



ANDRÉ LUIS MARANGONI

**Pão de forma “zero *trans*”: estudo do efeito
de diferentes óleos e gorduras na qualidade
tecnológica dos pães**

CAMPINAS
2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

André Luis Marangoni

Pão de forma “zero *trans*”: estudo do efeito de diferentes óleos e gorduras na qualidade tecnológica dos pães

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

Profa. Dra. Caroline Joy Steel
Orientadora

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
PELO ALUNO ANDRÉ LUIS MARANGONI,
E ORIENTADA PELA PROF^a. DR^a. CAROLINE
JOY STEEL

CAMPINAS
2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Márcia Regina Garbelini Sevillano - CRB 8/3647

M325p Marangoni, André Luis, 1976-
Pão de forma "zero *trans*" : estudo do efeito de diferentes óleos e gorduras na qualidade tecnológica dos pães / André Luis Marangoni. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Caroline Joy Steel.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Gorduras low trans. 2. Gorduras especiais. 3. Rede neurais artificiais. 4. Panificação. 5. Pão. I. Steel, Caroline Joy. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: "Zero trans" fat pan bread : study of the effect of different fats and oil on the technological quality of breads

Palavras-chave em inglês:

Low trans fats

Specialty fats

Artificial neural network

Breadmaking

Bread

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Doutor em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Caroline Joy Steel [Orientador]

Daniel Barrera-Arellano

Eveline Lopes Almeida

Kelly Moreira Bezerra Gandra

Elizabeth Harumi Nabeshima

Data de defesa: 26-02-2014

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia de Alimentos

Este exemplar corresponde à redação final da tese “Pão de forma ‘zero *trans*’: estudo do efeito de diferentes óleos e gorduras na qualidade tecnológica dos pães” defendida por André Luis Marangoni e aprovada pela comissão julgadora em 26/02/2014.

Profa. Dra. Caroline Joy Steel
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp
(Orientadora)

Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp
(Membro Titular)

Profa. Dra. Kelly Moreira Bezerra Gandra
Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP
(Membro Titular)

Dra. Eveline Lopes Almeida
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp
(Membro Titular)

Dra. Elizabeth Harumi Nabeshima
Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL
(Membro Titular)

Profa. Dra. Célia Maria Landi Franco
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Unesp
(Membro Suplente)

Profa. Dra. Maria Teresa Pedrosa Silva Clerici
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp
(Membro Suplente)

Dr. Chiu Chih Ming
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp
(Membro Suplente)

Resumo geral

A interesterificação é uma ferramenta fundamental para o desenvolvimento de gorduras “zero *trans*”. Na produção de pão de forma, a gordura contribui para a lubrificação e o aumento da extensibilidade da massa, e o aumento do volume e do sabor do pão. A gordura afeta a textura, mantendo os pães macios por mais tempo; isto se deve possivelmente à sua interação com o amido da farinha, retardando o processo de retrogradação. O objetivo deste trabalho foi aplicar a tecnologia de Redes Neurais Artificiais (RNA) na formulação de gorduras “zero *trans*” à base de óleo de soja e gorduras interesterificadas de soja para facilitar o processo de formulação por *blending*, específicas para produtos de panificação, e determinar a influência das mesmas na qualidade dos pães de forma e nas interações entre as gorduras e o amido da farinha. Para tanto, foram produzidos pré-misturas e pães de forma com a adição de 4% de gordura. Como padrões, foram utilizadas gorduras comerciais, hidrogenada (GHS) e *low trans* (GLT), além de óleo de soja (OLS). Também foram utilizados os *blends* de gordura formulados através da RNA (BL1, BL2, BL3 e BL4). Para efeito de controle, foi produzido um pão sem adição de gordura (C). A análise farinográfica mostrou que a absorção de água (ABS) da farinha de trigo pura (59,0%) foi em média 6,5% maior que a das pré-misturas adicionadas de gordura. O tempo de desenvolvimento (Td) foi menor para as amostras GHS, GLT e BL4. A extensografia mostrou que, dentre todas as amostras, a BL4 foi a mais resistente (980 UE) e a menos extensível (114 mm). Isto provavelmente ocorreu devido ao menor teor de óleo de soja em sua constituição (54%), o que pode ter contribuído para uma massa de maior consistência. A análise dos pães produzidos revelou que apenas os volumes específicos das amostras OLS (3,46 mL/g) e BL3 (4,07 mL/g) diferiram significativamente entre si. A análise de firmeza dos pães mostrou que ao longo da estocagem houve diferença significativa entre a firmeza dos pães com gordura e a amostra controle (1005,75 gf), sendo este valor 13% superior ao da amostra GHS - a mais firme dentre os pães com adição de gordura. A uniformidade do miolo foi maior com a utilização de gordura. Nos pães controle (C), a porosidade (26,73%) foi quase 3 vezes superior ao das amostras com a adição dos *blends*. Os miolos dos pães BL1, BL2, BL3 e BL4 apresentaram alvéolos pequenos e espalhados mais uniformemente, quando comparados aos pães C, GHS, GLT e OLS. Quanto à umidade, os pães com gordura apresentaram um menor teor em relação ao da amostra controle (35%), pois as suas massas absorveram menos água durante a mistura. A análise térmica através de DSC sugeriu um efeito da gordura sobre o envelhecimento dos pães, uma vez que as variações de entalpia de retrogradação foram menores para os pães com gorduras. Os *blends* de gordura desenvolvidos usando a RNA, além do baixo teor de ácidos graxos *trans* (1,18% em média), apresentaram-se viáveis para aplicação em panificação.

Palavras-chave: gorduras especiais, gorduras *low trans*, rede neural artificial, panificação, pão de forma.

General abstract

Interesterification is a fundamental tool in the development of “zero *trans*” fats. In the production of pan bread, fat contributes to lubrication and an increase in dough extensibility, and an increase in bread volume and flavor. Fat affects texture, maintaining breads soft for a longer period of time; this is possibly due to its interaction with starch in flour, retarding the retrogradation process. The aim of this study was to apply Artificial Neural Network (ANN) technology in the formulation of “zero *trans*” fats based on soybean oil and soybean interesterified fats to ease the formulation process through blending, for use in bakery products, and determine their influence on the quality of pan bread and on their interaction with starch in flour. For this, pre-mixes and breads with the addition of 4% fat were produced. As standards, commercial fats (hydrogenated soybean fat – GHS and *low trans* fat – GLT) were used, as well as soybean oil (OLS). The fat *blends* formulated using the ANN (BL1, BL2, BL3 e BL4) were also used. As control (C), bread without fat addition was prepared. The farinographic analysis showed that water absorption (ABS) of pure wheat flour (59.0%) was in average 6.5% higher than that of the pre-mixes of flour and fats. Dough development time (Td) was lower for the samples GHS, GLT and BL4. The extensographic analysis showed that, amongst all samples, BL4 showed the highest resistance to extension (980 EU) and the lowest extensibility (114 mm). This probably occurred due to the lower soybean oil content in its constitution (54%) that could have contributed to a more consistent dough. The analysis of the breads produced revealed that only the specific volumes of the samples OLS (3.46 mL/g) and BL3 (4.07 mL/g) differed significantly. Firmness analysis of breads showed that throughout the storage period studied there was a significant difference between the firmness of the breads with fats and the control sample (1005.75 gf), being this value 13% higher than that of GHS – the firmest amongst samples with fat. Crumb uniformity was greater with the use of fat. In the control breads (C), porosity (26.73%) was almost 3 times greater than that of the samples with the addition of the *blends*. The crumbs of breads BL1, BL2, BL3 and BL4 presented small and more uniformly distributed alveoli, when compared to breads C, GHS, GLT and OLS. As to moisture content, breads with fat presented lower values when compared to the control sample (35%), as their doughs absorbed less water during mixing. Thermal analysis through DSC suggested an effect of fat on bread staling, once retrogradation enthalpy changes were lower for breads with fats. The fat *blends* developed using the ANN and used in this study, as well as having a low *trans* fatty acid content (1.18% in average), showed feasibility for application in pan bread.

Key words: specialty fats, low *trans* fats, artificial neural network, bakery products, pan bread.

Sumário

RESUMO GERAL	VII
GENERAL ABSTRACT	IX
SUMÁRIO	XI
INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
1.1. ÓLEOS E GORDURAS EM PRODUTOS DE PANIFICAÇÃO	5
1.2. GORDURAS VEGETAIS HIDROGENADAS	7
1.3. ÁCIDOS GRAXOS <i>TRANS</i>	9
1.4. ALTERNATIVAS ÀS GORDURAS VEGETAIS HIDROGENADAS	17
1.5. REDES NEURAIS ARTIFICIAIS.....	21
1.6. INTERAÇÕES ENTRE A GORDURA E OS PRINCIPAIS COMPONENTES DA FARINHA DE TRIGO.....	23
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	27
CAPÍTULO 1 - EFEITO DA ADIÇÃO DE DIFERENTES <i>BLENDS</i> DE GORDURA <i>LOW TRANS</i> FORMULADOS COM UMA REDE NEURAL ARTIFICIAL (RNA) NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DA FARINHA	35
RESUMO.....	37
ABSTRACT	39
1. INTRODUÇÃO.....	41
MATERIAL E MÉTODOS	43
2.1. MATERIAL.....	43
2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS GORDURAS PADRÃO (COMERCIAIS) E DO ÓLEO DE SOJA	44
2.3. CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE TRIGO	46
2.4. PRODUÇÃO DOS <i>BLENDS</i> UTILIZANDO A REDE NEURAL.....	47
2.5. CARACTERIZAÇÃO DOS <i>BLENDS</i>	48
2.6. AVALIAÇÃO NAS PRÉ-MISTURAS.....	48

2.7.	FORMA DE ANÁLISE DOS RESULTADOS	48
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.1.	BASES GORDUROSAS E ÓLEO DE SOJA	49
3.2.	PRODUÇÃO DOS <i>BLENDS</i> UTILIZANDO A REDE NEURAL ARTIFICIAL	55
3.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS <i>BLENDS</i>	56
3.4.	CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE TRIGO	62
3.5.	CARACTERIZAÇÃO DAS PRÉ-MISTURAS	65
4.	CONCLUSÃO	71
5.	AGRADECIMENTOS	72
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
CAPÍTULO 2 - PÃO DE FORMA “ZERO TRANS”: ESTUDO DO EFEITO DE DIFERENTES ÓLEOS E GORDURAS NA QUALIDADE TECNOLÓGICA DOS PÃES.		77
RESUMO		79
ABSTRACT		81
1.	INTRODUÇÃO	83
2.	MATERIAL E MÉTODOS	87
2.1.	MATERIAL	87
2.2.	MÉTODOS	87
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
3.1.	PROCESSAMENTO DOS PÃES DE FORMA	91
3.2.	AValiação DOS PÃES DE FORMA	93
4.	CONCLUSÃO	109
5.	AGRADECIMENTOS	110
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
CONCLUSÕES GERAIS		115

Agradecimentos

À minha esposa Kátia pela companheira que tem sido ao longo de nossas vidas. Aos meus pais Luiz e Ana e aos meus irmãos Ana Paula e Luis Henrique pelo apoio sempre me dedicado;

À minha orientadora Prof^a Caroline pela constante orientação e ensinamentos e também pela compreensão que sempre teve comigo;

À Faculdade de Engenharia de Alimentos/Unicamp especialmente ao Departamento de Tecnologia de Alimentos pela oportunidade de estudo;

Aos professores membros da banca pelas correções e sugestões propostas;

À Capes pela bolsa de estudos concedida e à FAPESP pela concessão do auxílio ao projeto pesquisa;

Aos amigos de sempre, Chiu, Rodrigo e Júlio pela amizade, ajuda e momentos de descontração.

Um agradecimento especial ao Chiu e Rodrigo que contribuíram para o andamento deste projeto, e me tiraram muitas dúvidas – valeu mesmo;

À minhas amigas Eveline, Ludmilla e Patrícia pelo companheirismo. Um agradecimento especial à Simone pela convivência e que me ajudou com o processamento dos pães;

A Alessandra Coelho pela amizade, companhia e ajuda ao longo destes anos;

A Kelly pela ajuda com a Rede Neural Artificial e análise das gorduras. A Alessandra Penteado pela ajuda também com o preparo e caracterização das gorduras;

Aos colegas de laboratório pela convivência: Márcio, Leandra, Gabriela, Eliza, Georgia, Fernanda, Lara, e Amanda;

A toda equipe da Padaria da FEA: Izilda, Luciano, Nilo e Renato pela ajuda no processamento dos pães.

À minha aluna de iniciação científica Fernanda que muito contribuiu para a realização de diversas análises;

A Sílvia (Cereal Chocotec) pelas análises reológicas;

A Ana Koon (Lab. de Frutas) e ao Janclei Coutinho (DCA) pela ajuda com a liofilização. A Renata e Fernanda (Instrumentação);

“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas.”

Carl Sagan
Astrofísico
(1934-1996)

Introdução e Justificativa

Em produtos de panificação, as gorduras auxiliam na incorporação e retenção dos gases produzidos durante a fermentação, além de contribuírem para o sabor, o aroma, a maciez e para aumentar a vida de prateleira de pães. Também agem como lubrificantes na massa reduzindo a aderência nos recipientes durante sua mistura e manipulação.

Óleos vegetais podem ser alterados quimicamente através de processos como hidrogenação ou interesterificação. A hidrogenação consiste na adição de hidrogênio à dupla ligação carbono-carbono dos ácidos graxos resultando em uma gordura sólida ou semissólida. A hidrogenação parcial produz então ácidos graxos mono e poliinsaturados (incluindo isômeros *trans*) e saturados.

O uso de gorduras parcialmente hidrogenadas foi muito intenso entre as décadas de 60 e 80, até como uma alternativa ao uso de gorduras animais. À época, as gorduras hidrogenadas eram uma alternativa bastante viável, especialmente por causa de sua estabilidade, custo, disponibilidade e funcionalidade.

O efeito dos ácidos graxos *trans* presentes em alimentos sobre a saúde, principalmente o aumento nos níveis sanguíneos de fatores de risco para as doenças cardiovasculares, tem sido extensivamente discutidos em todo o mundo.

A necessidade de substituir o processo de hidrogenação e as gorduras com isômeros *trans* é um consenso na indústria de alimentos e entre pesquisadores. Entre as alternativas disponíveis, a interesterificação é uma ferramenta fundamental para o desenvolvimento de gorduras “zero *trans*”, mas quando comparado ao processo de hidrogenação, este processo apresenta limitações para alguns tipos de gorduras específicas, como as gorduras para panificação e confeitaria. Considere-se ainda que a oferta da gordura interesterificada como substituto à gordura parcialmente hidrogenada ainda é insuficiente para atender ao mercado.

Além das limitações do processo, a etapa de formulação apresenta uma certa dificuldade enfrentada pelas indústrias, pois é necessário a mistura de várias gorduras modificadas ou óleos de modo que a gordura final alcance as características técnicas

adequadas. Informações a respeito do comportamento térmico das gorduras, como ponto de fusão, perfil de sólidos e curvas de fusão e cristalização, utilizadas na formulação e determinantes para o seu desempenho no produto final, são muito escassas para as gorduras interesterificadas. Além disto, os processos convencionais de formulação são demorados e trabalhosos, sendo necessários muitos cálculos e procedimentos de tentativa e erro. Este processo pode ser otimizado através da utilização das Redes Neurais Artificiais (RNA), capazes de resolver problemas não lineares, como a formulação de gorduras, melhorando o desempenho das gorduras interesterificadas no produto final.

O estudo de alternativas relacionadas aos processos de obtenção e formulação de gorduras é muito importante para que seja possível, do ponto de vista tecnológico, substituir o processo de hidrogenação parcial e diminuir de forma significativa a presença de isômeros trans em alimentos, sem que haja prejuízo para a qualidade do produto final. A tendência é a continuação dessa evolução de tecnologias, uma vez que se torna um desafio o encontro de um produto que atenda aos interesses comerciais das empresas e aos interesses dos consumidores, ou seja, aspectos relacionados a custo, sabor e saúde.

Revisão Bibliográfica

1. Revisão bibliográfica

1.1. Óleos e gorduras em produtos de panificação

O pão é um alimento básico e popular em diversos países. No Brasil, o setor de panificação e confeitaria apresentou em 2012 um índice de crescimento de 11,6%, o que representa um faturamento de R\$70,29 bilhões, mantendo o nível de crescimento acima de dois dígitos dos últimos seis anos. No mesmo ano o fluxo de consumidores cresceu 1,8% (ABIP, 2013). O segmento de pães industrializados registrou faturamento de R\$3,5 bilhões, em 2012 – um aumento de 9% ao verificado em 2011. No acumulado de cinco anos, a receita com as vendas do produto aumentou 55%. Em volume, a indústria do pão de forma também vem se expandindo anualmente. De 2008 até 2012, houve crescimento de 24% nas vendas do produto no mercado interno, sendo que o volume total atingiu 997,4 mil toneladas, em 2012 (ABIMA, 2013).

Um pão de boa qualidade pode ser obtido utilizando tipos e quantidades adequadas de ingredientes (CHIN et al., 2010). Dentre os ingredientes que podem ser utilizados, inclusive em diversos produtos de panificação, os óleos e as gorduras podem ser considerados importantes. Há lipídios presentes na farinha de trigo, mas uma quantidade maior geralmente se faz necessária para a obtenção de um pão considerado ideal (SMITH; JOHANSSON, 2004).

As gorduras utilizadas em panificação são sistemas lipídicos elaborados sob medida, cujas propriedades nutricionais e funcionais são definidas com o propósito de atender às necessidades específicas dos consumidores (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002). Tanto nestas gorduras - denominadas *shortenings* – quanto nas margarinas, as características funcionais são desenhadas para proporcionar consistência adequada e manutenção da qualidade do produto final aos quais elas serão aplicadas, conforme explicam Ghotra e colaboradores (2002).

O termo *shortening* refere-se à habilidade de uma gordura em lubrificar, enfraquecer ou encurtar a estrutura dos componentes de um alimento de modo que eles atuem de um modo característico em fornecer propriedades desejáveis de textura em um produto alimentício. Nos produtos de panificação sem a adição de gordura tipo

shortening, as partículas de glúten e de amido aderem-se umas às outras e dão uma sensação de dureza e tenacidade quando mastigados. Se o *shortening* está presente, esta gordura rompe a continuidade da estrutura formada pela proteína e o amido. Isto possibilita a lubrificação das partículas de glúten, desenvolvendo uma textura mais tenra e produtos mais aerados (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

Segundo Pareyt et al (2011), a adequação e a aplicação de *shortenings* em produtos panificados dependem de três fatores: (i) razão de fases sólido-líquida - a qual determina a plasticidade de uma gordura; (ii) estrutura cristalina do lipídio – um triacilgliceróis (TAG) pode se cristalizar em diferentes formas; (iii) estabilidade oxidativa do *shortening*.

A quantidade típica de *shortening* adicionada a uma formulação de pão está ao redor de 2-5% base farinha (STAUFEEER, 1998; AINI; MAIMON, 1996; GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002; SMITH; JOHANSSON, 2004). Mesmo em baixas concentrações, estes ingredientes afetam tanto o processo, quanto a qualidade sensorial (PAREYT et al., 2011) e afetam também as propriedades da massa e demais características do pão (SLUIMER, 2005). Hosene (1998) observa que a gordura é um ingrediente essencial, sobretudo para pães que devem ser estocados por vários dias após o forneamento, como é o caso de pão de forma, pois permanecem macios e palatáveis.

Diversos estudos observaram mudanças nas características dos pães devido à adição de gordura (*shortening*), como plasticização (FU; MULVANEY; COHEN, 1997; MEHTA et al., 2009), lubrificação da massa (GOHTRA; DYAL; NARINE, 2002), aumento do crescimento da massa, do *oven spring* (CHIN et al., 2010) e aumento do volume do pão (MOUSIA et al., 2007). O *shortening* também pode contribuir para um a maciez do pão (MOUSIA et al., 2007) e extensão da vida de prateleira (CHIN et al., 2010; SMITH; JOHANSSON, 2004).

Há evidências também de que a adição de gordura (*shortening*) afeta a estrutura do miolo (CROWLEY et al, 2000), sendo que na ausência de *shortening* as bolhas de ar vizinhas coalescem durante o forneamento, resultando em uma estrutura de miolo mais grosseira (BROOKER, 1996).

Diversos estudos mostram que o envelhecimento do pão está intimamente associado à retrogradação do amido. A retrogradação da amilose ocorre durante as primeiras horas após o forneamento, enquanto que a retrogradação da amilopectina ocorre ao longo de um período maior e é um dos principais fenômenos envolvidos na firmeza do pão. A taxa de envelhecimento pode ser retardada através da utilização de *shortenings* e emulsificantes, os quais atrasarão a retrogradação do amido e seus componentes (RIBOTTA; LE BAIL, 2007).

Para a fabricação de pães, as gorduras devem ser estáveis ao manuseio. Elas são usadas para lubrificar a massa, evitando a aderência nos recipientes durante sua mistura e manipulação. Também podem contribuir para formar complexos com o amido e as proteínas, promovendo uma série de benefícios para o produto (ALTSCHUL, 1993). De acordo com este mesmo autor, as gorduras podem evitar o esfarelamento durante o fatiamento de pães de forma.

A área de panificação consome grandes quantidades de óleos e gorduras, e para satisfazer a demanda deste setor e atender às necessidades de fabricação de cada produto final, foram desenvolvidos diferentes itens, como margarinas e *shortenings* especiais para panificação (MATZ, 1997). Estes ingredientes são elaborados adequando-se suas propriedades funcionais, de modo a se obter a consistência desejada, mantendo-se a qualidade do produto final (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

1.2. Gorduras vegetais hidrogenadas

A grande maioria dos óleos vegetais naturais apresenta aplicações limitadas devido sua composição química específica. Para ampliar o seu uso, os óleos são modificados pelas vias: química (hidrogenação e interesterificação); enzimática, e física, pelo fracionamento (KARABULUT; TURAN; ERGIN, 2004).

Os óleos vegetais são macios demais para se produzir uma margarina ou um *shortening*, devido à sua natureza líquida, enquanto que as gorduras saturadas são

duras demais. Dependendo da aplicação final, a maior parte dos *shortenings* irá requerer uma dureza intermediária (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

A hidrogenação é uma reação catalítica heterogênea que consiste na adição de hidrogênio diretamente à dupla ligação carbono-carbono dos ácidos graxos, permitindo a produção de gorduras plásticas a partir de óleos vegetais insaturados (COSTALES; FERNÁNDEZ, 2009).

A hidrogenação parcial resulta em uma mistura de ácidos graxos (AG) mono e poliinsaturados (incluindo isômeros *trans*) e saturados. À medida que o grau de hidrogenação aumenta, a proporção dos AG poliinsaturados diminui, a de AG monoinsaturados e *trans* aumentam; e a de AG saturados aumenta. Se o processo for completo, será obtida uma gordura totalmente hidrogenada, composta apenas de ácidos graxos saturados (VALENZUELA; MORGADO, 1999). No caso de uma hidrogenação completa, os ácidos graxos araquidônico, linolênico, linoleico e oleico presentes no óleo original serão convertidos inteiramente em seus correspondentes saturados (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

Dependendo das condições aplicadas durante o processo, a hidrogenação pode ser classificada em dois tipos: seletiva e não seletiva. A seletiva caracteriza-se pelo desenvolvimento de uma elevada insaturação *trans* com mínima diminuição do índice de iodo, minimizando a formação de saturados. Quando a seletividade é elevada predomina a isomerização sobre a hidrogenação, ao passo que a baixa seletividade predomina a hidrogenação sobre a isomerização (COSTALES; FERNÁNDEZ, 2009).

Os fatores que afetam o processo de hidrogenação e os produtos resultantes são a temperatura da mistura de óleos, a pressão do gás hidrogênio, a atividade e a concentração do catalisador, agitação da mistura e tempo de duração do processo (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

De acordo com O'Brien (2004), o processo de hidrogenação proporciona uma maior estabilidade oxidativa e térmica do óleo, prolongando a vida de prateleira do produto final (através da redução das insaturações, sítios reativos para a reação com o oxigênio). Além disso, altera a consistência do óleo e características como ponto de fusão e teor de sólidos em diferentes temperaturas.

1.3. Ácidos graxos *trans*

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

Os óleos vegetais contêm uma mistura de moléculas de triacilgliceróis em determinadas concentrações. Os ácidos graxos conferem aos lipídios as principais propriedades nutricionais, diferindo basicamente entre si pelo comprimento de sua cadeia de carbonos (4-24) e pelo número (0-6) e posição de suas duplas ligações, respondendo pelas diferentes propriedades físicas e químicas destes compostos (KODALI, 2005).

A ligação dupla presente no ácido graxo inibe a rotação da cadeia em ambos os lados e assim fixa a configuração de átomos de carbono presentes na ligação dupla. Os isômeros geométricos *cis* e *trans* diferem entre si apenas na maneira como os átomos estão orientados no espaço. A ligação dupla é rígida e cria uma torção na cadeia, enquanto que o restante dela está livre para girar sobre as outras ligações simples carbono-carbono. O isômero *cis* é mais assimétrico do que o seu *trans* correspondente, enquanto que este se apresenta como uma cadeia praticamente linear (LAI; LO, 2005).

No passado, a formação de isômeros *trans* foi considerada uma vantagem tecnológica, uma vez que, devido a seu maior ponto de fusão em relação aos correspondentes isômeros *cis*, elas favoreciam a criação dos níveis de sólidos desejáveis nas gorduras hidrogenadas (PETRAUSKAITE et al., 1998; KARABULUT, KAYAHAN, YAPRAK, 2003).

O ácido graxo *trans*, além do ponto de fusão mais elevado, se oxida mais lentamente quando comparado ao seu isômero *cis* correspondente. Isômeros *cis* estão associados à forma líquida - forma esta predominante em óleos e gorduras naturais.

Os ácidos graxos *trans* podem surgir através da isomerização dos ácidos graxos insaturados *cis*. Os ácidos *trans* podem ser produzidos por duas fontes principais: (i) bio-hidrogenação, que ocorre naturalmente em ruminantes, por exemplo: vacas, ovelhas, e envolve enzimas bacterianas (por exemplo: as dessaturases) como

catalisadoras; e (ii) a hidrogenação parcial de óleos vegetais ou óleos de peixe (MENAA et al., 2013).

Com a produção de substitutos para a manteiga e as gorduras animais, a presença destes isômeros na dieta tornou-se significativa. As gorduras parcialmente hidrogenadas são encontradas em um grande número de alimentos processados como margarinas, coberturas de chocolate, biscoito e seus recheios, produtos de panificação, formulações de bases para sopas, sorvetes, massas, entre outros (VALENZUELA; MORGADO, 1999; MARTIN et al., 2005).

Em termos de distribuição quantitativa, o teor total de ácidos graxos *trans* – seja em alimentos naturais ou industrializados - pode variar em grande parte entre os diversos produtos. Como resultado, a gordura em leite, manteiga, queijo e carne contém aproximadamente de 2-9% de ácidos graxos *trans*, enquanto os produtos industriais, tais como margarinas e *shortenings* (por exemplo, contendo óleo vegetal parcialmente hidrogenado, como as gorduras de uso para panificação e fritura) podem chegar a ter mais de 50% do total dos ácidos graxos presentes como ácidos graxos *trans*.

De acordo com Turpeinen et al. (2003), os ácidos graxos *trans* diferem qualitativamente de acordo com a fonte de alimentação. Na verdade, a alimentação com base em gordura animal natural resulta em grandes quantidades de ácido vacênico (isto é, o ácido oleico isômero *trans*-11 ou C18:1 Δ 11 *trans*), o qual pode ser convertido nos mamíferos em pequenas quantidades do conjugado ácido linoleico C18:2 *cis*-9, *trans*-11, ao passo que a alimentação convencional (ou seja, alimentos ricos em gordura industrial e hidrogenada) resulta principalmente em altas quantidades de ácido elaídico (isto é, ácido oleico isômero *trans*-9 aka C18:1, Δ 9 *trans*).

