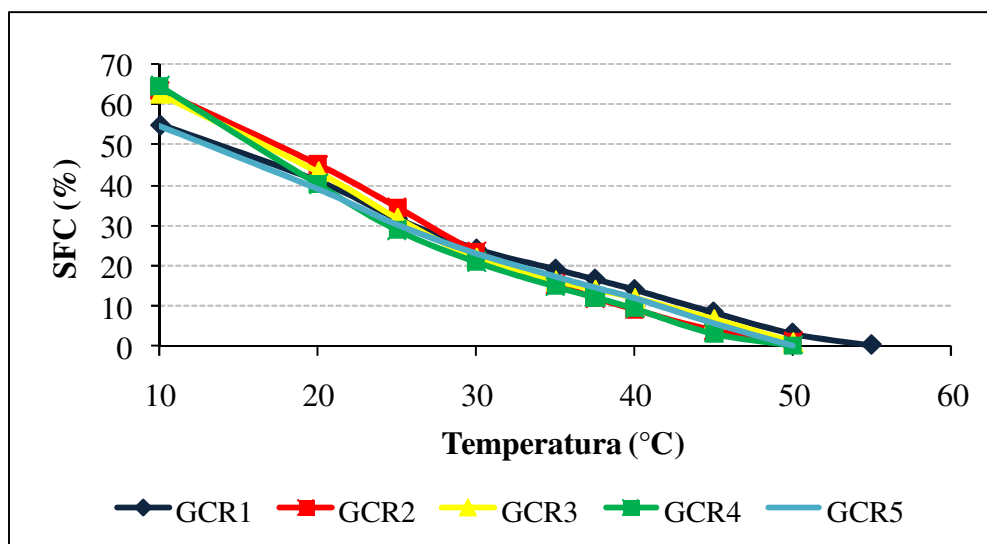


Figura 23. Conteúdo de gordura sólida (SFC) das gorduras comerciais para recheio de biscoito tipo sanduíche.

A Tabela 25 apresenta a composição triacilglicerólica das amostras comerciais GCR1 e GCR2 obtida por cromatografia gasosa.

Tabela 25. Composição triacilglicerólica das gorduras comerciais*.

NC	TAG (%)	GCR1	GCR2
C46	MPP	0,59	-**
C48	PPP	5,44	1,21**
	MOP	1,58	
	MLP	0,54	
C50	PPSt	3,26	9,86**
	POP	23,17	
	PLP	6,90	
C52	PStSt	6,52	34,74**
	POSt	4,29	
	POO	17,45	
	PLO	7,54	
	PLL	3,43	
C54	StStSt	5,09	54,19**
	StOSt	0,62	
	StOO	1,53	
	OOO	2,62	
	StLO	0,99	
	OLO	2,58	
	OLL	2,48	
	LLL	2,79	
	LLnL	0,59	

* = Médias de duas repetições.

** = Composição triacilglicerólica por número de carbonos; M= ácido mirístico; P= ácido palmítico; St= ácido esteárico; O= ácido oléico; L= ácido linoléico; Ln= ácido linolênico; -: não detectado

Os triacilgliceróis predominantes na gordura GCR1 foram POP e POO, com teores de 23,17% e 17,45%, respectivamente. Os resultados são coerentes pois a fração majoritária presente na gordura GCR1 é oriunda do óleo de palma e este apresenta como triacilgliceróis majoritários o POP (31%) e POO (24%) (TAN CHE MAN, 2002; MAMAT, 2005).

Não foi possível realizar a composição por tipo de triacilglicerol para a amostra comercial GCR2, já que a mesma apresenta elevado teor de ácidos graxos *trans*, impossibilitando a diferenciação dos triacilgliceróis. Garcia (2010) e Wada (2007) também não obtiveram resultados para os triacilgliceróis individuais de amostras de gorduras para aplicação em margarina e recheio, com teores de 25% e 52% de ácidos graxos *trans*, respectivamente.

A Figura 24 apresenta o perfil de triacilgliceróis quanto ao número de carbonos das gorduras comerciais.

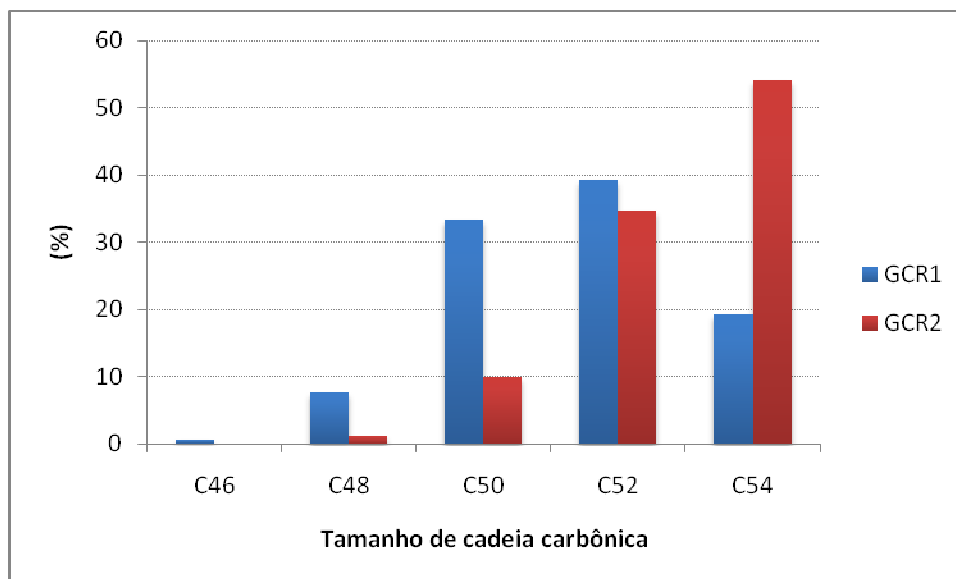


Figura 24. Perfil de triacilgliceróis das gorduras comerciais quanto ao número de carbonos.

Os resultados demonstraram que as amostras GCR1 e GCR2 são bem distintas em relação à composição triacilglicerólica por tamanho de cadeia carbônica. A evidente diferença é devida à origem da base gordurosa predominante nas amostras GCR1 e GCR2. Os triacilgliceróis com 50 e 52 carbonos e com 52 e 54 carbonos são os mais abundantes em óleo de palma e óleo de soja, respectivamente (ANDRIKOPOULOS, 2002; MAYAMOL et al., 2009; RIBEIRO et al., 2009a). Por este motivo, as amostras GCR1 (fração majoritária óleo de palma) e GCR2 (fração majoritária óleo de soja) apresentaram maior teor de triacilgliceróis com cadeias C50 e C52; C52 e C54, respectivamente.

A composição triacilglicerólica por classes, as curvas de fusão e cristalização, isothermas de cristalização e consistência das amostras comerciais GCR1 e GCR2 estão apresentadas nos itens 5.2.4, 5.2.5, 5.2.6 e 5.2.7, respectivamente, em comparação às formulações elaboradas pela Rede Neural 2.

5.2.3. Formulações com a Rede Neural Artificial 2

Os valores de conteúdo de gordura sólida (SFC) e ponto de fusão das gorduras comerciais, para aplicação em recheio de biscoito tipo sanduíche, foram utilizados como dados de entrada no programa MixFull (Figura 6) para obtenção de formulações com perfil similar. Após alimentação dos dados, realizou-se a busca por formulações com conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão desejados. A Rede Neural 2 forneceu seis respostas para cada gordura (GCR1 e GCR2), das quais foram selecionadas três formulações para cada amostra de gordura comercial padrão (Tabelas 26 e 27), considerando os seguintes parâmetros técnicos: conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão mais próximos ao solicitado (menor SSE).

Tabela 26. Soluções propostas pela rede a partir do conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão da amostra GCR1.

Gordura Comercial		Conteúdo de gordura sólida (%)										PF	
GCR1 (solicitado)		10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	40°C	45°C	50°C		(°C)	
		54,97	40,90	31,61	24,10	19,08	16,60	14,01	8,36	3,12		49,00	

Solução		Formulação (%)			Conteúdo de gordura sólida (%)								PF	
		BI-4	BI-3	Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	40°C	45°C	50°C	(°C)
1A	Previsto	60,75	3,89	35,36	39,10	35,17	30,57	24,17	18,89	16,58	14,37	10,20	6,30	52,41
	Determinado*				39,31	35,26	30,39	24,16	18,88	16,53	14,39	10,19	6,31	52,40
1B	Previsto	51,16	23,82	25,02	39,44	35,40	30,77	24,31	19,03	16,69	14,46	10,25	6,34	52,40
	Determinado*				39,25	34,95	30,58	24,34	19,03	16,61	14,47	10,25	6,25	52,40
1C	Previsto	41,37	43,90	14,73	39,69	35,54	30,89	24,38	19,11	16,76	14,51	10,27	6,35	52,44
	Determinado*				39,10	35,65	30,84	24,39	19,11	16,78	14,35	10,26	6,40	52,50
1D	Previsto	27,09	71,53	1,38	38,44	35,10	30,33	23,80	18,78	16,12	14,62	10,37	6,50	52,43
1E	Previsto	35,71	55,01	9,28	38,77	35,14	30,41	23,88	18,85	16,24	14,58	10,30	6,44	52,44
1F	Previsto	54,38	16,53	29,09	39,00	35,20	30,47	24,22	18,86	16,34	14,52	10,28	6,40	52,41

Determinado* = Determinado experimentalmente

1A, 1B, 1C = Soluções selecionadas e formuladas para as etapas seguintes

Tabela 27. Soluções propostas pela rede a partir do conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão da amostra GCR2.

Gordura Comercial		Conteúdo de gordura sólida (%)										PF	
GCR2 (Solicitado)		10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	40°C	45°C	50°C		(°C)	
		63,43	45,04	34,47	23,40	15,47	12,07	9,14	3,97	1,15		45,00	

Solução		Formulação (%)			Conteúdo de gordura sólida (%)								PF	
		BI-4	BI-3	Óleo	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C	40°C	45°C	50°C	(°C)
2A	Previsto	19,26	69,63	11,11	33,13	29,66	25,20	19,79	15,48	13,56	11,67	8,12	4,86	50,91
	Determinado*				32,93	29,64	25,23	19,72	15,48	13,54	11,68	8,14	4,86	51,10
2B	Previsto	41,59	25,34	33,07	33,13	29,79	25,35	19,95	15,58	13,65	11,75	8,23	4,92	50,91
	Determinado*				33,05	29,83	25,29	19,97	15,61	13,61	11,81	8,12	4,91	51,20
2C	Previsto	31,71	44,72	23,57	33,05	29,66	25,22	19,82	15,49	13,57	11,68	8,16	4,88	51,03
	Determinado*				32,91	29,67	25,18	19,85	15,46	13,58	11,66	8,10	4,92	51,30
2D	Previsto	51,63	4,49	43,88	32,79	29,55	25,12	19,73	15,44	13,64	11,75	8,22	4,93	50,92
2E	Previsto	8,80	88,78	2,42	32,55	29,08	24,66	19,35	15,14	13,26	11,40	7,90	4,71	50,82
2F	Previsto	14,22	80,58	5,20	33,47	29,63	25,26	19,38	15,44	13,70	11,79	8,20	4,92	51,02

*Determinado = Determinado experimentalmente

2A, 2B, 2C = Soluções selecionadas e formuladas para as etapas seguintes

As Tabelas 26 e 27 apresentam as 6 formulações propostas para cada gordura, com a proporção de cada matéria-prima, o conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão previstos pela rede. Também são demonstrados o conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão determinados experimentalmente para as 3 formulações selecionadas para cada gordura comercial.

Observou-se que as bases interesterificadas soja-soja (BI-3 e BI-4) utilizadas no treinamento da Rede Neural 2 apresentaram uma curva de sólidos pouco inclinada (*flat*) entre 10°C e 20°C, o que dificultou a elaboração de *blends* com perfil similar ao de gorduras de outras fontes como palma, palmiste, algodão e soja parcialmente hidrogenada, entre outros, indicando que estas matérias-primas possuem uma performance térmica bastante diferenciada da encontrada nas gorduras comerciais.

Os conteúdos de gordura sólida previstos pela rede e determinados experimentalmente apresentaram, em relação aos solicitados, maiores diferenças nas temperaturas de 10°C e 20°C e pequena diferença entre 25°C e 35°C, as quais são temperaturas importantes para produtos como recheios, pois representam a temperatura ambiente e de fusão na boca, respectivamente. Os teores de sólidos das formulações sugeridas pela Rede Neural 2 (Tabela 26) foram praticamente iguais aos teores de sólidos da GCR1 nas temperaturas de 25; 30; 35; 37,5 e 40°C.

Garcia (2010), utilizando a Rede Neural 1 para formular *blends* zero *trans* para aplicação em margarinas duras, verificou que o conteúdo de gordura sólida predito pela rede demonstrou maiores diferenças, em relação ao solicitado, nas temperaturas de 10°C e 45°C.

Block et al. (2003) solicitaram a formulação de 17 produtos comerciais (margarinas duras e moles, cremes vegetais e *shortenings*) a uma rede neural construída e treinada a partir de duas bases de soja parcialmente hidrogenadas e óleo de soja. Neste caso, com as matérias-primas disponíveis, foi possível formular adequadamente cerca de 50% dos produtos requisitados.

Após a elaboração dos *blends* sugeridos e determinação do conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão, verificou-se que a rede apresenta excelente previsibilidade: os valores de conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão determinados experimentalmente para cada solução foram praticamente iguais aos preditos pela rede neural.

De acordo com Lida e Ali (1998), as características especiais das gorduras são obtidas em diferentes faixas de temperaturas. O conteúdo de gordura sólida entre 4 e 10°C determina a facilidade do espalhamento de um produto gorduroso à temperatura de refrigeração. Um teor de sólidos não superior a 32% à temperatura de 10°C é imprescindível para garantir uma performance ideal de espalhabilidade à temperatura de refrigeração para produtos de mesa, como margarinas e *spreads*. Segundo esses mesmos autores, o teor de sólidos a 20 e 25°C permite determinar a estabilidade do produto e sua resistência contra o efeito de exsudação dos óleos. Desta forma, o teor ideal não deve ser inferior a 10%. O conteúdo de gordura sólida entre 35 e 37°C determina a textura e propriedades de aroma e maciez dos produtos gordurosos na boca.