Os óleos refinados apresentam níveis razoavelmente pequenos de ácidos graxos *trans* (1,0-1,5%), mas a reutilização, principalmente no preparo de alimentos fritos, pode tornar significativa a sua contribuição na ingestão diária de ácidos graxos *trans* (DIONISI et al., 2002; SANIBAL; MANCINI-FILHO, 2004).

Hoje em dia, as gorduras dos ruminantes são consideradas a principal fonte de ácido graxo na maioria dos países europeus, justamente por causa da gradual

redução na produção e no consumo dos ácidos graxos trans de origem industrial (MENAA et al., 2013). Tendência semelhante também ocorre nos EUA (LICHTENSTEIN et al., 2006). No entanto, os efeitos específicos dos ácidos trans de ruminantes sobre a saúde ainda não são claros e além de que eles dificilmente podem ser discriminados dos efeitos causados pelos de origem industrial (MENAA et al., 2013).

Roe e colaboradores (2013) realizaram uma pesquisa visando determinar o teor de ácidos graxos trans em diversos alimentos processados disponíveis no Reino Unido. Foram analisadas amostras de pizza de queijo e tomate, pão de alho, cereais matinais, margarinas, gorduras de uso culinário, peixe empanado, tortas de carne, *snacks*, confeitos, sopas, maionese, batatas chips e sorvetes. A gordura isolada foi transesterificada com metóxido de sódio para formação de ésteres metílicos de ácido graxo (EMAG), sendo estes posteriormente quantificados via cromatografia gasosa. Foram detectados ácidos graxos trans totais (g/100g EMAG) em todas as amostras, variando de 0,04% a 2,40%. As maiores concentrações de ácido trans foram encontrados em peixe empanado, batatas chips das típicas lojas “*fish and chips*”, pão de alho e ervas, manteiga e pizza. As amostras de peixe frito e empanado e as de batatas *chips* continham aproximadamente quantidades iguais de ácido vacênico e ácido elaídico; refletindo a utilização ou gordura animal ou óleo vegetal para a subamostras de fritura coletadas de diferentes regiões do Reino Unido.

As concentrações totais de ácidos graxos encontradas no estudo de Roe et al. (2013) são menores do que as concentrações relatadas anteriormente em outras pesquisas similares realizadas na Europa antes da reformulação generalizada da indústria. Uma sondagem realizada em 2005/2006 na Áustria relataram níveis trans de 0,2-13,8% do total ácidos graxos, com concentrações de ácido elaídico entre 0,02% e 6,53% do total de ácidos graxos em produtos como sopas instantâneas, pizzas, cereais matinais, produtos pré-fritos, e refeições congeladas (WAGNER et al., 2008). Enquanto que uma pesquisa suíça realizada em 2006/2007 (RICHTER et al., 2009,) mostrou uma faixa de níveis totais de ácidos *trans* (0,03-22,9% de EMAG) em produtos de confeitaria fina, sorvetes, alimentos fritos, cereais matinais e biscoitos e *snacks*.

Em um estudo realizado com amostras de biscoitos, bolos e *wafers*, adquiridos comercialmente em 24 países europeus e americanos entre 2004 e 200; observou-se que dos 393 produtos avaliados, 3% continham mais de 10g de ácidos graxos *trans*, e 12% apresentaram um teor superior a 5g de *trans*, por cada 100g de amostra de produto (STENDER et al., 2006).

Chiara et al. (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, produzidas em diversas redes de *fast food*, foi de 4,74g/100g, enquanto que em batatas *chips* estes ácidos não foram detectados. Nos sorvetes os valores variaram de 0,041 a 1,14g/100g e em biscoitos a variação foi de 2,81 a 5,60g/100g.

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

No estudo conduzido por Gandra et al (2010), 10 amostras de gorduras vegetais comerciais brasileiras, para diversas aplicações, foram avaliadas com relação à presença de isômeros *trans* de ácidos graxos. Os pesquisadores encontraram grande variação nos teores destes isômeros, entretanto observaram que 60% das amostras avaliadas puderam ser consideradas *low trans* (concentrações abaixo de 0,2%). Estes baixos índices de ácidos graxos *trans*, de acordo com os autores, é um indicativo de que as indústrias já revelam preocupação com a quantidade deste tipo de ácido graxo presentes em seus produtos.

1.3.2. Ácidos graxos *trans* e Saúde

As preocupações com relação à saúde começaram a surgir na década de 1990 conforme surgiram relatos de que dietas ricas em ácidos graxos *trans*, estavam

associadas com aumento do risco de doença cardíaca coronária por meio de aumentos de colesterol LDL no plasma sanguíneo e diminuição dos níveis de colesterol HDL (ROE et al., 2013).

Uma recente revisão e uma profunda análise de estudos de grupos mostraram que o aumento do consumo total de ácido graxo *trans*, variou de 2,8 a 10 g por dia, e estava associado com um aumento de 22% no risco de eventos de doenças cardíacas e com um aumento semelhante do risco de doença coronária fatal (BENDSEN et al., 2011). Observação semelhante foi obtida por Mozaffarian et al. (2006), em cujo estudo foi demonstrado que um aumento de 2% na energia consumida como ácidos graxos *trans* está associada de forma inequívoca a um aumento de 23% na incidência de doença arterial coronária.

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; SABARENSE; MANCINI FILHO, 2003; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2004).

Menea et al (2013) relatam que a maioria dos ácidos graxos *trans* também pode ser considerada como fator de risco para síndrome metabólica, diabetes *mellitus* (diabetes tipo 2) e obesidade. Na verdade, a ingestão relativamente alta de ácidos graxos *trans* pode causar disfunção metabólica em humanos: ela pode afetar de modo adverso a circulação dos níveis de lipídios, induzir a inflamação sistêmica e disfunção endotelial, além de aumentar a adiposidade visceral, peso corporal, bem como a resistência à insulina (isto é, baixa sensibilidade à insulina).

O consumo de ácidos graxos *trans* na gestação e na lactação pode modificar tanto o perfil lipídico plasmático quanto alterar a expressão de adipocinas envolvidas com a resistência insulínica e doença cardiovascular dos descendentes (PISANI et al., 2008). O mesmo estudo ainda salienta que esses efeitos deletérios estariam presentes mesmo após a retirada do fator causal.

Tomados em conjunto, os ácidos graxos *trans* podem estar associados com o risco de alguns tipos de câncer. No entanto, mais estudos ainda são necessários para solidificar esta hipótese. Fato que as limitações do método, bem como a falta de algumas considerações experimentais, ainda não permitem explicar alguns resultados até então contraditórios. No benefício da dúvida, o princípio da precaução para limitar o consumo de ácidos graxos *trans* deve ser aplicado (MENAA et al., 2013).

1.3.3. Consumo, recomendação 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 foram estimadas em aproximadamente 7 a 8 gramas per capita por dia, ou, aproximadamente, 6% do total de ácidos graxos consumidos (VALENZUELA; MORGADO, 1999).

Allison et al. (1999) estimam que os norte-americanos consumam em média 5,3g/dia. Em seu trabalho Hissanaga e colaboradores (2012), citam um relatório da Organização Pan Americana de Saúde (OPAS), intitulado “Américas livres de gorduras *trans*: conclusões e recomendações” - de 26 e 27 de abril de 2007 - o qual fornece algumas estimativas de que o consumo de ácidos graxos *trans* possa corresponder a 3,0% (7,2g/dia) na Argentina; 2,0% (4,5g/dia) no Chile; e 1,1% (2,6g/dia) na Costa Rica, embora os dados destes países não estejam completos.

Com relação ao consumo e ingestão de gordura *trans*, Menaa et al (2013), citam uma extensa e significativa pesquisa realizada na França – INCA1 – durante os anos de 1998-1999, sobre a ingestão e o consumo individual de ácidos graxos *trans*, mostrou que o consumo médio de gordura *trans* em adultos (2,8 g/dia, em mulheres e 3,4 g/dia nos homens) foi independente de gênero e não é significativamente diferente do observado em crianças (2,7 g/dia em meninas e 3,0 g/dia em meninos). Além disso, esta pesquisa INCA1 revelou que o consumo de ácidos graxos *trans* aumentou no grupo etário dos 15-24 anos (3,55%) e também no o grupo com mais de 65 anos (4,01%).

Entre os alimentos contendo ácidos graxos *trans* mais consumidos por grupos de adultos versus de crianças, a manteiga (29,15% versus 24,04%), os queijos (17,75% versus 10,05%), as carnes (9,18% versus 8,97%) e os doces (6,63% versus 10,38%) contribuiu em conjunto para aproximadamente 62,71% do total ácidos graxos *trans* em adultos, e 53,44% em crianças (AFSSA, 2005).

No que diz respeito ao Brasil, ainda há poucos estudos epidemiológicos sobre o consumo de ácidos graxos *trans*; porém, Capriles & Areas (2005) observam que os hábitos alimentares do brasileiro estão cada vez mais próximos aos do americano, logo, a ingestão de ácidos graxos *trans* também deve estar elevada, devido ao consumo excessivo de produtos industrializados que apresentam gordura vegetal hidrogenada em sua formulação.

Um estudo realizado por Castro et al. (2009), propôs analisar o consumo de ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados de configuração *trans* na população geral. O estudo transversal foi realizado na cidade de São Paulo (SP), em 2003, com amostra representativa de 2.298 indivíduos. Os pesquisadores observaram que o consumo médio de ácidos graxos *trans* foi de 5,0g/dia, correspondendo a 2,4% do total calórico e 6,8% do total de lipídios. Os adolescentes apresentaram as maiores médias de ingestão (7,4g/dia e 2,9% energia), enquanto os adultos e idosos registraram ingestão semelhante (2,2% energia; 6,4% lipídios e 6,5% lipídios, respectivamente). O alimento de maior contribuição para o consumo de ácidos graxos *trans* foi a margarina, representando mais de 30% do total ingerido, seguido dos biscoitos recheados para os adolescentes e da carne bovina para os adultos e idosos.

Atualmente, tem-se observado na Europa e nos Estados Unidos uma redução dos níveis de ácidos graxos *trans* nas dietas, motivada pelas recomendações de diversas autoridades governamentais. Nos EUA, desde 2006 o FDA exige que sejam mencionados no rótulo do produto os teores tanto dos ácidos graxos *trans* como dos saturados (FDA, 2009).

Desde 1995 a Organização Mundial de Saúde (OMS) preconizava o controle no consumo de alimentos com ácidos graxos *trans*, mas não determinava o valor quantitativo desse consumo. Em 2002, estabeleceu-se a recomendação de que as

dietas deveriam fornecer no máximo 1% de gordura *trans* do total calórico diário, que está em vigor também no Brasil. No ano de 2004, a OMS propôs uma meta de eliminação do consumo de gordura *trans* industrial. Por fim, em 2007, após uma atualização científica sobre gordura *trans*, conjuntamente com a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), a OMS recomendou a revisão do limite tolerável de ingestão da gordura *trans* (PROENÇA; SILVEIRA, 2012).

O Canadá foi o primeiro país a regular obrigatória a rotulagem dos alimentos em 2002, estabelecendo em 2005 que os rótulos dos alimentos listassem separadamente a quantidade de ácidos graxos *trans* e gordura saturada para a maioria dos alimentos pré-embalados, incluindo produtos com menos de 0,2g de ácidos graxos *trans* por porção que poderiam ser rotulados como “livres de ácido graxo *trans*” (MENAA et al., 2013).

No Brasil, entrou em vigor em 1º de agosto de 2006 a Resolução RDC nº 360, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2003), que obriga todos os fabricantes de alimentos industrializados a informar no rótulo de seus produtos a quantidade de gordura *trans* contida neles para orientar o consumidor. Além disso, a Resolução 54/2012 da ANVISA (BRASIL, 2012) estabeleceu novos critérios para a alegação nutricional, e que apenas alimentos com quantidades menores ou iguais a 0,1 g de gordura *trans* por porção podem ser expressos como “zero *trans*” (BRASIL, 2012).

Com relação a esta legislação, Hissanaga et al. (2012) questionaram principalmente sobre a maneira como são disponibilizadas a informação nutricional e a lista de ingredientes. Eles sugerem a necessidade de reformulação dessa legislação nos referidos aspectos, por exemplo, com a padronização do termo para se designar a gordura parcialmente hidrogenada, não podendo ser utilizada outras nomenclaturas, tal como gordura vegetal, capaz de facilitar dupla interpretação. Outra sugestão que ajudaria na interpretação, segundo os mesmos, da rotulagem nutricional em relação aos ácidos graxos *trans* seria a informação por cada 100g ou 100mL do produto alimentício, no lugar de “por porção”.

As entidades governamentais de vários países, incluindo o Brasil, sugeriram a diminuição no consumo gordura de *trans* e especificaram legislações sobre a

informação da quantidade destes ácidos graxos no rótulo dos alimentos. No entanto, dados clínicos e epidemiológicos indicam que além do baixo teor de gorduras *trans*, é importante também que os alimentos tenham pequenas quantidades de gorduras saturadas e uma boa relação dos ácidos graxos polinsaturados ômega 3 (n-3) e ômega 6 (n-6) (GAGLIARDI; MANCINI-FILHO; SANTOS, 2009).

A regulamentação da rotulagem nutricional motivou a reformulação de produtos, com o objetivo de encontrar um substituto para a gordura hidrogenada. Devido a implicações na saúde, as indústrias de óleos e gorduras estão removendo ou diminuindo o teor de ácidos graxos *trans* em seus produtos (WASSELL; YOUNG, 2007).

1.4. Alternativas às gorduras vegetais hidrogenadas

Óleos e gorduras obtidos diretamente de fontes animais ou vegetais apresentam limitadas aplicações na indústria alimentícia devido às suas propriedades físicas e químicas intrínsecas. Os métodos de modificação permitem o desenvolvimento de gorduras e *shortenings* com diferentes perfis de fusão adequados para usos específicos em diversos produtos (LUCCAS, 2001).

A substituição bem sucedida dos ácidos graxos *trans* não é facilmente atingida pela simples retirada dos isômeros *trans*, devido às características funcionais benéficas atribuídas a estes compostos. A presença dos ácidos graxos *trans* influencia na fusão, nas propriedades de textura e na estabilidade oxidativa. A produção de misturas que apresentem baixo teor de *trans* ou sua total substituição requer modificações nas bases lipídicas (MORIN, 2006; WASSELL; YOUNG, 2007). Duas alternativas que não permitem a formação dos ácidos graxos *trans* são o fracionamento e a interesterificação.

1.4.1. Gorduras fracionadas

O fracionamento consiste na separação das gorduras e óleos em duas ou mais frações com diferentes pontos de fusão. Pode ser aplicado para a remoção de um

componente indesejável ou para se fornecer novos produtos, com mais possibilidades de aplicação do que a matéria-prima original (O'BRIEN, 2004).

No fracionamento a seco a cristalização dos óleos e gorduras ocorre sem o auxílio de solventes, pois consiste na propriedade que as gorduras tem de formar cristais. É o processo mais simples e barato de cristalização fracionada (O'BRIEN, 2004).

Logo, o fracionamento constitui-se em uma alternativa ao processo de hidrogenação, no qual ocorre uma cristalização parcial seguida da separação por filtração das frações sólida e líquida. As diferenças resultantes nas frações dependem das características e dos parâmetros de ajuste do processo, enquanto que a eficiência da separação do líquido (oleína) da fase cristalina (estearina) influencia a qualidade da fração sólida (BREITSCHUH; WINDHAB, 1998; CHIU; GIOIELLI; SOTERO SOLIS, 2002).

1.4.2. Gorduras interesterificadas

A interesterificação de óleos e gorduras pode ser aplicada para se modificar as propriedades físicas da gordura. A interesterificação promove: mudanças no comportamento na fusão, aumento da plasticidade dos sólidos resultantes, melhora a compatibilidade dos diferentes triglicerídeos em estado sólido. Este processo também contribui para melhorar ou modificar o comportamento cristalino, diminuindo a tendência à recristalização durante a vida útil do produto (COSTALES; FERNÁNDEZ, 2009).

A interesterificação é um método de troca e redistribuição dos ácidos graxos entre os triacilgliceróis, por processo enzimático ou químico (RODRIGUES; GIOIELLI; ANTON, 2003). O processo permite modificar as características físicas e propriedades das misturas de óleos e gorduras, por meio da alteração da distribuição dos grupos glicéricos (Figura 1). Na reação de interesterificação, os grupamentos ésteres, derivados de ácidos graxos, presentes nos triacilgliceróis iniciais não são quimicamente modificados, porém ocorre uma troca desses fragmentos, gerando novos triacilgliceróis com composição geral diferenciada da inicial (RIBEIRO et al., 2009).

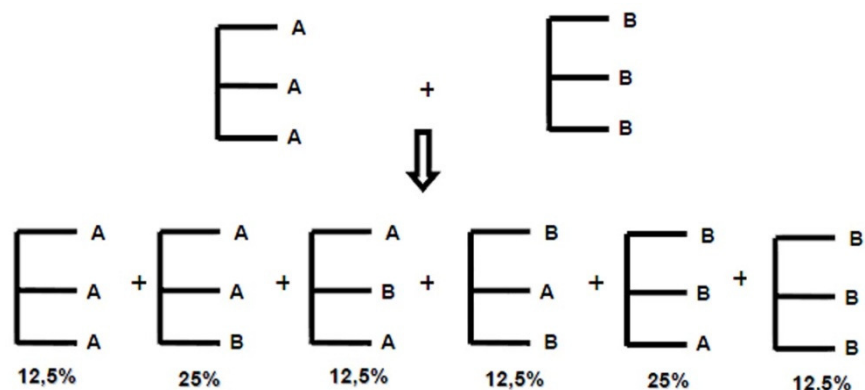


Figura 1. Interesterificação química de mistura binária (50/50) de triacilgliceróis simples (ROZZENAL, 1982).

A interesterificação encontra aplicação no campo dos *shortenings*, margarinas e substitutos da manteiga de cacau, onde estas propriedades são importantes (GIOIELLI, 1998). A interesterificação é especialmente útil quando se deseja combinar gordura sólida e líquida. Muitos trabalhos apresentam gorduras ou margarinas contendo altos teores de ácidos graxos polinsaturados (por ex., linoléico).

Nestes produtos a fração de gordura sólida utilizada pode ser de origem animal, gordura hidrogenada, óleo de palma ou triestearina (HUSTEDT, 1976).

De acordo com Ghotra et al. (2002), há duas formas de reação de interesterificação são reconhecidas: a aleatória (randomizada) e a dirigida. Nesta, a mistura de reação é resfriada, o que provoca a cristalização dos triacilgliceróis de alto ponto de fusão presentes na fase líquida do óleo. Tais condições rompem o equilíbrio da fase líquida e, por conseguinte direcionam a reação a formar mais frações de alto ponto de fusão. Ghotra et al. (2002) também relatam que o óleo de algodão contendo vinte por cento de ácidos graxos saturados é líquido a temperatura ambiente. A interesterificação dirigida, utilizando metóxido ou etóxido de sódio/potássio como

catalisador, pode ser utilizada para tornar o óleo de algodão em uma gordura sólida a temperatura ambiente.

Humphrey e Narine (2004) utilizaram gorduras totalmente hidrogenadas (canola, algodão, palma, banha, soja e sebo) em mistura com óleo de soja não hidrogenado em proporções de 10% a 25% (p/p), variando em 5%. Observou-se um aumento no teor de triacilglicerol trissaturado (SSS) e aumento na temperatura inicial de cristalização para todas as amostras, exceto àquelas constituídas de algodão em óleo de soja ou banha em óleo de soja.

No estudo conduzido por Dian e colaboradores (2007), foram misturados em várias proporções de estearina de palma, óleo de girassol e oleína de palmiste, e então submetidas a uma interesterificação química. Após a reação, constatou-se um grande rearranjo de ácidos graxos entre os triacilgliceróis. As mudanças nos perfis dos triacilgliceróis foram refletidas nos perfis de teor de sólidos das misturas (*blends*). O SFC das misturas interesterificadas foi menor que o das suas respectivas misturas iniciais, o que significa que as gorduras interesterificadas foram mais macias que a mistura inicial. A aleatorização da distribuição dos ácidos graxos dentro e entre as moléculas de triacilgliceróis da estearina de palma e da oleína de palmiste levou a uma modificação na composição dos triacilgliceróis dos *blends* destas frações e melhorou miscibilidade entre as duas gorduras, diminuindo, conseqüentemente, a interação eutética que ocorreu entre elas.

O teor de sólidos da gordura influencia significativamente a adequabilidade de óleos e gorduras para uma aplicação em particular. O teor de sólidos e a quantidade de cristais de gordura nos *blends* são responsáveis pelas características de diversos produtos como: a aparência geral, propriedades organolépticas, facilidade de espalhamento e exsudação de óleo. O teor de sólidos também pode ser utilizado para se estudar a compatibilidade de gorduras pela determinação de mudanças na porcentagem de sólidos a diferentes proporções (KARABULUT; TURAN; ERGIN, 2004).

1.4.3. Blending

Um processo que tem sido visto como economicamente viável é a mistura de óleos e gorduras e conhecido como *blending*. Neste processo, gorduras com características físico-químicas definidas de acordo com sua aplicação geralmente são obtidas através da utilização de diferentes matérias-primas, que se misturam em proporções definidas (SMALLWOOD, 1989). Entre as matérias-primas que podem ser usadas, encontram-se os óleos e gorduras naturais (de origem vegetal ou animal) e os modificados (hidrogenados, fracionados e interesterificados).

As características de aplicação de uma gordura ou *shortening* estão diretamente relacionadas à sua composição. A gordura é formulada levando-se em consideração as necessidades de processo, a funcionalidade desejada nos alimentos e as condições de armazenamento do produto final (GANDRA et al., 2010).

As interações que ocorrem entre os triacilgliceróis nas misturas promovem alterações nas propriedades físicas das gorduras resultantes. Portanto, o *blending* pode ser considerado como um método de modificação de óleos e gorduras, em um nível de intensidade menor que o fracionamento (CHIU, 2006).

A escolha de diferentes óleos e gorduras utilizados na elaboração de um *blend* resulta de experiências empíricas, acumuladas ao longo do tempo e com base no conhecimento do formulador, conforme observam Ghotra et al (2002).

Estes formuladores, geralmente baseados no ponto de fusão e no perfil de sólidos das matérias-primas disponíveis e do produto a ser formulado, determinam a proporção de cada uma das matérias-primas no *blend*, com o auxílio, em alguns casos, de métodos como equivalentes estatísticos, programação linear ou bancos de dados (BLOCK et al., 1997).

1.5. Redes neurais artificiais

O procedimento convencional de formulação de gorduras envolve um processo demorado e trabalhoso. Por isso a formulação de óleos e gorduras para aplicações

específicas através das redes neurais constituem-se numa alternativa efetiva, comparada aos métodos tradicionais, assegurando um bom desempenho dos produtos desenvolvidos e permitindo a predição de comportamento e controle de custo (GARCIA et al, 2012).

Redes Neurais Artificiais (RNA) são técnicas computacionais que apresentam um modelo matemático baseado no conceito da estrutura neural de organismos inteligentes e que adquirem conhecimento através da experiência (CERQUEIRA et al., 2001).

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).

Tendo uma rede neural montada, uma série de valores pode ser aplicada sobre um neurônio, sendo que este está conectado a outros pela rede. Estes valores (ou entradas) são multiplicados no neurônio pelo valor do peso de sua sinapse (conexão existente entre neurônios). Então, os valores são somados. Se esta soma ultrapassar um valor limite estabelecido, um sinal é propagado pela saída (axônio) deste neurônio. Em seguida, essa mesma etapa se realiza com os demais neurônios da rede. Isso quer dizer que os neurônios vão enfrentar algum tipo de ativação, dependendo das entradas e dos pesos sinápticos (SIRIPATRAWAN & JANTAWAT, 2009).

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. 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).

Na área de óleos e gorduras, Block et al (1997) demonstraram ser possível a utilização das redes neurais como alternativa aos procedimentos convencionais de formulação de gorduras especiais. 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 (BLOCK et al., 2003).

A principal vantagem da tecnologia de rede neural em relação aos modelos convencionais, é que as RNA podem facilmente manusear complexas relações não-lineares, mesmo quando a natureza exata de um dado comportamento não é bem definida (NI & GUNASEKARAN, 1998).

Gandra (2011) construiu e treinou uma rede neural com gorduras interesterificadas de soja e provou que a mesma é eficiente na formulação de gorduras para serem utilizadas em recheios de biscoitos.

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. Izadifar (2005) utilizou redes neurais para prever os teores de isômeros trans, ácido oléico, ácido linoléico e ácido linolênico durante o processo de hidrogenação de óleos vegetais.

Como relatam Garcia e colaboradores (2012), as características de aplicação de uma gordura estão diretamente relacionadas à sua composição. A gordura é formulada levando-se em conta as necessidades de processo, funcionalidade necessária aos alimentos, condições de armazenagem dos produtos finais.

1.6. Interações entre a gordura e os principais componentes da farinha de trigo

Muitos dos lipídios encontrados na natureza estão intimamente ligados a proteínas e sacarídeos. As interações dentro dessas estruturas são geralmente fracas,

porém ligações covalentes podem ocorrer como as que ocorrem na inclusão de lipídios na amilose. Durante o processamento e armazenamento de alimentos, os lipídios são liberados e novas ligações podem ser formadas. Em produtos à base de cereais, várias interações lipídio-sacarídeo e lipídio-proteína acontecem, embora os efeitos causados por lipídios endógenos, lipídios neutros, e por gorduras e surfactantes adicionados diferem em vários aspectos (KOLAKOWSKA; SIKORSKI, 2003).

A interação entre amido e lipídios é um fenômeno bem conhecido na indústria de alimentos. Os efeitos dos lipídios polares sobre as propriedades do amido são explicados pelas alterações causadas na gelatinização do amido na presença de lipídios, resultando na formação de um complexo amilose-lipídio. Este complexo é descrito como sendo uma inclusão com a amilose, que forma uma hélice ao redor da cadeia hidrofóbica do lipídio ligante (ELIASSON, 1994). Este complexo helicoidal e insolúvel se mantém imóvel no grânulo intumescido. Assim, não há desenvolvimento de gel entre os grânulos, ou seja, ocorre uma gelatinização parcial e consequentemente menor retrogradação, e o pão se mantém fresco e macio, sendo deformável e elástico (CHUNG et al., 1978).

Durante o processo de gelatinização do amido, ocorrem mudanças que implicam em perda de cristalinidade do mesmo. Esta alteração pode ser detectada como um evento endotérmico por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Amidos ricos em amilose produzem picos endotérmicos muito amplos, com maiores temperaturas de fusão (80 a 130°C). Além disso, uma segunda transição endotérmica reversível é observada perto de 100°C para amidos contendo lipídios. Esta transição é normalmente atribuída à fusão do complexo amilose-lipídio (COLONNA; BULEON, 2010). Ainda de acordo com Collona e Buelon (2010), se a amostra é estocada por pelo menos um dia antes do reaquecimento, uma nova endoterma será observada próxima ao intervalo da gelatinização. Este pico é atribuído à fusão da amilopectina recristalizada e ocorre na faixa de 45-65°C.

O resfriamento do amido gelatinizado resulta na reassociação da amilose lixiviada a partir dos grânulos gelatinizados. A isto se chama de retrogradação. A retrogradação é também referida como *setback*, e ocorre com re-cristalização de

amilose. A reassociação e recristalização da amilose provocam a liberação de água absorvida e ligada durante a gelatinização, o que leva ao fenômeno conhecido como sinérese. A retrogradação do amido em produtos alimentares gera uma preocupação em como isso afeta a qualidade do produto final (NIBA, 2005).