À temperatura de 20-25°C, as bases interesterificadas BI-3 e BI-4 (Figura 11), as formulações sugeridas pela Rede Neural 2 (Tabelas 26 e 27) e as gorduras comerciais (Tabelas 26 e 27) apresentaram conteúdo de gordura sólida superior a 10%, permitindo, portanto, determinar a estabilidade destes produtos e sua resistência contra o efeito de exsudação dos óleos.

A Tabela 28 apresenta a composição em ácidos graxos das formulações propostas pela rede para as gorduras GCR1 (1A, 1B, 1C) e GCR2 (2A, 2B, 2C).

Pelos resultados apresentados na Tabela 28, pode-se observar que as composições em ácidos graxos das formulações propostas pela rede, para o conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão de uma mesma gordura comercial, são praticamente iguais. Os ácidos graxos predominantes em todas as formulações foram: palmítico (10,84% a 11,04%); esteárico (29,58% a 34,06%); oléico (14,54% a 16,80%) e linoléico (33,65% a 36,94%).

Tabela 28. Composição em ácidos graxos das formulações propostas pela rede para as gorduras GCR1 (1A, 1B, 1C) e GCR2 (2A, 2B, 2C).

Ácidos Graxos (%)*	1A	1B	1C	2A	2B	2C
C12 (láurico)	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08
C14 (mirístico)	0,12	0,12	0,13	0,12	0,12	0,12
C16:0 (palmítico)	10,86	10,95	11,04	11,03	10,84	10,92
C16:1 (palmitoléico)	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
C17:0 (margárico)	0,13	0,13	0,13	0,12	0,13	0,12
C18:0 (esteárico)	33,82	33,97	34,06	29,58	29,76	29,65
C18:1 (oléico)	14,54	14,90	15,28	16,80	15,87	16,29
C18:2 <i>trans</i>	0,07	0,08	0,09	0,13	0,10	0,11
C18:2 (linoléico)	34,49	34,05	33,65	36,30	36,94	36,70
C18:3 <i>trans</i>	0,21	0,23	0,24	0,32	0,28	0,30
C18:3 (linolênico)	4,35	4,13	3,92	4,13	4,56	4,37
C20:0 (araquídico)	0,49	0,50	0,50	0,49	0,48	0,48
C20:1 (gadoléico)	0,12	0,12	0,13	0,15	0,13	0,14
C22:0 (behênico)	0,46	0,47	0,48	0,49	0,46	0,47
C24:0 (lignocérico)	0,18	0,19	0,19	0,19	0,18	0,18
Saturados (%)	46,15	46,42	46,62	42,10	42,05	42,02
Monoinsaturados (%)	14,73	15,09	15,48	17,02	16,07	16,50
Poliinsaturados (%)	38,84	38,18	37,57	40,43	41,50	41,07
<i>Trans</i> totais (%)	0,28	0,31	0,33	0,45	0,38	0,41

* Cada valor é a média de duas determinações.

A Tabela 29 relaciona os principais triacilgliceróis presentes nas formulações propostas pela rede para as gorduras GCR1 (1A, 1B, 1C) e GCR2 (2A, 2B, 2C).

Tabela 29. Composição em triacilgliceróis (%) individuais e quanto ao número de carbono (NC) das formulações propostas pela rede para as gorduras comerciais.

NC	TAG (%)*	1A	1B	1C	2A	2B	2C
C50	PPSt	1,92	1,96	1,99	1,74	1,69	1,71
	POP	1,03	1,05	1,06	1,06	1,03	1,05
	PLP	2,02	2,05	2,09	2,25	2,17	2,21
C52	PStSt	7,15	7,23	7,30	6,29	6,23	6,24
	POSt	3,40	3,47	3,54	3,22	3,10	3,14
	POO	1,58	1,61	1,64	1,97	1,87	1,92
	PLSt	6,57	6,74	6,90	6,36	6,07	6,19
	PLO	5,32	5,28	5,26	6,03	6,02	6,04
	PLL	7,50	7,30	7,13	8,06	8,36	8,24
	PLnL	1,11	0,79	0,46	0,35	1,04	0,74
C54	StStSt	9,03	9,23	9,42	8,29	7,99	8,10
	StOSt	5,57	5,63	5,68	4,90	4,85	4,86
	StOO	0,31	0,42	0,53	0,75	0,50	0,61
	StLSt	11,78	12,28	12,75	11,57	10,66	11,04
	OOO	1,16	0,82	0,48	0,37	1,09	0,78
	StLO	5,24	5,40	5,56	5,38	5,06	5,20
	OLO	4,50	4,19	3,89	4,68	5,24	5,01
	StLL	5,67	6,09	6,50	6,17	5,33	5,69
	OLL	7,61	7,39	7,19	8,45	8,78	8,65
	LLL	9,21	8,85	8,49	9,67	10,32	10,05
	LLnL	2,32	2,22	2,14	2,44	2,60	2,53

* = Médias de duas repetições.

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

Nas formulações propostas pela Rede Neural 2 foram identificados 21 triacilgliceróis, sendo que PStSt (6,23 a 7,30%), PLSt (6,07 a 6,90%), PLL (7,13 a 8,36%), StStSt (7,99 a 9,42%), StLSt (10,66 a 12,75%), OLL (7,19 a 8,78%) e LLL (8,49 a 10,32%) foram as espécies majoritárias.

A Tabela 30 permite um comparativo entre os teores de triacilgliceróis das formulações 1A, 1B e 1C e a amostra comercial GCR1, dos tipos trissaturados (SSS), monoinsaturados (SSU), diinsaturados (SUU) e triinsaturados (UUU).

Tabela 30. Teores de SSS, SSU, SUU e UUU das formulações (1A, 1B e 1C) e da gordura GCR1.

TAG (%)*	GCR1	1A	1B	1C
SSS	20,90	18,70	19,02	19,21
SSU	37,10	30,37	30,62	31,52
SUU	30,94	26,73	26,89	27,08
UUU	11,06	24,20	23,47	22,19

* = Médias de duas determinações.

Observa-se que os teores de triacilgliceróis SSS, SSU e SUU das amostras 1A, 1B e 1C são um pouco inferiores aos da gordura GCR1. A gordura GCR1 apresentou 11,06% do triacilglicerol UUU, enquanto as formulações apresentaram teores variando de 22,19 a 24,20%, devido principalmente à presença do óleo de soja utilizado nas formulações. A Tabela 31 apresenta os triacilgliceróis das formulações 2A, 2B e 2C, dos tipos trissaturados (SSS), monoinsaturados (SSU), diinsaturados (SUU) e triinsaturados (UUU).

Tabela 31. Teores de SSS, SSU, SUU e UUU das formulações 2A, 2B e 2C.

TAG (%)*	2A	2B	2C
SSS	16,32	15,91	16,05
SSU	29,36	27,88	28,49
SUU	28,71	28,18	28,44
UUU	25,61	28,03	27,02

* Cada valor é a média de duas determinações.

As formulações 2A, 2B e 2C, mesmo apresentando proporções distintas das matérias-primas BI-3, BI-4 e óleo de soja, apresentaram teores semelhantes de triacilgliceróis do tipo SSS, SSU, SUU e UUU. Bornaz, Fanni e Parmentier (1993), avaliando os grupos de triacilgliceróis e a firmeza de manteigas, concluíram que as frações SUU diminuem a firmeza, enquanto as frações SSU e SSS contribuem com o aumento da firmeza de manteigas, com ponto de fusão variando de 27-42°C e 56-65°C, respectivamente.

Garcia (2010) utilizou a Rede Neural 1 para formular *blends* zero *trans* para aplicação em margarinas duras. Testes em planta piloto indicaram que as margarinas fabricadas com a formulação proposta pela rede e com a gordura comercial padrão não apresentaram diferenças quanto à consistência e sabor, observando-se uma maior estabilidade e uma menor espalhabilidade da formulação sugerida pela rede. De acordo com o autor, algumas adaptações no processo de fabricação podem reduzir ou eliminar defeitos neste tipo de produto. Estudos conduzidos por Scaranto (2010) demonstraram que a Rede Neural 1 pode ser aplicada com sucesso na formulação de gorduras para bolos.

Mattioni (2010) utilizou a Rede Neural 2 para formular *blends* para margarina para massa folhada. A massa folhada produzida com a margarina formulada pela rede neural apresentou maior volume específico e altura quando comparada com a massa folhada produzida com margarina elaborada com gordura comercial.

5.2.4. Curvas de fusão e cristalização das gorduras comerciais e dos *blends* sugeridos pela Rede Neural 2

Na Tabela 32 são apresentados os parâmetros referentes aos termogramas de cristalização, para as gorduras comerciais utilizadas como padrão (GCR1 e GCR2) e para as formulações sugeridas pela Rede Neural 2 (1A, 1B, 1C, 2A, 2B e 2C).

Tabela 32. Temperatura *onset* de cristalização (T_{oc}), temperatura de pico de cristalização (T_{pc}), entalpia de cristalização (ΔH_c) e temperatura final de cristalização (T_{fc}) das gorduras GCR1 e GCR2 e das formulações 1A, 1B, 1C, 2A, 2B e 2C.

Amostras*	T_{oc} (°C)	T_{pc} 1 (°C)	T_{pc} 2 (°C)	ΔH_c 1 (J/g)	ΔH_c 2 (J/g)	T_{fc} (°C)
GCR1	34,45	31,26	-0,34	22,80	25,31	-24,16
1A	37,04	34,73	13,63	17,35	24,24	-19,19
1B	36,93	34,26	12,98	18,57	25,25	-19,31
1C	36,81	34,24	12,97	18,41	25,90	-18,97
GCR2	32,52	28,02	8,81	10,18	14,70	-12,38
2A	34,66	33,42	11,65	17,26	25,77	-19,63
2B	35,23	33,27	11,65	18,23	26,61	-19,74
2C	34,89	33,09	11,64	17,17	25,97	-20,42

*Cada valor exprime a média de duas determinações.

A temperatura *onset* de cristalização representa a temperatura na qual os primeiros cristais são formados (BASSO et al., 2010). Pode-se verificar que as T_{oc} das formulações 1A, 1B, 1C (36,81°C a 37,04°C) e 2A, 2B, 2C (34,66°C a 35,23°C) foram superiores às determinadas para as gorduras comerciais GCR1 (34,45°C) e GCR2 (32,52°C), respectivamente; evidenciando que o início da cristalização das formulações apresentou-se mais rápido.

As Figuras 25 a 32 demonstram os termogramas de cristalização e fusão das gorduras comerciais (GCR1 e GCR2) e das formulações propostas pela Rede Neural 2 (1A, 1B, 1C, 2A, 2B e 2C). As curvas de cristalização das oito amostras foram caracterizadas por dois picos exotérmicos distintos, relativos à fração mais saturada (pico 1), com triacilgliceróis de alto ponto de fusão (SSS e SSU); e à fração mais insaturada (pico 2), correspondente aos triacilgliceróis do tipo SUU e UUU.

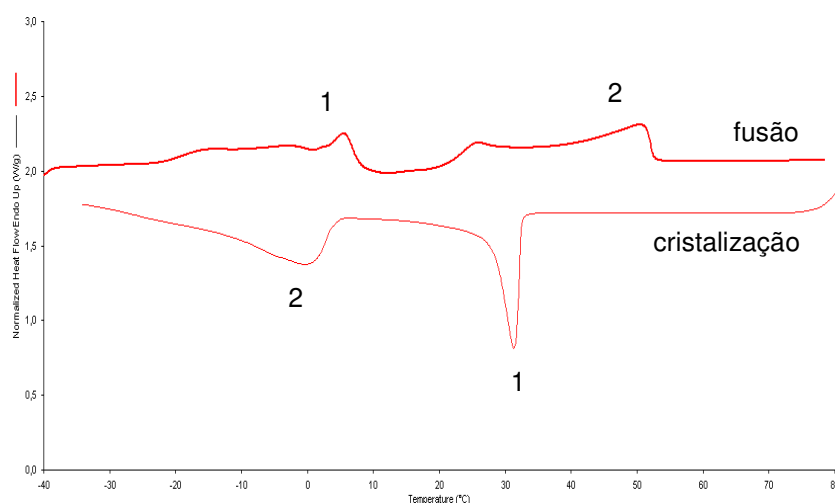


Figura 25. Curvas de cristalização e fusão da gordura comercial GCR1.

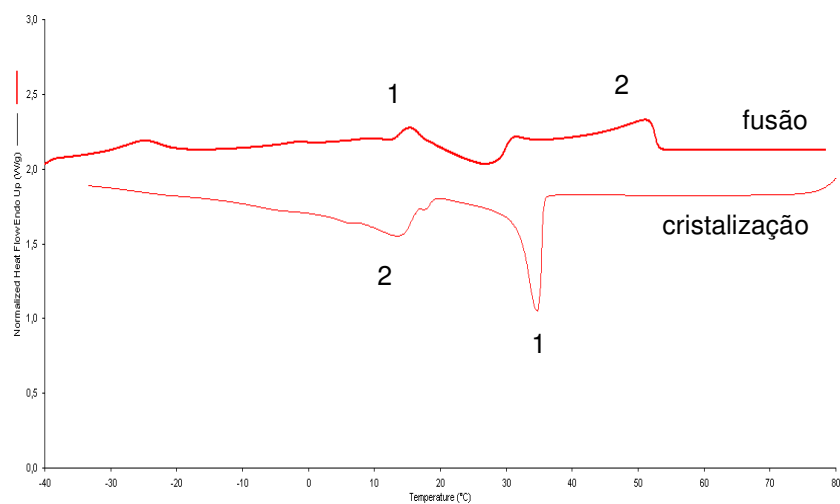


Figura 26. Curvas de cristalização e fusão da formulação 1A.

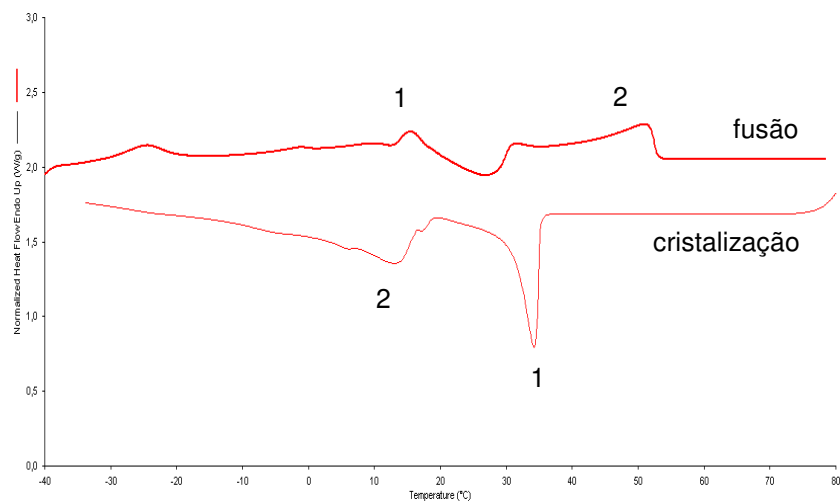


Figura 27. Curvas de cristalização e fusão da formulação 1B.