O mecanismo de envelhecimento do pão tem sido estudado há vários anos, e a elucidação deste mecanismo irá permitir a seleção de procedimentos que possam atenuar os efeitos decorrentes do envelhecimento. A retrogradação da amilose inicia-se poucas horas após o forneamento do pão, ao passo que a retrogradação da amilopectina após um período mais longo, já durante a estocagem do pão, e parece ser o principal fenômeno envolvido na firmeza do pão. Em pães que apresentam crostas mais espessas, problemas de qualidade estão associados a mudanças na taxa de retrogradação da amilopectina e descamação da crosta (RIBOTTA; LE BAIL, 2007).

De acordo com Eliasson (2003) diversos estudos comprovam a relação entre firmeza do miolo do pão e a recristalização da amilopectina. A influência da amilose sobre a recristalização da amilopectina e a habilidade desta em formar uma rede tridimensional são fatores que afetam o envelhecimento do pão.

A intensidade e a natureza das transições de fase (fusão, transições polimórficas, recristalização, etc.) induzidas por tratamento hidrotérmico em estruturas cristalinas estão relacionadas com a temperatura e o teor de água. Apesar da sua baixa concentração, a fase lipídica presente no amido tem uma grande influência sobre as propriedades do amido, particularmente na complexação de amilose. Vários autores mostraram que o complexo de formação ocorre durante os tratamentos com calor e umidade, especialmente durante a gelatinização dos amidos contendo lipídios (COLLONA; BULEON, 2010).

Os lipídios endógenos da farinha e os que são adicionados à formulação desempenham um importante papel, tanto na produção (mistura, fermentação e forneamento) quanto no retardo do envelhecimento do pão durante sua estocagem. A gordura oferece ao produto final maior volume, melhor estrutura da massa deixando uma aparência mais suave. Durante o processo de forneamento da massa a gordura

atua como lubrificante, tornando a estrutura do glúten mais flexível e reduzindo a taxa de difusão do CO₂ através da massa (TAMSTORF; JONSSON; KROG, 1987).

Collona e Buleon (2010) também relatam que lipídios polares, os ácidos graxos e os seus ésteres de monoglicerídeos, são utilizados por seu interesse tecnológico relativo à redução de viscosidade, a melhoria de estabilidade ao congelamento e descongelamento e retardo na retrogradação. O exemplo mais importante é a utilização de ácidos graxos e monoglicerídeos como agentes anti-endurecimento de pão e biscoitos - a incorporação de tais aditivos na massa induz a uma cristalização mais lenta da amilopectina e , portanto, retarda o endurecimento do pão.

Na etapa de mistura, os lipídios interagem com outros constituintes da farinha, especialmente proteínas, reforçando o glúten estruturalmente. A mistura da massa acelera a ligação hidrofóbica de lipídios não-polares (triacilgliceróis e ésteres esteril) aos componentes ácido-solúveis (glutenina, gliadina, albumina) e dos lipídios polares (fosfolipídios) às gluteninas (CHUNG et al., 1978).

Na presença de lipídios, subunidades de gliadina, de alto e baixo peso molecular, podem formar agregados de alto peso molecular, e isto pode ser o mecanismo que tornam estes lipídios altamente correlacionados à qualidade do processo de panificação (BÉKÉS et al., 1983).

Referências bibliográficas

ABIMA – Associação Brasileira das Indústrias de Massas Alimentícias, Pão e Bolo Industrializados, 2013. **Estatísticas**. Disponível em: <http://www.abima.com.br/estatistica_pao.php#tabs>. Acessado em 16/01/2014.

ABIP – Associação Brasileira da Indústria de Panificação, 2013. Desempenho do setor de panificação e confeitaria brasileiro 2012. Disponível em: <http://www.abip.org.br/perfil_internas.aspx?cod=333>. Acessado em Junho/2013.

AINI, I.N; MAIMON, C.H.C. Characteristics of white pan bread as affected by tempering of fat ingredient. **Cereal Chemistry**. v.73, n.4, p.462-465, 1996.

AFSSA - Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments. Risques et bénéfices pour la santé des acides gras trans apportés par les aliments. Recommendations (Rapport), p 217. 2005. Disponível em <<http://www.anses.fr/sites/default/files/documents/NUT-Ra-AGtrans.pdf>>. Acesso em Setembro de 2013.

ALLISON DB, EGAN SK, BARRAJ LM, CAUGHAMAN C, INFANTE M, HEIMBACK JT. Estimated intakes of trans fatty and other fatty acids in the US population. **Journal of American Dietetic Association**, v.99 n.2, p.166-174, 1999.

ALTSCHUL, A. **Low-calorie foods handbook**. Nova York: Marcel Dekker, 1993, 581p.

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. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 62, n.2, p.131-137, 2003.

BECKER-ALMEIDA, D.F.S. **Desenvolvimento e aplicação de gorduras low trans em margarina e bolo tipo inglês**. Campinas, 2008. 169p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

BENDSEN, N. T.; CHRISTENSEN, R.; BARTELS, E. M.; ASTRUP, A. Consumption of industrial and ruminant trans fatty acids and risk of coronary heart disease: a systematic review and meta-analysis of cohort studies. **European Journal of Clinical Nutrition**, v.65, p.773–783, 2011.

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

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

BLOCK, J.M.; BARRERA-ARELLANO, D.; FIGUEIREDO, M.; GOMIDE, F.C. Blending process optimization into special fat formulation by neural networks. **Journal of American Oil Chemists's Society**, v. 74, n.12, 1997.

BÉKÉS, F.; ZAWISTOWSKA, U.; BUSHUK, W. Protein-lipid complexes in the gliadin fraction. **Cereal Chemistry**, v.60, n.5, p.371-378, 1983.

BRASIL. Resolução RDC nº 54, de 12 de novembro de 2012, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre Informação Nutricional Complementar.** Disponível em <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0054_12_11_2012.html>. Acesso em Outubro de 2013.

BRASIL. Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Dispõe sobre a aprovação do Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. **Diário Oficial da União**, de 26/12/2003.

BREITSCHUH, B.; WINDHAB, E.J. Parameters influencing crystallization and polymorphism in milk fat. **Journal of American Oil Chemist's Society**, v.75, n.8, p.897-904, 2008.

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.

BROOKER, B.E. The role of fat in the stabilization of gas cells in bread dough. **Journal of Cereal Science**, v.24, p.187-198, 1996.

CAPRILES, V.D.; ARÊAS, J.A.G. Desenvolvimento de salgadinhos com teores reduzidos de gordura saturada e de ácidos graxos trans. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n.2, p.363-369, 2005.

CASTRO, M.A.; BARROS, R.R.; BUENO, M.B.; CÉSAR, C.L.G.; FISBERG, R.M. Trans fatty acid intake among the population of the city of São Paulo, Southeastern Brazil. **Revista de Saúde Pública**, v.43, n.6, p.991-997, 2009.

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.

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**, v.16, p.227-233, 2003.

CHIN, N.L.; RAHMAN, R.A.; HASHIM, D.M.; KOWNG, S.Y. Palm oil shortening effects on baking performance of white bread. **Journal of Food Processing Engineering**, v.33, p.413-433, 2010.

CHIU, M.C. **Síntese de lipídios estruturados por interesterificação de gordura de frango e triacilgliceróis de cadeia média.** Tese de doutorado - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

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

CHUNG, O.K; POMERANZ, Y.; FINNEY, K.F. Wheat flour lipids in breadmaking. **Cereal Chemistry**, v.55, n.5, p.598-618, 1978.

COLONNA, P.; BULEON, A. Thermal transitions of starches. In: BERTOLINI, A. C. (Ed.). *Starches: characterization, properties and applications*, Boca Raton: CRC Press, 2010. Paginação irregular.

COSTALES, R.; FERNANDEZ, A. **Hidrogenación y Interesterificación**. In: *Temas selectos en aceites y grasas*. Ed. BLOCK, J.M.; BARRERA-ARELLANO, D. Ed. Edgard Blucher, São Paulo, p.299-344, 2009.

CROWLEY, P.; GRAU, H.; ARENDT, E.K. Influence of additives and mixing time on crumb grain characteristics of wheat bread. **Cereal Chemistry**, v.77, p.370-375, 2000.

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**, v.109, p.147-156, 2007.

DIONISI, F.; GOLAY, P.A.; FAY, 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, p.157-164, 2002.

ELIASSON, A.C. **Starch structure and bread quality**. In: *Bread making – improving quality*. (Ed.) CAUVAIN, S.P., Boca Raton: CRC Press, EUA, p.145-161, 2003.

ELIASSON, A.C. Interactions between starch and lipids studied by DSC. **Thermochimica Acta**, v.246, p.343-356, 1994.

FDA. **U.S. Food and Drug Administration**. Guidance for Industry, Food Labeling: Trans Fatty Acids in Nutrition Labeling, Nutrient Content Claims, and Health Claims. Disponível em: <http://www.fda.gov/Food/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/GuidanceDocuments/FoodLabelingNutrition/ucm053479.htm>. Acessado em Novembro/2009.

FU, J.; MULVANEY, S.J.; COHEN, C. Effect of added fat on the rheological properties of wheat flour doughs. **Cereal Chemistry**. v.74, p.304-311, 1997.

GAGLIARDI, A.C.M; MANCINI-FILHO, J.; SANTOS, R.D. Perfil nutricional de alimentos com alegação de zero gordura trans. **Revista da Associação Médica Brasileira**, v.55, n.1, p.50-53, 2009.

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

GANDRA, K.M.; GARCIA, R.K.A.; BARRERA-ARELLANO, D. Estudo das características de gorduras especiais brasileiras com ênfase nos teores atuais de isômeros trans. In: 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; GANDRA, K.M; BLOCK, J.M.; ARELLANO, D.B. Neural networks to formulate special fats. **Aceites y Grasas**, v.63, n.3, p.245-252, 2012.

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. Interesterificação de óleos e gorduras. **Engenharia de Alimentos**, n.21, p. 22-24, 1998.
- HAYKIN, S. **Kalman filtering and neural networks**. New York:Wiley, 2001. 284p.
- HISSANAGA, V.M.; PROENÇA, R.P.C; BLOCK, J.M. Ácidos graxos *trans* em produtos alimentícios brasileiros: uma revisão sobre aspectos relacionados à saúde e à rotulagem nutricional. **Revista de Nutrição**, v.25, n.4, p.517-530, 2012.
- HOSENEY, C. **Principles of cereal science and technology**. St. Paul: AACC, Inc., 1998. 2^a ed., 2^a impressão. 378p.
- 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.
- HUSTEDT, H. H. Interesterification of edible oils. **Journal of American Oil Chemists' Society, Chicago**, v. 53, p. 390-392, 1976.
- 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.
- KARABULUT, I.; KAYAHAN, M.; YAPRAK, S. Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation. **Food Chemistry**, v.81, p.453-456, 2003.
- KARABULUT, I.; TURAN, S.; ERGIN, G. Effects of chemical interesterification on solid fat content. **European Food Research and Technology**, v. 218, p. 224-229, 2004.
- 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.
- KODALI, D.R.; LIST, G.R. Trans fats - chemistry, occurrence, functional need in foods and potential solutions trans. In: **Fat Alternative**, AOCS Publishing, 2005.
- KOLAKOWSKA, A; SIKORSKI, E.S. **The role of lipids in food quality**. In: Chemical and functional properties of food lipids. (Ed.) KOLAKOWSKA, A; SIKORSKI, E.S, Boca Raton: CRC Press, 2003. Paginação irregular.
- LAI, O.M; LO, S.K. Trans fatty acids and trans-free lipids. In: **Handbook of Functional Lipids**, Ed. AKOH, C.C., CRC Press, P.203-259, 2005
- LEFEBVRE, J. F. Finished product formulation. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 60, p.295-300, 1983.
- LICHTENSTEIN, A.H.; et al. Diet and Lifestyle Recommendations Revision 2006: **A Scientific Statement From the American Heart Association Nutrition Committee**. American Heart Association. Disponível em <<http://circ.ahajournals.org/content/114/1/82.short>>. Acesso em 17/01/2014.
- LUCCAS, W. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate**. 2001. 195p.

Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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

MATZ, S.A. **Ingredients for Bakers**. 2^a ed. McAllen, Texas: Pan-Tech International, Inc., 1997.

MEHTA, K.L.; SCANLON, M.G.; SAPIRSTEIN, H.D.; PAGE, J.H. Ultrasonic investigation of the effect of vegetable shortening and mixing time on the mechanical properties of bread dough. *Journal of Food Science*, v.74, p.E455-E461, 2009.

MENAA, F.; MENAA, A.; MENAA, B.; TRÉTON, J. Trans-fatty acids, dangerous bonds for health? A background review paper of their use, consumption, health implications and regulation in France. *European Journal of Nutrition*, v.52, p.1289-1302, 2013.

MOUSIA, Z.; CAMPBELL, G.M.; PANDLELLA, S.S.; WEBB, C. Effect of level, mixing pressure and temperature on dough expansion capacity during proving. **Journal of Cereal Science**, v.46, p.139-147, 2007.

MOZAFFARIAN, D.; KATAN, M.B.; ASCHERIO, A.; STAMPFER, M.J. WILLET, W.C. Trans fatty acids and cardiovascular disease. **New England Journal of Medicine**, v.354, p.1601-1613, 2006.

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

NIBA, L.L. Carbohydrates: Starch. In: **Handbook of Food Science, Technology, and Engineering**, Ed HUI, Y. H., CRC Press, 2005.

O'BRIEN, R.D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 2^a ed. New York: CRC Press, 2004. Paginação irregular.

PAREYT, B.; FINNIE, S.M.; PUTSEYS, J.A.; DELCOUR, J.A. Lipids in Bread making: sources, interactions, and impact on bread quality. **Journal of Cereal Science**, v.54, p. 266-279, 2011.

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**. Champaign, v.75, n.4, p.489-493, 1998.

PISANI, L.P.; OLLER DO NASCIMENTO, C.M.; BUENO, A.A.; BIZ, C., ALBUQUERQUE, K.T.; RIBEIRO, E.B., et al. Hydrogenated fat diet intake during pregnancy and lactation modifies the PAI-1 gene expression in white adipose tissue of offspring in adult life. **Lipids Health Disease**, v.7, n.13, p.1-10, 2008.

PROENÇA, R.P.C; SILVEIRA, B.M. Recomendações de ingestão e rotulagem de gordura trans em alimentos industrializados brasileiros: análise de documentos oficiais. **Revista de Saúde Pública**, v.46, n.5, p.923-928, 2012.

RIBEIRO, A.P.B.; MASUCHI, M.H.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G. Chemical interesterification of soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Influence of the reaction time. **Química Nova**, v.32, n.4, p.939-945, 2009.

RIBOTTA, P.D.; BAIL, A. Thermo-physical assessment of bread during staling. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie – Food Science and Technology**, v.40, p.879-884, 2007.

RICHTER, E. K.; SHAWISH, K. A.; SCHEEDER, M. R. L.; COLOMBANI, P. C. Trans fatty acid content of selected Swiss foods: the Trans Swiss Pilot study. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.22, p.479–484, 2009.

RODRIGUES, J.N.; GIOIELLI, L.A.; ANTON, C. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos de misturas de gordura do leite e óleo de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v.23, n.2, p.226-233, Maio/Ago. 2003.

ROE, M.; PINCHEN, P.; CHURCH, S.; ELAHI, S.; WALKER, M.; FARRON-WILSON, M.; BUTTRISS, J.; FINGLAS, P. Trans fatty acids in a range of UK processed foods. **Food Chemistry**, v.140, p.427-431, 2013.

ROZZENAL, A. Interesterification of oils and fats. **Inform. Champaign**, v.3, n.11, p.1232, 1982.

SABARENSE, C.M.; MANCINI FILHO, J. Efeito da gordura vegetal parcialmente hidrogenada sobre a incorporação de ácidos graxos *trans* em tecidos de ratos. **Revista de Nutrição**. Campinas, v.16, n.4, p.399-407, Out./Dez. 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**. Campinas, v.24, n.1, p.27-31, Jan./Mar. 2004.

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, 209.

SLUIMER, P. **Principles of breadmaking : functionality of raw materials and process steps**. St. Paul: AACC, Inc., 2005.212p.

SMALLWOOD, N.J. Using computers for oil blending. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.66, n.5, p.644-648, 1989.

SMITH, P.R.; JOHANSSON, J. Influences of the proportion of solid fat in a shortening on loaf volume and staling of bread. **Journal of Food Processing and Preservation**. v.28, p.359-367, 2004.

STAUFFER, C.E. Fats and oils in bakery products. **Cereal Foods World**, St. Paul, v.43, n.3, p.120-126, 1998.

STENDER, S.; DYERBERG, J.; BYSTED, A.; LETH, T.; ASTRUP, A. A *trans* world journey. **Artherosclerosis Supplements**, v.7, p.47-52, 2006.

TAMSTORF, S.; JONSSON, T.; KROG, N. **The role of fats and emulsifiers in baked products**. In: BLANSHARD, J.M.V.; FRAZIER, P.J.; GALLIARD, T. Chemistry and

physics of baking. Materials, processes, and products. London: The Royal Society of chemistry, cap. 6, p.75-88, 1987.

TURPEINEN, A.M.; MUTANEN, M.; ARO A.; SALMINEN, I.; BASU, S.; PALMQUIST, D.L.; GRIINARI, J.M. Bioconversion of vaccenic acid to conjugated linoleic acid in humans. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.76, p.504-510, 2002.

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.; MORGADO, N. *Trans* fatty acid isomers in human health and in the food industry. **Biological Research**. Santiago, v.32, n.4, p.273-287, 1999.

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.

WAGNER, K.-H.; PLASSER, E.; PROELL, C.; KANZLER, S. Comprehensive studies on the trans fatty acid content of Austrian foods: Convenience products, fast food and fats. **Food Chemistry**, v.108, p.1054–1060, 2008.

WASSELL, P.; YOUNG, N.W.G. Food applications of *trans* fatty acid substitutes. **International Journal of food Science and Technology**, v. 42, p. 503-517, 2007.

Capítulo 1

Efeito da adição de diferentes *blends* de gordura *low trans* formulados com uma Rede Neural Artificial (RNA) nas propriedades reológicas da farinha

Será submetido para Revista Cereal Chemistry: B1

ISSN: 0009-0352

Efeito da adição de diferentes *blends* de gordura *low trans* formulados com uma Rede Neural Artificial (RNA) nas propriedades reológicas da farinha.

André Luis Marangoni¹, Caroline Joy Steel¹, Daniel Barrera-Arellano¹

¹ Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, SP

Resumo

O desafio das indústrias de alimentos na substituição da gordura *trans* na área de panificação passa pelo desenvolvimento de formulações de gorduras que apresentem funcionalidade e viabilidade adequadas. A interesterificação química tem-se mostrado a principal alternativa para a obtenção de gorduras plásticas zero ou *low trans*. O objetivo principal deste estudo foi aplicar a tecnologia de Redes Neurais Artificiais (RNAs) na formulação de *blends* de gorduras *low trans* derivadas de soja e avaliar as suas características para aplicação em panificação. Os *blends* foram formulados a partir de gorduras interesterificadas de soja (BI-3 e BI-4) e óleo de soja, e definidos de acordo com os parâmetros de ponto de fusão e curva de sólidos de gorduras comerciais *low trans* e hidrogenada. As determinações reológicas realizadas em farinógrafo e extensógrafo permitem avaliar e simular o desempenho de uma massa à base de farinha de trigo durante todo o processo de panificação em suas diversas etapas. Avaliou-se o efeito da adição de *blends* formulados através de uma RNA (BL1, BL2, BL3, e BL4) sobre as propriedades reológicas de pré-misturas de farinha de trigo e 4% de gordura (base farinha). Os *blends* foram comparados com amostras de gorduras comerciais específicas para panificação – hidrogenada de soja (GHS) e *low trans* (GLT) – além de óleo de soja (OLS) e amostra controle (C) – sem adição de gordura. Com relação ao perfil de sólidos, os *blends* apresentaram menores teores de sólidos do que as gorduras padrão em todas as faixas de temperatura (10°C a 55°C), e seus pontos de fusão foram: BL1: 38,5°C; BL2: 38,0°C; BL3: 42,8°C; e BL4: 38,0°C. Os teores de ácidos graxos saturados variaram de 26,07% (BL2) a 29,04% (BL3), menores que os da gordura padrão *low trans* – GLT (47,3%); enquanto que os teores de *trans* foram de 1,16% (BL3 e BL4), 1,19% (BL1) e 1,23% (BL2). Predominaram nos *blends* os triacilgliceróis SUU - que conferem propriedades de fusão à temperatura corporal e plasticidade dos mesmos à temperatura ambiente - e UUU, que melhoram a maciez dos alimentos. Os triacilgliceróis SSU, também presentes, contribuem com a estrutura dos produtos. A análise farinográfica mostrou que a absorção de água (ABS) da amostra controle (59,0%) foi em média 6,5% maior que a das amostras adicionadas de gordura. Devido à maior lubrificação proporcionada pela gordura, menos água é necessária para se atingir a consistência adequada da massa. O tempo de desenvolvimento (Td) foi menor para as amostras GHS, GLT e BL4 (8,0; 8,0 e 8,3 minutos, respectivamente). Para os parâmetros estabilidade (EST) e índice de tolerância à mistura (ITM), não houve diferenças significativas. Com relação à análise extensográfica, a amostra BL4 apresentou a maior resistência (980 UE) e a menor extensibilidade (E) (114 mm). O

número proporcional (D) foi maior para a amostra BL4 (8,8) e menor para a amostra GLT (3,1), tendo este se igualado às amostras BL2 e BL3. As formulações de gorduras propostas pela rede apresentaram características de plasticidade que indicam que estes *blends* podem ser aplicados em pães. Entretanto, testes de aplicação se fazem necessários para comprovar esta hipótese.

Palavras-chave: gorduras especiais, gorduras *low trans*, rede neural artificial, reologia, farinografia, extensografia.

Abstract

The challenge of food industries in the replacement of *trans* fats in bakery products involves developing specialty fats formulations with adequate functionality and viability. Chemical interesterification is a fundamental tool for the development of zero or low *trans* fats. The main objective of this study was to apply the technology of Artificial Neural Networks (ANN) in the formulation of low *trans* fats based on soybean oil and soybean interesterified fats for bakery products. The blends were formulated using interesterified soybean fat bases (BI-3 and BI-4) and soybean oil, and defined according to the parameters of melting point and solid fat content of commercial hydrogenated and low *trans* fats. Rheological determinations carried out using the farinograph and extensigraph permit the evaluation and simulation of the performance of a wheat flour based dough throughout the baking process. The effect of adding the blends formulated using the ANN (BL1, BL2, BL3, and BL4) on the rheological properties of pre-mixes of flour and fat (4%, flour basis) was evaluated. The blends were compared to commercial samples specific for bakery applications - hydrogenated soybean fat (GHS) and low *trans* fat (GLT) – as well as soybean oil (OLS) and a control sample (C) – with no added fat. With respect to the solids profile, the blends showed lower solids content than the standard fats in all ranges of temperature (10°C to 55°C), and melting points were: BL1: 38.5°C; BL2: 38.0°C; BL3: 42.8°C, and BL4: 38.0°C. The content of saturated fatty acids ranged from 26.07% (BL2) to 29.04% (BL3), lower than the standard low *trans* fat - GLT (47.3%), while the *trans* fatty acid contents were 1.16 % (BL3 and BL4), 1.19% (BL1) and 1.23% (BL2). SUU triacylglycerols prevailed in the blends - conferring melting properties at body temperature and plasticity at room temperature - and UUU, which improve softness of food products. SSU triacylglycerols, also present, contribute with the structure of the products. The farinographic analysis showed that water absorption (ABS) of the control sample (59.0%) was, in average, 6.5% higher than that of the samples containing added fat. Due to the increased lubrication provided by fat, less water is necessary to obtain the proper consistency of the dough. Development time (Td) was lower for GHS, GLT and BL4 (8.0, 8.0 and 8.3 minutes, respectively). For stability (EST) and mixing tolerance index (ITM), no significant differences were observed. With respect to extensigraphic analysis, BL4 presented the highest resistance to extension (980 EU) and the lowest extensibility (E) (114 mm). The D-value was higher for BL4 (8.8) and lower for GLT (3.1), which was similar to samples BL2 and BL3. The fat formulations proposed by the network showed characteristics of plasticity that indicate that these blends may be applied to breads. However, application tests are needed to confirm this hypothesis.

Key words: specialty fats, low *trans* fats, artificial neural network, rheology, farinographic and extensigraphic analyses.

1. Introdução

De acordo com Huschka e colaboradores (2011), lipídios em produtos panificados atendem a diversos propósitos, incluindo lubrificação, aeração, ajuda na transferência de calor, extensão da vida de prateleira, e também provêm estrutura e propriedades adequadas de textura, como maciez e melhor palatabilidade. Hoseneey (1998) observou que a gordura é essencial, sobretudo para pães que serão estocados por dias após o forneamento, como é o caso de pão de forma.

No processo de elaboração de um pão, os óleos e gorduras vegetais são geralmente descritos como *shortenings* (SMITH; JOHANSSON, 2004). *Shortenings* são misturas de diferentes triacilgliceróis (TAG), cada qual com seu ponto de fusão, o qual depende da natureza dos ácidos graxos que estão presentes em cada uma das três posições da cadeia de glicerol (PAREYT et al., 2011).

A indústria desenvolveu diversos processos tecnológicos para a elaboração e produção dos shortenings. Um destes processos é a hidrogenação, uma reação catalítica heterogênea que consiste na adição de hidrogênio diretamente à dupla ligação carbono-carbono dos ácidos graxos. A hidrogenação permite a produção de gorduras plásticas a partir de óleos vegetais insaturados (COSTALES; FERNANDEZ, 2009). A hidrogenação parcial resulta na isomerização de algumas duplas ligações e migração de outras, resultando em uma mistura de ácidos graxos mono e poliinsaturados (incluindo isômeros *trans*) e saturados (VALENZUELA; MORGADO, 1999).

Nas últimas décadas, estudos sobre a função dos óleos e gorduras na nutrição humana têm enfatizado a importância da ingestão de ácidos graxos ômega-3, a redução de saturados e o controle da ingestão de ácidos graxos *trans* (ASCHERIO, 1999). Com relação aos ácidos graxos *trans*, o principal efeito na saúde está relacionado ao aumento do risco das doenças cardiovasculares, com evidências de que a ingestão dos mesmos pode aumentar a lipoproteína de baixa densidade (LDL) e a lipoproteína a (Lp(a)) e diminuir a lipoproteína de alta densidade (HDL) (AUED-PIMENTEL et al., 2003; SABARENSE; MANCINI-FILHO, 2003; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2004).

O processo de interesterificação de gorduras sólidas e óleos vegetais constitui uma alternativa que permite a redução da formação dos ácidos graxos *trans*. Trata-se de um método de troca e redistribuição dos ácidos graxos entre os triacilgliceróis, por processo enzimático ou químico (RODRIGUES; ANTON; GIOIELLI; 2003), e que fornece gorduras ou óleos com novas propriedades físicas. Durante a interesterificação química, a distribuição dos ácidos graxos é randomizada nos triacilgliceróis, o que altera a composição triacilglicerólica do novo produto e aumenta as espécies de TAG (KARABULUT et al., 2004). A interesterificação não afeta o grau de saturação e não promove a isomerização de duplas ligações dos ácidos graxos.

A interesterificação de misturas de óleos vegetais totalmente hidrogenados com óleos líquidos representa, atualmente, a opção para produção de gorduras low trans com diversas finalidades industriais (RIBEIRO, et al., 2009a).

O processo de *blending* permite a obtenção de gorduras com características físico-químicas definidas de acordo com sua aplicação, as quais são obtidas através da utilização de diferentes matérias-primas, que se misturam em proporções definidas (SMALLWOOD, 1989).