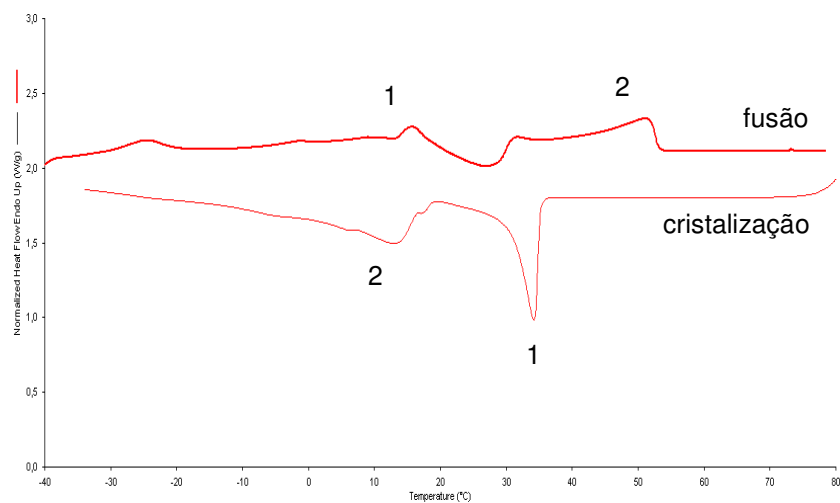


Figura 28. Curvas de cristalização e fusão da formulação 1C.

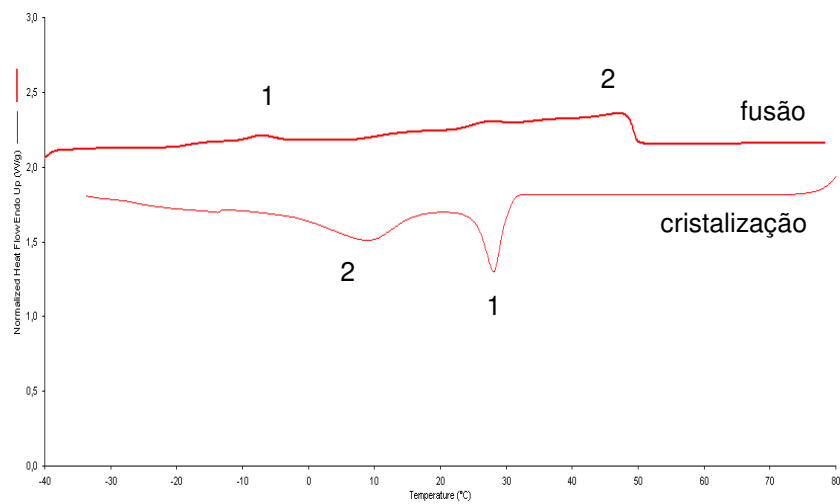


Figura 29. Curvas de cristalização e fusão da gordura comercial GCR2.

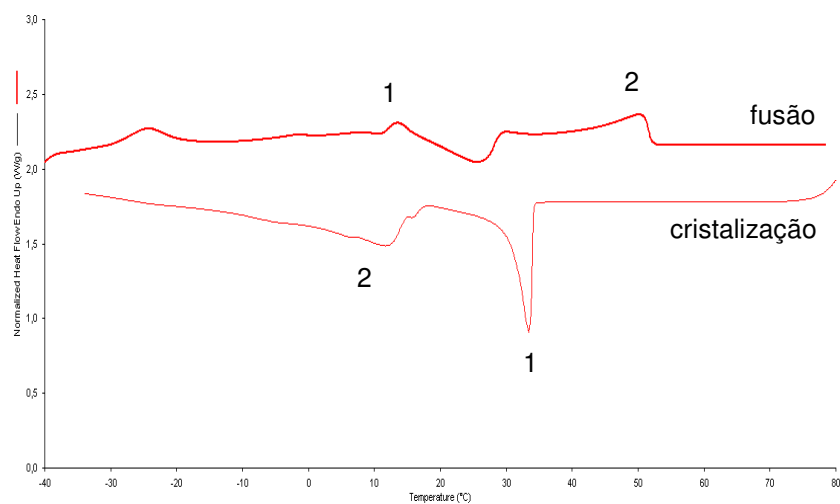


Figura 30. Curvas de cristalização e fusão da formulação 2A.

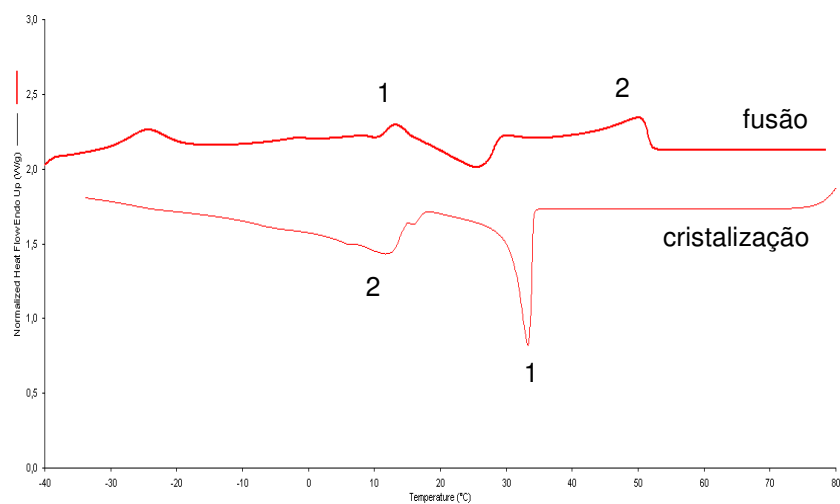


Figura 31. Curvas de cristalização e fusão da formulação 2B.

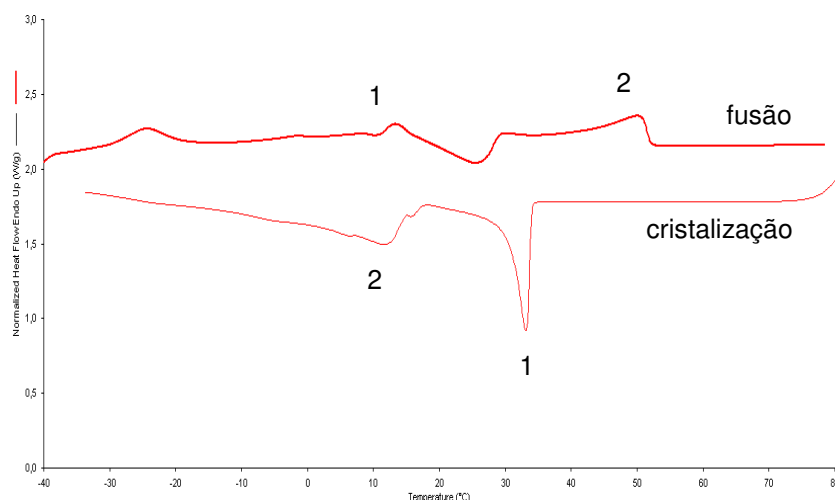


Figura 32. Curvas de cristalização e fusão da formulação 2C.

As formulações 1A, 1B, 1C, 2A, 2B e 2C apresentaram os picos da curva de cristalização mais deslocados para a direita, demonstrando maior velocidade de cristalização em relação à GCR1 e GCR2. Os valores de T_{pc} 1 (33,09°C a 34,73°C) e T_{pc} 2 (11,64°C a 13,63°C) das formulações e T_{pc} 1 (28,02°C a 31,26°C) e T_{pc} 2 (-0,34°C a 8,81°C) das gorduras comerciais comprovam esse efeito. De acordo com Yilmaz, Karakaya e Aktas (2010), as diferenças nas T_{oc} e T_{pc} entre as formulações e as correspondentes gorduras comerciais podem ser atribuídas às propriedades físicas dos triacilgliceróis individuais presentes em cada amostra.

Os valores de T_{oc} , T_{pc} e T_{fc} das formulações 1A, 1B e 1C foram superiores aos obtidos para 2A, 2B e 2C (Tabela 32), como resultado da maior concentração de triacilgliceróis do tipo trissaturados (SSS), representados principalmente pelas espécies PStSt e StStSt (Tabelas 29, 30 e 31). Já as entalpias de cristalização foram semelhantes para as seis amostras analisadas, variando de 17,35J/g a 18,57J/g para o pico 1 e de 24,24J/g a 25,90J/g para o pico 2 das formulações 1A, 1B e 1C e, para 2A, 2B e 2C, os resultados de entalpia situaram-se entre 17,17J/g a 18,23J/g e 25,77J/g a 26,61J/g para os picos 1 e 2, respectivamente.

Considerando a entalpia de cristalização (ΔH_c1), as amostras 1A, 1B e 1C apresentaram menores valores para este parâmetro em relação à GCR1. Ou seja,

a gordura comercial GCR1 libera maior quantidade de energia para cristalizar, devido a presença de maiores teores de triacilgliceróis trissaturados (20,9%) e dissaturados (37,1%), conforme Tabela 30. Para o grupo de compostos de menor ponto de fusão (pico 2), observa-se valores similares de entalpias de cristalização para as formulações 1A, 1B e 1C (24,24J/g a 25,90J/g) e GCR1 (25,31J/g). Segundo Basso et al. (2010), um grande aumento na liberação de calor durante o processo de cristalização de óleos e gorduras pode ser prejudicial, uma vez que pode resultar em temperaturas elevadas, acarretando a dissolução dos cristais já formados.

Pela Tabela 32, verifica-se que as formulações (2A, 2B e 2C) e a gordura comercial GCR2 apresentaram entalpias de cristalização diferentes. Houve maior liberação de energia durante a cristalização das formulações propostas pela Rede Neural 2. Segundo Nassu (1994), os comportamentos de fusão e cristalização de misturas de óleos e gorduras são influenciados pela interação dos triacilgliceróis. Podem ser observados fenômenos como formação de soluções sólidas contínuas, formadas por triacilgliceróis muito similares, com compatibilidade total entre os componentes; sistemas eutéticos, quando os componentes diferem-se em volume molecular e forma polimórfica, sem grande diferença no ponto de fusão; e a formação de compostos, onde os componentes empacotam-se formando compostos de maior ponto de fusão (TIMMS, 1984; GIOIELLI, 1996).

Na Tabela 33 são apresentados os parâmetros referentes aos termogramas de fusão, para as gorduras comerciais utilizadas como padrão (GCR1 e GCR2) e para as formulações propostas pela Rede Neural 2 (1A, 1B, 1C, 2A, 2B e 2C).

Tabela 33. Temperatura *onset* de fusão (T_{of}), temperatura de pico de fusão (T_{pf}), entalpia de fusão (ΔH_f) e temperatura final de fusão (T_{ff}) das gorduras GCR1 e GCR2 e das formulações 1A, 1B, 1C, 2A, 2B e 2C.

Amostras*	T_{of} (°C)	T_{pf} 1 (°C)	T_{pf} 2 (°C)	ΔH_f 1 (J/g)	ΔH_f 2 (J/g)	T_{ff} (°C)
GCR1	-23,24	5,42	50,41	35,65	48,12	53,47
1A	-34,83	15,35	50,92	52,84	36,03	53,99
1B	-34,15	15,67	50,99	53,85	37,07	53,91
1C	-34,38	15,42	50,91	53,32	36,18	54,02
GCR2	-20,76	-7,32	46,99	5,12	57,70	51,21
2A	-34,02	13,50	50,08	54,03	34,60	53,01
2B	-33,80	13,17	49,99	55,44	35,33	53,14
2C	-34,59	13,34	50,07	54,41	34,73	53,05

*Médias de duas repetições.

Conforme observado na Tabela 33, as formulações 1A, 1B, 1C (-34,83°C a -34,15°C e 2A, 2B, 2C (-34,59°C a -33,80°C) apresentaram menores temperaturas *onset* de fusão que as respectivas gorduras comerciais GCR1 (-23,24°C) e GCR2 (-20,76°C), indício de maior proporção de triacilgliceróis de menor ponto de fusão. Os resultados da GCR1 e das formulações 1A, 1B e 1C estão em concordância com a composição triacilglicerólica, já que os teores de triacilgliceróis UUU determinados para as amostras 1A, 1B e 1C (22,19% a 24,20%) foram maiores que o encontrado para a GCR1 (11,06%).

As formulações (1A, 1B, 1C, 2A, 2B e 2C) e as gorduras comerciais (GCR1 e GCR2) mostraram duas endotermas de fusão distintas, representadas pelos grupos 1 (SUU e UUU) e 2 (SSS e SSU) (Figuras 25 a 32). O formato da curva e a faixa de fusão são resultados de efeitos combinados entre composição triacilglicerólica (proporção de vários ácidos graxos), polimorfismo e história térmica das gorduras (KAISERSBERGER, 1989). Quanto maior a variação da

composição em ácidos graxos, maior a presença de triacilgliceróis imiscíveis formados a partir destes ácidos graxos e, conseqüentemente, mais larga se torna a curva. Entretanto, se houver predomínio apenas de alguns tipos de triacilgliceróis específicos, ou se houver interação entre os triacilgliceróis que compõem a amostra, a curva torna-se mais estreita e aguda (NASSU, 1994; CHIU, 2006).

Avaliando as Figuras 29 a 32, verifica-se que a faixa e o formato da curva de fusão da GCR2 diferenciam-se das formulações 2A, 2B e 2C, o que pode estar relacionado à diversidade de triacilgliceróis formados durante o processo de hidrogenação parcial, que se intersolubilizam de maneira diferente dos presentes nas formulações (NASSU, 1994). Nota-se, também, que as temperaturas de pico de fusão (T_{pf1} e T_{pf2}) da gordura comercial GCR2 foram inferiores às determinadas para as formulações (2A, 2B e 2C), indicando que a maior proporção de espécies lipídicas da GCR2 funde-se em temperaturas mais baixas (Tabela 33). Quanto à temperatura final de fusão, a amostra GCR2 apresentou valor um pouco menor (51,21°C) que as formulações (53,01°C a 53,14°C).