Na área de óleos e gorduras, Block e colaboradores (1997) demonstraram ser possível a utilização das redes neurais como alternativa aos procedimentos convencionais de formulação de gorduras especiais. As Redes Neurais Artificiais (RNA) são técnicas computacionais que apresentam um modelo matemático baseado no conceito da estrutura neural de organismos inteligentes e que adquirem conhecimento através da experiência (CERQUEIRA et al., 2001). A principal vantagem da tecnologia de rede neural em relação aos modelos convencionais, é que as RNA podem facilmente manusear complexas relações não-lineares, mesmo quando a natureza exata de um dado comportamento não é bem definida (NI & GUNASEKARAN, 2010).

Gandra (2011) construiu e treinou uma rede neural com gorduras interesterificadas de soja e óleo de soja e provou que a mesma é eficiente na formulação de gorduras para serem utilizadas em recheios de biscoitos.

O efeito da adição de gorduras e óleos na elaboração de pães já foi investigado em diversos estudos, conforme citam Watanabe e colaboradores (2003). Os

pesquisadores observaram que o principal efeito seria um aumento do volume do pão. Outros estudos também relatam efeitos positivos, como plasticização da massa (FU et al., 1997; MEHTA et al., 2009); lubrificação da massa (GOHTRA et al., 2002); aumento do crescimento da massa (CHIN et al., 2010), e suavização da textura do pão (MOUSIA et al., 2007). A quantidade típica de *shortening* adicionada a uma formulação de pão está ao redor de 2-5% base farinha (STAUFFER, 1998; AINI; MAIMON, 1996; GHOTRA et al., 2002; SMITH; JOHANSSON, 2004).

O propósito geral das determinações reológicas realizadas na farinha de trigo é caracterizar e simular o desempenho da matéria-prima durante o processamento e o controle de qualidade (DOBRASZCZYK; MORGENSTERN, 2003). As propriedades reológicas da massa do pão são importantes por duas principais razões. Primeiro, elas determinam o comportamento da massa durante o manuseio mecânico; segundo, elas afetam os processos que determinam o crescimento das células de gás e a estabilidade durante as etapas de fermentação e forneamento (STOJCESKA et al., 2007).

O presente trabalho propôs a avaliação do efeito da adição de *shortenings* formulados utilizando-se uma RNA sobre as propriedades reológicas de pré-misturas de farinha de trigo e gordura. Os *shortenings* elaborados via RNA foram comparados com amostras comerciais de gordura específicas para panificação.

Material e Métodos

2.1. Material

Gorduras interesterificadas de soja (BI-3 e BI-4) - utilizadas como gorduras-base da Rede Neural Artificial - foram obtidas e caracterizadas através do trabalho de Gandra (2011). As gorduras-bases foram caracterizadas quanto ao teor de ácidos graxos livres, índices de peróxido e iodo, conteúdo de gordura sólida, composição em ácidos graxos e triacilglicerólica. As gorduras interesterificadas foram cedidas pela empresa Triângulo Alimentos (Itápolis-SP). Para a elaboração dos *blends*, também foi

utilizado óleo de soja Liza (OLS) (fornecido pela Cargill Agrícola S/A, Mairinque-SP, Brasil).

Para fins de comparação na aplicação em pães, foram utilizadas gorduras comerciais padrão fornecidas pela Triângulo Alimentos Ltda. (Itápolis-SP): Gordura vegetal parcialmente hidrogenada (GHS) TRI HS FT1800; Gordura interesterificada low trans (GLT) TRI HS-LT FT3010; e Óleo de soja Liza (OLS), fornecido pela Cargill Agrícola S/A (Mairinque-SP).

A farinha de trigo utilizada foi a PROPAN 75, adquirida junto a Bunge Alimentos (Tatuí-SP).

2.2. Caracterização das gorduras padrão (comerciais) e do óleo de soja

As gorduras comerciais hidrogenada de soja (GHS), interesterificada *low trans* (GLT) e o óleo de soja (OLS) foram caracterizados através das seguintes análises:

2.2.1. Teor de ácidos graxos livres

Determinou-se o teor de ácidos graxos livres das gorduras comerciais e do óleo de soja através do Método AOCS Ca 5a-40 (2004).

2.2.2. Índice de peróxido

O índice de peróxido foi medido através do Método AOCS Cd 8b-90 (2004).

2.2.3. Composição em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos das gorduras e do óleo de soja foi determinada utilizando-se um cromatógrafo em fase gasosa com coluna capilar, através do Método AOCS Ce 1f-96 (2004). O preparo dos ésteres metílicos foi de acordo com o método de

Hartman e Lago (1973). As condições de operação do cromatógrafo gasoso capilar CGC Agilent 6850 Series GC System (Agilent, China), dotado de coluna capilar DB-23 Agilent (50% cyanopropyl-methylpoysiloxane, dimensões: comprimento = 60 m; diâmetro interno = 0,25 mm; filme = 0,25 µm) foram: temperatura do forno: 110°C por 5 min; 110 a 215°C (5°C/min); 214°C por 34 min; temperatura do detector: 280°C; temperatura do injetor: 250°C; gás de arraste: hélio; split: 1:50; volume injetado: 1,0 µL. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos.

2.2.4. Índice de iodo calculado

Para a determinação do índice de iodo calculado foi utilizado o Método AOCS Cd 1c-85 (2004).

2.2.5. Composição triacilglicerólica

A composição em triacilgliceróis das gorduras e do óleo de soja foi determinada utilizando-se um cromatógrafo em fase gasosa com coluna capilar, através do Método AOCS Ce 5-86 (2004). As condições de operação do cromatógrafo gasoso capilar CGC Agilent 6850 Series GC System (Agilent, China), dotado de coluna capilar DB-17HT Agilent Catalog 122 - 1811 (50% cyanopropyl-methylpoysiloxane, dimensões: comprimento = 10 m; diâmetro interno = 0,25 mm; filme = 0,15 µm) foram: vazão = 1,0 mL/min; velocidade linear = 40 cm/s; temperatura do detector: 375°C; temperatura do injetor: 360°C; temperatura do forno: 250 a 350°C (5°C/min), 350°C – 20 minutos; gás de arraste: hélio; volume injetado: 1,0 µL; *split*: 1:100; concentração da amostra: 10 mg/mL 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).

2.2.6. Conteúdo de gordura sólida

O conteúdo de gordura sólida das gorduras foi determinado através do Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) Bruker NMR Analyzer mq20 Minispec (Bruker, EUA), com utilização de banho seco TCON (Duratech, EUA), segundo o Método AOCS Cb 16b-93 (2004). Método direto, temperagem para gorduras não estabilizadas, leituras 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 e 55°C. A temperagem padrão do método descrito foi modificado de acordo com Ribeiro et al. (2009a) para garantir a estabilização da cristalização de gorduras interesterificadas, produzidas a partir de misturas binárias de óleo e soja e óleo de soja totalmente hidrogenado com temperagem inicial (0°C por duas horas) e 60 minutos em cada temperatura de leitura.

2.2.7. Ponto de fusão

Para a determinação do ponto de fusão das gorduras foi utilizada a metodologia citada por Karabut et al. (2004) e Ribeiro et al. (2009b), que estabelece como o ponto de fusão a temperatura em que a gordura apresenta 4% de sólidos na determinação do conteúdo de gordura sólida.

2.3. Caracterização da farinha de trigo

A farinha de trigo foi caracterizada através das seguintes análises: (a) Composição centesimal: umidade, proteínas, lipídios e cinzas pelos Métodos AACC 44.15.02, 46.13.01, 30.10.01 e 08.01.01, respectivamente. Os carboidratos totais foram determinados por diferença (100% – os demais componentes); (b) Granulometria pelo Método AOAC (1997) 965.22; (c) Os teores de glúten seco e úmido e o índice de glúten foram determinados no sistema Glutomatic, de acordo com o Método AACC 38.12.02; (d) A atividade diastática da farinha de trigo foi analisada pelo *Falling Number*, de acordo com o Método AACC 56-81.03; (e) A absorção de água e as propriedades de mistura da farinha de trigo foram determinadas no farinógrafo Brabender (Duisburg, Alemanha), segundo o Método AACC 54.21.02, utilizando-se 300 g de farinha (base

14% de umidade); (f) As propriedades de extensão da farinha de trigo foram determinadas no extensógrafo Brabender (Duisburg, Alemanha) segundo o Método AACC 54.10.01 (AACC, 2010).

2.4. Produção dos *blends* utilizando a rede neural

A Rede Neural Artificial (RNA) utilizada foi construída por Gandra (2011). Este mesmo autor a treinou com 62 amostras-exemplos, elaboradas com as bases interesterificadas (BI3 e BI4) e óleo de soja, tendo como dados de entrada a porcentagem de cada matéria-prima utilizada nas formulações das amostras.

Gandra (2011) utilizou duas redes neurais do tipo *perceptron* multicamadas, com função de ativação sigmoideal e constituídas de uma camada de entrada, duas camadas ocultas (com 15 neurônios) e uma camada de saída. Foram fornecidos às Redes Neurais 1 e 2 o conteúdo de gordura sólida em sete e nove temperaturas, respectivamente, e o ponto de fusão das amostras-exemplo, além da proporção de cada matéria-prima utilizada nas formulações. A camada de entrada da Rede Neural 1 e 2, compõe-se de 8 e 10 variáveis, respectivamente, representando o conteúdo de gordura sólida e o ponto de fusão das amostras-exemplo. A camada de saída apresenta três neurônios, os quais correspondem à formulação do produto (porcentagem de cada uma das três matérias-primas propostas para a obtenção do conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão determinados para o produto final).

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

Para a definição da formulação dos *blends* de gorduras para aplicação em pães de forma, foram realizadas buscas por soluções aproximadas na rede neural objetivando obter formulações de *blends* com ponto de fusão e perfil de sólidos o mais próximo possível das gorduras comerciais padrão: hidrogenada de soja (GHS) e *low trans* (GLT). Das 10 respostas fornecidas pela rede, foram selecionadas 4 formulações, de acordo com o critério técnico de menor erro total com respeito ao perfil indicado.

Estes *blends* foram preparados em escala laboratorial, tomando-se o cuidado de garantir a homogeneidade das gorduras antes de pesá-las e misturá-las. Para tal, o processo de pesagem e mistura ocorreu com as gorduras fundidas (aquecidas até 45°C).

2.5. Caracterização dos *blends*

Os *blends* sugeridos pela RNA foram elaborados e avaliados quanto ao ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida e composição em ácidos graxos teórica, utilizando para o cálculo a porcentagem de cada matéria prima que compunha os *blends* e os seus resultados de ácidos graxos determinados conforme as metodologias mencionadas anteriormente (item 2.2).

2.6. Avaliação nas pré-misturas

As propriedades reológicas da farinha com adição de gordura foram avaliadas em pré-misturas de farinha com a adição de 4% (base farinha) das gorduras padrões e *blends*, além do óleo de soja.

As metodologias empregadas foram: (a) Absorção de água e propriedades de mistura em farinógrafo Brabender (Duisburg, Alemanha), segundo o Método AACC 54.21.02 (AACC, 2010), utilizando-se 300 g de farinha (base 14% de umidade); (b) Propriedades de extensão em extensógrafo Brabender (Duisburg, Alemanha), segundo o Método AACC 54.10.01 (AACC, 2010).

2.7. Forma de análise dos resultados

Para as determinações realizadas nas pré-misturas, os resultados das triplicatas foram submetidos à análise de variância (ANOVA), aplicando-se o teste de Tukey ($p < 0,05$) para a comparação das médias, utilizando-se o programa SAS® 9.1.3 (SAS Institute Inc., Cary, EUA).

3. Resultados e discussão

3.1. Bases gordurosas e óleo de soja

Na Tabela 1, encontram-se os resultados das determinações físico-químicas das gorduras padrão (GHS e GLT); do óleo de soja (OLS); e das bases interesterificadas (BI-3 e BI-4).

Tabela 1. Características físico-químicas das gorduras padrão, óleo de soja e bases interesterificadas

ANÁLISES	GHS	GLT	OLS	BI-3*	BI-4*
Acidez – Ácido Oléico (%)	0,15±0,01	0,05±0,01	0,03±0,00	0,05±0,00	0,06±0,00
Índice de Peróxido (meq O ₂ /kg)	1,37±0,01	2,52±0,02	1,65±0,05	0,63±0,02	0,77±0,02

GHS: gordura hydrogenada de soja; GLT: gordura low *trans*; OLS: óleo de soja; BI-3 e BI-4: bases interesterificadas de soja.

*Fonte: GANDRA (2011).

Todas as gorduras analisadas estão de acordo com a Portaria 145, de 7 de junho de 2006, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (BRASIL, 2006) e RDC no 270, de 22 de setembro de 2005, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária (ANVISA) (BRASIL, 2005a) com relação à acidez e índice de peróxido sendo, portanto, adequadas para consumo.

Na Figura 1, mostra-se o perfil de sólidos das gorduras utilizadas, cujos pontos de fusão, respectivamente, foram: GHS: 39,5°C; GLT: 38,3°C; BI-3: 50,4°C e BI-4: 56,8°C.

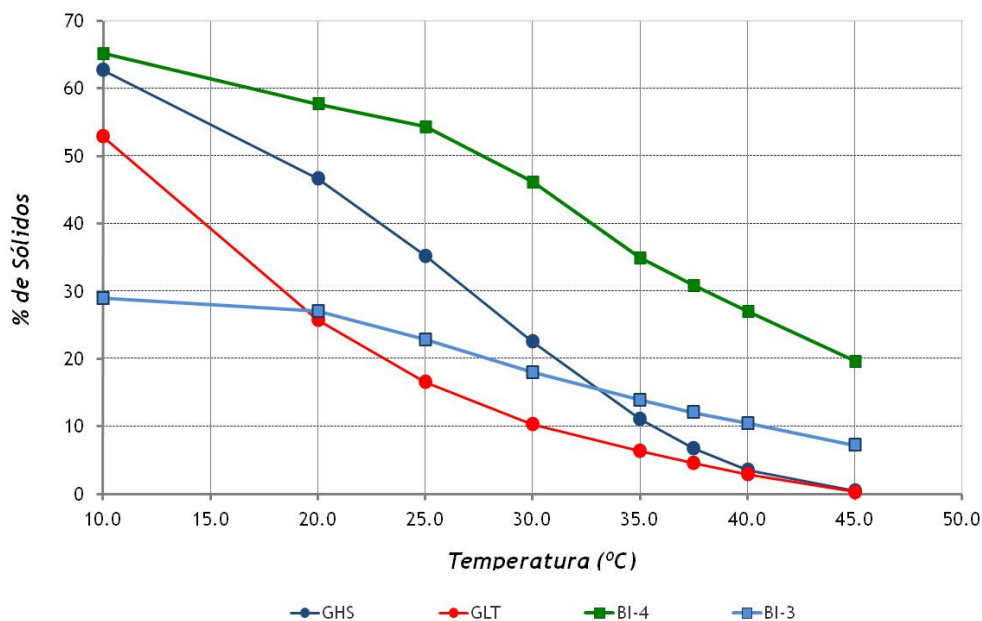


Figura 1. Curva de sólidos das gorduras padrão: gordura hidrogenada de soja (GHS) e gordura *low trans* (GLT); do óleo de soja (OLS). Bases interesterificadas de soja (BI-3 e BI-4) obtidos por GANDRA (2011).

Os resultados das curvas de sólidos demonstram que as bases interesterificadas apresentam perfis distintos das gorduras comerciais e também entre si, possibilitando obter misturas com o óleo de soja que cubram faixas variadas de conteúdo de gordura sólida em função da temperatura. Pode-se verificar que a BI-4 apresenta um perfil de sólidos maior que o de todas as demais gorduras, enquanto que a BI-3 apresenta característica de possuir uma textura mais macia que a BI-4.

Nota-se que a queda da curva das gorduras comerciais (Figura 1) é bem mais acentuada que a observada na curva das bases interesterificadas. De acordo com Cauvain e Young (2007) este perfil é de uma curva de sólidos de uma gordura ideal para massas de pães. Isto decorre do menor teor de sólidos presentes nas gorduras comerciais, o que as tornam mais plásticas principalmente na faixa entre 15-25% de teor de sólidos (O'BRIEN, 2005).

Petrauskaite et al. (1998) relataram a interesterificação de óleo de soja (OLS) e óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH), em proporções variáveis entre 90:10 a 50:50 (% m/m), com o intuito de obter gorduras *low trans* com características funcionais similares às gorduras comerciais disponíveis. Misturas interesterificadas com 70% de OLS e 30% de OSTH revelaram-se semelhantes a gordura GLT utilizada neste trabalho, apresentando teor de sólidos de 22,4% (10°C), 20,9% (20°C) e 9,9% (30°C).

Comparando-se as bases interesterificadas entre si nota-se que a BI-4, apresentou um ponto de fusão mais elevado. Este resultado é coerente com as composições em ácidos graxos e triacilgliceróica encontrados (Tabelas 2 e 3), visto que a BI-4 apresentou maiores teores de ácidos graxos saturados e de triacilgliceróis trissaturados (SSS). Por sua vez, a BI-3 apresenta maior proporção de triacilgliceróis SUU (29,6%) e UUU (26,1%), o que a torna mais fluída.

Tabela 2. Composição em ácidos graxos e índice de iodo das gorduras e do óleo

	OLS	BI-3*	BI-4*
C8:0	-	-	-
C10:0	-	-	-
C12:0	0	0,1	0,1
C14:0	0,1	0,1	0,1
C16:0	10,7	11,1	11,3
C16:1 <i>trans</i>	0,1	0,1	0,1
C17:0	0,1	0,1	0,1
C18:0	2,9	27,6	51,9
C18:1 <i>trans</i>	-	-	-
C18:1	29,9	17,9	10,5
C18:2 <i>trans</i>	0,4	0,2	-
C18:2	48,6	37,2	22,2
C18:3 <i>trans</i>	1,2	0,4	-
C18:3	4,9	4,0	2,5
C20:0	0,3	0,5	0,6
C20:1	-	0,2	0,1
C22:0	0,5	0,5	0,5
C24:0	0,2	0,2	0,2
SATURADOS	14,7	40,2	64,9
MONOINSATURADOS	30,0	18,1	10,6
POLINSATURADOS	55,0	41,7	24,7
TRANS TOTAIS	1,6	0,5	-
Índice de iodo (g I ₂ /100g)	134,0	90,0	54,0

GHS: gordura hidrogenada de soja; GLT: gordura *low trans*; OLS: óleo de soja; BI-3 e BI-4: bases interesterificadas de soja. -: não detectado

*Fonte: GANDRA (2011).

Os resultados obtidos confirmam que o óleo de soja apresenta em sua composição principalmente os ácidos linoléico (48,6%), oléico (29,9%) e palmítico (10,7%), o que está de acordo com a Portaria nº 145 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, que dispõe sobre o Regulamento Técnico para Identidade e Qualidade de Óleos Vegetais (BRASIL, 2006).

Observando-se a composição da gordura GHS nota-se a presença de ácidos graxos trans com predominância do C18:1 trans (24,7%). Além disso, considerando-se os ácidos graxos saturados, tem-se que GHS apresenta 55,8% entre saturados e trans. Por sua vez, na gordura GLT predominam os ácidos graxos palmítico (C16:0) e oléico (C18:1), com 39,2%, e 41,9%, respectivamente, o que denota ser esta uma gordura de palma. O teor total de ácidos graxos trans desta gordura é de 1,0%.

A Tabela 3 mostra os principais triacilgliceróis (TAG) que compõem os diversos grupos classificados segundo o número de carbonos, para as bases interesterificadas gordurosas e o óleo de soja. Sob o ponto de vista tecnológico, o perfil triacilglicerídico representa a chave para o entendimento de várias propriedades físicas de um óleo ou gordura (BUCHGRABER et al., 2004).

Tabela 3. Composição em triacilgliceróis (%) individuais e quanto ao número de carbono, e teores de SSS, SSU, SUU e UUU do óleo de soja (OLS) e das bases interesterificadas de soja (BI-3 e BI-4)

NC	TAG (%)	OLS	BI-3*	BI-4*
C50	PPSt	-	1,7	3,1
	POP	0,9	1,1	1,1
	PLP	2,8	2,4	1,5
C52	PStSt	-	5,9	11,4
	POSt	0,7	3,2	5,0
	POO	3,4	2,2	0,5
	PLSt	1,7	6,3	9,4
	PLO	10,6	6,4	2,2
	PLL	15,2	8,3	3,0
	PLnL	3,2	-	-
C54	StStSt	-	7,9	14,3
	StOSt	-	4,6	8,9
	StOO	0,8	1,0	-
	StLSt	-	11,5	18,7
	OOO	3,3	-	-
	StLO	2,7	5,4	6,7
	OLO	12,2	4,8	-
	StLL	-	6,4	8,9
	OLL	17,6	8,9	1,7
	LLL	20,0	9,9	2,9
	LLnL	5,0	2,5	0,7
TAG (%)				
SSS		-	15,5	28,8
SSU		6,1	28,9	44,6
SUU		35,8	29,6	21,3
UUU		58,1	26,1	5,3

NC: número de carbonos; P: ácido palmítico; St: ácido esteárico; O: ácido oleico; L: ácido linoleico; Ln: ácido linolênico; -: não detectado.

*Fonte: GANDRA (2011)

Para o óleo de soja, os triacilgliceróis encontrados em maior quantidade estão de acordo com os encontrados por Ribeiro et al. (2009a): PLO 10,38%; PLL 15,62%; OLO 10,25%; OLL 18,99%; LLL 21,06%.

No que se refere às bases interesterificadas, a presença dos triacilgliceróis PLSt (6,3% a 9,4%), StOSt (4,6% a 8,9%) e StLSt (11,5% a 18,7%) assegura às mesmas propriedades de aeração, lubrificação e barreira de umidade; as espécies StLO (5,4% a 8,9%) e StLL (6,4% a 8,9%) também contribuem para uma boa lubrificação e para as características de brilho. PPSt e PStSt conferem importantes qualidades, como estrutura e barreira à umidade, contribuindo para a funcionalidade tecnológica das bases interesterificadas (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002; O'BRIEN, 2004). Gorduras com baixo teor de StStSt são desejáveis para aplicação alimentícia, já que esse triacilglicerol proporciona sensação de arenosidade e cerosidade na boca (O'BRIEN, 2004).

3.2. Produção dos *blends* utilizando a rede neural artificial

Para a definição da formulação dos *blends* de gorduras para aplicação em pães, foram realizadas buscas por soluções aproximadas na rede neural objetivando obter formulações de *blends* com ponto de fusão e perfil de sólidos o mais próximo possível das gorduras comerciais utilizadas como padrões (hidrogenada e *low trans*).

Na RNA previamente treinada (GANDRA, 2011), foram utilizados como dados de entrada os valores da curva de sólidos das gorduras padrão low trans (GLT) e hidrogenada de soja (GHS), e das matérias-primas, as bases interesterificadas (BI-3 e BI-4) e o óleo de soja (OLS). Através deste estudo, notou-se que as soluções apresentavam menor erro e perfil mais próximo da gordura *low trans* do que da gordura hidrogenada de soja.

Dez respostas foram fornecidas pela rede e a partir delas foram selecionadas quatro formulações, de acordo com o critério técnico de menor erro total com respeito ao perfil indicado. Assim, obtiveram-se os *blends* mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. *Blends* selecionados a partir das respostas da Rede Neural Artificial

Blend	BI-3* (%)	BI-4* (%)	OLS (%)
BL1	34	6	60
BL2	19	13	68
BL3	9	24	67
BL4	46	0	54

BI-3 e BI-4: bases interesterificadas; OLS: óleo de soja. *Fonte: GANDRA (2011).

3.3. Caracterização dos *blends*

Os *blends* formulados foram caracterizados quanto ao seu teor de sólidos, ponto de fusão e composição em ácidos graxos.

A Tabela 5 apresenta o perfil de sólidos dos *blends*, cujos pontos de fusão foram: BL1: 38,5°C; BL2: 38,0 °C; BL3: 42,8 °C e BL4: 38,0 °C.

Tabela 5. Perfil de sólidos dos *blends* formulados (BL1, BL2, BL3 e BL4)

T(°C)	BL1	BL2	BL3	BL4
10	10,27	10,32	14,40	10,05
20	9,15	9,09	13,00	8,90
25	7,83	7,97	10,65	7,51
30	6,35	6,46	8,71	6,25
35	4,76	4,96	6,77	4,84
37,5	4,23	4,24	5,73	4,15
40	3,58	3,22	4,89	3,47
45	2,36	2,23	3,23	2,22
50	0,71	0,79	1,42	0,86
55	0,32	0,62	0,30	0,29

BL1, BL2, BL3 e BL4: *blends* formulados pela RNA.

Conforme esperado, os resultados das curvas de sólidos demonstram que os *blends* formulados apresentaram perfis de sólidos muito próximos uns dos outros, sendo que apenas o BL3 apresentou uma porcentagem mais elevada de sólidos em todas as temperaturas. Porém, pode-se observar que o comportamento das curvas dos *blends*, ou seja, a queda no teor de sólidos conforme se aumenta a temperatura, são iguais entre si, cujas curvas vão decaindo suavemente.

Se compararmos as curvas dos *blends* com as curvas das gorduras comerciais, é notório que a queda da curva das gorduras comerciais é bem mais acentuada que a observada na curva dos *blends*, principalmente nas temperaturas de 10 °C até 35 °C. Isto se deve à composição triacilglicerólica das gorduras GHS e GLT (Tabela 6), as quais apresentam maiores teores de SSS e SSU em relação aos *blends*, ao passo que estes apresentam maiores teores de UUU e SUU, o que contribui para os *blends* tenham menores teores de sólidos em todas as temperaturas.

No comportamento das curvas das gorduras comerciais tem-se uma redução de sólidos de aproximadamente 85% do total de sólidos quando a temperatura é elevada de 10°C a 35°C, enquanto que para os *blends* a redução dos sólidos nesta faixa de temperatura foi em torno de 50%.

Focando em temperatura de derretimento da boca (37,5 °C), observa-se que os *blends* apresentam uma porcentagem de sólidos bem próximos entre si e da gordura comercial *low trans* (BL1= 4,23%; BL2=4,24%; BL3=5,73%; BL4=4,15%; GLT=4,5% e GHS=6,73%). Porém, à temperatura ambiente, os *blends* não possuem porcentagem de sólidos próximos nem da gordura comercial *low trans* e nem da hidrogenada de soja, apresentando estas últimas uma porcentagem bem mais elevada de sólidos (BL1=7,83%; BL2=7,97%; BL3=10,65%; BL4=7,50%; GLT=35,24% e GHS=16,61%). Em panificação, isto implica na razão de fases sólido-líquida, a qual determina a plasticidade de uma gordura e conseqüentemente sua aplicação (PAREYT et al., 2011). Watanabe et al (2002 , 2003) sugeriram que o lipídio sólido ao ser adicionado à massa, se distribui uniformemente no interior da rede de glúten e entre os grânulos de amido, o que leva à formação de filmes de glúten mais finos e facilmente expansíveis, com menor tendência à contração após a expansão do que quando se adiciona óleo por

exemplo. A adição de *shortening* ajuda incorporação de ar e estabilização da massa durante a etapa de mistura (WATANABE, et al., 2003).

A Tabela 6 apresenta a composição em ácidos graxos dos *blends* formulados, bem como as quantidades de ácidos graxos saturados, monoinsaturados, polinsaturados e trans. Esta composição foi calculada para cada *blend*, a partir das porcentagens de cada matéria-prima utilizada nas formulações dos *blends*.

Tabela 6. Composição em ácidos graxos, teores de ácidos graxos saturados, insaturados e *trans* dos *blends* (BL) formulados

	GHS	GLT	BL1	BL2	BL3	BL4
C8:0	-	-	-	-	-	-
C10:0	-	-	-	-	-	-
C12:0	0,1	0,3	-	-	-	0,1
C14:0	0,1	0,8	0,1	0,1	0,1	0,1
C16:0	11,4	39,2	10,9	10,9	10,9	11,0
C16:1 <i>trans</i>	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1
C17:0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C18:0	15,5	6,3	4,9	8,7	14,3	25,3
C18:1 <i>trans</i>	24,7	0,4	-	-	-	-
C18:1	30,6	41,9	27,9	26,9	25,0	20,9
C18:2 <i>trans</i>	2,5	0,5	6,3	3,7	1,9	0,2
C18:2	12,2	9,2	30,5	35,9	37,9	36,4
C18:3 <i>trans</i>	0,1	0,1	13,3	7,8	4,1	0,6
C18:3	1,3	0,2	3,2	3,7	3,9	3,8
C20:0	1,6	1,1	0,7	0,4	1,6	1,1
C20:1	0,2	0,1	0,1	-	0,2	0,1
C22:0	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4
C22:1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2
C24:0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
SATURADOS	28,4	47,3	26,4	26,1	29,0	26,4
MONOINSATURADOS	55,5	42,5	24,8	25,8	24,3	24,5
POLINSATURADOS	16,0	9,9	48,7	48,6	46,5	48,9
TRANS TOTAIS	27,4	1,0	1,2	1,2	1,2	1,2
Índice de iodo (g I ₂ /100g) ¹	70,1	53,3	ND	ND	ND	ND

GHS: gordura hidrogenada de soja; GLT: gordura *low trans*; BL1, BL2, BL3 e BL4: *blends* formulados pela RNA; -: não detectado. ¹Índice de iodo calculado. ND: não calculado.

Analisando-se o teor total de ácidos graxos saturados dos *blends* formulados, observa-se que eles foram de 26,38%, 26,07%, 29,04% e 26,43%, respectivamente para BL1, BL2, BL3 e BL4. Comparando-se estes teores aos das gorduras comerciais padrão, estes teores estão próximos aos da GHS (28,4%), porém esta gordura apresenta ainda 27,4% de ácidos graxos trans totais. Com relação à GLT, apesar do teor de trans estar próximo (1,0%), esta apresenta 47,3% de ácidos graxos saturados, quase 50% a mais do que o teor dos *blends*.

Conclui-se que os *blends* produzidos, além dos baixos teores de trans, apresentaram também baixos teores de gordura saturada, quando comparados com a gordura *low trans* (GLT) e que todos os *blends* produzidos pela rede apresentam uma quantidade menor de gordura saturada quando comparados com a alternativa *low trans* atualmente no mercado (GLT).

Na Tabela 7 mostram-se os resultados da composição em triacilgliceróis das gorduras comerciais padrão e dos *blends* formulados pela RNA quanto ao número de carbonos.

Tabela 7. Composição em triacilgliceróis (%) quanto ao número de carbono das gorduras comerciais padrão e dos *blends* formulados pela RNA

NC	GHS	GLT	BL1	BL2	BL3	BL4
C48	-	8,4	-	-	-	-
C50	5,1	40,0	4,3	4,2	4,3	4,4
C52	34,5	41,3	33,8	33,9	33,8	33,7
C54	60,4	10,3	62,1	62,0	62,0	62,2
TAG(%)						
SSS	NI	10,8	10,7	7,5	6,3	13,2
SSU	NI	44,0	20,6	16,4	15,0	23,8
SUU	NI	37,7	30,5	32,2	33,0	29,1
UUU	NI	7,5	38,2	43,9	45,7	33,8

NC: número de carbonos; GHS: gordura hidrogenada de soja; GLT: gordura *low trans*; BL1, BL2, BL3 e BL4: *blends* produzidos pela RNA. NI; não identificado.

Na gordura hidrogenada de soja (GHS) observa-se uma predominância do grupo de triacilgliceróis com 52 e 54 carbonos, o que implica muito provavelmente na presença de triacilgliceróis SSU. No caso da gordura *low trans* (GLT), há o predomínio do grupo C50 e C52, denotando maiores teores de SSU e SUU. Para a gordura GHS não foi possível quantificar os teores de triacilgliceróis devido à presença de ácidos graxos *trans*, o que dificulta a identificação dos picos no cromatograma.

As propriedades funcionais de alimentos que contêm gordura podem ser relacionadas à composição dos triacilgliceróis da gordura que os compõe (SILVA; GIOIELLI, 2006). O'Brien (2004) relata que as gorduras e óleos não são compostos de um único triacilglicerol ou mesmo de uma única zona de plasticidade e que a proporção de cada triacilglicerol particular irá determinar o comportamento de fusão e as características de plasticidade.

Comparando-se a gordura *low trans* com os *blends*, observa-se que predominam nos *blends* os triacilgliceróis dos tipos SUU e UUU, como observado na Tabela 4. Os triacilgliceróis SUU conferem propriedades de fusão à temperatura corporal e plasticidade dos mesmos à temperatura ambiente. A maciez dos alimentos pode ser melhorada com a presença de triacilgliceróis UUU, cujos pontos de fusão estão entre -14°C e 1°C (O'BRIEN, 2004). Por sua vez, Os triacilgliceróis SSU - com pontos de fusão entre 27°C e 42°C - respondem pela estrutura dos produtos em que estão aplicados. A maior quantidade de SSU e SUU – presentes em GHS e GLT - é responsável pela inflexão mais acentuada da curva de sólidos como visto na Figura 1.

Com base nisto, Ribeiro et al. (2009b) afirmaram que aumentando-se os teores de SSU e SUU das misturas interesterificadas de óleo de soja/óleo de soja totalmente hidrogenado, pode-se contribuir para o aumento da funcionalidade tecnológica e melhoria das características sensoriais, permitindo assim mais oportunidades de aplicação destas gorduras interesterificadas em alimentos. Deste modo, analisando-se a composição dos *blends* nota-se que os mesmos possuem plasticidade adequada e podem gerar as melhorias tecnológicas como por exemplo, maciez.

3.4. Caracterização da farinha de trigo

A farinha foi caracterizada através de análises físico-químicas e reológicas. A composição centesimal da farinha pode ser visualizada na Tabela 8.

Tabela 8. Composição centesimal da farinha de trigo

ANÁLISE ¹	%
Umidade	11,78 ± 0,06
Proteínas	11,13 ± 0,08
Lipídios	1,23 ± 0,13
Cinzas	0,60 ± 0,02
Carboidratos	75,26

¹ Média ± desvio padrão (n=5); ² Carboidratos se referem a 100 - (%proteínas + %lipídios + %cinzas).

O valor encontrado para a umidade está de acordo com a Resolução RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (BRASIL, 2005b), Regulamento Técnico para Produtos de Cereais, Amidos, Farinhas e Farelos, que indica que a farinha de trigo deve ter no máximo 15% de umidade para manutenção de suas características e sua utilização. O armazenamento da farinha a umidades maiores pode proporcionar o crescimento de bolores e leveduras e conteúdos menores que 12% aumentam o risco de rancidez oxidativa da gordura (WADE, 1988).

O valor de umidade e os valores de cinzas e proteínas encontrados, também estão de acordo com a Instrução Normativa nº 8, de 2 de junho de 2005, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2005b), Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Farinha de Trigo, que estabelece que a farinha em questão (Tipo 1) deve ter no máx. 0,8% de cinzas, 15% de umidade e proteína mín. de 7,5%.

Ainda, observando-se os resultados apresentados na Tabela 8, constata-se que a farinha de trigo analisada apresentou composição centesimal de acordo com a composição para farinhas de trigo apresentada por Matz (1997) (proteína 7,5 a 15,0%, cinzas 0,30 a 1,0%, lipídeos 1,0 a 1,5% e carboidratos 68,4 a 76,5%).

A Tabela 9 apresenta a análise granulométrica para a farinha utilizada.

Tabela 9. Granulometria da farinha de trigo

Granulometria ¹	%
20 mesh (841 µm)	0,83 ± 0,28
35 mesh (500 µm)	0,95 ± 0,36
60 mesh (250 µm)	20,41 ± 1,41
80 mesh (177µm)	17,81 ± 0,91
100 mesh (149 µm)	13,24 ± 2,81
Fundo	46,75 ± 2,97

¹ Média ± desvio padrão (n=3).

Com relação à granulometria, 78% do produto passou pela peneira de 60 mesh (250 µm) e, de acordo com a Instrução Normativa nº 8 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2005b), 95% da farinha de trigo Tipo I e Tipo II deveriam ter tamanho menor que 250 µm. Este valor ainda é muito superior aos 20,13% obtido por Almeida (2006) em seu estudo de pães pré-assados. A farinha usada por este autor tinha predominantemente (71,73%) partículas do tamanho médio de 250 a 840 µm. O tamanho das partículas da farinha de trigo e das fibras influencia na capacidade de absorção de água, ou seja, quanto menor o tamanho das partículas, mais água absorvem. Assim, a granulometria das matérias-primas contribui para a qualidade da massa dos produtos de panificação, sendo que as partículas finas promovem uma hidratação mais rápida e reduzem o tempo de batimento da massa (SILVA et al., 2009a; ALMEIDA, 2006).

A Tabela 10 mostra os parâmetros reológicos da farinha de trigo utilizada, apresentando os valores encontrados para suas características farinográficas, extensográficas, e ainda seus valores de atividade diastática e teores e índice de glúten.

Tabela 10. Caracterização reológica da farinha de trigo

Farinografia					
ABS (%)	Tc (min)	Td (min)	EST (min)	Ts (min)	ITM (UF)
59,0	1,3	8,8	12,5	13,8	20
Extensografia (135 minutos)					
R (UE)	Rm (UE)		E (mm)	D (R/E)	
685	>1000		141	4,9	
Atividade diastática – Falling Number (s)					
458					
Teores e Índice de Glúten					
Glúten úmido (%)		Glúten seco (%)		Índice de glúten	
26,40		9,10		89,22	

ABS.: absorção; Tc: tempo de chegada; Td: tempo de desenvolvimento; Ts: tempo de saída; EST: estabilidade; ITM: índice de tolerância à mistura; UF: unidades farinográficas. R: resistência; Rm: resistência máxima; E: extensibilidade; D: número proporcional; UE: unidades extensográficas. Média de três repetições (n=3).

Pomeranz (1988) afirmou que a farinha empregada na produção de pães pelo método direto deveria possuir as seguintes características: absorção de água média a alta (59 a 75%), tempo de desenvolvimento da massa de 5 a 9 min e estabilidade de no mínimo 7,5 min. De acordo com Hosney (1998), e pelos parâmetros extensográficos apresentados, a farinha de trigo avaliada pode ser classificada como uma farinha de força alta. Isto é reforçado pelas observações feitas por Pizzinatto (1999), o qual afirma que farinhas fortes costumam apresentar valor superior a 2,5 para o número proporcional (D) e que os extensogramas deveriam apresentar um aumento na resistência – neste estudo variou de 825 UE (a 45 minutos) para acima de 1000 UE (a 135 minutos) – indicando que a farinha responde bem às etapas de mistura e fermentação, e possui boa tolerância às demais etapas do processo de panificação.

Nota-se também que o valor de resistência máxima (Rm) foi maior que 1000 UE, indicando se tratar, provavelmente, de uma farinha aditivada.

Com relação à atividade de α -amilase (*Falling Number- FN*), o valor encontrado foi de 458 s, e de acordo com Pizzinatto (1999), um valor de FN superior a 300 s denota uma farinha com baixo poder diastático, podendo resultar em pães com volume reduzido e miolo mais seco. A α -amilase atua hidrolisando as ligações das cadeias de amilose e amilopectina do amido danificado e gelatinizado (CAUVAIN; YOUNG, 1999). Gupta et al. (2003) relatam que esta ação da α -amilase contribui para o aumento da taxa de fermentação bem como redução de viscosidade da massa; resultando em aumento de volume e melhoria da textura do produto, além de liberar açúcares e dextrinas, as quais melhoram o sabor, a cor da crosta e a qualidade do assamento do pão.

Quanto à qualidade do glúten, a análise no Glutomatic mostrou que o teor de glúten úmido foi de 26,40% e o de glúten seco de 9,10%. O índice de glúten foi de 89,22, situando-se na faixa de 60 a 90, caracterizando assim uma farinha adequada à panificação (PIZZINATO, 1999).

3.5. Caracterização das pré-misturas

As pré-misturas de farinha de trigo com a adição de 4% de cada uma das gorduras comerciais e dos *blends* formulados utilizando-se da rede neural artificial foram analisadas quanto às suas propriedades farinográficas e extensográficas (a 135 minutos) e comparadas entre si e com o controle (sem gordura). Os resultados são apresentados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente.

Tabela 11. Parâmetros farinográficos da farinha de trigo e das pré-misturas (farinha + 4% de gordura)

	ABS (%) ¹	Td (min) ¹	EST (min) ¹	ITM (UF) ¹
C	59,0 ± 0,5 ^a	8,8 ± 1,0 ^{bdc}	12,5 ± 0,5 ^a	20,0 ± 0 ^a
GHS	55,4 ± 0 ^c	8,3 ± 0,3 ^{cd}	13,0 ± 0,9 ^a	26,7 ± 5,8 ^a
GLT	55,3 ± 0,1 ^c	8,0 ± 0,5 ^d	11,2 ± 0,5 ^a	26,7 ± 5,8 ^a
OLS	55,1 ± 0 ^c	9,5 ± 0 ^{abc}	14,2 ± 0,6 ^a	26,7 ± 11,5 ^a
BL1	55,1 ± 0,1 ^c	9,7 ± 0,9 ^{abc}	12,8 ± 2,5 ^a	23,3 ± 0,5 ^a
BL2	54,9 ± 0,1 ^c	10,3 ± 0,3 ^a	13,6 ± 0,3 ^a	20,0 ± 5,8 ^a
BL3	54,9 ± 0,1 ^c	9,8 ± 0,3 ^{ab}	13,0 ± 0,4 ^a	36,7 ± 5,8 ^a
BL4	56,8 ± 0,1 ^b	8,3 ± 0,3 ^{cd}	13,6 ± 0,5 ^a	23,3 ± 5,8 ^a

¹ABS: absorção; Td: tempo de desenvolvimento; EST: estabilidade; ITM: índice de tolerância à mistura; UF: unidades farinográficas. C: controle - sem gordura, GHS: gordura hidrogenada de soja, GLT: gordura *low trans*, OLS: óleo de soja, BL1 a BL4: *blends* produzidos através da RNA. Média ± desvio padrão (n=3). Médias na mesma coluna seguidas por letras idênticas não diferem significativamente entre si (p<0,05).

Analisando-se os dados da Tabela 11, verifica-se que a absorção de água foi inferior para as amostras com gordura. O controle apresentou uma absorção de 59,0% e, como esperado, diferiu significativamente das amostras que continham gordura. No trabalho de Huschka et al. (2011), onde foi avaliada a influência de gordura interesterificada de soja, óleo de canola, lipídios estruturados e da mistura dos três na reologia da massa de pão, também foi observado o mesmo comportamento; ou seja, a quantidade de água necessária para que a massa obtivesse a consistência de 500 unidades farinográficas (UF) foi menor nas amostras com a adição de gorduras quando comparadas à amostra controle (sem gordura). Chin e colaboradores (2010) notaram que o lipídio cristalino (parcialmente) cobre as proteínas do glúten e os grânulos de amido, reduzindo assim a absorção de água durante a formação da massa. A menor

absorção de água observada com a adição das gorduras pode ser devida também ao caráter hidrofóbico destas.

Entre as amostras com adição de gordura, nota-se que não houve diferença significativa de absorção de água entre as gorduras padrão (GHS e GLT) e os *blends*, à exceção do BL4. Esta pré-mistura absorveu maior quantidade de água (56,8%) em relação às demais. É possível que isto tenha ocorrido em função de alguma diferença na fusão e homogeneização da gordura antes da etapa de mistura, mas não foram encontradas outras evidências adicionais que pudessem explicar tal diferença.

Com teores de lipídios na faixa de 6-18% adicionados à massa, há um nível muito alto de lubrificação e assim, pouca água é necessária para se atingir a consistência desejada da massa (HUSCHKA et al., 2011). Estes autores também relatam um decréscimo na absorção de água e na estabilidade no estudo das características farinográficas com a adição de *shortening* a níveis de 1 a 6%. De acordo com Delcour e Hosney (2010), altos níveis de gordura (*shortening*) na massa requerem níveis mais baixos de água para alcançar igual consistência. Entretanto, este efeito plasticizante parece cessar ao redor de 5% de adição de lipídios.

A dispersão do lipídio desempenha um grande papel na obtenção da consistência desejada no farinograma (MAACHE-REZZOUG et al., 1998). Óleos líquidos são dispersos sob a forma de glóbulos, os quais não são efetivos em recobrir as partículas de proteína da farinha e, assim, tornam-se menos efetivos que os *shortenings*, os quais levam a um aumento na consistência da massa. Dependendo da consistência dos sólidos de lipídios empregados, eles podem se dispersar em partículas de tamanhos maiores ou se espalhar sobre as partículas de farinha (BALTSAVIAS et al., 1997). Entretanto, isto não foi observado no presente estudo, considerando que não houve diferenças significativas da amostra com adição de óleo (OLS) em relação às demais.

Com relação ao tempo de desenvolvimento (Td), as amostras BL2, BL3 e BL1, além do OLS apresentaram os quatro maiores valores, respectivamente. No entanto, à exceção de BL2, os outros dois *blends* não diferiram significativamente da amostra controle (C). Analisando-se estes *blends*, nota-se que o tempo para que ocorresse o

desenvolvimento ótimo da rede de glúten foi ligeiramente maior em relação ao controle, possivelmente devido à menor absorção de água das amostras com gordura.

Na etapa de mistura, quando a farinha e água são misturadas, é necessário que farinha seja hidratada para que haja a formação da massa. A partir daí, a água permitirá que enzimas e demais moléculas presentes na farinha adquiram mobilidade e possam interagir, resultando então na formação da massa. A formação da rede de glúten só é possível de ocorrer na presença de água, conforme explicam Millar et al (2003).

Watanabe et al. (2002) prepararam misturas de amido de trigo e glúten em diferentes proporções (5-100%, amido:glúten) e compararam a adição de 5% de gordura e de óleo para avaliar o efeito destes na reologia e microestrutura da massa obtida. Em misturas com teores de amido inferiores a 60%, a resistência à mistura decaiu imediatamente após a adição de 5% de gordura, cortando a massa completamente em diversos fragmentos pequenos; sendo que com a adição de óleo tal efeito não foi observado, e diferindo significativamente. O efeito da adição de gordura foi ainda mais nítido numa massa com 100% de glúten.

Isto indica que há diferenças do comportamento de dispersão entre óleos e gorduras. A gordura sólida consiste em uma rede cristalina de gordura. Enquanto que o óleo, por sua vez, se apresenta com uma estrutura mais coalescente, o que por outro lado requer mais energia e tempo de mistura para se dispersar (WALSTRA, 1996). Isto pode explicar o maior tempo de desenvolvimento das amostras BL1, BL2, BL3 e OLS (9,7; 10,3; 9,8 e 9,5 minutos, respectivamente) em relação às amostras controle, GHS e GLT (8,8; 8,3, e 8,0 minutos, respectivamente). Estes *blends* possuem teores de óleo de 60, 68% e 67%, respectivamente.

Para os demais parâmetros (estabilidade e ITM), não houve diferenças significativas entre as amostras adicionadas tanto das gorduras padrão (GHS e GLT) e a amostra controle (C), como dos *blends* para o controle e gorduras padrão. Os tempos de estabilidade obtidos variaram de 12,5 (C) a 14,0 (OLS) minutos, enquanto que o ITM apresentou valores no intervalo de 20,0 (C e BL2) a 36,7 (BL3). Com relação ao ITM, quanto menor for seu valor, maior é a tolerância da massa à mistura. Pizzinatto (1999) menciona que valores de ITM entre 10-50, e tempos de estabilidade (EST) na faixa

entre 8 e 15 minutos, são característicos de farinha forte, logo, mais adequada à panificação.

Apesar do desvio padrão das amostras ter sido relativamente elevado (CV de 0,0 a 40,0%), ainda assim as pré-misturas com adição de gordura praticamente não alteraram seu comportamento e características, mantendo-se adequadas à utilização em pães. Entretanto, para uma avaliação mais apurada do efeito da gordura, um teste de aplicação das mesmas no processo de panificação trará informações complementares.

O extensógrafo é utilizado para medir a resistência da massa à extensão e é utilizado para, juntamente com o farinógrafo, avaliar as características da massa produzida com a farinha de trigo e água. A massa é avaliada em três períodos de descanso para considerar os efeitos da oxidação da massa no processo. O aumento da resistência com o aumento do tempo significa que a farinha tem um aumento na capacidade de reter o gás durante a fermentação (PIZZINATTO, 1999).

A farinha de trigo apresentou, no tempo de 135 minutos, Resistência (685 UE) e Resistência máxima (>1000 UE) acima dos valores apresentados por Pizzinatto (1999) para farinhas fortes (560 EU e 840 EU, respectivamente), enquanto que a Extensibilidade (141 mm) foi ligeiramente menor que o valor de referência (155 mm), segundo este mesmo autor. O número proporcional D foi de 4,9, e que segundo Pizzinatto (1999), farinhas fortes em geral apresentam $D > 2,5$, enquanto que farinhas fracas possuem valores de $D < 1,0$.

Os resultados da análise extensográfica das pré-misturas podem ser visualizados na Tabela 12. As análises após 135 minutos resultaram em alguns ensaios com valores de resistência máxima (Rm) superiores à escala do papel, sendo indicados na tabela como >1000, o que impossibilitou a realização do Teste de Médias, impedindo uma discussão e análise dos resultados mais apurada.

Tabela 12. Parâmetros extensográficos das pré-misturas (farinha de trigo + 4% de gordura) a 135 minutos

	R (UE) ¹	Rm (UE) ¹	E (mm) ¹	D (R/E) ¹
C	685 ± 50 ^{bc}	>1000	141 ± 3 ^b	4,9 ± 0,3 ^b
GHS	677 ± 50 ^{bcd}	980	153 ± 6 ^{ab}	4,5 ± 0,1 ^{bc}
GLT	550 ± 10 ^e	913	175 ± 6 ^a	3,1 ± 0,1 ^c
OLS	707 ± 101 ^{bc}	980	151 ± 3 ^b	4,7 ± 0,6 ^b
BL1	773 ± 33 ^b	>1000	144 ± 9 ^b	5,4 ± 0,3 ^b
BL2	650 ± 30 ^{cd}	970	145 ± 5 ^b	4,5 ± 0,3 ^{bc}
BL3	600 ± 20 ^{de}	920	145 ± 4 ^b	4,1 ± 0,2 ^{bc}
BL4	980 ± 0 ^a	>1000	114 ± 9 ^c	8,8 ± 1,0 ^a

¹R: resistência; Rm: resistência máxima; E: extensibilidade; D: número proporcional; UE: unidades extensográficas. C: controle - sem gordura, GHS: gordura hidrogenada de soja, GLT: gordura *low trans*, OLS: óleo de soja, BL1 a BL4: *blends* produzidos através da RNA. Média ± desvio padrão (n=3). Médias na mesma coluna seguidas por letras idênticas não diferem significativamente entre si (p<0,05).

Quanto à extensibilidade (E), a pré-mistura com o blend BL4 foi a que apresentou o menor valor (114 mm) dentre todas. Esta amostra foi também a mais resistente entre todas (980 UE). Dentre os *blends* analisados, o BL4 é o que apresenta o menor teor de óleo de soja em sua constituição, e uma hipótese, é de que isto pode ter contribuído para uma massa de maior consistência. Entre as demais amostras não houve diferenças significativas.

Visando a melhor compreensão dos efeitos das gorduras sólidas na massa, Watanabe e colaboradores (2002) analisaram o comportamento reológico da adição de gorduras em misturas com diferentes proporções de glúten e amido. Os pesquisadores observaram que as gorduras pareceram distribuir-se mais uniformemente por entre o glúten e os grânulos de amido na massa formada, o que reduziu a fricção entre os grânulos de amido e levou a um menor valor do módulo de elasticidade transversal, o

que denota menor viscosidade. Este papel de lubrificação dos lipídios adicionados parece diminuir a formação da rede de glúten (AGYARE et al., 2004).

Bloksma & Bushuk (1988) apontaram que a adição de gordura a níveis de 1-5% na produção de pães dificilmente são detectadas nas medidas de farinografia e extensografia.

Fu et al. (1997) comentaram não ser surpreendente que a adição de gordura (shortening) afeta a qualidade da massa e também do produto final, uma vez que se espera que o shortening modifique ou compita com os lipídios já presentes na farinha. Os autores enfatizam também que a presença de gordura adicionada à farinha de trigo durante a etapa de mistura afetará o desenvolvimento e as propriedades reológicas da massa, e que tais alterações decorrem de diferenças nas interações proteínas-lipídios que possam ocorrer. Mousia et al (2007) relatam algumas hipóteses que tratam destas interações: (i) a estrutura da lipoproteína do glúten e sua interação com lipídios formando complexos que fortalecem a rede de glúten e facilitam as deformações plásticas; (ii) gorduras atuam como lubrificantes entre o glúten a matriz amilácea, favorecendo uma maior retenção de gases durante a expansão da massa; (iii) a selagem das células de gás, conforme ocorre a fusão dos cristais de gordura, retardando assim a perda dos gases e (iv) papel estrutural da gordura, a qual melhora a estrutura da massa durante a expansão.

De modo geral, pode-se dizer que a adição das gorduras e dos *blends* acabou promovendo alguma alteração nas propriedades de mistura (absorção de e água – ABS e tempo de desenvolvimento – Td), sem comprometer as características de uma massa adequada à produção de pão. Tanto os valores farinográficos como extensográficos obtidos são característicos de uma farinha forte, de acordo com Pizzinatto (1999).

4. Conclusão

Dados os resultados obtidos neste estudo, a formulação de gorduras para aplicações específicas pode ser efetivamente atingida através do uso de Redes Neurais Artificiais. As gorduras elaboradas neste estudo mostraram-se com características

similares às das comercializadas para aplicação em panificação, e também apresentaram um baixo teor de ácidos graxos trans e um teor de ácidos graxos saturados menor que o da gordura low trans disponível no mercado e utilizada como padrão, contribuindo no aspecto nutricional, sem deixar também de atender ao aspecto tecnológico.

5. Agradecimentos

Agradecemos à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de Doutorado concedida, e à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio financeiro a este projeto de pesquisa (Processo nº 2009/10081-2). Agradecemos também a Triângulo Alimentos, pela doação das gorduras utilizadas.

6. Referências bibliográficas

AACC – American Association of Cereal Chemists. **Approved methods of the American Association of Cereal Chemists**. 11^a ed. St. Paul, 2010.

AGYARE, K.K.; XIONG, Y.L.; ADDO, K.; AKOH, C.C. Dynamic rheological and thermal properties of soft wheat flour dough containing structured lipid. **Journal of Food Science**, v.69, n.7, p. E297-E302, 2004.

AINI, I.N; MAIMON, H.C. Characteristics of white pan bread as affected by tempering of the fat ingredient. **Cereal Chemistry**, v. 73 (4), p.462-465.1996.

ALMEIDA, E.L. **Efeito da adição de fibra alimentar sobre a qualidade de pão pré-assado congelado**. 2006. 370p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade de Campinas, Campinas, 2006.

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.

AOAC, Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 16 ed., 3. rev. Gaithersburg: AOAC International, 1997.

AOCS – American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 5ª ed., Champaign, 2004.

ASCHERIO, A.; KATAN, M.B.; ZOCK, P.L.; STAMPFER, M.J.; WILLET, W.C. Trans fatty acids and coronary heart disease. **New England Journal of Medicine**, v.340, n.25, p.1994-1998, 1999.