Os resultados obtidos para as temperaturas de pico 2 (50,41°C) e de final de fusão (53,47°C) da GCR1 foram semelhantes aos encontrados para as formulações 1A, 1B e 1C, que apresentaram-se nos intervalos de 50,91°C a 50,99°C e 53,91°C a 54,02°C, respectivamente. Com relação ao pico 1 de fusão, observa-se que as temperaturas nas quais a maior proporção de triacilgliceróis das amostras 1A, 1B e 1C funde-se, com efeito térmico máximo, são mais elevadas que na GCR1, como pode ser comprovado pelos valores de T_{pf1} mostrados na Tabela 33.

Os valores de ΔH_f1 e ΔH_f2 das formulações propostas pela Rede Neural 2 (1A, 1B, 1C e 2A, 2B, 2C) foram, respectivamente, superiores e inferiores aos determinados para as gorduras comerciais usadas como padrão (GCR1 e GCR2) (Tabela 33). Os maiores valores de ΔH_f2 , apresentados pelas amostras GCR1 (48,12J/g) e GCR2 (57,70J/g), evidenciam que estas gorduras absorvem maior quantidade de energia para a completa fusão dos cristais, quando comparadas as

formulações 1A, 1B, 1C (36,03 J/g a 37,07J/g) e 2A, 2B, 2C (34,60J/g a 35,33J/g). Os resultados de entalpia referentes ao pico 2 das amostras GCR1 e formulações 1A, 1B e 1C apresentaram concordância com a composição triacilglicerólica, uma vez que a gordura comercial mostrou maiores teores de triacilgliceróis SSS (20,90%) e SSU (37,10%), representados principalmente pelas espécies PPP (5,44%), PStSt (6,52%), StStSt (5,09%), POP (23,17%) (Tabelas 25 e 30).

As Figuras 26, 27 e 28 demonstram que as formulações 1A, 1B e 1C apresentaram comportamento térmico muito similar. Pode-se verificar o mesmo para as formulações 2A, 2B e 2C, conforme Figuras 30, 31 e 32.

Os *blends* formulados pela Rede Neural 2 (1A, 1B, 1C, 2A, 2B, 2C) e a amostra GCR1 apresentaram parte das curvas de fusão abaixo da linha base (Figuras 25, 26, 27, 28, 30, 31 e 32), indicando um efeito exotérmico, ou seja, a recristalização de uma parcela da gordura, seguida de sua fusão junto da fração sólida da amostra em estudo (NASSU; GONÇALVES, 1994). Esta característica foi observada por Grimaldi et al. (2001) em estudo realizado com óleo de palma natural e interesterificado e, também, por Chiu, Grimaldi e Gioielli (2007) na avaliação do comportamento térmico da estearina de frango, antes e após a interesterificação química.

A recristalização, observada nas curvas de fusão das formulações propostas pela Rede Neural 2, também pode ser atribuída à cristalização não estabilizada das bases utilizadas no preparo dos *blends*, pois embora iniciem o processo de cristalização rapidamente, as formulações 1A, 1B, 1C, 2A, 2B, 2C não demonstraram uma cristalização completa ou estabilizada. Este fato relaciona-se com as propriedades físicas dos triacilgliceróis que compõem as amostras (GARCIA, 2010).

Em geral, as gorduras comerciais GCR1 e GCR2 apresentaram comportamentos de fusão e cristalização aproximados aos mostrados pelas respectivas formulações 1A, 1B, 1C e 2A, 2B, 2C (Figuras 25 a 32).

5.2.5. Isotermas de cristalização das gorduras comerciais e dos *blends* sugeridos pela Rede Neural 2

A caracterização da cinética de cristalização pode ser realizada segundo o tempo de indução (τ_{SFC}) ou período de nucleação (relativo ao início da formação dos cristais) e o teor máximo de sólidos - SFC_{Max} (RIBEIRO et al., 2009d). Segundo Foubert et al. (2006), os fatores que influenciam o processo de cristalização são a composição química da gordura e as condições de cristalização.

A cinética de cristalização influencia profundamente a estrutura final das gorduras e mostra-se intrinsecamente relacionada às suas propriedades reológicas e de plasticidade. O estudo da cinética de cristalização de gorduras interesterificadas é de significativa importância para que o uso das mesmas possa ser ajustado às limitações dos processos industriais e para melhorar o controle de etapas de processamento que envolvem recristalização da fração gordurosa, garantindo a qualidade do produto final (WASSEL; YOUNG, 2007). Em alguns processos específicos, por exemplo, as gorduras devem ser completamente cristalizadas até o final da linha de produção, para garantir que o equilíbrio cristalino seja atingido. Caso contrário, os tempos de processamento padronizados precisam ser alterados segundo as características da gordura utilizada. Este fato tornou-se particularmente importante à medida que as gorduras interesterificadas passaram a substituir as gorduras parcialmente hidrogenadas na maioria das aplicações industriais (HERRERA; GATTI; HARTEL, 1999; RIBEIRO et al., 2009c).

As Figuras 33 e 34 apresentam as isotermas de cristalização obtidas a 25°C para as gorduras comerciais e as formulações.

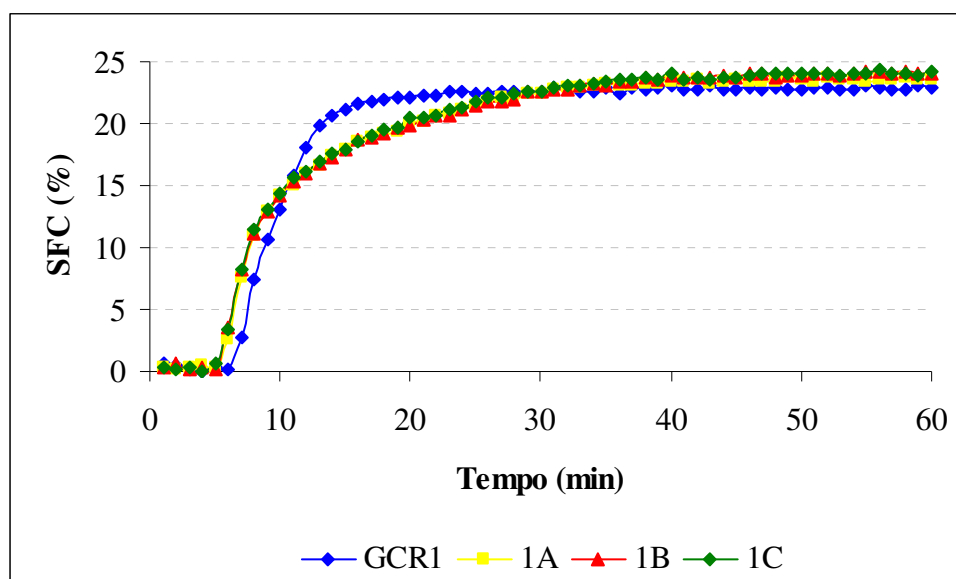


Figura 33. Isotermas de cristalização a 25°C da gordura comercial GCR1 e formulações 1A, 1B e 1C.

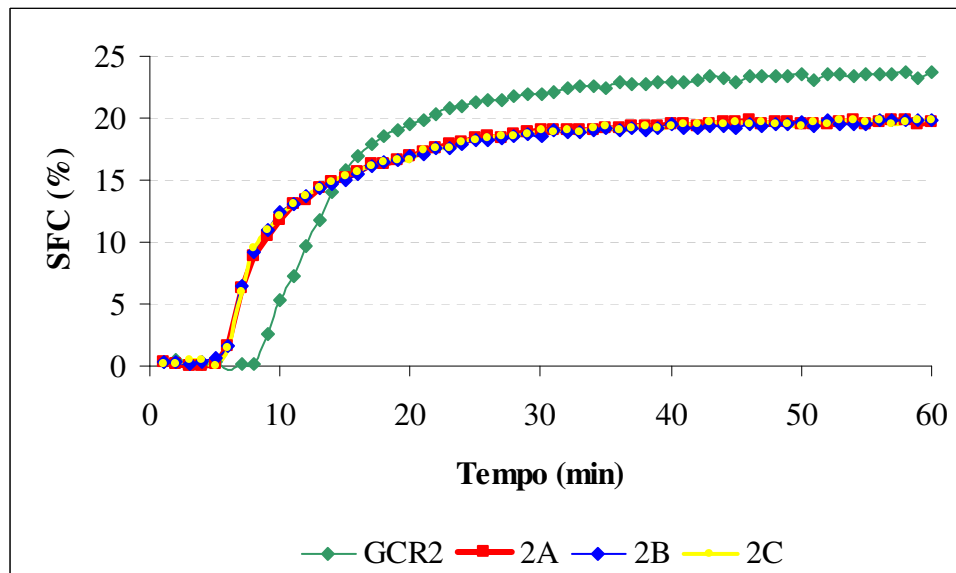


Figura 34. Isotermas de cristalização a 25°C da gordura comercial GCR2 e formulações 2A, 2B e 2C.

A Tabela 34 apresenta os valores do período de nucleação e teor máximo de sólidos (% máxima de sólidos atingida), obtidos a partir das isotermas de cristalização (Figuras 33 e 34) para as gorduras comerciais e formulações sugeridas pela Rede Neural 2.

Tabela 34. Período de nucleação (τ_{SFC}) e teor máximo de sólidos ($\text{SFC}_{\text{máx}}$) das gorduras comerciais e formulações.

Amostras	τ_{SFC} (min)	$\text{SFC}_{\text{máx}}$ (%)
GCR1	7	23,10
1A	6	23,77
1B	6	24,22
1C	6	24,26
GCR2	9	23,68
2A	6	19,74
2B	6	19,87
2C	6	19,82

As isotermas de cristalização das gorduras comerciais foram comparadas às das 3 respectivas formulações propostas pela Rede Neural 2. Os resultados obtidos demonstraram diferenças no período de nucleação e no teor máximo de sólidos apresentados pelas amostras na temperatura em estudo (25°C), a qual foi determinada para representar uma condição ambiente.

Como pode ser verificado na Tabela 34, os *blends* formulados pela rede iniciaram a cristalização em menor tempo que as gorduras comerciais, confirmando os resultados apresentados pelas curvas de cristalização do DSC (Figuras 25 a 32). O teor máximo de sólidos das formulações propostas pela rede (1A, 1B e 1C) foi muito similar ao apresentado pela gordura comercial GCR1. No entanto, o teor máximo de sólidos da gordura GCR2 foi superior ao apresentado pelas formulações, corroborando com o resultado de conteúdo de gordura sólida,

no qual a amostra GCR2, com alto teor de isômeros *trans*, apresentou a 25°C teor de sólidos superior ao das formulações 2A, 2B e 2C.

Verificou-se que as formulações com bases interesterificadas apresentaram um período de nucleação menor que a gordura alto *trans* (GCR2). Garcia (2010) obteve resultados semelhantes, ao formular com a Rede Neural 1 gorduras para aplicação em margarina dura. As formulações propostas pela rede, construída e treinada com as bases BI-1, BI-2 e óleo de soja, apresentaram um menor tempo para o início da formação dos cristais em relação à gordura comercial alto *trans* utilizada como padrão.

Como na gordura GCR1, a fração majoritária é oriunda da palma, já era de se esperar que apresentasse um período de nucleação maior que as formulações, apesar de que a diferença foi pequena, de 6 minutos para as formulações e 7 minutos para a gordura GCR1. Segundo Basso et al. (2010), o óleo de palma apresenta diacilgliceróis que interferem em sua cristalização, inibindo o processo de nucleação.

5.2.6. Consistência das gorduras comerciais e dos *blends* sugeridos pela Rede Neural 2

A textura de um alimento contendo gordura depende do histórico de mudanças estruturais ocorrido durante todo o processamento. As propriedades de espalhabilidade, cremosidade, maciez e dureza das gorduras estão relacionadas às características reológicas de seus componentes, bem como aos efeitos do aquecimento nas propriedades físico-químicas das matrizes lipídicas (MATUSZEK, 2003). A análise de textura tem-se mostrado uma ferramenta de extrema utilidade para delinear aplicações específicas de bases oleosas produzidas por interesterificação, de acordo com estudos de diversos autores (RIBEIRO et al., 2009b).

As Figuras 35 e 36 apresentam a consistência das gorduras comerciais e das formulações, em função da temperatura, representada como *yield value* (gf/cm²).

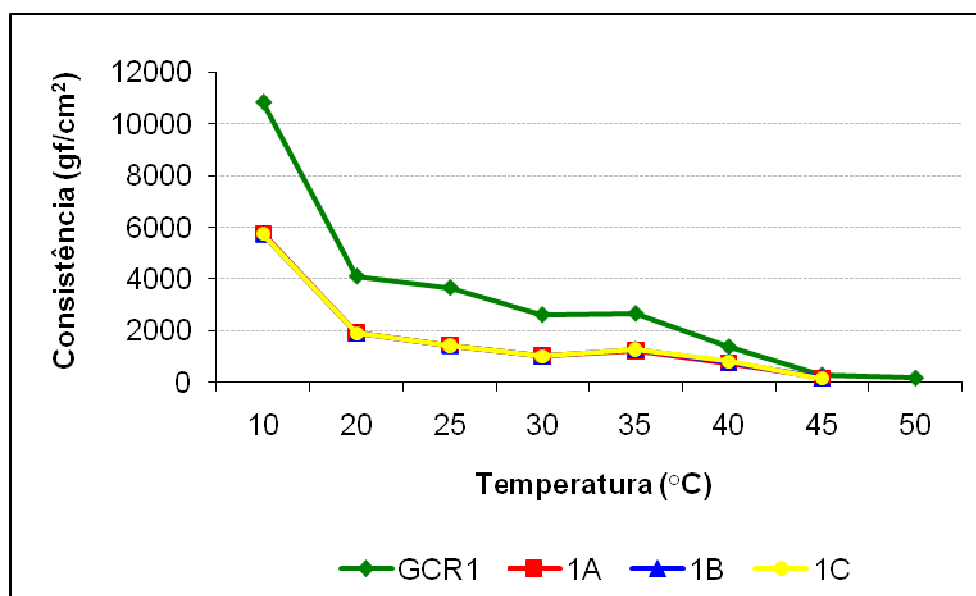


Figura 35. Consistência da gordura comercial GCR1 e formulações 1A, 1B e 1C.