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. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 62, n.2, p.131 - 137, 2003.

BALTSAVIAS, A.; JURGENS, A.; VAN VLIET, T. Rheological properties of short doughs at small deformation. **Journal of Cereal Science**, v.26, p.289-300, 1997.

BARRERA-ARELLANO, D.; BLOCK, J.M.; GRIMALDI, R.; FIGUEIREDO, M.F.; GOMIDE, F.A.C.; ALMEIDA, R.R. Programa MIX – Software para formulação de gorduras através de rede neural. Registro INPI nº98003155, Campinas, Brasil. 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Portaria nº 145, de 07 de junho de 2006**. Dispõe sobre o Regulamento técnico para fixação de Identidade e Qualidade de Óleos vegetais. Diário oficial da União, de 21/06/2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Dispõe sobre o Regulamento técnico para fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras vegetais. Diário Oficial da união, de 22/09/2005a.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Dispõe sobre o Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. Diário Oficial da união, de 22/09/2005b.

BLOCK, J.M.; BARRERA-ARELLANO, D.; FIGUEIREDO, M.; GOMIDE, F.C. Blending process optimization into special fat formulation by neural networks. **Journal of American Oil Chemist's Society**, v. 74, n.12, 1997.

BLOKSMA, A.H. Rheology of the breadmaking process. **Cereal Foods World**, v.35, p.228-236, 1990.

BLOKSMA, A.H.; BUSHUK, W. **Rheology and chemistry of doughs**, p.131-217. Em: Wheat: Chemistry and Technology, ed. American Association of Cereal Chemistry, St. Paul, 1988.

BUCHGRABER, M.; ULBERTH, F.; EMONS, H. ANKLAN, E. Triacylglycerol profiling by using chromatographic techniques. **European Journal of Lipid Science Technology**, v.106, p.621-648, 2004.

CAUVAIN, S.P.; YOUNG, L.S. **Technology of breadmaking**. New York: LLC, 2007. 2ªed.

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.

CHIN, N.L.; RAHMAN, R.A.; HASHIM, D.M.; KOWNG, S.Y. Palm oil shortening effects on baking performance of white bread. **Journal of Food Processing Engineering**, v.33, p.413-433, 2010.

COSTALES, R.; FERNANDEZ, A. **Hidrogenación y Interesterificación**. In: Temas selectos en aceites y grasas. Ed. BLOCK, J.M.; BARRERA-ARELLANO, D. Ed. Edgard Blucher, São Paulo, p.299-344, 2009.

DELCOUR, J.A.; HOSENEY, R.C. **Principles of Cereal Science and Technology**. 3^a ed., AACC International, Inc.: St. Paul, 2010.

DOBRA SZCZYK, B.J.; MORGENSTERN, M.P. Rheology and the breadmaking process. **Journal of Cereal Science**, v.38, p.229-245, 2003.

FU, J.; MULVANEY, S.J.; COHEN, C. Effect of added fat on the rheological properties of wheat flour doughs. **Cereal Chemistry**, v.74, p.304-311, 1997.

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

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

GUPTA, R.; GIGRAS, P.; MOHAPATRA, H.; GOSWAMI, V.K.; CHAUHAN, B. Microbial α -amylases: a biotechnological perspective. **Process Biochemistry**, v.38, p.1599-1616, 2003.

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

HOSENEY, C. **Principles of cereal science and technology**. St. Paul: AACC, Inc., 1998. 2^a ed., 2^a impressão. 378p.

HUSCHKA, B.; CHALLACOMBE, C.; MARANGONI, A.G.; SEETHARAMAN, K. Comparison of oil shortening, and a structured shortening on wheat dough rheology and starch pasting properties. **Cereal Chemistry**, v.88 (3), p.253-259, 2011.

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

MAACHE-REZZOUG, Z.; BOUVIER, J.M; ALLAF, K.; PATRAS, C. Effect of principal ingredients on rheological behavior of biscuit dough and on quality of biscuits. **Journal of Food Engineering**, v.35, p.23-42, 1998.

MATZ, S.A. **Ingredients for bakers**. 2a ed. McAllen, Texas: Pan-Tech International, Inc., 1997.

MEHTA, K.L.; SCANLON, M.G.; SAPIRSTEIN, H.D.; PAGE, J.H. Ultrasonic investigation of the effect of vegetable shortening and mixing time on the mechanical properties of bread dough. **Journal of Food Science**, v.74, p.E455-E461, 2009.

MILLAR, S. **Controlling dough development**. In: Bread making: Improving quality. Ed. CAUVAIN, S.P., CRC Press, New York, p.401-423, 2003.

MOUSIA, Z.; CAMPBELL, G.M.; PANDLELLA, S.S.; WEBB, C. Effect of level, mixing pressure and temperature on dough expansion capacity during proving. **Journal of Cereal Science**, v.46, p.139-147, 2007.

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

O'BRIEN, R.D. **Shortenings: Types and formulation**. In: Bailey's industrial oil and fat products Ed. SHAHIDI, F., 6th ed. John Wiley and Sons, Inc., New Jersey, p.125-157, 2005.

O'BRIEN, R.D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. Ed. O'BRIEN, R.D. 2nd ed. CRC Press, New York, 2004.

PAREYT, B.; FINNIE, S.M.; PUTSEYS, J.A.; DELCOUR, J.A. Lipids in bread making: sources, interactions, and impact on bread quality. **Journal of Cereal Science**, v.54, p. 266-279, 2011.

PETRAUSKAITE, V.; DE GREYT, W.; KELLENS, M.; HUYGHEBAERT, A. Physical and chemical properties of trans-free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil *blends*. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.75, p.489-496, 1998.

PIZZINATTO, A. **Qualidade da farinha de trigo: conceitos, fatores determinantes, parâmetros de avaliação e controle**. Campinas: ITAL, 1999. 72p

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, 2009a.

RIBEIRO, A.P.B.; MASUCHI, M.H.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G. Chemical interesterification of soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Influence of the reaction time. **Química Nova**, v.32, n.4, p.939-945, 2009b.

RODRIGUES, J.N.; ANTON, C.; GIOIELLI, L.A. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos de misturas de gordura de leite e óleo de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 226-233, 2003.

SABARENSE, C.M.; MANCINI FILHO, J. Efeito da gordura vegetal parcialmente hidrogenada sobre a incorporação de ácidos graxos trans em tecidos de ratos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v.16, n.4, p.399-407, Out./Dez. 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**, Campinas, v.24, n.1, p.27-31, Jan./Mar. 2004.

SILVA, L.H.; PAUCAR-MENACHO, L.M.; VICENTE, C.A.; SALLES, A.S.; STEEL, C.J.; CHANG, Y.P. Desenvolvimento de pão de forma com a adição de farinha de "okara". **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 12, n. 4, p. 315-322, 2009.

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.

SMALLWOOD, N.J. Using computers for oil blending. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.66, n.5, p.644-648, 1989.

SMITH, P.R.; JOHANSSON, J. Influences of the proportion of solid fat in a shortening on loaf volume and staling of bread. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.28, p.359-367, 2004.

STAUFFER, C.E. Fats and oils in bakery products. **Cereal Foods World**, St. Paul, v.43, n.3, p.120-126, 1998.

STOJCESKA, V.; BUTLER, F.; GALLAGHER, E.; KEEHAN, D. A comparison of the ability of several small and large deformation rheological measurements of wheat dough to predict baking behavior. **Journal of Food Engineering**, v.83, p.475-482, 2007.

VALENZUELA, A.; MORGADO, N. Trans fatty acid isomers in human health and in the food industry. **Biological Research**, v.32, n.4, p.273-287, 1999.

WADE, P. **Biscuits, cookies & crackers: The principles of the craft**. New York: Elsevier Applied Science, 1988. v.1. 176p.

WALSTRA, P. **Dispersed system: Basic considerations**. In: Food Chemistry. O.R. Fennema, ed. Marcel Drekker: New York, p.95-156, 1996.

WATANABE, A.; YOKOMIZO, K.; ELIASSON, A.C. Effect of physical states of nonpolar lipids in rheology, ultracentrifugation, and microstructure of wheat flour dough. **Cereal Chemistry**, v.80, n.3, p.281-284, 2003.

WATANABE, A.; LARSSON, H.; ELIASSON, A.C. Effect of physical states of nonpolar lipids on rheology and microstructure of gluten-starch and wheat flour doughs. **Cereal Chemistry**, v.79, n.2, p.203-209, 2002.

Capítulo 2

Pão de forma “zero *trans*”: estudo do efeito de diferentes óleos e gorduras na qualidade tecnológica dos pães.

Será submetido para Revista Cereal Chemistry: B1

ISSN: 0009-0352

Pão de forma “zero trans”: estudo do efeito de diferentes óleos e gorduras na qualidade tecnológica dos pães.

André Luis Marangoni¹, Caroline Joy Steel¹, Daniel Barrera-Arellano¹

¹ *Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, SP*

Resumo

Na produção de pão de forma, a gordura exerce diversas funções, entre as quais podemos destacar a lubrificação e o aumento da extensibilidade da massa, o aumento do volume e da vida de prateleira dos pães. A gordura interage com as proteínas da farinha de trigo, contribuindo para as propriedades viscoelásticas da rede de glúten, expansão e retenção de gás durante as etapas de fermentação e forneamento. Sua interação com o amido da farinha afeta a textura, mantendo os pães macios por mais tempo, e é atribuída à sua capacidade de retardar o fenômeno de retrogradação do amido. A formulação de gorduras especiais “zero *trans*” para aplicação em produtos de panificação pode ser simplificada e otimizada através do uso da tecnologia de Redes Neurais Artificiais (RNA), utilizada no controle de processos e, no passado, na formulação de gorduras vegetais hidrogenadas com sucesso. Entretanto, é de suma importância estudar o efeito destas gorduras sobre as características tecnológicas dos produtos finais. *Shortenings* elaborados utilizando uma RNA (BL1, BL2, BL3 e BL4) foram aplicados em pães de forma (4% base farinha) e comparados com amostras comerciais de gorduras específicas para panificação – hidrogenada de soja (GHS) e *low trans* (GLT) – além de óleo de soja (OLS) e uma amostra controle (C), sem adição de gordura. Os pães foram produzidos pelo método de massa direta modificado, embalados, estocados a 20°C durante sete dias e analisados. Com relação ao volume específico, houve diferença significativa apenas entre os pães contendo o óleo de soja (OLS) (3,46 mL/g) e BL4 (4,07 mL/g). A análise de firmeza dos pães mostrou que, no primeiro dia, os pães produzidos com as gorduras não apresentaram diferença significativa em relação ao controle (C), exceto pelos pães contendo OLS e BL4 (270,58 gf e 253,51 gf, respectivamente). Ao longo da estocagem, houve diferença significativa entre a firmeza dos pães com gordura e a amostra controle, tendo este ficado mais firme após 7 dias (1005,70 gf). Das amostras com gordura, a mais firme foi GHS (886,45 gf). O miolo dos pães ficou mais uniforme com a utilização de gordura. Nos pães controle (C), a porosidade (26,73%) foi até quase três vezes superior – mostrando alvéolos maiores e mais irregulares - ao das amostras com a adição dos *blends*, os quais por sua vez apresentaram valores de porosidade variando entre 8,04% (BL4) e 9,59% (BL3). A análise de cor não mostrou diferenças significativas entre as amostras. No que se refere à umidade, os pães com gordura apresentaram um menor teor em relação ao pão controle (35%). Durante o período de estocagem, não foi observada influência da gordura nem na umidade, nem na atividade de água. A variação de entalpia da amilopectina retrogradada indicou que a adição de gordura retardou o envelhecimento dos pães, o que pode ser relacionado também à menor firmeza destes pães durante o armazenamento, com relação ao pão controle (C). Pode-se concluir que os *blends* aqui utilizados apresentaram-se como viáveis para aplicação em panificação.

Palavras-chave: ácidos graxos *trans*, gorduras especiais, rede neural artificial, óleo de soja, pão de forma, gorduras *low trans*.

Abstract

Fat has various functions in the production of pan bread, amongst which we can mention an increase in dough lubrication and extensibility, and an increase in bread volume and shelf life. Fat interacts with proteins in wheat flour, contributing to the viscoelastic properties of the gluten network, expansion and gas retention during the stages of proofing and baking. Its interaction with the starch in flour affects texture, maintaining bread softer for a longer period of time, and is attributed to its ability to retard starch retrogradation. The formulation of specialty "zero *trans*" fats for bakery products can be simplified and optimized through the use of Artificial Neural Network (ANN) technology, successfully used in process control and, in the past, in the formulation of hydrogenated vegetable fats. However, it is important to study the effect of these fats on the technological characteristics of the end products. *Shortenings* formulated using a ANN (BL1, BL2, BL3 and BL4) were applied to pan bread (4 %, flour basis) and compared to commercial samples of fats specific for use in bakery products - hydrogenated soybean fat (GHS) and low *trans* fat (GLT) – as well as soybean oil (OLS) and a control sample (C), with no added fat. The breads were produced by the modified straight dough method, packaged, stored at 20°C for seven days and analyzed. With respect to specific volume, there was a significant difference only between the breads containing soybean oil (OLS) (3.46 mL/g) and BL4 (4.07 mL/g). The analysis of firmness showed that, on the first day, breads produced with fats showed no significant difference compared to the control (C), except for breads containing OLS and BL4 (270.58 gf and 253.51 gf, respectively). During storage, there was a significant difference between the firmness of breads with fats and the control sample, with the latter being firmer after 7 days (1005.70 gf). Amongst the samples with fats, the firmest was GHS (886.45 gf). The crumb of breads was more uniform with the use of fats. Control breads (C) porosity (26.73%) was almost three times higher - showing larger and more irregular alveoli – than the samples with the addition of the blends, which in turn resulted in porosity values ranging from 8.04% (BL4) to 9.59% (BL3). The color analysis showed no significant differences between samples. With respect to moisture, breads with fats presented a lower content compared to the control bread (35 %). During the storage period, no influence of fat was observed either for moisture content or for water activity. The change in enthalpy of retrograded amylopectin indicated that adding fat delayed bread staling, which may also be related to the reduced firmness observed for the breads with fats during storage with respect to the control bread (C). It can be concluded that the *blends* used here presented viability for use in bakery products.

Key words: *trans* fatty acids, specialty fats, artificial neural network, soybean oil, pan bread, low *trans* fats.

1. Introdução

O pão é dos mais importantes alimentos básicos e também é muito popular em diversos países; é manufaturado utilizando-se várias formulações e processos. No Brasil o segmento de pães industrializados registrou em 2012 um faturamento de R\$3,5 bilhões e atingiu um volume total de vendas de 997,4 mil toneladas. No acumulado de cinco anos, a receita com as vendas do produto aumentou 55%, ao passo que as vendas do produto no mercado interno cresceram 24% (ABIMA, 2013).

Um pão de boa qualidade pode ser obtido utilizando tipos e quantidades adequadas de ingredientes (CHIN et al., 2010). Dentre os ingredientes que podem ser utilizados, inclusive em diversos produtos de panificação, os óleos e as gorduras podem ser considerados importantes. Há lipídios presentes na farinha de trigo, mas uma quantidade maior geralmente se faz necessária para a obtenção de um pão considerado ideal (SMITH; JOHANSSON, 2004).

As gorduras utilizadas em panificação são sistemas lipídicos elaborados sob medida, cujas propriedades nutricionais e funcionais foram manipuladas com o propósito de atender às necessidades específicas dos consumidores (GHOTRA et al., 2002). Tanto nestas gorduras - denominadas *shortenings* – quanto nas margarinas, as características funcionais foram modificadas para proporcionar consistência adequada e manutenção da qualidade dos produtos finais aos quais elas forem aplicadas, conforme explicam Ghotra e colaboradores (2002).

O termo *shortening* refere-se à habilidade de uma gordura em lubrificar, enfraquecer ou encurtar a estrutura dos componentes de um alimento, de modo que eles atuem fornecendo propriedades desejáveis de textura no produto final. Nos produtos panificados sem a adição de *shortening*, as partículas de glúten e de amido aderem-se umas às outras e fornecem uma sensação de dureza e viscosidade quando mastigados (GHOTRA et al., 2002). De acordo com estes mesmos autores, se o *shortening* está presente, esta gordura rompe a continuidade da estrutura formada pela proteína e o amido. Isto possibilita a lubrificação das partículas de glúten, o qual produz uma textura mais tenra e produtos mais aerados.

A quantidade típica de *shortening* adicionada a uma formulação de pão está ao redor de 2-5%, base farinha (AINI; MAIMON, 1996; STAUFEEER, 1998; GHOTRA et al., 2002; SMITH e JOHANSSON, 2004). De acordo com Pareyt e colaboradores (2011), mesmo em baixas concentrações, estes ingredientes afetam tanto o processo quanto a qualidade sensorial do produto.

A adição de gordura proporciona um maior *oven spring*, pois os cristais da mesma ligam-se às proteínas desnaturadas do glúten, formando uma rede mais forte e envolvem as células de ar, permitindo maior retenção de gases na massa, consequentemente aumentando o volume (SMITH; JOHANSSON, 2004; CHIN et al., 2010). Chin et al (2010) também observaram que uma gordura com maior teor de sólidos promoveram uma redução na taxa de envelhecimento do pão, quando comparada com a adição de óleo de canola, o que pode ser atribuído ao fato de triacilgliceróis saturados comportarem-se como monoacilgliceróis na complexação com a amilopectina. No estudo conduzido por Mousia et al. (2007), observou-se que a gordura controlou a migração de gases da massa e a liberação para o ambiente durante a etapa de fermentação, garantindo a maior aeração da massa, e por consequência um maior volume do pão. Outros estudos também relataram mudanças nas características dos pães devido à adição de gordura (*shortening*), como plasticização (FU et al., 1997; MEHTA et al., 2009) e lubrificação da massa (GHOTRA et al., 2002),

A indústria desenvolveu diversos processos tecnológicos para a elaboração e produção dos *shortenings*, entre eles, a hidrogenação, a interesterificação e o fracionamento.

A hidrogenação é uma reação catalítica heterogênea a qual consiste na adição de hidrogênio diretamente à dupla ligação carbono-carbono dos ácidos graxos, permitindo a produção de gorduras plásticas a partir de óleos vegetais insaturados (COSTALES; FERNANDEZ, 2009). A hidrogenação parcial resulta na formação dos isômeros *trans* (COSTA et al., 2006). Entretanto, o efeito dos ácidos graxos *trans* presentes em alimentos sobre a saúde, principalmente o aumento nos níveis sanguíneos de fatores de risco para as doenças cardiovasculares como aumento da

lipoproteína de baixa densidade-colesterol (LDLc) e diminuição da lipoproteína de alta densidade (HDL), além de inibir a biossíntese de importantes ácidos graxos para as doenças cardiovasculares. Tais evidências impulsionaram a busca de alternativas, até porque atualmente no Brasil, a Resolução RDC 54/12 da ANVISA (BRASIL, 2013) estabelece o limite de no máximo de 0,1 g de gorduras *trans* por porção de um dado alimento para que o mesmo possa ser declarado como “zero *trans*”.

A interesterificação é um método de troca e redistribuição dos ácidos graxos entre os triacilgliceróis, por processo enzimático ou químico. Neste processo os grupamentos ésteres, derivados de ácidos graxos, presentes nos triacilgliceróis iniciais não são quimicamente modificados, porém ocorre uma troca desses fragmentos, gerando novos triacilgliceróis com composição geral diferenciada da inicial (RIBEIRO et al., 2009). As propriedades finais da nova composição triacilglicerólica são totalmente determinadas pela composição total em ácidos graxos das matérias-primas iniciais, sendo a reação frequentemente monitorada através de alteração do ponto de fusão e perfil de sólidos, conforme apontam Ribeiro et al. (2009).

A interesterificação é uma ferramenta fundamental para o desenvolvimento de gorduras “zero *trans*”, mas quando comparada ao processo de hidrogenação, este processo é pouco flexível e apresenta limitações para alguns tipos de gorduras específicas, como as gorduras para panificação e confeitaria.

O fracionamento consiste na separação das gorduras e óleos em duas ou mais frações com diferentes pontos de fusão. Pode ser aplicado para a remoção de um componente indesejável ou para se fornecer novos produtos, com mais possibilidades de aplicação do que a matéria-prima original (O'BRIEN, 2004).

De acordo com Smallwood (1989), gorduras com características físico-químicas definidas de acordo com sua aplicação geralmente são obtidas através da utilização de diferentes matérias-primas, que se misturam em proporções definidas. Este processo, denominado *blending*, permite a obtenção de gorduras com teores reduzidos em ácidos graxos *trans*, quando se parte de matérias-primas adequadas.

Quando uma nova gordura ou *shortening* encontra-se em desenvolvimento, ele passa por diversos estágios. Desde a definição da aplicação e do mercado consumidor

até a adaptação em planta-piloto realizada pelo departamento de desenvolvimento. A importância do processo de formulação é crítica devido à qualidade do produto final estar diretamente relacionada ao sucesso da etapa de formulação (GARCIA et al., 2012).

Uma alternativa aos métodos tradicionais encontra-se na tecnologia das Redes Neurais Artificiais (RNA). As RNAs são técnicas computacionais que apresentam um modelo matemático inspirado no conceito da estrutura neural de organismos inteligentes e que adquirem conhecimento através da experiência (CERQUEIRA et al., 2001). Garcia e colaboradores (2012) mencionam que a incorporação das RNAs no processo industrial assegura maior grau de automação e reduz o trabalho laboratorial necessário para a preparação de uma dada gordura pelos métodos convencionais. Mais ainda, por proporcionarem múltiplas soluções para cada produto, as RNAs podem ser úteis em pesquisa e desenvolvimento.

Na área de óleos e gorduras, são diversos os exemplos de utilização e aplicação desta técnica como alternativa aos procedimentos convencionais de formulação de gorduras especiais, como: previsão da estabilidade de óleos vegetais (VALE e ZAMBIAZI, 2000); produção de margarinas em planta-piloto com características idênticas às apresentadas pelas formuladas por métodos convencionais (BLOCK et al., 2003); predição dos teores de isômeros *trans*, ácido oléico, ácido linoléico e ácido linolênico durante o processo de hidrogenação de óleos vegetais (IZADIFAR, 2005), elaboração de gorduras para bolos (SCARANTO, 2010), para recheio de biscoitos (GANDRA, 2011) e aplicação de gorduras formuladas na RNA para produção de biscoitos laminados (PENTEADO, 2012).

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de gorduras a base de soja, e com baixos teores de ácidos graxos *trans* e saturados, produzidas através de uma RNA, em comparação com gorduras comerciais hidrogenada e *low trans*, sobre as características tecnológicas de pães de forma.

2. Material e Métodos

2.1. Material

2.1.1. Farinha de Trigo

A farinha de trigo utilizada foi a PROPAN 75 (Bunge Alimentos, Tatuí-SP), cuja caracterização e análises reológicas estão descritas no Capítulo 1 (itens 3.4 e 3.5).

2.1.2. Gorduras

As gorduras comerciais utilizadas como padrão: Gordura vegetal parcialmente hidrogenada (GHS) TRI HS FT1800; Gordura interesterificada *low trans* (GLT) TRI HS-LT FT3010; e Óleo de soja Liza (OLS), foram caracterizadas e os resultados estão apresentados no Capítulo 1 (item 3.1).

2.1.3. *Blends* utilizando a Rede Neural Artificial

Os *blends* de gorduras para aplicação em pães foram formulados utilizando-se o Programa MIX - Programa para formulação de gorduras com redes neurais (BARRERA-ARELLANO et al., 2005) – e conforme a metodologia descrita no Capítulo 1 (item 2.4).

2.2. Métodos

2.2.1. Elaboração e avaliação dos pães de forma utilizando os *blends* formulados

2.2.1.1. Elaboração dos pães de forma

Os pães de forma foram produzidos pelo método de massa direta modificado, utilizando-se como base a formulação citada por Almeida (2011) (Tabela 2). Foram testados os quatro *blends* sugeridos pela rede neural (BL1, BL2, BL3 e BL4), as gorduras comerciais, hidrogenada (GHS) e *low trans* (GLT) (padrões), e o óleo de soja (OLS), na dosagem de 4% (base farinha). Além disto, foi produzido um pão controle (C), sem gordura.

Tabela 2. Formulação para a produção dos pães de forma

Ingredientes	% sobre a farinha
Farinha de trigo	100
Fermento biológico seco instantâneo	1,3
Água	*
Sal	2
Açúcar	6
Gordura	4
Melhorador em pó**	1
Propionato de cálcio	0,3

* Aprox. 60%, ajustada de acordo com a absorção farinográfica da farinha (500 BU), pelo método AACC 54.21.02; ** Melhorador comercial da Suprema (BUNGE), composto por amido de milho, estabilizantes estearoil -2-lactil, lactato de cálcio, , polisorbato 80, melhorador de farinha ácido ascórbico.

Os ingredientes foram misturados em uma masseira automática espiral (modelo HAE10, Indústria de Máquinas Hyppolito Ltda., Ferraz de Vasconcelos, SP), inicialmente em velocidade baixa (tempo fixado em 3 minutos), e depois em velocidade alta até o tempo necessário para o completo desenvolvimento da rede de glúten. Antes da adição à misturadora, as gorduras foram aquecidas em banho-maria até completa fusão (45°C) para melhor homogeneização, sendo então adicionadas à mistura. A massa foi dividida em porções de 400 ± 5 g, que foram modeladas em modeladora elétrica (HM2, Indústria de Máquinas Hyppolito Ltda., Ferraz de Vasconcelos-SP), colocadas em formas abertas (de dimensões 20 cm x 10 cm x 5 cm) e levadas à câmara de fermentação (Climática Evolution, CCRU, Super Freezer, Poços de Caldas-MG), a $T = 32^{\circ}\text{C}$ e U.R. = 95%, onde permaneceram até o desenvolvimento completo da fermentação (cerca de 90 minutos). Os pães foram então assados em forno de lastro de quatro câmaras (Haas Technik, Curitiba-PR) regulado à temperatura de teto de 170°C e de lastro de 180°C , por 30 minutos. Após o forneamento, os pães foram

resfriados por 12 horas (sem acondicionamento em embalagens), e fatiados em fatias de 1,2 cm de espessura com o auxílio de uma fatiadora elétrica de pães (G. Paniz), embalados em sacos de polietileno e estocados à temperatura controlada de 20°C e U.R. = 55% até o momento de realização das análises.

Durante o processo de produção dos pães, o tempo de mistura em velocidade lenta para cada formulação foi fixado em três minutos. Já em velocidade alta, não foi fixado e foi o tempo necessário para que a massa atingisse o completo desenvolvimento do glúten. O mesmo ocorreu também para o período de fermentação da massa, cujo tempo foi o necessário para que a massa alcançasse o ponto final de fermentação, determinado subjetivamente pelo toque da massa, a qual apresentava ainda certa resistência, sendo posteriormente levados para o forneamento.

O processo de produção dos pães foi realizado em triplicata, sendo aleatorizada a sequência de execução de cada formulação em cada um dos três dias de processamento. Os pães foram analisados posteriormente de acordo com as avaliações descritas a seguir.

2.2.1.2. Avaliação do processo e dos pães de forma

Os pães de forma produzidos foram avaliados quanto a: (a) Volume específico pelo método de deslocamento de sementes de painço; (b) Umidade: pelo Método AACC 44-15.02 (AACC, 2010); (c) Textura do miolo: avaliou-se a firmeza, de acordo com o método 74-10.02 (AACC, 2010). A análise foi realizada em um texturômetro universal TA-XT2, da marca SMS - Stable Micro Systems (Surrey, Inglaterra) utilizando *probe* de alumínio P/35 com haste longa com calibre de 30 mm e os seguintes parâmetros: velocidade pré-teste = 1,0 m/s; velocidade de teste = 1,7 m/s; velocidade pós-teste = 10,0 m/s; força = 10 g. A avaliação foi realizada, em seis replicatas, pela compressão do *probe* em duas fatias centrais sobrepostas e dispostas horizontalmente à plataforma; (d) Estrutura do miolo via análise de imagem. Esta análise foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Chin et al. (2010). Foram tomadas amostras de fatias dos pães, as quais foram fotografadas a uma distância fixa de 10 cm com uma câmera digital (Powershot A2200, Canon, Japão). As imagens foram salvas no formato

JPEG e processadas utilizando-se o software Photoshop 7.0 (Adobe, EUA); (e) Cor do miolo: as fatias centrais foram analisadas com um espectrofotômetro Color Quest II (Hunterlab, Reston, EUA), pelo Sistema CIELab, com iluminante D65, ângulo do observador 80°, reflectância RSIN. A diferença total de cor (ΔE) em relação à amostra controle (C) foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$\Delta E = ((L_f - L_c)^2 + (a_f - a_c)^2 + (b_f - b_c)^2)^{1/2} \quad \text{Equação 1}$$

onde, f = valores para as formulações com gordura e c = valores para o controle.

(f) Atividade de água do miolo: em um medidor de atividade de água Aqualab 4TEV (Decagon Devices, Pullman, EUA); (f) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC): foi utilizado o equipamento DSC-60 (Shimadzu, Japão). Foram pesados 3 mg do miolo do pão liofilizado e triturado + 6 μ L de água deionizada em recipiente próprio para DSC. Os recipientes foram selados e as amostras deixadas à T ambiente por 2 h. As amostras foram então aquecidas de 30°C a 120°C a uma taxa de 10°C/min, adaptando-se o método descrito por Primo-Martín et al. (2007) e Oliveira (2010). Foram medidas: temperatura de pico de entalpia (T_{pico}) e entalpia de fusão. Foi utilizado como referência um recipiente vazio. Excetuando-se a análise do volume específico - realizada somente no primeiro dia após o processamento - todas as demais análises foram realizadas no primeiro, quarto e sétimo dias após a produção dos pães, e em triplicata; exceto pela textura, realizada em sextuplicata.

2.2.2. Análise dos resultados

Para as determinações analíticas realizadas nos pães, os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), aplicando-se o teste de Tukey ($p < 0,05$) para a comparação das médias, utilizando-se o programa SAS® 9.1.3 (SAS Institute Inc., Cary, EUA).

3. Resultados e Discussão

3.1. Processamento dos pães de forma

A Tabela 3 mostra os tempos de mistura lenta, mistura rápida, fermentação e de forneamento utilizados no processamento de cada formulação.

Tabela 3. Condições de processamento dos pães (valores médios)

Amostras	Mistura lenta (min)	Mistura rápida (min)	Tempo de fermentação (min)	Tempo de forneamento (min)
C	3:00	5,6 ± 1,0 ^{abc}	97 ± 0,5 ^a	30
GHS		6,9 ± 1,2 ^a	102 ± 1,0 ^a	
GLT		5,5 ± 0,0 ^{bc}	107 ± 1,5 ^a	
OLS		5,0 ± 0,0 ^c	112 ± 1,5 ^a	
BL1		6,3 ± 0,6 ^{ab}	103 ± 0,8 ^a	
BL2		6,0 ± 0,4 ^{abc}	97 ± 0,6 ^a	
BL3		6,0 ± 0,5 ^{abc}	107 ± 0,6 ^a	
BL4		6,5 ± 0,0 ^{ab}	108 ± 0,8 ^a	

C: controle - sem gordura, GHS: gordura hidrogenada de soja, GLT: gordura “*low trans*”, OLS: óleo de soja, BL1, BL2, BL3 e BL4: *blends* produzidos através da RNA. Médias ± desvio padrão, n=3. Médias na mesma coluna seguidas por letras idênticas não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tukey (p<0,05).

A formulação com a adição de gordura hidrogenada de soja (GHS) foi a que apresentou o maior tempo de mistura rápida (quase 7 minutos), diferindo significativamente da amostra com gordura *low trans* (GLT) (5,5) e da amostra com óleo de soja (OLS) (5,0). Esta observação difere dos resultados obtidos na farinografia apresentados no Capítulo 1 (item 3.5), na qual as pré-misturas com OLS, BL1, BL2 e BL3, apresentaram maior tempo de desenvolvimento da massa. Entretanto, há que

considerar que na farinografia há apenas a mistura de farinha, água e gordura, ao passo que na elaboração do pão há outros ingredientes como açúcar, sal e melhorador.

Com relação a esta diferença, Carr et al. (1992) relatam que *shortenings* mais duros levam mais tempo para se incorporarem à massa durante a etapa de desenvolvimento da massa, além de que há evidências de que possa ocorrer uma interação mais limitada entre a gordura mais dura e a proteína. Sendo assim, isto pode explicar o maior tempo necessário para que ocorresse o desenvolvimento da massa com a GHS, uma vez que – conforme mostrado no Capítulo 2, item 3.5 – a GHS apresenta maior teor de sólidos que a gordura GLT.

No presente estudo observou-se que os tempos de mistura rápida (5,6 minutos) e de fermentação (97 minutos) do pão controle (C) não diferiram significativamente dos respectivos tempos das amostras com adição de gordura. No estudo conduzido por Huschka et al. (2011) também foi observado que não houve diferenças significativas entre os tempos de desenvolvimento de massas preparadas com farinha de trigo brando e adicionadas de 6 e 12% de gordura, bem como do controle (sem gordura).

Com relação aos tempos de fermentação, espera-se que quanto maior o tempo de fermentação, mais tempo a levedura terá para produzir CO₂ e maior volume específico o pão apresentará. Este aumento de volume acontece até certo ponto, pois chega um momento em que o fermento não terá mais substrato para produzir gás e o pão não terá mais estrutura para reter tal produção de gás (ALMEIDA, 2011).

Mousia et al. (2007) investigaram os efeitos da gordura (concentrações de 0,04% e 0,2%, base farinha), além da pressão e temperatura na etapa de mistura sobre a capacidade expansão da massa de pão durante a fermentação. Eles concluíram que a gordura não afetou o tempo que a massa perde sua capacidade de retenção de gases e nem a de expansão máxima, porém notaram que gordura contribui para uma perda de gás lenta e gradual durante a fermentação e que este efeito foi mais pronunciado quando a mistura foi realizada sob pressão (60mmHg).

Como pode ser observado na Tabela 3, a ausência de diferença significativa no tempo de fermentação dos pães com gordura, quando comparados ao pão controle (C), pode estar ligado ao fato de que a etapa de mistura foi realizada sob pressão ambiente,

o que impossibilitou que as gorduras tivessem um efeito mais pronunciado neste aspecto.

Mousia et al. (2007) também comentaram que as gorduras podem atuar como lubrificantes entre o glúten e a matriz amilácea, permitindo assim que a massa retenha mais gás durante a expansão durante a etapa de fermentação, além de desempenharem um papel de suporte estrutural, proporcionando uma melhor estrutura mecânica da massa durante esta etapa, o que refletiria em diferentes tempos de fermentação; porém observaram que tanto esta hipótese, quanto à mencionada anteriormente, não fornecem uma explicação satisfatória para o papel atribuído às gorduras em pães.

3.2. Avaliação dos pães de forma

3.2.1. Volume específico

Em muitos países, é desejável em diversos tipos de pães que a massa apresente uma boa estrutura e abertura das células de gás, levando a pão bem crescido, de grande volume, proporcionando assim uma textura mais leve (SMITH; JOHANSSON, 2004), por isso a importância de um volume adequado. Os volumes específicos dos pães estão expressos na Tabela 4.

Tabela 4. Volume específico dos pães de forma.

Amostra	Volume específico (mL/g)
C	3,98 ± 0,06 ^{ab}
GHS	4,00 ± 0,05 ^{ab}
GLT	4,03 ± 0,09 ^{ab}
OLS	3,46 ± 0,18 ^b
BL1	3,97 ± 0,26 ^{ab}
BL2	3,66 ± 0,11 ^{ab}
BL3	4,07 ± 0,06 ^a
BL4	3,64 ± 0,25 ^{ab}

C: controle - sem gordura, GHS: gordura hidrogenada de soja, GLT: gordura “low trans”, OLS: óleo de soja, BL1, BL2, BL3 e BL4: *blends* produzidos através da RNA. Médias ± desvio padrão, n=3. Médias na mesma coluna seguidas por letras idênticas não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tukey (p<0,05).

Em pães, o máximo volume é obtido com aproximadamente 6% de gordura em relação à farinha, mas, na prática, em pães de forma no Brasil, níveis de 3 a 5% são os normalmente empregados por questões de custo. No estudo conduzido por Chin et al. (2010), observou-se que houve uma tendência de aumento de volume dos pães com a adição de até de 4% de *shortening* à base de óleo de palma. Concentrações de gordura acima deste valor produziram pães com menor volume, o que sugere o nível de 4% como um valor adequado.

Entretanto, pela Tabela 4, nota-se que neste trabalho, apenas houve diferença significativa entre o pão formulado com o *blend* BL3 (4,07 g/mL) e o formulado com óleo de soja (OLS) (3,46 g/mL). Entre os demais pães não houve diferença significativa. Considerando-se o relatado por Mousia et al. (2007), que o ponto de fusão da gordura, comprimento e orientação das cadeias podem afetar a permeabilidade da massa ao vapor de água e ao gás carbônico, pode-se dizer que esta diferença entre as amostras OLS e BL3 poderia ser explicada por esta hipótese.

No trabalho conduzido por Smith e Johansson (2004), observou-se que houve um consistente aumento no volume do pão conforme se aumentaram as proporções de sólidos na gordura adicionada à massa. O aumento no volume do pão indica que ou os cristais de gordura, ou a gordura saturada, desempenham um importante papel no desenvolvimento das células de ar, e que o aumento na quantidade de cristais de gordura leva a um aumento no volume do pão (SMITH e JOHANSSON, 2004). Esta observação vai de encontro ao observado no presente estudo quando se analisa as amostras BL3 e OLS, ou seja, a diferença significativa de volume específico entre elas pode ser explicada pelo teor de sólidos presentes no *blend* BL3.

As demais amostras com *blends* BL1, BL2 e BL4 apresentaram os volumes de 3,97, 3,66 e 3,64 g/mL, respectivamente sem, no entanto, apresentarem diferenças significativas em relação à amostra controle (C), gorduras padrão (GHS e GLT), e óleo de soja (OLS). Dentre os *blends*, o BL3 é o que apresenta maior teor de sólidos (Tabela 5 – Capítulo 1), e como também relatado por Mousia et al. (2007), uma gordura com maior teor de sólidos tem efeito positivo sobre a aeração e o volume do pão.

Watanabe et al. (2002) apontam que a adição de óleos não deveria aumentar o volume dos pães do mesmo modo que as gorduras sólidas o fazem. Brooker e Autio (1997) sugerem que os cristais de gordura são adsorvidos na interface água-gordura e, durante o forneamento, os cristais de fundem, afrouxando a interface de água-gordura e permitindo que a célula de gás se expanda como um todo.

Analisando-se por este prisma, pode-se concluir que o BL4 apresentou comportamento dentro do esperado e proporcionou um maior volume no pão, quando comparado ao óleo de soja, por exemplo.

3.2.2. Textura do miolo

A textura do miolo dos pães determinada por meio da firmeza nos Dias 01, 04 e 07 após o processamento está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Firmeza do miolo dos pães durante o período de estocagem.

Amostra	Firmeza (gf)		
	Dia 01	Dia 04	Dia 07
C	394,11 ± 72,23 ^{aA}	762,39 ± 74,01 ^{aB}	1005,70 ± 59,01 ^{aC}
GHS	334,54 ± 65,33 ^{abA}	622,44 ± 92,07 ^{bA}	891,29 ± 58,14 ^{bC}
GLT	299,62 ± 72,92 ^{abA}	586,52 ± 120,37 ^{bB}	732,04 ± 47,29 ^{cB}
OLS	270,58 ± 81,48 ^{bA}	516,35 ± 72,38 ^{bB}	687,54 ± 70,24 ^{cC}
BL1	312,44 ± 64,18 ^{abA}	564,14 ± 80,03 ^{bB}	734,69 ± 36,47 ^{cC}
BL2	352,23 ± 57,22 ^{abA}	636,40 ± 84,52 ^{bB}	749,06 ± 43,34 ^{cB}
BL3	253,91 ± 35,96 ^{bA}	529,79 ± 84,06 ^{bB}	706,26 ± 41,20 ^{cC}
BL4	322,33 ± 45,96 ^{abA}	612,66 ± 59,48 ^{bB}	737,32 ± 32,57 ^{cC}

C: controle - sem gordura, GHS: gordura hidrogenada de soja, GLT: gordura “*low trans*”, OLS: óleo de soja, BL1, BL2, BL3 e BL4: *blends* produzidos através da Rede Neural Artificial (RNA). Médias ± desvio padrão, n=3. Médias na mesma coluna seguidas por letras idênticas não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tukey (p<0,05). Médias na mesma linha seguidas por letras maiúsculas idênticas não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tukey (p<0,05).

Tomando-se por base o primeiro dia após o processamento (Dia 01), nota-se que à exceção das amostras OLS e BL3, os pães produzidos com as gorduras não apresentaram diferença significativa de firmeza com relação ao controle (C). Comparando-se estes resultados com os volumes específicos, observa-se que a ausência de diferença significativa entre os volumes específicos dos pães, refletiu-se também na firmeza dos mesmos. O pão BL3 apresentou o maior volume específico e a menor firmeza, provavelmente devido ao perfil de sólidos desta gordura.

Esta situação, porém, se alterou ao longo da estocagem, onde houve diferença significativa entre a firmeza dos pães com gordura e o pão controle, tendo este ficado mais firme (1005,70gf). Com relação aos pães com gordura, o pão com gordura GHS (886,45gf), diferiu significativamente dos pães adicionados das demais gorduras no sétimo dia. Com relação a não ocorrência de diferença entre os pães com adição de GLT e BL1, BL2, BL3 e BL4, isto pode ser explicado em grande parte pelo teor de sólidos de cada uma destas gorduras, uma vez que o perfil de sólidos são muito semelhantes entre si.

Ao longo da estocagem - entre o Dia 01 e o Dia 07 - notou-se que a firmeza de todas as amostras cresceu de forma significativa, sendo que apesar do maior valor de firmeza (1005,70 g); a amostra controle (C) apresentou a terceira maior variação (255%). A amostra que mais variou foi a BL3, com 278%, porém ainda assim foi uma das mais macias, o que poderia ser um indicativo da viabilidade de aplicação desta gordura. As demais amostras adicionadas de gordura apresentaram uma elevação da firmeza um pouco menor.

Durante o período de estocagem, ao manusear os pães para as análises de textura, foi observado que o pão controle se esfarelava mais que os demais pães. Isto indica que a estrutura do miolo deste pão, não era tão estabelecida quanto às dos demais pães, fornecendo um indício de quando foi adicionada gordura, o miolo do pão ficou com melhor textura.

Com relação ao envelhecimento, um aumento no teor de sólidos de gordura leva a um amaciamento do pão e a uma diminuição da taxa de envelhecimento. Esta significativa redução na taxa de envelhecimento sugere uma interação entre os

triacilgliceróis saturados (TAG) da gordura sólida e a amilopectina. Os TAG saturados reagem de modo similar aos monoacilgliceróis saturados, retardando o envelhecimento, conforme foi comprovado por Smith e Johansson (2004). O aumento das quantidades e da concentração de sólidos de gordura no *shortening* pode contribuir para mais características desejáveis no pão assado (SMITH e JOHANSSON, 2004). Considerando a composição das gorduras utilizadas no presente estudo, os *blends* BL2 e BL3 apresentam os menores teores de triacilgliceróis trissaturados (SSS), com 7,5% e 6,3%, respectivamente, e por sua vez apresentam os maiores teores de TAG trinsaturados (UUU), com 43,9% e 45,7%, respectivamente, ainda assim, outros TAG como SSU e SUU modificam o comportamento plástico da gordura e faz com que elas apresentem comportamentos bem próximos entre si. E por isso pode não ter havido diferença na firmeza dos pães o quanto poderia se esperar.

No trabalho de Aini e Maimon (1996), foi sugerido que, após a produção, os *shortenings* devam ser temperados a uma temperatura mais elevada e por um dado período de tempo, antes de vir a serem utilizados à temperatura ambiente, o que garantiria melhores resultados de textura nos pães. Observaram também que os pães produzidos com *shortenings* temperados a 10 ou 30°C se apresentaram mais macios que os pães com *shortenings* temperados a 23°C após 4 dias de estocagem. Diante do exposto, pode-se considerar então que a têmpera de uma dada gordura poderia ter sido uma variável a ser analisada e que pode explicar a ausência de diferença significativa na firmeza das amostras analisadas neste trabalho, uma vez que tanto as gorduras quanto os *blends* utilizados não foram temperados. Outra hipótese foi a utilização das gorduras após terem sido fundidas, o que acabou por anular as características de cristalinidade, sobretudo na etapa de mistura da massa.

A gordura oferece ao produto final maior volume e melhor estrutura da massa, deixando uma aparência mais suave. Durante o processo de forneamento da massa, a gordura atua como lubrificante, tornando a estrutura do glúten mais flexível e reduzindo a taxa de difusão do CO₂ através da massa (TAMSTORF; JONSSON; KROG, 1987). Apesar das poucas diferenças entre as amostras analisadas, há indícios de que a utilização das gorduras/*shortenings* aqui utilizadas propiciaram os mesmos resultados citados por Tamstorf et al. (1987).

3.2.3. Qualidade de estrutura do miolo - Análise de imagem

A característica de estrutura do miolo é percebida como sendo fina ou mais grosseira, o que pode ser quantificado mediante a porosidade de cada miolo. Uma menor porosidade implica em um miolo de textura mais delicada, com distribuição mais uniforme das células de gás.

A Figura 1 ilustra os perfis de porosidade das amostras analisadas. As imagens representam as áreas selecionadas de 600x600 pixels de cada fatia. No histograma de pixels, e em uma faixa que varia de 1 a 255, foi estabelecido um limiar de 140, o qual ficou definido como padrão. O histograma ilustra como os pixels em uma imagem são distribuídos criando um gráfico do número de pixels em cada nível de intensidade de cor. As áreas escuras (ou valor tonal “zero”) representam os alvéolos, enquanto que o fundo branco corresponde à área de miolo. A análise foi realizada em triplicata para cada amostra de pão. Foram utilizadas fatias próximas das extremidades e uma da parte central de cada pão.

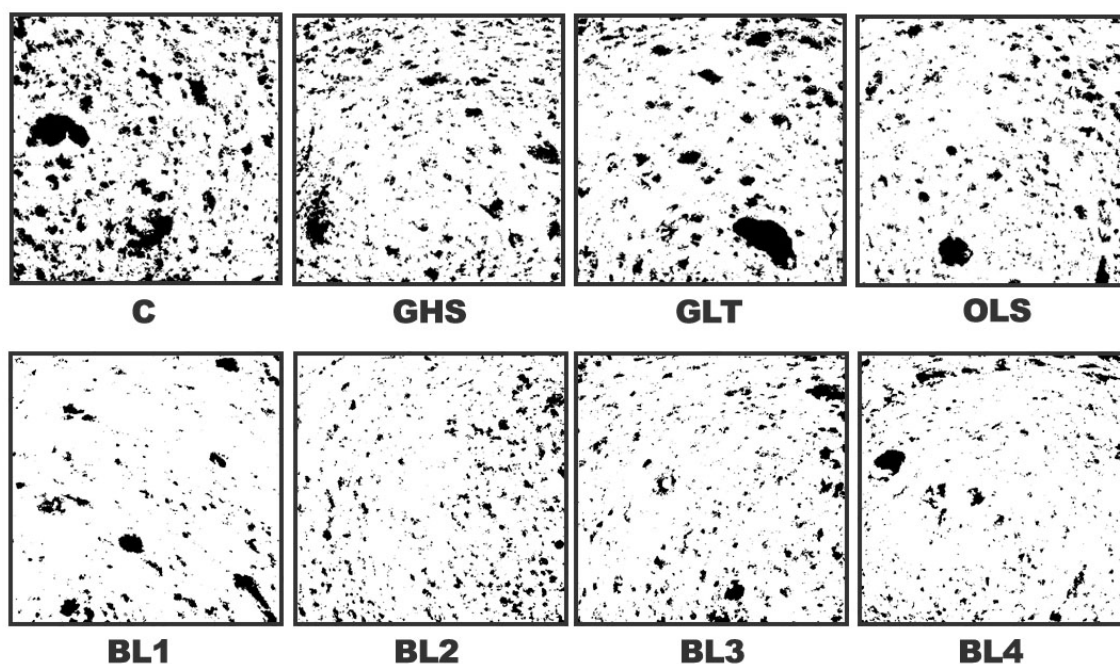


Figura 1. Porosidade dos pães, já estabelecido o limiar de 140. C: controle - sem gordura, GHS: gordura hydrogenada de soja, GLT: gordura “*low trans*”, OLS: óleo de soja, BL1, BL2, BL3 e BL4: *blends* produzidos através da Rede Neural Artificial (RNA).

O histograma de cada imagem fornece a distribuição de pixels nas imagens ao longo do intervalo tonal, com as extremidades de valores tonais preto, à esquerda, e valores tonais branco, à direita no gráfico (MEADHRA, 2002). Os resultados da análise estão expressos na Figura 2, e mostram a razão (%) entre as células de gás e a área de miolo contínua, ou seja, os pixels lidos em cada histograma referem-se às áreas dos alvéolos, enquanto que os pixels restantes são da área do miolo.

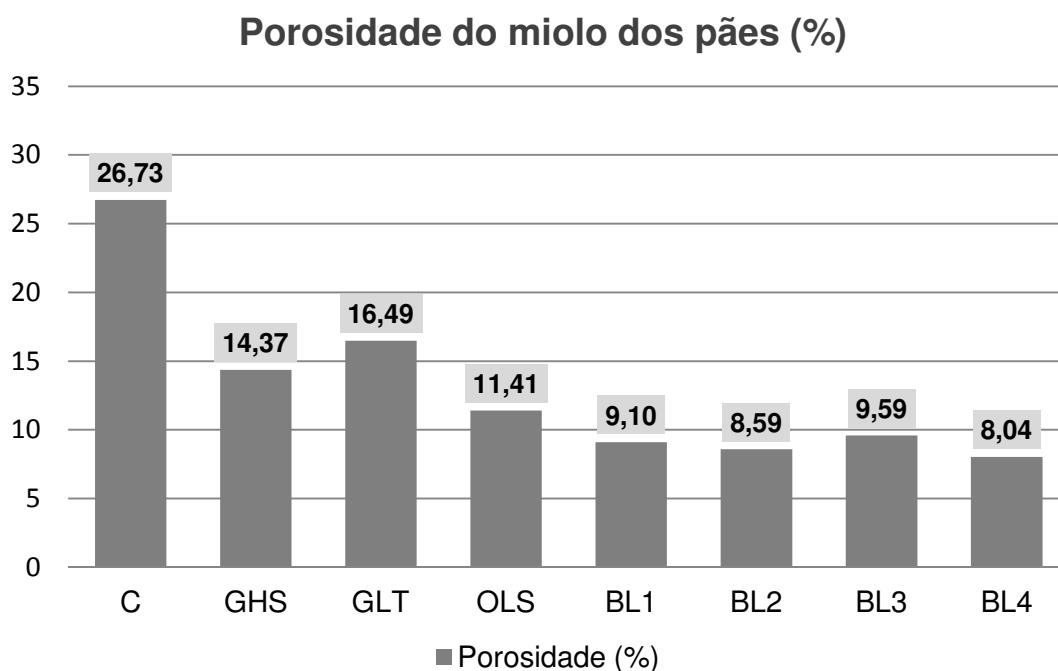


Figura 2. Porosidade do miolo dos pães. C: controle - sem gordura, GHS: gordura hidrogenada de soja, GLT: gordura “*low trans*”, OLS: óleo de soja, BL1 a BL4: *blends* produzidos através da RNA.

A estrutura do miolo pode ser percebida como sendo mais fina ou mais grosseira, e pode ser quantificada através da medida da porosidade; logo uma baixa porosidade (representada pelas áreas escuras) implica em pequenas células de gás uniformemente distribuídas, resultando em um miolo mais regular; ao passo que uma

porosidade maior corresponde a células de maior tamanho e irregularmente distribuídas. A Figura 2 mostra que a porosidade decresceu com a utilização de gordura. Nos pães controle (C), os quais foram preparados sem a adição de *shortening*, a porosidade (26,73%) foi três vezes superior ao das amostras com a adição dos *blends*. Percebe-se pela Figura 2 a presença de alvéolos maiores no miolo da amostra C, resultando num aspecto mais grosseiro do miolo.

Watanabe et al. (2002) relatam que a gordura plástica sólida ajuda na incorporação de ar durante a etapa de mistura, o que leva conseqüentemente, à incorporação de um maior número de células de ar, além disso sugerem que a gordura sólida pode bloquear alguns poros existentes nas paredes das células de gás impedindo assim o escape deste gás.

Os pães preparados com *blends* por sua vez apresentaram valores de porosidade variando entre 8,04% (BL4) a 9,59% (BL3). Através da Figura 2 percebe-se que os miolos destes pães apresentaram uma área branca (massa) mais contínua, entremeada por alvéolos pequenos e espalhados mais uniformemente, quando comparados aos pães C, GHS, GLT e OLS.

No trabalho conduzido por Chin et al. (2010) foi observado que a porosidade aumentou quando o ponto de fusão da gordura utilizada foi maior. O BL3 possui um ponto de fusão de 42,8°C (porosidade de 9,59%), enquanto que os demais BL1, BL2 e BL4 apresentam pontos de fusão de 38,5°C, 38,0°C e 38,0°C, respectivamente, e menores valores de porosidade. A amostra OLS apresentou um valor intermediário de porosidade (11,41%), porém não há como inferir alguma razão, tendo em vista que o OLS não apresenta teor de sólidos à temperatura ambiente ou de trabalho.

De acordo com Chin et al. (2010) isto pode ter sido causado devido à maior temperatura de fusão dos cristais sólidos de gordura durante a etapa de forneamento; pois isto permitiu que houvesse uma maior expansão das células de gás. Apesar de uma sutil tendência de que o mesmo pudesse ter ocorrido no presente estudo, principalmente para os *blends*, há de se considerar que não houve diferença entre os

volumes específicos obtidos (Tabela 4), e os pontos de fusão das gorduras utilizadas são muito próximos entre si; logo não é possível levar em conta esta hipótese.

No trabalho conduzido por Chin et al. (2010), observou-se que houve uma relação entre a porosidade e o volume do pão. Eles utilizaram *shortenings* em diferentes concentrações (2, 4, 6, 8 e 10%) e a porosidade foi menor nos pães com concentrações superiores a 2%, enquanto que os volumes foram maiores aos dos pães controle (sem gordura), porém com uma diferença bem mais discreta entre eles, conforme se tinha mais gordura.

Os resultados obtidos neste trabalho não apresentaram a mesma relação direta entre porosidade e volume. Nas amostras com *blends* a porosidade foi menor, porém o volume não diferiu significativamente da amostra controle, como já mencionado.

Com relação à firmeza dos pães, a porosidade deve influenciar mais no primeiro dia, pois conforme o pão envelhece, há outros fatores que podem influenciar na firmeza como retrogradação do amido e perda de umidade (BAIK; CHINACHOTI, 2000; RIBOTTA; LE BAIL, 2007). Comparando-se então os valores de porosidade com os de firmeza do Dia 01, tem-se uma diferença entre as amostras C e BL4, onde a amostra C – de maior porosidade (26,73%) foi também a mais firme (394,11g). Apesar de parecer contraditório, no caso uma menor porosidade na análise realizada significa melhor distribuição alveolar, o que pode ter sido consequência de uma massa mais estruturada, e que por isso, esperava-se que refletisse em diferenças nos volumes específicos. Para a firmeza do miolo no Dia 07, há uma relação entre a porosidade menor e menores valores de firmeza, sobretudo quando se compara os pães com *blends*, com os pães com gordura GHS e o controle (C).