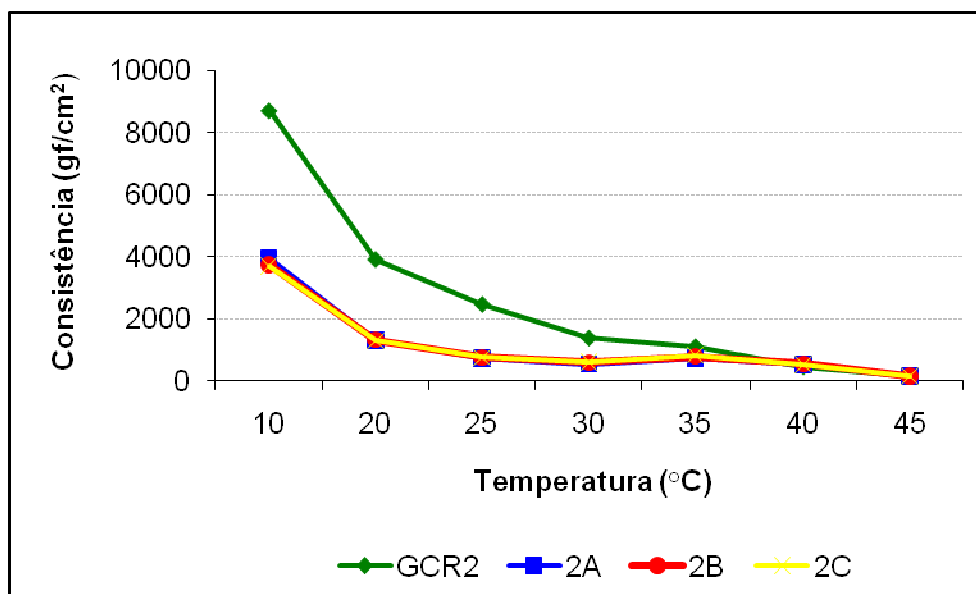


Figura 36. Consistência da gordura comercial GCR2 e formulações 2A, 2B e 2C.

As curvas de consistência apresentadas nas Figuras 35 e 36 demonstram que a textura das formulações apresentou menor variação que das respectivas

gorduras comerciais em diferentes temperaturas de condicionamento, o que revela uma maior plasticidade das soluções propostas pela Rede Neural 2.

As formulações 2A, 2B e 2C apresentaram textura mais macia que a gordura GCR2 em todas as temperaturas inferiores a 40°C. Estes resultados estão em concordância com as isotermas de cristalização apresentadas na Figura 34, onde observa-se que a amostra GCR2 foi a que atingiu maior teor de sólidos a 25°C.

As formulações sugeridas pela rede, para uma mesma gordura comercial, apresentaram valores de consistência muito similares em todas as temperaturas de leitura, o que pode ser explicado pelo fato de terem sido elaboradas com as mesmas matérias-primas, apresentando o mesmo conteúdo de gordura sólida e tipos de triacilgliceróis.

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

Pela Figura 35, pode-se observar que, apesar das formulações 1A, 1B e 1C apresentarem teores de sólidos semelhantes ao da amostra comercial GCR1 entre as temperaturas de 25 e 40°C (Tabela 26), as consistências das formulações foram menores em todas as temperaturas. De acordo com Shi, Liang e Hartel (2005), as diferenças nas propriedades de textura das gorduras podem ser atribuídas à conformação da estrutura cristalina (tamanho, distribuição de tamanho, forma e polimorfismo dos cristais) e às interações entre as moléculas no estado cristalino e o óleo líquido no qual as mesmas encontram-se dispersas, caracterizando diferentes níveis estruturais relacionados à consistência: triacilgliceróis individuais, unidades cristalinas e aglomerados. Desta forma, assume-se que a consistência de um sistema lipídico semi-sólido é função do seu conteúdo de gordura sólida e dos fatores microestruturais a este associado (BRAIPSON-DANTHINE; DEROANNE, 2004; RIBEIRO et al., 2009d). Gorduras

com o mesmo perfil de sólidos aparente podem apresentar propriedades de cristalização e textura muito diferenciadas (SHI; LIANG; HARTEL, 2005).

Segundo Narine e Marangoni (1999), a curva de sólidos influencia fortemente o comportamento mecânico da gordura, mas utilizar somente o conteúdo de gordura sólida para estudar e prever a dureza da gordura não é recomendável. A variação da dureza de gorduras com a mesma curva de sólidos é devida à variação na estrutura com relação ao tipo de cristal e ao tipo de rede cristalina formada (BRAIPSON-DANTHINE; DEROANNE, 2004). Ou seja, as diferenças podem ser relacionadas com as propriedades dos cristais, como tamanho, morfologia e forma polimórfica, as quais influenciam a estrutura, que por sua vez afeta o comportamento de textura, aparência e funcionalidade das gorduras (ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996).

5.2.7. Avaliação dos recheios produzidos em planta piloto

Para testar a eficiência de formulação da Rede Neural 2 em condições reais, as amostras GCR1, GCR2 e formulações 1A e 2A foram cristalizadas em planta piloto para posterior elaboração e comparação dos recheios de biscoito formulados com gorduras comerciais e com *blends* fornecidos pela rede neural.

Após cristalização, todas as gorduras apresentaram brilho e boa uniformidade durante o envase.

O objetivo da realização destes testes foi avaliar o desempenho da rede não somente em relação à formulação da fração gordurosa, mas à formulação do produto como um todo.

5.2.7.1. Consistência, adesividade e densidade específica dos recheios de biscoito tipo sanduíche

As Tabelas 35 e 36 apresentam os valores de consistência e adesividade determinados para os recheios nas temperaturas de 25 e 35°C.

Tabela 35. Consistência e adesividade dos recheios produzidos com a gordura comercial GCR1 (Recheio 1) e com a formulação 1A sugerida pela rede (Recheio 1A).

Amostras	Consistência (gf/cm ²) T = 25°C	Consistência (gf/cm ²) T = 35°C	Adesividade (gf.s) T = 25°C	Adesividade (gf.s) T = 35°C
Recheio 1	1637,66±22,47 ^a	1528,66±49,21 ^a	132,68±6,25 ^a	56,11±2,22 ^a
Recheio 1A	780,83±29,43 ^b	737,28±20,13 ^b	123,41±5,33 ^a	77,87±2,76 ^b

Médias seguidas da mesma letra na vertical não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 95% de significância).

Tabela 36. Consistência e adesividade dos recheios produzidos com a gordura comercial GCR2 (Recheio 2) e com a formulação 2A fornecida pela rede (Recheio 2A).

Amostras	Consistência (gf/cm ²) T = 25°C	Consistência (gf/cm ²) T = 35°C	Adesividade (gf.s) T = 25°C	Adesividade (gf.s) T = 35°C
Recheio 2	2081,66±20,75 ^a	871,55±29,05 ^a	134,56±4,54 ^a	79,77±4,89 ^a
Recheio 2A	529,33±17,12 ^b	407,21±13,69 ^b	105,02±3,25 ^b	72,35±5,66 ^a

Médias seguidas da mesma letra na vertical não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 95% de significância).

Nas Tabelas 35 e 36 observa-se que os recheios produzidos com as gorduras comerciais (Recheio 1 e Recheio 2) apresentaram consistência significativamente ($p < 0,05$) maior, nas temperaturas de 25 e 35°C, em relação aos recheios produzidos com os respectivos *blends* propostos pela rede neural (Recheio 1A e Recheio 2A). Estas diferenças podem ser relacionadas com o tipo de cristal formado na cristalização das gorduras: tamanho, distribuição de tamanho, forma e polimorfismo. De acordo com Davoli (2010), recheios com

valores maiores de consistência apresentam uma maior dificuldade de manuseio e homogeneização.

Os valores de adesividade dos recheios produzidos com a gordura GCR1 (Recheio 1) e com a formulação 1A (Recheio 1A) não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) a 25°C. Entretanto, a 35°C, a adesividade do Recheio 1 foi estatisticamente menor ($p < 0,05$).

À temperatura de 25°C, o recheio produzido com a gordura GCR2 (Recheio 2) apresentou valor de adesividade significativamente superior ($p < 0,05$) ao obtido para o recheio produzido com a formulação 2A (Recheio 2A). Nota-se que, na temperatura de 35°C, não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre os Recheios 2 e 2A quanto à adesividade. A adesividade está relacionada com a capacidade de aderência do recheio ao biscoito, ou seja, maiores valores de adesividade implicam em uma maior aderência, o que é importante do ponto de vista tecnológico.

A Tabela 37 apresenta os valores de densidade específica (g/cm^3) dos recheios a 25°C.

Tabela 37. Densidade específica (g/cm^3) dos recheios a 25°C.

Amostras	Densidade específica (g/cm^3) a 25°C
Recheio 1	0,84±0,03 ^a
Recheio 1A	0,83±0,02 ^a
Recheio 2	1,00±0,04 ^b
Recheio 2A	0,82±0,02 ^a

Médias seguidas da mesma letra na vertical não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 95% de significância).

Os recheios apresentaram densidade específica variando de 0,82 a 1,00 g/cm^3 a 25°C. Davoli (2010) avaliou recheios para biscoito tipo sanduíche e *wafer*,

com e sem emulsificantes, e encontrou valores de densidade específica de 0,7969 a 1,0118 g/cm³.

O Recheio 2 apresentou maior densidade específica (1,00 g/cm³) ($p < 0,05$), o que significa uma menor capacidade de incorporação de ar nas condições de processo utilizadas. Nos estudos conduzidos por Davoli (2010), os recheios que também apresentaram a menor capacidade de aeração foram os produzidos com gorduras com alto teor de ácidos graxos *trans*. De acordo com O'Brien (2004), um dos requisitos das gorduras para recheio de biscoito tipo sanduíche ou *wafer* é que sejam capazes de proporcionar aos recheios uma densidade específica de 0,75 a 0,95 g/cm³, quando submetidos a um batimento entre 10 a 15 minutos.

5.2.7.2. Estabilidade dos recheios (ciclização) e aderência ao biscoito

Os recheios mantiveram-se estáveis durante a ciclização (Figuras 37 e 38), não sendo observado o efeito negativo de separação de fases ou seja, liberação de óleo. Portanto, os recheios demonstraram excelente estabilidade térmica.

De acordo com o teste empírico realizado pelos especialistas da empresa onde os recheios foram produzidos, pode-se dizer que os quatro recheios apresentaram boa aderência ao biscoito, já que nenhum deles se soltou com facilidade do biscoito durante o teste.



Figura 37. Recheios 1 e 1A após 120h a 40°C.



Figura 38. Recheios 2 e 2A após 120h a 40°C.

A cristalização dos *blends* e gorduras comerciais, assim como a formulação e produção de todos os recheios foram realizadas seguindo as condições de processo padronizadas e utilizadas corriqueiramente pela empresa onde foram realizados os testes. Desta forma, ajustes no processo de cristalização das formulações propostas pela rede e/ou na formulação e produção dos recheios 1A e 2A, para atender aos requisitos específicos de formulação e processo desses *blends* e dos recheios, podem proporcionar grandes melhorias na qualidade do produto final. Fatores como formulação, velocidade de resfriamento, calor de cristalização e nível de agitação, afetam o número e tipo dos cristais formados (SATO, 2001). De acordo com Grimaldi (2006), a substituição das gorduras parcialmente hidrogenadas pelas gorduras interesterificadas não é uma tarefa simples, já que requer, em alguns casos, a alteração de boa parte das formulações, a fim de garantir a mesma performance final do produto.

6. Conclusões

O presente estudo demonstrou que uma rede RNA *perceptron* multicamadas (MLP) com 15 neurônios nas camadas ocultas é o suficiente para a formulação de gorduras. Este resultado é relevante e significativo, uma vez que pode ser a configuração padrão para este tipo de aplicação, reduzindo o número de tentativas e erros e, conseqüentemente, o custo e o tempo gasto em formulações.

As redes neurais demonstraram alta eficiência em prever o conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão de misturas (*blends*) elaboradas com gorduras interesterificadas soja-soja.

Produtos formulados com a rede neural apresentaram conteúdo de gordura sólida diferente ao das gorduras comerciais, porém o comportamento térmico foi aproximado.

Devido às características das gorduras interesterificadas soja-soja utilizadas neste estudo, as formulações propostas pela rede apresentaram maior diferença no conteúdo de gordura sólida nas temperaturas de 10 e 20°C, quando comparadas ao perfil solicitado das gorduras comerciais.

As gorduras formuladas pela rede apresentaram um tempo inicial de cristalização menor que as gorduras comerciais utilizadas, principalmente em relação à gordura comercial com alto teor de ácidos graxos *trans*.

As texturas das formulações, em diferentes temperaturas de condicionamento, mostraram menor variação que das respectivas amostras comerciais, o que revela maior plasticidade.

Os recheios produzidos em planta piloto com as formulações propostas pela rede apresentaram textura mais macia e adesividade semelhante às dos

recheios produzidos com as gorduras comerciais. Todos os recheios apresentaram excelente estabilidade térmica.

As formulações propostas pela rede, apesar de se apresentarem mais macias que as gorduras comerciais, foram capazes de manter a estrutura dos recheios e os biscoitos unidos sem a expulsão do recheio.

Pelos resultados obtidos, verificou-se a possibilidade de formular produtos zero *trans*, como recheio de biscoito tipo sanduíche, tendo a soja como fração majoritária, o que é de suma importância econômica, visto que essa matéria-prima é barata e de grande disponibilidade no Brasil.

Referências

ABDULLAH, S.; TIONG, E.C. Prediction of Palm Oil Properties using Artificial Neural Network. **International Journal of Computer Science and Network Security**, v.8, n.8, p.101-106, 2008

ABIOVE. **Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais**, 2010. Disponível em: http://www.abiove.com.br/menu_br.html. Acesso em: junho 2010.

ABOUL-GHEIT, A.K.; ABD-EL-MOGHNY, T.; AL-ESEIMI, M.M. Characterization of oils by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v.306, p.127-130, 1997.

ACKMAN, R.G.; TAG, T.K. Trans fatty acids and the potential for less in technical products. In: J.L. Sebedio and W.W. Christie, Editors, **Trans fatty acids in human nutrition**, The Oily Press Ltd, Dundee (Scotland), 1998.

ADAM-BERRET, M.; RONDEAU-MOURO, C.; RIAUBLANC, A.; MARIETTE, F. Study of triacylglycerol polymorphs by nuclear magnetic resonance: effects of temperature and chain length on relaxation parameters. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v.46, p.550-557, 2008.

AINI, I.N.; MISKANDAR, M.S. Utilization of palm oil and palm products in shortenings and margarines. **European Journal Lipid Science Technology**, v.109, p.422-432, 2007.

ALI, A.R.M.; DIMICK, P.S. Thermal analysis of palm mid-fraction, cocoa butter and milk fat blends by differential scanning calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.3, p.299-302, 1994.

ALLISON, D.B.; ERGAN, S.K.; BARRAJ, L.M.; CAUGHMAN, C.; INFANTE, M.; HEIMBACH, J.T. Estimated intake of trans fatty acid and other fatty acids in the US population. **J Am Diet Assoc**, v.99, p.166-174, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR CLINICAL NUTRITION ASCN/AIN. Task Force on Trans Fatty Acids. Position paper on trans fatty acids. **Am J Clin Nutr**, v.63, p.663-670, 1996.

ANDRIKOPOULOS, N.K. Triglyceride species composition of common edible vegetable oils and methods used for their identification and quantification. **Food Reviews International**, v.18, n.1, p.71-102, 2002.

ANTONIOSI FILHO, N.; MENDES, O.L.; LANÇAS, F.M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, Berlin, v.40, n.9/10, p.557-562, 1995.

AOCS - AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. 4a. ed. Champaign, 2004.

ASTRAY, G.; CASTILLO, J.X.; FERREIRO-LAGE, J.A.; GÁLVEZ, J.F.; MEJUTO, J.C. Artificial neural networks: a promising tool to evaluate the authenticity of wine. *Redes neuronales: una herramienta prometedora para evaluar la autenticidad del vino*. **Ciencia y Tecnología Alimentaria**, v.8, n.1, p.79-86, 2010.

AUED-PIMENTEL, S.; CARUSO, M.S.F.; CRUZ, J.M.M.; KUMAGAI, E.E.; CORRÊA, D.U.O. Ácidos graxos saturados versus ácidos graxos *trans* em biscoitos. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v.62, n.2, p.131-137, 2003.

AUED-PIMENTEL, S.; SILVA, S.A.; KUS, M.M.M.; CARUSO, M.S.F.; ZENEBON, O. Avaliação dos teores de ácidos graxos saturados e *trans* em alimentos embalados com alegação no rótulo: "livre de gordura *trans*". In: XXI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2008, Belo Horizonte - MG. **Anais do XXI CBCTA**, 2008.

AZEVEDO, C.H. **Teores de isômeros trans em gorduras vegetais hidrogenadas avaliados por diferentes técnicas instrumentais**. 1999. 109p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 1999.

- AZEVEDO, C.H.; GONÇALVES, L.A.G. Ir-cards x Método AOCS Cd 14-95 na Quantificação de Isômeros *Trans* em Gorduras Hidrogenadas Brasileiras. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.2, n.1,2; p.175-179, 1999.
- BARBOSA, A.H.; FREITAS, M.S.R.; NEVES, F.A. Confiabilidade estrutural utilizando o Método de Monte Carlo e redes neurais. **R. Esc. Minas**, v.58, n.3, p.247-255, 2005.
- BARILE, D.; COISSON, J.D.; ARLORIO, M.; RINALDI, M. Identification of production area of Ossolano Italian cheese with chemometric complex approach. **Food Control**, v.17, p.197-206, 2006.
- BARRERA-ARELLANO, D.; BLOCK, J. M.; GRIMALDI, R.; FIGUEIREDO, M.F.; GOMIDE, F. A .C. E ALMEIDA, R. R. **Programa MIX – Programa para formulação de gorduras com redes neurais**. Registro INPI 98003155. 2005. Campinas – SP, Disponível em: <http://www.cflex.com.br>.
- BASSO, R.C.; RIBEIRO, A.P.B.; MASUCHI, M.H.; GIOIELLI, L.A.; GONÇALVES, L.A.G.; SANTOS, A.O.; CARDOSO, L.P.; GRIMALDI, R. Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallisation of palm oil. **Food Chemistry**, v.122, p.1185-1192, 2010.
- BASTIN, G.J.Q. Productos basados en el haba de soja. IN: **Aceites vegetales y semillas oleaginosas: guia del comerciante**. Principales aceites e semillas en el comercio mundial, BASTIN, G.J.Q., Ginebra, 1990, v.2, 275p.
- BECKER-ALMEIDA, D.F.S. **Desenvolvimento e aplicação de gorduras *low trans* em margarina e bolo tipo inglês**. 2008. 179p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2008.
- BLOCK, J.M.; BARRERA-ARELLANO, D.; FIGUEIREDO, M.; GOMIDE, F.C. Otimização do processo de *blending* na formulação de gorduras técnicas. In: 6º Congresso Latino-Americano sobre Processamento de Óleos, 1995, Campinas SP. **Anais do 6º Congresso Latino-Americano sobre Processamento de Óleos**

e Gorduras - AOCS-LA/SBOG/UNICAMP. Campinas SP : Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras SBOG, 1995. p.249-253.

BLOCK, J.M. **Formulação de gorduras hidrogenadas através de redes neurais**. 1997. 146p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 1997.

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

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

BLOCK, J.M.; BARRERA-ARELLANO, D.; ALMEIDA, R.; GOMIDE, F.C.; MORETTI, R.B. Formulaci3n de grasas atraves de redes neuronales: productos comerciales y producci3n en planta piloto. **Grasas y Aceites**, v.54, n.3, p.240-244, 2003.

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

BLOND, J.P.; HENCHIRI, C.; PRECIGOU, P.; GRANDGIRAR, D.A.; SEBEDIO, J.L. Effect of 18-3 n-3 geometrical-isomers of heated linseed oil on the biosynthesis of arachidonic-acid in rat. **Nutrition Research**, v.10, n.1, p.69-79, 1990.

BOOKER, C.S.; MANN, J.I. *Trans* fatty acids and cardiovascular health: Translation of the evidence base. **Nutrition, Metabolism & Cardiovascular Diseases**, v.18, p.448-456, 2008.

BORNAZ, S.; FANNI, J.; PARMENTIER, M. Butter Texture: The Prevalent Triglyceride. **J. Am. Oil Chem. SOC.**, v.70, p.1075-1079, 1993.

- BRAGA A.P.; CARVALHO A.P.L.F.; LUDEMIR T.B. Fundamentos de Redes Neurais Artificiais, Rio de Janeiro: 11^a Escola de Computação, 2000.
- BRAIPSON-DANTHINE, S.; DEROANNE, C. Influence of SFC, microstructure and polymorphism on texture (hardness) of binary blends of fats involved in the preparation of industrial shortenings. **Food Research International**, v.37, p.941-948, 2004.
- BRASIL. Leis, decretos, etc. Resolução n.360 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, de 23/12/2003. Disponível em:< www.elegis.bvs.br/leisref >. Acesso em: julho de 2006.
- BRASIL. Leis, decretos, etc. Resolução n.270 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, de 22/09/2005. Disponível em: <http://elegis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18829&word=>> Acesso em: setembro de 2009.
- BREITSCHUH, B.; WINDHAB, E. J. Parameters influencing crystallization and polymorphism in milk fat. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.75, n.8, p.897-904, 1998.
- BRITO, L.A.L. Importancia de la instrumentación y computarización en programas de calidad total. **Grasas y Aceites**, v.15, n.6, p.99-102, 1994.
- BUCHGRABER, M.; ULBERTH, F.; EMONS, H. ANKLAN, E. Triacilglycerol profiling by using chromatographic techniques. **European Journal of Lipid Science Technology**, Weinheim, v.106, p.621-648, 2004.
- CABRERA, A.C.; PRIETO, J.M. Application of artificial neural networks to the prediction of the antioxidant activity of essential oils in two experimental in vitro models. **Food Chemistry**, v.118, n.1, p.141-146, 2010.
- CÁCERES, M.C. **Obtenção de gorduras low trans por interesterificação química**. 2008, 213p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2008.

CAMPOS, R. Experimental Methodology. In: **Fat Crystal Networks**. Ed. MARANGONI, A.J. Marcel Dekker, New York, p.267-349, 2005.

CEBULA, D.J.; SMITH, K.W. Differential scanning calorimetry of confectionery fats. Pure triglycerides: Effects of cooling and heating rate variation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.68, n.8, p.591-595, 1991.

CEBULA, D.J.; SMITH, K.W. Differential scanning calorimetry of confectionery fats. Pure triglycerides: Part II: Effects of blends and minor components. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.69, n.10, p.992-998, 1992.

CERQUEIRA, E.O.; ANDRADE, J.C.; POPPI, R.J.; MELLO, C. Redes neurais e suas aplicações em calibração multivariada. **Química Nova**, v.24, n.6, p.864-873, 2001.

CHE MAN, Y.B.; SHAMSI, K.; YUSOFF, M.S.A.; JINAP, S. A study on the crystal structure of palm oil-based whipping cream. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.80, n.5, p.409-415, 2003.

CHIARA, V.L.; SICHIERI, R.; CARVALHO, T.S.F. Teores de ácidos graxos *trans* de alguns alimentos consumidos no Rio de Janeiro. **Revista de Nutrição**. Campinas, v.16, n.2, p.227-233, 2003.

CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A. Conteúdo de Gordura sólida da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de misturas binárias com toucinho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.22, n.2, p.151-157, 2002a.

CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A. Consistência da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. **Rev. Bras. Cienc. Farm.**, v.38, n.1, p.95-105, 2002b.

CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A.; SOTERO SOLIS, V.E. Fraccionamiento de la grasa abdominal de pollo. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.53, n.3, p.298-303, 2002.

CHIU, M.C. **Síntese de lipídios estruturados por interesterificação de gordura de frango e triacilgliceróis de cadeia média**. 2006. 177p. Tese (Doutor) -

Faculdade de Ciência Farmacêuticas, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2006.

CHIU, M.C.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L.A. Fracionamento a seco da gordura de frango em escala piloto. **Rev. Bras. Cienc. Farm.**, v.43, n.3, p.421-434, 2007.

CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A.; GRIMALDI, R. Lipídios estruturados obtidos a partir da mistura de gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média: II- pontos de amolecimento e fusão. **Química Nova**, São Paulo, v.31, n.2, p.238-243, 2008.

CHRYSAM, M.M. Table spreads and shortenings. In: **Bailey's industrial oil and fat products**. New York: John Wiley and Sons, 1985. v.3, p.41-125.

CHU, B.S.; TAN, C.P.; GHAZALI, H.M.; LAI, O.M. Determination of iodine value of palm olein mixtures using differential scanning calorimetry. **European Journal Lipid Science Technology**, v.104, p.472-482, 2002.

CODEX-ALIMENTARIUS. Codex Stantard for Named Oils. 2005. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.net/download/standards/336/CXS_210e.pdf>. Acesso em: junho de 2009.

COMBE, N.; CLOUET, P.; CHARDIGNY, J.M.; LAGARDE, M.; LÉGER, C.L. Trans fatty acids, conjugated linoléico acids, and cardiovascular diseases. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.109, p.945-953, 2007.

DANIELS, R.L.; KIM, H.J.; MIN, D.B. Hydrogenation and interesterification effects on the oxidative stability and melting point of soybean oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p.6011-6015, 2006.

DAVOLI, F.Z. **Efeito da adição de emulsificantes na cristalização de gorduras baixo *trans* para recheio de biscoito**. 2010, 98p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2010.

DECSI, T.; KOLETZKO, B. Do *trans* fatty acids impair linoleic acid metabolism in children? **Annals of Nutrition & Metabolism**, v.39, n.1, p.36-41, 1995.

DEFFENSE, E. Multi-step butter oil fractionation and spradable butter. **Fat Science Technology**, v.89, n.13, p.502-507, 1987.

DEHGHANI, A.A.; MOHAMMADI, Z.B.; MAGHSOUDLOU, Y.; MAHOONAK, A.S. Intelligent Estimation of the Canola Oil Stability Using Artificial Neural Networks. **Food Bioprocess Technol.**, 2010. DOI 10.1007/s11947-009-0314-8. Disponível em: <http://metapress.com/content/4572478136767215/fulltext.pdf>. Acesso em: outubro de 2010.

DEMAN, J.M.; BEERS, A.M. Fat crystal networks: structure and rheological properties. **J. Texture Stud.**, Westport, v.18, n.4, p.303-318, 1988.

DEMUTH, H., BEALE, M. Neural Network Toolbox User's Guide for Use with MATLABs The Mathworks Inc., Version 4, Reading, In: Hagan, M. (Eds.), **Backpropagation (Chapter 5)**, 2002.

DERNER, G.; GÓES, L.C.P. Cargill tecnologia de aplicação de gorduras vegetais hidrogenadas. In: 6º Congresso e Exposição Latino-americano sobre Processamento de Óleos e gorduras. **Anais**. Campinas: American Oil Chemist's Society, Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, Universidade Estadual de Campinas. 1995, p.95-97.

DIAN, N. L.H.M.; SUNDRAM, K.; IDRIS, N.A. Effect of chemical interesterification on triacylglycerol and solid fat contents of palm stearin, sunflower oil and palm kernel olein blends. **European Journal of Lipid Science and Technology**. Weinheim, v.109, p.147-156, 2007.

DIJKSTRA, A.J. Revisiting the formation of trans isomers during partial hydrogenation of triacylglycerol oils. **European Journal of Science and Technology**, v.108, p.249-264, 2006.

DIMICK, P.S. Principles of cocoa butter crystallization. **Manuf. Confect.**, v.71, n.5, p.109-114, 1991.

DIONISI, F.; GOLAY, P.A.; F.A.Y., L.B. Influence of milk fat presence on the determination of *trans* fatty acids in fats used for infant formulae. **Analytica Chimica Acta**, v.465, n.1, p.395-407, 2002.

DOGAN, I.S.; JAVIDIPOUR, I.; AKAN, T. Effects of interesterified palm and cottonseed oil blends on cake quality. **International Journal of Food and Technology**, v.42, p.157-164, 2007.

ERICKSON, D.R. Interesterification. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D.R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p.227-296, 1995.

EYNG, E.; FILETI, A.M.F. Control of absorption columns in the bioethanol process: Influence of measurement uncertainties. **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, v.23, p.271-282, 2010.

FDA - FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Food labeling: trans fatty acids in nutrition labeling nutrient content claims; and health claims; reopening of the comment period**. Disponível em: www.cfsan.fda.gov/label.html. Acesso em: maio de 2007.

FOUBERT, I.; VEREECKEN, J.; SMITH, K.W.; DEWETTINCK, K. Relationship between Crystallization Behavior, Microstructure, and Macroscopic Properties in Trans Containing and Trans Free Coating Fats and Coatings. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p.7256-7262, 2006.

FRANCELIN, R.A.; GOMIDE, F.A.C.; LANÇAS, F.M. Use of Artificial Neural Networks for the classification of Vegetable Oils after GC Analysis. **Chromatographia**, v.35, n.3/4, p.160-166, 1993.

FRITSCHÉ, J.; STEINHART, H. Analysis, occurrence and physiological properties of trans fatty acids (TFA) with particular emphasis on conjugated linoleic acid isomers (CLA) - a review. **Fett/Lipid**, v.100, n.6, p.190-210, 1998.

FURFERI, R.; CARFAGNI, M.; DAOU, M. Artificial neural network software for real-time estimation of olive oil qualitative parameters during continuous extraction. **Computers and Electronics in Agriculture**, v.55, n.2, p.115-131, 2007.

GALLEGOS-INFANTE, J.A.; RICO-MARTÍNEZ, R.; GUZMÁN, N.E.R.; GONZÁLEZ-LAREDO, R.F.; CASTRO, J.M. Predicción de la cristalización de la tripalmitina en la trioleína usando como herramienta redes neuronales artificiales. **Grasas y Aceites**, v.54, n.3, p.272-276, 2003.

GAMBOA, O.W.D.; GIOIELLI, L.A. Comportamento de cristalização de lipídios estruturados a partir de gorduras de palmiste e óleo de peixe. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.4, p.646-653, 2006.

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

GARCIA, R.K.A. **Formulação de gorduras para aplicação em margarinas zero *trans* com redes neurais a partir de gorduras interesterificadas**. 2010. 107p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas, 2010.

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

GIOIELLI, L.A. Misturas de óleos e gorduras na formulação de produtos gordurosos. **Óleos e Grãos**, v.7, n.32, p.24-28, 1996.

GIRAUDO, M.; ALDERETE, J.; FOMICZ, S.; MENÉNDEZ, J. Grasas argentinas usadas em alimentos. *Shortenings*, AVH, emulsiones. **Aceites e Grasas**, v.2, p.290-293, 2007.

- GOH, E.M.; KER, T.H. Relationship between slip melting point and pulsed NMR data of palm kernel oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.68, n.3, p.144-146, 1991.
- GOMES, H.M.; AWRUCH, A.M. Comparison of response surface and neural network with others methods for structural reliability analysis. **Structural safety**, v.26, p.49-67, 2004.
- GOODACRE, R.; KELL, D.B.; BIANCHI, G. Rapid assessment of the adulteration of virgin olive oils by others seed oils using pyrolysis mass spectrometry and artificial neural networks. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.63, p.297-307, 1993.
- GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G.; ESTEVES, W. Características de Gorduras Comerciais Brasileiras. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.3, p.159-164, 2000.
- GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G.; GIOIELLI, L.A.; SIMÕES, I.S. Interactions in interesterified palm and palm kernel oils mixtures. II – Microscopy and differential scanning calorimetry. **Grasas y Aceites**, v.52, n.6, p.363-368, 2001.
- GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.P.; ANDO, M.Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. **Química Nova**, v.28, n.4, p.633-636, 2005.
- GRIMALDI, R. Indústria busca alternativas para substituir a gordura *trans*. 2006. Disponível em: <http://www.fispal.com/view_noticias.asp?m=6&l=ptb&o=pe=view&co_noticia=3127&39316,1157407407>. Acesso em: maio de 2009.
- GRIMALDI, R. Coordenador Científico. **Laboratório de Óleos e Gorduras**. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas. Comunicação Pessoal, janeiro de 2011.
- GUNSTONE, F.D. Movements towards tailor-made fats. **Progr. Lipid. Res.**, v.37, n.5, p.277-305, 1998.

GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L. Occurrence and characterization of oils and fats. In. Gunstone, F.D; Harwood, J.L.; Dijkstra, A.J. (Eds.), **The lipid handbook** (3rd ed., pp. 37–141). New York: CRC Press, 2007.

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

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

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Lab. Pract.**, London, v.22, p.475-476, 1973.

HASHIMOTO, S.; NEZU, T.; ARAKAWA, H.; ITO, T.; MARUZENI, S. Preparation of sharp-melting hard palm midfraction and its use as hard butter in chocolate. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.78, n.5, p.455-460, 2001.

HAYASHI, K.; HIRATA, Y.; KURUSHIMA, H.; SAEKI, M.; AMIOKA, H.; NOMURA, S.; KUGA, Y.; OHKURA, Y.; OHTANI, H.; KAJIYAMA, G. Effect of dietary hydrogenated corn oil (trans-octadecenoate rich oil) on plasma and hepatic cholesterol metabolism in the hamster. **Atherosclerosis**, v.99, n.1, p.97-106, 1993.

HAYKIN, S. *Redes Neurais: princípios e prática*. Porto Alegre: Editora Bookman, 900p., 2001.

HAUMANN, B.F. Tools: Hydrogenation, interesterification. **INFORM**, v.5, n.6, p.668-678, 1994.

HERRERA, M.L.; FALABELLA, C.; MELGAREJO, M.; ANON, M.C. Isothermal crystallization of hydrogenated sunflower oil: I – nucleation. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.75, p.1273-1280, 1998.

HERRERA, M.L.; GATTI, M.L.; HARTEL, R.W. A kinetic analysis of crystallization of a milk fat model system. **Food Research International**, v.32, p.289-298, 1999.

- HOFFMANN, G. **The chemistry and technology of edible oil and fats and their high fat products**. London: Academic Press, 1989. p.279-338.
- HORIMOTO, Y.; DURANCE, T.; NAKAI, S.; LUKOW, O.M. Neural Networks vs Principal Component Regression for Prediction of Wheat Flour Loaf Volume in Baking Tests. **Journal of Food Science**, v.60, n.3, p.429-433, 1995.
- HU, F.B.; MANSON, J.E.; WILLETT, W.C. Types of dietary fat and risk of coronary heart disease: a critical review. **Journal of the American College of Nutrition**, v.20, n.1, p.5-19, 2001.
- HUANG, Y.; KANGAS, L.J.; RASCO, B.A. Applications of Artificial Neural Networks (ANNs) in Food Science. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.47; n.2, p.113-126, 2007.
- HUI, Y.H. **Shortening: Science and Technology**. Edible oil & fat products and application technology. In: Bailey's industrial oil and fat products. New York: John Wiley and Sons, 1996. v.3, p.115-160.
- HUMPHREY, K.L.; NARINE, S.S. A comparison of lipid shortening functionality as a function of molecular ensemble and shear: Crystallization and melting. **Food Research International**, v.37, p.11-27, 2004.
- HUNTER, J.E. Dietary levels of trans-fatty acids: basis for health concerns and industry efforts to limit use. **Nutrition Research**, v.25, p.499-513, 2005.
- INNIS, S. Trans fatty intakes during pregnancy, infancy and early childhood. **Atherosclerosis Supplements**, v.7, p.17-20, 2006.
- IZADIFAR, M. Neural network modeling of trans isomer formation and unsaturated fatty acid changes during vegetable oil hydrogenation. **Journal of Food Engineering**, v.66, p.227-232, 2005.
- IZADIFAR, M; ABDOLAH, F. Comparison between neural network and mathematical modeling of supercritical CO₂ extraction of black pepper essential oil. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.38, n.1, p.37-43, 2006.

JAIN, A.K.; MAO, J.; MOHIUDDIN, K.M. Artificial neural networks: a tutorial. **IEEE Computer**, v.29, n.3, p.56-63, 1996.

JAYAS, D.S.; PALIWAL, J.; VISEN, N.S. Multi-layer neural networks for image analysis of agricultural products. **Journal of Agricultural Engineering Research**, London, v.77, n.2, p.119-128, 2000.

JEYARANI, T.; KHAN, M.I.; KHATOON, S. *Trans*-free plastic shortenings from coconut stearin and palm stearin blends. **Food Chemistry**, v.114, n.1, p.270-275, 2009.

JIN, Q.; ZHANG, T.; SHAN, L.; LIU, Y.; WANG, X. Melting and Solidification Properties of Palm Kernel Oil, Tallow, and Palm Olein Blends in the Preparation of Shortening. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.85, p.23-28, 2008.

KAISERSBERGER, E. DSC investigations of thermal characterization of edible fats and oils. **Thermochimica Acta**, v.151, p.83-90, 1989.

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

KATZ, W.T.; SNELL, J.W.; MERICKEL, M.B. Artificial Neural Networks. **Methods in Enzymology**, v.210, p.610-636, 1992.

KHATAEE, A.R; KASIRI, M.B. Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.331, p.86-100, 2010.

KHATOON, S.; REDDY, S.R.Y. Plastic fats with zero trans fatty acids by interesterification of mango, mahua and palm oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.107, p.786-791, 2005.

KHEIRI, M.S.A. Palm oil products in cooking fats. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.62, n.2, p.410-416, 1985.

- KIRSTEIN, D.; HOY, C.E.; HOLMER, G. Effect of dietary fats on the delta-6-desaturation and delta-5-desaturation of fatty-acids in rat-liver microsomes. **British Journal of Nutrition**, v.50, n.3, p.749-53, 1983.
- KLASSEN, T.; MARTINS, T.D.; CARDOZO FILHO, L.; SILVA, E.A. Modelagem do sistema de resfriamento por imersão de carcaças de frangos utilizando redes neurais artificiais. **Acta Scientiarum Technology**, v.31, n.2, p.201-205, 2009.
- KRUZLICOVA, D.; MOCÁK, J.; BALLA, B.; PETKA, J.; FARKOVA, M.; HAVEL, J. Classification of Slovak white wines using artificial neural networks and discriminant techniques. **Food Chemistry**, v.112, p.1046-1052, 2009.
- LARQUÉ, E.; ZAMORA, S.; GIL, A. Dietary trans fatty acids in early life: a review. **Early Human Development**, v.65, n.2, p.31s-41s, 2001.
- LEE, J.H.; AKOH, C.C.; LEE, K.T. Physical Properties of *trans*-Free Bakery Shortening Produced by Lipase-Catalyzed Interesterification. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.85, n.1, p.1-11, 2008.
- LEFEBVRE, J. Finished product formulation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.60, n.2, p.295-300, 1983.
- LEMES, M.R.; JUNIOR, A.D.P. A tabela periódica dos elementos químicos prevista por redes neurais artificiais de kohonen. **Química Nova**, v.31, n.5, p.1141-1144, 2008.
- LIDA, H.M.D.N.; ALI, A.R.M. Physicochemical characteristics of palm based oil blends for the production of reduced fat spreads. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.75, n.11, p.1625-1631, 1998.
- LIST, G.R.; EMKEN, E.A.; KWOLEK, W.F.; SIMPSON, T.D.; DUTTON, H.J. Zero trans margarines: preparation, structure, and properties of interesterified soybean oil-soy trisaturate blends. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.74, p.408-413, 1977.

LIST, G.R. Decreasing trans and saturated fatty acid content in food oils. **Food Technology**, v.58, n.1, p.23-31, 2004.

LUCCAS, W. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate**. 2001. 195p. Tese (Doutor) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2001.

MAMAT, H.; NOR AINI, I.; SAID, M.; JAMALUDIN, R. Physicochemical characteristics of palm oil and sunflower oil blends fractionated at different temperatures. **Food Chemistry**, v.91, p.731-736, 2005.

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

MARANGONI, A.G.; ROUSSEAU, D. The influence of chemical interesterification on the physicochemical properties of complex fat systems. 1. Melting and crystallization. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.75, p.1265-1271, 1998.

MARANGONI, A.G. Special issue of FRI-crystallization, structure and functionality of fats. **Food Research International**, v.35, n.10, p.907-908, 2002.

MARINI, F. Artificial neural networks in foodstuff analyses: Trends and perspectives - A review. **Analytica Chimica Acta**, v.635, p.121-131, 2009.

MARQUEZ, A.J.; HERRERA, M.P.A.; OJEDA, M.U.; MAZA, G.B. Neural network as tool for virgin olive oil elaboration process optimization. **Journal of Food Engineering**, v.95, p.135-141, 2009.

MARTIN, C.A.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N.E. Ácidos graxos *trans*: implicações nutricionais e fontes na dieta. **Revista de Nutrição**, v.17, n.3, p.361-368, 2004.

- MARTIN, C.A.; CARAPELLI, R.; VISANTAINER, J.V.; MATSUSHITA, M.; SOUZA, N.E. Trans fatty acids content of Brazilian biscuits. **Food Chemistry**, v.93, p.445-448, 2005.
- MARTIN, C.A.; VISENTAINER, J.V.; OLIVEIRA, A.N.; OLIVEIRA, C.C. MATSUSHITA, M.; SOUZA, N.E. Fatty Acid Contents of Brazilian Soybean Oils with Emphasis on *trans* Fatty Acids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.19, n.1, p.117-122, 2008.
- MATTIONI, B. **Aplicação de redes neurais na formulação de gorduras para massa folhada baseada em gorduras interesterificadas de soja e algodão**. 2010, 160p. Dissertação (Mestre em Ciência dos Alimentos) - Ciência dos Alimentos do Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- MATUSZEK, T. Rheological properties of lipids. In: **Chemical and Functional Properties of Food Lipids**. Ed. SIKORSKI, Z.E.; KOLAKOWSKA, A. CRC Press, New York, 2003.
- MAYAMOL, P.N.; SAMUEL, T.; BALACHANDRAN, C.; SUNDARESAN, A.; ARUMUGHAN, C. Zero-trans shortening using palm stearin and rice bran oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.91, n.4, p.407-413, 2004.
- MAYAMOL, P.N.; BALACHANDRAN, C.; SAMUEL, T; SUNDARESAN, A.; ARUMUGHAN, C. Zero *trans* shortening using rice bran oil, palm oil and palm stearin through interesterification at pilot scale. **International Journal of Food Science and Technology**, v.44, p.18-28, 2009.
- MORAD, N.A.; ZIN, R.M.; YUSOF, K.M.; AZIZ, K.A. Process Modelling of Combined Degumming and Bleaching in Palm Oil Refining Using Artificial Neural Network. **J Am Oil Chem Soc**, v.87, p.1381-1388, 2010.
- MOZAFFARIAN, D.; KATAN, M.B.; ACHERIO, A.; STAMPFER, M.J.; WILLETT, W.C. Trans fatty acids and cardiovascular disease. **The New England Journal of Medicine**, v.354, n.15, p.1601-1613, 2006.

NARINE, S.S.; HUMPHREY, K.L. A comparison of lipid shortening functionality as a function of molecular ensemble and shear: microstructure, polymorphism, solid fat content and texture. **Food Research International**, v.37, p.28-38, 2004.

NARINE, S.S.; MARANGONI, A.G. Microscopic and rheological studies of fat crystals networks. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v.198-199, p.1315-1319, 1999.

NASSU, R.T. **Estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC)**. 1994. 93p. Dissertação (Mestre). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 1994.

NASSU, R.T.; GONÇALVES, L.A.G. Avaliação de parâmetros térmicos de óleo de palma e seus derivados por calorimetria diferencial de varredura (DSC). **Química Nova**, v.17, n.4, p.312-316, 1994.

NIELSEN, K. Is the quality and cost of food affected if industrially produced trans fatty acids are removed? **Atherosclerosis Supplements**, v.7, p.61-62, 2006.

NORIZZAH, A.R.; CHONG, C.L.; CHEOW, C.S.; ZALIHA, O. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of palm stearin and palm kernel olein blends. **Food Chemistry**, v.86, p.229-235, 2004.

O'BRIEN, R.D. **Soybean oil products utilization: shortenings**. In: ERICKSON, D.R. Practical handbook of soybean processing and utilization. Champaign: AOCS Press, 1995, p.363-379.

O'BRIEN, R.D. **Fats and Oils – Formulating and Processing for Applications**. Ed. O'BRIEN, R.D. 2nd ed. CRC Press, New York, 2004.

OILSEEDS: World Markets and Trade. Washington: USDA. Disponível em: http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/2010/November/oilseeds_full11-09.pdf. Acesso em: novembro 2010.

- PADOVESE, R.; MANCINI-FILHO, J. Ácidos graxos *trans*. In: CURI, R.; POMPÉIA, C.; MIYASAKA, C.K.; PROCÓPIO, J. (Ed.). **Entendendo a Gordura: Os Ácidos Graxos**. Ed. Manole: Barueri, 2002. p.509-521.
- PETRAUSKAITE, V.; GREYT, W.De.; KELLENS, M.; HUYGHEBAERT, A. Physical and chemical properties of trans-free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil blends. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.75, n.4, p.489-493, 1998.
- PIERIN, B.; BOSCHIN, C.B.C.; SREBERNICH, S.M.; BAGGIO, S.R.; MIGUEL, A.M.R.O. Determinação de compostos *trans* em biscoitos recheados. In: XXI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2008, Belo Horizonte - MG. **Anais do XXI CBCTA**, 2008.
- PISKA, I.; ZÁRUBOVÁ, M.; LOUSECKY, T.; KARAMI, H.; FILIP, V. Properties and crystallization of fat blends. **Journal of Food Engineering**, v.77, n.3, p.433-438, 2006.
- PONTES, A.E.R.; AIRES, G.S.B.; ORMENESE, R.C.S.C.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G. Interesterificação Química de Óleo de Palma e Estearina de Palma. **Anais do Simpósio Internacional Tendências e Inovações em Tecnologia de Óleos e Gorduras**, Campinas, Brasil, 2003.
- POUZET, A. Presentation of some results of the Concerted Action on the management of oilseed crops in the European Union. **OCL - Oleagineux Corps Gras Lipides**, v.6, n.1, p.6-21, 1996.
- PRIDDY, K.L.; KELLER, P.E. **Artificial Neural Network: An Introduction**. WA SPIE Press, Bellingham, p.1, 2005.
- PRZYBYLSKI, R.; ZAMBIAZI, R.C. Predicting Oxidative Stability of Vegetable Oils Using Neural Network System and Endogenous Oil Components. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.77, n.9, p.925-932, 2000.

RAMLI, N.; SAID, M.; LOON, N.T. Physicochemical characteristics of binary mixtures of hydrogenated palm kernel oil and Goat milk fat. **Journal of Food Lipids**, v.12, p.243-260, 2005.

RIBEIRO, A.P.B.; MOURA, J.M.L.N.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G. Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero *trans*. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1295-1300, 2007.

RIBEIRO, A.P.B. **Obtenção de gorduras zero *trans* por interesterificação química e caracterização para aplicação em alimentos**. 2009. 248p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2009.

RIBEIRO, A.P.B.; MASUCHI, M.H.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G. Interesterificação química de óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado: Influência do tempo de reação. **Química Nova**, v.32, n.4, p.939-945, 2009a.

RIBEIRO, A.P.B.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L.A.; GONÇALVES, L.A.G. Zero *trans* fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Physico-chemical properties and food applications. **Food Research International**, v.42, n.3, p.401-410, 2009b.

RIBEIRO, A.P.B.; BASSO, R.C.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L.A.; SANTOS, A.O.; CARDOSO, L.P.; GONÇALVES, L.A.G. Influence of chemical interesterification on thermal behavior, microstructure, polymorphism and crystallization properties of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. **Food Research International**, v.42, p.1153-1162, 2009c.

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

RIBEIRO R.N.; COSTA A.O.S.; TEIXEIRA R.A. Utilização de Redes Neurais Artificiais para Predição do Grau de Cozimento de um Digestor de Celulose. In: SEGeT – Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, 2007. Disponível em:

http://www.aedb.br/seget/artigos07/1198_Ribeiro_Seget_rev_final_enviado_com%20nomes.pdf. Acesso em : janeiro de 2011.

RICHTER, M.; LANNES, S.C.S. Bombom para dietas especiais: avaliação química e sensorial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.1, p.193-200, 2007.

RODRIGUES-RACT, J.N.; COTTING, L.N.; POLTRONIERI, T.P.; SILVA, R.C.; GIOIELLI, L.A. Comportamento de cristalização de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura do leite e óleo de girassol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30, n.1, p.258-267, 2010.

ROMERO, R.A.F.; LANÇAS, F.M.; GUIZO, S.J.; BERTON, S.R. Classification of edible oils using neural networks. In: **Proceedings of International Meeting on Fats and Oils Technology – Symposium and Exhibition**. Campinas, São Paulo, 9-11 July, p.82-86, 1991.

ROUSSEAU, D.; HILL, A.R.; MARANGONI, A.G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 2. Microestructure and polymorphism. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.73, n.8, p.973-981, 1996.

ROUSSEAU, D.; MARANGONI, A.G. The effects of interesterification on physical and sensory attributes of butterfat and butterfat-canola oil spreads. **Food Res. Int.**, v.31, n.5, p.381-388, 1999.

ROZENAAL, A. Interesterification of oils and fats. **INFORM**, v.3, n.11, p.1232-1237, 1992.

RUMELHART, D.E.; HINTON, G.E; WILLIAMS, R.J. Learning representations by back-propagating errors. **Nature**, v.323, p.533-536, 1986.

SABARENSE, C. M. **Avaliação do efeito dos ácidos graxos *trans* sobre o perfil dos lipídios teciduais de ratos que consumiram diferentes teores de ácidos graxos essenciais**. 2003. 130p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2003.

SANIBAL, E.A.A.; MANCINI FILHO, J. Perfil de ácidos graxos *trans* de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.24, n.1, p.27-31, 2004.

SANTOS, A.M.; SEIXAS, J.M.; PEREIRA, B.B.; MEDRONHO, R.A. Usando Redes Neurais Artificiais e Regressão Logística na Predição da Hepatite A. **Rev Bras Epidemiol**, v.8, n.2, p.117-26, 2005.

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

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

SEMMA, M. Trans fatty acids: properties, benefits and risks. **J Health Sci**, v.48, p.7-13, 2002.

SHI, Y.; LIANG, B.; HARTEL, R.W. Crystal morphology, microstructure, and textural properties of model lipid system. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.82, n.6, p.399-408, 2005.

SILVA, R.C.; GIOIELLI, L.A. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v.42, n.2, p. 223-235, 2006.

SILVA, R.C.; GIOIELLI, L.A. Lipídios estruturados: alternativa para a produção de sucedâneos da gordura do leite humano. **Química Nova**, v.32, n.5, p.1253-1261, 2009.

SIRIPATRAWAN, U.; JANTAWAT, P. Artificial neural network approach to simultaneously predict shelf life of two varieties of packaged rice snacks. **International Journal of Food Science and Technology**, v.44, p.42-49, 2009.

- SMALLWOOD, N.J. Using computers for oil blending. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.66, n.5, p.644-648, 1989.
- SOFU, A.; EKINCI, F.Y. Estimation of Storage Time of Yogurt with Artificial Neural Network Modeling. **Journal of Dairy Science**, v.90, n.7, 2007.
- SOTERO SOLIS, V.E.; GIOIELLI, L.A.; POLAKIEWICZ, B. Hidrogenación y interesterificación del aceite de castaña de Brasil (*Bertholletia excelsa*). **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.52, n.3/4, p.192-197, 2001.
- SOUSA, E.A.; TEIXEIRA, L.C.V.; MELLO, M.R.P.A.; TORRES, E.A.F.S.; NETO, J.M.M. Aplicação de redes neurais para avaliação do teor de carne mecanicamente separada em salsicha de frango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, n.3, p.307-311, 2003.
- STATISTICA for Windows – Release 7.0. StatSoft, Inc. Tulsa, OK, USA, 2004.
- STAUFFER, C.E. **Bakery Product Applications**. In: Fats and Oils. St. Paul: Eagan Press Handbook Series, 2004. 2 ed., p.61-79.
- STAUFFER, C.E. Uso de las grasas y los aceites en productos de panadería y confitería. **Grasas y Aceites**, v.3, n.14, p.420-432, 2006.
- STENDER, S.; DYERBERG, J.; BYSTED, A.; LETH, T.; ASTRUP, A. A trans world journey. **Atherosclerosis Supplements**, v.7, p.47-52, 2006.
- SUBBAIAH, P.V.; SUBRAMANIAN, V.S.; LIU, M. Trans unsaturated fatty acids inhibit lecithin: cholesterol acyltransferase and alter its positional specificity. **Journal of Lipid Research**, v.39, n.7, p.1438-1447, 1998.
- SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; KARLOVITS, G.; LACH, M.; SZŁYK, E. X-ray diffraction and differential scanning calorimetry studies of B'→ β transitions in fat mixtures. **Food Chemistry**, v.92, p.133-141, 2005.
- TAN, C.P.; CHE MAN, Y.B. Differential scanning calorimetric analysis of palm, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation. **Food Chemistry**, v.76, p.89-102, 2002.

TARRAGO-TRANI, M.T.; PHILLIPS, K.M.; LEMAR, L.E.; HOLDEN, J.M. New and existing oils and fats used in products with reduced trans-fatty acid content. **Journal of the American Dietetic Association**, v.106, n.6, p.867-880, 2006.

TIMMS, R.E. Phase behaviour of fats and their mixtures. **Prog. Lipid Res.**, v.23, n.1, p.1-38, 1984.

TIMMS, R.E. Physical Properties of Oils and Mixtures of Oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.62, p.241-248, 1985.

TIMMS, R.E. **Crystallization of fats**. In: HAMILTON, R. J. Developments in oils and fats. London: Chapman & Hall, 1ed. 1995. 269 p.

TINOCO, S.M.B.; SICHIERI, R.; MOURA, A.S.; SANTOS, F.S.; CARMO, M.G.T. Importância dos ácidos graxos essenciais e os efeitos dos ácidos graxos *trans* do leite materno para o desenvolvimento fetal e neonatal. **Cadernos de Saúde Pública**, v.23, n.3, p.525-534, 2007.

TORRES, R.P.; MANCINI FILHO, J. Influência da legislação na composição em ácidos graxos *trans* de margarinas e cremes vegetais. In: XXI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2008, Belo Horizonte - MG. **Anais do XXI CBCTA**, 2008.

UIEARA, M. Lipídios: Nomenclatura dos ácidos graxos disponíveis na natureza. Disponível em:

http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/docs/apostila_lipideos_marina.doc. Acesso em: outubro de 2007.

VAFAEI, M.T.; ESLAMLOUEYAN, R.; AYATOLLAHI, Sh. Simulation of steam distillation process using neural networks. **Chemical Engineering Research and Design**, v.87, p.997-1002, 2009

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

- VALENZUELA, A.; KING, J.; NIETO, S. *Trans* fatty acid isomers from hydrogenated fats: the controversy about health implications. **Grasas y Aceites**, v.46, n.6, p.369-375, 1995.
- VALENZUELA, A.B; MORGADO, N.T. *Trans* fatty acid isomers in human health and in the food industry. **Biological Research**, v.32, n.4, p.273-287, 1999.
- VALENZUELA, A.B.; MORGADO, N.T. Ácidos grasos con isomería *trans*: Su origen, impacto en la salud y las alternativas para su reducción en los alimentos. **Aceites y Grasas**, v.4, n.69, p.700-713, 2007.
- VASCONCELOS COSTA, A.G.; BRESSAN, J.; SABARENSE, C.M. Ácidos Graxos *Trans*: Alimentos e Efeitos na Saúde. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v.56, n.1, p.12-21, 2006.
- VASILJEVIC, T.; ONJIA, A.; COKEŠA, D.; LAUŠEVIC, M. Optimization of artificial neural network for retention modeling in high-performance liquid chromatography. **Talanta**, v.64, p.785-790, 2004.
- VERECKEN, J.; FOUBERT, I.; SMITH, K.W.; DEWETTINCK, K. Relationship between Crystallization Behavior, Microstructure, and Macroscopic Properties in *trans* Containing and *trans*-Free Filling Fats and Fillings. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, v.55, n.19, p.7793-7801, 2007.
- VISSOTTO, F.Z. Gorduras especiais: aplicação em recheios. **Chocotec informativo**, Campinas, v.3, n.4, p.3, 1997.
- ZAFRA, A. Automation and Refining, **Inform**, v.4, p.166, 1993.
- 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.
- ZHANG, H.; SMITH, P.; ADLER-NISSEN, J. Effects of Degree of Enzymatic Interesterification on the Physical Properties of Margarine Fats: Solid Fat Content,

Crystallization Behavior, Crystal Morphology, and Crystal Network. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, v.52, n.14, p.4423-4431, 2004.

ZHANG, H.; PEDERSEN, L.S.; KRISTENSEN, D.; ADLER-NISSEN, J.; HOLM, H.C. Modification of Margarine Fats by Enzymatic Interesterification: Evaluation of a Solid-Fat-Content- Based Exponential Model with Two Groups of Oil Blends. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.81, n.7, p.653-658, 2004.

YILMAZ, M.T.; KARAKAYA, M.; AKTAS, N. Composition and thermal properties of cattle fats. **Eur. J. Lipid Sci. Technol**, v.112, p.410-416, 2010.

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

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

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.

WEISS, T. **Food oils and their uses**. Connecticut: The AVI Publishing Company INC, 2ed., 1983. 310p.

WIEDERMANN, L.H. Margarine and margarine oil, formulation and control. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.55, n.11, p.823-829, 1978.

WILLIS, W.M.; MARAGONI, A.G. Assessment of lipase and chemically catalysed lipid modification strategies for the production of structures lipids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.76, n.4, p.443-450, 1999.

WOERFEL, J.B. Formulation of soy oil products. **Grasas y Aceites**, v.46, n.6, p.357-365, 1995.