A gordura parece controlar a migração e a liberação dos gases da matriz de massa, facilitando uma liberação suave e gradual dos gases presentes nas células conforme se avança em direção ao final da etapa de fermentação (*proofing*). A gordura desempenha um importante papel na manutenção e na proteção da massa aerada (MOUSIA et al., 2007).

3.2.4. Cor

Comparando-se os valores das diferenças de cor entre as amostras adicionadas de gordura com a amostra controle (C), nota-se que não houve diferença significativa entre todas as amostras (Tabela 6).

Tabela 6. Diferença de cor dos pães durante o período de estocagem.

Diferença de cor (ΔE)			
Amostra	Dia 01	Dia 04	Dia 07
C	0,00	0,00	0,00
GHS	2,11 ^a $\pm$ 1,14	0,65 ^a $\pm$ 0,43	0,83 ^a $\pm$ 0,53
GLT	2,17 ^a $\pm$ 1,59	1,10 ^a $\pm$ 0,61	0,94 ^a $\pm$ 0,51
OLS	2,23 ^a $\pm$ 1,40	1,43 ^a $\pm$ 0,29	1,47 ^a $\pm$ 0,78
BL1	1,15 ^a $\pm$ 0,18	1,02 ^a $\pm$ 0,44	1,36 ^a $\pm$ 0,96
BL2	1,33 ^a $\pm$ 0,34	1,76 ^a $\pm$ 0,83	0,84 ^a $\pm$ 0,44
BL3	1,41 ^a $\pm$ 0,17	2,48 ^a $\pm$ 1,15	1,67 ^a $\pm$ 0,70
BL4	1,08 ^a $\pm$ 0,06	1,51 ^a $\pm$ 0,33	1,05 ^a $\pm$ 0,32

C: controle - sem gordura, GHS: gordura hidrogenada de soja, GLT: gordura “*low trans*”, OLS: óleo de soja, BL1 a BL4: *blends* produzidos através da RNA. Médias $\pm$ desvio padrão, n=3. Médias na mesma coluna seguidas por letras idênticas não diferem significativamente entre si (p<0,05).

Cauvain & Young (2007) afirmam que é esperado que pães que apresentem alvéolos menores e mais uniformes possam dar a percepção de pães mais brancos e brilhantes, e apesar das diferenças de porosidade relatadas no item anterior, isto não se refletiu na cor das amostras analisadas.

Isto está em acordo com os resultados obtidos por O'Brien et al. (2000), os quais avaliaram amostras de pão de forma formulados sem açúcar ou enzimas e com adição de gordura microencapsulada, utilizando o sistema CIELab* em colorímetro CR-300 (Minolta, Osaka, Japão), e observaram que não há interferência deste ingrediente na coloração quando comparada com o controle.

3.2.5. Umidade dos pães

A umidade dos pães determinada nos Dias 01, 04 e 07, após o processamento, está apresentada na Tabela 7.

Tabela 7. Umidade dos pães durante o período de estocagem

Umidade (%)			
Amostra	Dia 01	Dia 04	Dia 07
C	35,56 ± 1,09 ^{aA}	35,11 ± 1,43 ^{aA}	35,11 ± 1,76 ^{aA}
GHS	32,82 ± 0,51 ^{bA}	32,91 ± 0,61 ^{bA}	32,06 ± 0,71 ^{bA}
GLT	32,47 ± 0,46 ^{bA}	32,99 ± 0,31 ^{bA}	32,27 ± 0,50 ^{bA}
OLS	33,15 ± 1,00 ^{bA}	32,94 ± 0,01 ^{bA}	32,48 ± 0,65 ^{bA}
BL1	32,58 ± 0,29 ^{bA}	32,65 ± 0,30 ^{bA}	31,84 ± 0,77 ^{bA}
BL2	33,19 ± 0,92 ^{bA}	33,14 ± 0,58 ^{abA}	32,73 ± 1,66 ^{bA}
BL3	34,36 ± 1,90 ^{abA}	32,61 ± 0,75 ^{bA}	32,55 ± 0,54 ^{bA}
BL4	32,91 ± 0,45 ^{bA}	32,62 ± 0,47 ^{bA}	32,11 ± 0,99 ^{bA}

C: controle - sem gordura, GHS: gordura hidrogenada de soja, GLT: gordura "low trans", OLS: óleo de soja, BL1, BL2, BL3 e BL4: *blends* produzidos através da Rede Neural Artificial (RNA). Médias ± desvio padrão, n=3. Médias na mesma coluna seguidas por letras minúsculas idênticas não diferem significativamente entre si (p<0,05). Médias na mesma linha seguidas por letras maiúsculas idênticas não diferem significativamente entre si (p<0,05).

Os valores obtidos estão bastante próximos aos obtidos por Chin et al. (2010), onde os teores de umidade oscilaram numa faixa entre 24-35%.

Observa-se que em todos os dias de análise houve diferença significativa da umidade da amostra controle (C) em relação à umidade das demais amostras. Excetuando-se apenas a amostra BL3 (no Dia 01) e a amostra BL2 (no Dia 04), todas as demais apresentaram um teor de umidade menor que o da amostra controle (C), o qual encontra-se próximo a 35% de umidade. Esta diferença de umidade também pode

ser explicada com base na diferença de absorção de água entre as amostras com e sem adição de gordura, conforme demonstrado anteriormente na Tabela 6 do Capítulo 2. Este valor foi utilizado para o cálculo da quantidade de água a ser adicionada a cada formulação. A absorção da amostra controle foi de 59%, enquanto que para as amostras com gordura, ficou na ordem de 55%.

De acordo com Delcour e Hosney (2010), altos níveis de *shortening* na massa requerem níveis mais baixos de água para que seja alcançada a consistência adequada. Entretanto, de acordo com Fu et al. (1997), este efeito plasticizante se limita ao redor de 5% de adição de lipídios na massa. O *shortening* não se dissolve na água e portanto não é hidratado por ela; por consequência, o *shortening* pode recobrir as estruturas formadoras da massa, como as proteínas e os grânulos de amido, impedindo-os de absorver água durante o processo de mistura (CHIN et al., 2010).

De acordo com Ghotra et al. (2002) e O'Brien (2004), a presença de triacilgliceróis trissaturados como (PLSt e StLSt, além do StOSt), assegura às gorduras propriedades de aeração, lubrificação e de barreira à umidade. Os triacilgliceróis trissaturados (SSS) também conferem importantes qualidades como estrutura e barreira à umidade. Estes triacilgliceróis predominam nos *blends* BL1 e BL4 e também na gordura GLT, logo, era de se esperar que os demais *blends* (BL2 e BL3) e o óleo de soja (OLS), apresentassem uma perda de umidade maior ao longo da estocagem, o que não ocorreu.

No que diz respeito à perda de umidade durante a estocagem, a Tabela 7 mostrou que não houve diferença significativa entre as umidades medidas ao longo dos sete dias para todas as amostras, o que contraria o observado por Bosmans et al. (2013) e Luyts et al. (2013). Uma possível explicação para isto foi que os pães permanecerem embalados durante todo o tempo de estocagem, antes de irem à estufa de circulação de ar em cada dia de análise. Isto pode ter colaborado para obtenção de resultados sem diferença entre si.

3.2.6. Atividade de água

A atividade de água dos pães determinada nos Dias 01, 04 e 07, após o processamento, está apresentada na Tabela 8.

Tabela 8. Atividade de água dos pães durante o período de estocagem.

Atividade de água (Aw)			
Amostra	Dia 01	Dia 04	Dia 07
C	0,959 ± 0,005 ^{aA}	0,959 ± 0,002 ^{aA}	0,957 ± 0,006 ^{aA}
GHS	0,957 ± 0,003 ^{aA}	0,953 ± 0 ^{aA}	0,954 ± 0,001 ^{aA}
GLT	0,958 ± 0,002 ^{aA}	0,956 ± 0,002 ^{aA}	0,955 ± 0,002 ^{aA}
OLS	0,958 ± 0,005 ^{aA}	0,953 ± 0,008 ^{aA}	0,957 ± 0,003 ^{aA}
BL1	0,957 ± 0,002 ^{aA}	0,954 ± 0,003 ^{aA}	0,955 ± 0,004 ^{aA}
BL2	0,958 ± 0,001 ^{aA}	0,958 ± 0,002 ^{aA}	0,956 ± 0,005 ^{aA}
BL3	0,959 ± 0,002 ^{aA}	0,958 ± 0,003 ^{aA}	0,957 ± 0,002 ^{aA}
BL4	0,957 ± 0,002 ^{aA}	0,956 ± 0,002 ^{aA}	0,956 ± 0,002 ^{aA}

C: controle - sem gordura, GHS: gordura hidrogenada de soja, GLT: gordura “*low trans*”, OLS: óleo de soja, BL1 a BL4: *blends* produzidos através da RNA. Média ± desvio padrão, n=3. Médias na mesma coluna seguidas por letras minúsculas idênticas não diferem significativamente entre si (p<0,05). Médias na mesma linha seguidas por letras maiúsculas idênticas não diferem significativamente entre si (p<0,05).

Nota-se, pela análise da **Tabela 8**, que não houve diferença significativa entre as amostras em todos os três dias analisados. Os valores de atividade de água para os pães estão consistentes com o observado por Beuchat (1981), onde os valores variaram de 0,95 to 1,00 para pão. Tais valores são considerados altos e ideais para o desenvolvimento de microrganismos, principalmente fungos. Assim, os pães são normalmente adicionados de conservantes anti-fúngicos, como o propionato de cálcio, e possuem *shelf-life* de 10 a 12 dias.

Fortoul e Rosell (2011) mencionam que embora fatores como teor de umidade e atividade de água desempenhem um importante papel durante a estocagem do pão, outros fatores como estrutura molecular, porosidade e o limite da crosta, influenciam enormemente a migração de água através do miolo até a crosta, sendo que as contribuições que cada um destes fatores dão, permanecem não esclarecidas até o momento.

3.2.7. Retrogradação da amilopectina do miolo do pão

A variação de entalpia de retrogradação da amilopectina (ΔH_r) do miolo dos pães ao longo do período de estocagem é mostrada, na Figura 3 (pães com gorduras padrão e óleo de soja) e na Figura 4 (os pães com *blends*). Os resultados foram assim separados para melhor visualização das curvas. A análise por DSC foi conduzida de acordo com a metodologia descrita no item 2.2.1.2 (f).

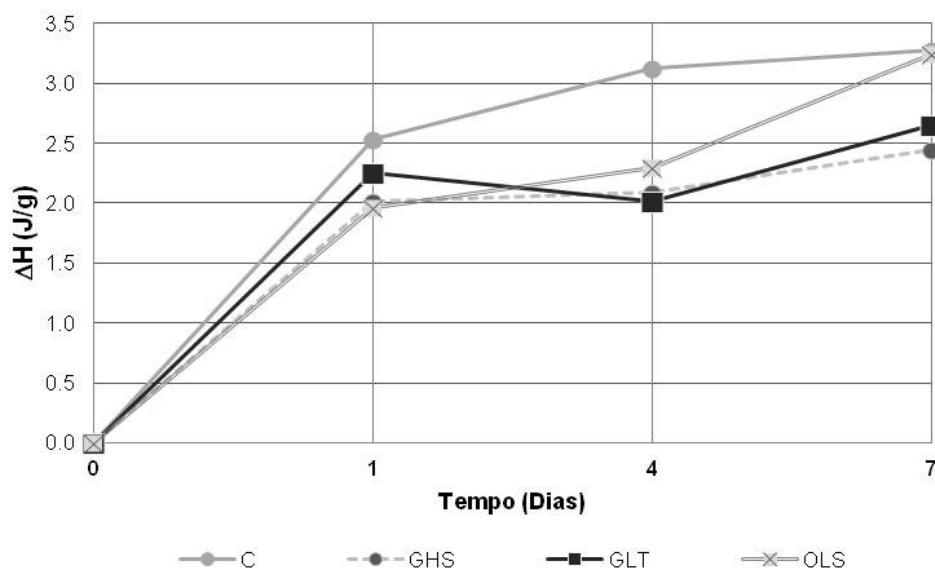


Figura 3. Efeito das gorduras padrão sobre a entalpia de retrogradação (ΔH_r) do miolo do pão durante o armazenamento a 20°C.

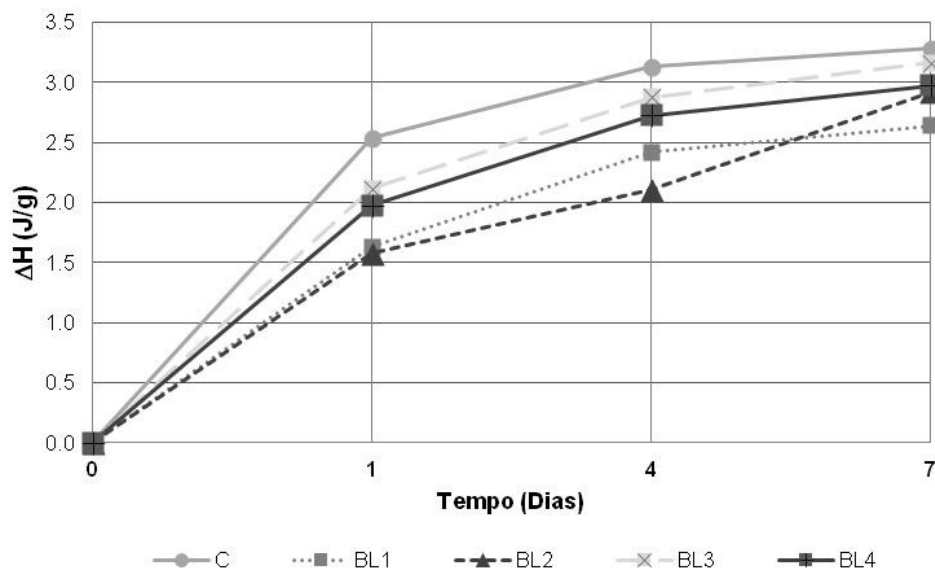


Figura 4. Efeito dos *blends* sobre a entalpia de retrogradação (ΔH_r) do miolo do pão durante o armazenamento a 20°C.

A gelatinização do amido é um processo irreversível, entretanto, se a amostra é estocada por pelo menos um dia antes do reaquecimento, uma nova endoterma será observada próxima ao intervalo da gelatinização. A variação da entalpia de retrogradação (ΔH_r) corresponde à energia necessária para fundir a amilopectina e é proporcional à retrogradação.

A Figura 3 mostra que a entalpia de retrogradação (ΔH_r) aumentou progressivamente ao longo do período de armazenamento, à exceção da amostra GLT, que teve uma ligeira queda do primeiro para o quarto dia, para só depois voltar a crescer. Importante ressaltar também o desempenho das gorduras comerciais GHS e GLT, cuja variação de entalpia foi sempre menor que a do pão controle (C), evidenciando assim o papel atribuído à gordura de retardar o envelhecimento do pão. Apesar da entalpia do pão controle ter sido superior a dos demais pães em todos os dias, a maior variação foi da amostra OLS (65%), terminando com 3,25 J/g.

A Figura 4, por sua vez, permite notar que em todos os pães elaborados com os *blends* a entalpia de retrogradação (ΔH_r) aumentou durante os sete dias, sendo sempre inferior ao do pão controle. A amostra BL2 apresentou a maior variação dentre todos pães estudados (85%), ao passo que as amostras GHS e GLT tiveram as menores variações (22% e 17%, respectivamente).

Durante o forneamento do pão, o grânulo de amido é gelatinizado, fazendo com a que amilopectina presente perca a sua cristalinidade. Durante o armazenamento do pão, enquanto que algumas amiloses formam complexos de inclusão com lipídios, a amilopectina se reorganiza dentro de uma estrutura mais cristalina, e à esta reorganização dá-se o nome de retrogradação (ELIASSON, 2003).

A retrogradação do amido gelatinizado resulta da formação de agregados cristalinos ou reassociação das moléculas de amilose e amilopectina com a liberação de água num fenômeno denominado sinérese (THOMAS; ATWELL, 1999). No pão, a retrogradação da amilose ocorre durante as primeiras horas após o forneamento. A retrogradação da amilopectina ocorre após um tempo, e parece ser um dos principais fenômenos responsáveis pela firmeza do miolo durante o armazenamento (ELIASSON, 2003; RIBOTTA; LE BAIL, 2007).

Quando a amostra de pão é estocada por pelo menos um dia antes do reaquecimento no DSC, uma nova endoterma – além da correspondente à fusão do complexo amilose-lipídio - será observada próxima ao intervalo da gelatinização. Este pico é atribuído à fusão da amilopectina recristalizada e ocorre na faixa de 45-65 °C.

Primo-Martín (2007) afirma que, durante o resfriamento e estocagem de pães, a estrutura cristalina do amido é reorganizada limitadamente, a qual causa mudanças significativas nas propriedades mecânicas dos pães.

A partir disso, e observando os valores de entalpia, podemos concluir que uma vez que a entalpia dos pães com gordura foi menor que o do pão controle, isto pode significar que houve menor gelatinização do amido nas amostras com gorduras e *blends*. O efeito prático dessa ocorrência foi visto na firmeza dos pães adicionados de gordura, a qual foi menor que a do pão controle, comprovando a ação antienvelhecimento a elas atribuída.

4. Conclusão

A adição de gordura, não promoveu um aumento significativo no volume específico dos pães, como era de se esperar. Porém, foi possível ter um indicativo de que gorduras mais sólidas podem contribuir para um aumento no volume do pão. A análise de porosidade mostrou que foi nítida a diferença entre as amostras de pães, sendo que os adicionados de *blends* se apresentaram com alvéolos menores e mais regulares, os quais foram relacionados a um pão mais macio.

A firmeza do miolo apresentou resultados interessantes, pois os pães adicionados de gordura, sobretudo a partir do quarto dia de estocagem, apresentaram-se menos firmes que o controle, confirmando que a gordura pode atenuar o envelhecimento, o que foi constatado pela análise térmica, na qual os pães com gordura tiveram uma taxa de envelhecimento menor que o do pão controle, muito provavelmente devido à menor retrogradação da amilopectina.

Durante o período de estocagem não foi percebida nenhuma influência das gorduras sobre a umidade e atividade de água dos pães, pois não houve variação destes parâmetros ao longo dos sete dias. Apesar da diferença de porosidade relatada, a análise de cor dos miolos dos pães também não acusou qualquer influência da gordura para este parâmetro.

Diversos estudos comprovam as variadas vantagens tecnológicas que a utilização de gorduras/*shortenings* trazem aos pães como: lubrificação da massa, aumento do crescimento da massa e do volume do pão além de um aumento da maciez do pão e extensão de sua vida de prateleira. Frente a isto, é inegável que a utilização deste ingrediente não pode ser descartada.

As análises realizadas no presente estudo mostraram que a utilização Rede Neural Artificial foi eficiente em formular gorduras de soja, com desempenho tecnológico semelhante aos das gorduras comerciais. Logo, vislumbra-se que a utilização da tecnologia de Redes Neurais Artificiais para formular e elaborar gorduras à base de soja permite a obtenção de *shortenings* com menor teor de ácidos graxos saturados e também com baixo teor de ácido graxo *trans*.

5. Agradecimentos

Agradecemos a Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de Doutorado concedida, e a FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio financeiro a este projeto de pesquisa (Processo nº 2009/10081-2). Agradecemos também a Triângulo Alimentos, pela doação das gorduras utilizadas.

6. Referências bibliográficas

AACC – American Association of Cereal Chemists. **Approved methods of the American Association of Cereal Chemists**. 11ª ed. St. Paul, 2010.

ABIMA – Associação Brasileira das Indústrias de Massas Alimentícias, Pão e Bolo Industrializados, 2013. **Estatísticas**. Disponível em: <http://www.abima.com.br/estatistica_pao.php#tabs>. Acessado em 16/01/2014.

ABIP – Associação Brasileira da Indústria de Panificação, 2013. **Desempenho do setor de panificação e confeitaria brasileiro 2012**. Disponível em: <http://www.abip.org.br/perfil_internas.aspx?cod=333>. Acessado em 26/06/2013.

AINI, I.N; MAIMON, C.H.C. Characteristics of white pan bread as affected by tempering of fat ingredient. **Cereal Chemistry**. v.73, n.4, p.462-465, 1996.

ALMEIDA, E.L. **Estudo de pão francês pré-assado congelado elaborado com farinha do trigo integral: influência da formulação, processo e estocagem congelada**. 2006. 274p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

A.O.A.C – Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 16ª ed., Arlington, 2000.

AOCS – American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 5ª ed., Champaign, 1997.

BAIK, M.Y.; CHINACHOTI, P. Moisture redistribution and phase transitions during bread staling. **Cereal Chemistry**, v.77, n.4, p.484-488, 2000.

BEUCHAT, L.R. Microbial stability as affected by water activity. **Cereal Foods World**, v. 26, n. 7, p. 345-349, 1981.

BOSMANS, G.M.; LAGRAIN, B.; FIERENS, E.; DELCOUR, J.A. The impact of baking time and bread storage temperature on bread crumb properties. **Food Chemistry**, v.141, p.3301-3308, 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 54, de 12 de novembro de 2012. **Dispõe sobre o Regulamento técnico sobre informação nutricional complementar**, em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0054_12_11_2012.html>. Acesso em 30/08/2013.

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

CAUVAIN, S.P.; YOUNG, L.S. Technology of Breadmaking. New York: Springer Science and Media Business, 2007. 2ª ed., 354p.

CHIN, N.L.; RAHMAN, R.A.; HASHIM, D.M.; KOWNG, S.Y. Palm oil shortening effects on baking performance of white bread. **Journal of Food Processing Engineering**. v.33, p.413-433, 2010.

COSTA, A.G.V.; BRESSAN, J.; SABARENSE, C.M. Ácidos graxos *trans*: alimentos e efeitos na saúde. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v.56, P.12-21, 2006.

COSTALES, R.; FERNANDEZ, A. Hidrogenación y Interesterificación. In: Temas selectos en aceites y grasas. Ed. BLOCK, J.M.; BARRERA-ARELLANO, D. Ed. Edgard Blucher, São Paulo, p.299-344, 2009.

DELCOUR, J.A.; HOSENEY, R.C. **Principles of Cereal Science and Technology**. 3ª ed., AACC International, Inc.: St. Paul, 2010.

ELIASSEN, A.C.; LARSSON, K. **Cereals in breadmaking: a molecular colloidal approach**. Ed. Marcel Drekker, New York, 2007.

ELIASSEN, A.-C. Utilization of thermal properties for understanding baking and staling processes. In: BRESLAUER, K. J.; KALETUNC, G. (Eds.). **Characterization of cereals and flours: properties, analysis and applications**. Marcel Dekker, Inc., New York, 2003. Paginação irregular.

ELIASSEN, A.C. Interactions between starch and lipids studied by DSC. **Thermochimica Acta**, v.246, p.343-356, 1994.

FORTOUL, R.A.; ROSELL, C.M. Physico-chemical changes in breads from bake off technologies during storage. **LWT-Food Science and Technology**, v.44, p.631-636, 2011.

FU, J.; MULVANEY, S.J.; COHEN, C. Effect of added fat on the rheological properties of wheat flour doughs. **Cereal Chemistry**. v.74, p.304-311, 1997.

GANDRA, K.M. **Aplicação de gorduras "low trans" à base de soja, formuladas utilizando rede neural artificial, em biscoitos laminados**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

GARCIA, R.K; GANDRA, K.M; BLOCK, J.M.; ARELLANO, D.B. Neural networks to formulate special fats. **Aceites y Grasas**, v.63, n.3, p.245-252, 2012.

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

HOSENEY, C. **Principles of cereal science and technology**. St. Paul: AACC, Inc., 1998. 2a ed., 2a impressão. 378p.

HUSCHKA, B.; CHALLACOMBE, C.; MARANGONI, A.G.; SEETHARAMAN, K. Comparison of oil, shortening, and a structured shortening on wheat dough rheology and starch pasting properties. **Cereal Chemistry**, v.88, n.3, p.253-259, 2011.

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.

LUYTS, A.; WILDERJANS, E.; VAN HAESSENDONCK, I.; BRIJS, K.; COURTIN, C.M.; DELCOUR, J.A. Relative importance of moisture migration and amylopectin retrogradation for pound cake crumb firming. **Food Chemistry**, v.141, p.3960-3966, 2013.

MATZ, S.A. **Ingredients for bakers**. 2^a ed. McAllen, Texas: Pan-Tech International, Inc., 1997.

MEHTA, K.L.; SCANLON, M.G.; SAPIRSTEIN, H.D.; PAGE, J.H. Ultrasonic investigation of the effect of vegetable shortening and mixing time on the mechanical properties of bread dough. **Journal of Food Science**, v.74, p.E455-E461, 2009.

MOUSIA, Z.; CAMPBELL, G.M.; PANDLELLA, S.S; WEBB, C. Effect of level, mixing pressure and temperature on dough expansion capacity during proving. **Journal of Cereal Science**. v.46, p.139-147, 2007.

O'BRIEN, R.D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 2^a ed.CRC Press, New York, 2004.

O'BRIEN, C.M.; GRAU, H.; NEVILLE, D. P.; KEOGH, M.K.; ARENDT, E.K. Functionality of microencapsulated high-fat powders in wheat bread. **European Food Research Technology**, Berlin, v.212, p.64-69, 2000.

PAREYT,B.; FINNIE, S.M.; PUTSEYS, J.A.; DELCOUR, J.A. Lipids in Bread making: sources, interactions, and impact on bread quality. **Journal of Cereal Science**, v.54, p. 266-279, 2011.

PENTEADO, A.F.T. **Aplicação de gorduras "low trans" à base de soja, formuladas utilizando rede neural artificial, em biscoitos laminados**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

PRIMO-MARTÍN, C.; VAN NIEUWENHUIJZEN, N.H.; HAMERA, R.J.; VAN VLIETA, T. Crystallinity changes in wheat starch during the bread-making process: starch crystallinity in the bread crust. **Journal of Cereal Science**, v.45, p.219–226, 2007.

RIBEIRO, A.P.B.; MASUCHI, M.H.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G. Chemical interesterification of soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Influence of the reaction time. **Química Nova**, v.32, n.4, p.939-945, 2009.

RIBOTTA, P.D.; BAIL, A. Thermo-physical assessment of bread during staling. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie – Food Science and Technology**, v.40,p.879-884, 2007.

SCARANTO, B.A.A. **Aplicação de redes neurais na formulação de gorduras interesterificadas para bolo baseada em gorduras interesterificadas de soja e algodão**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

SMALLWOOD, N.J. Using computers for oil blending. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.66, n.5, p.644-648, 1989.

SMITH, P.R.; JOHANSSON, J. Influences of the proportion of solid fat in a shortening on loaf volume and staling of bread. **Journal of Food Processing and Preservation**. v.28, p.359-367, 2004.

STAUFFER, C.E. Fats and oils in bakery products. **Cereal Foods World**, St. Paul, v.43, n.3, p.120-126, 1998.

TAMSTORF, S.; JONSSON, T.; KROG, N. The role of fats and emulsifiers in baked products. IN: BLANSHARD, J.M.V.; FRAZIER, P.J.; GALLIARD, T. **Chemistry and physics of baking: materials, processes, and products**. London: The Royal Society of Chemistry, cap. 6, p.75-88, 1987.

THOMAS,D.J; ATWELL,W.A. **Starch**. 1 ed. St. Paul: Eagan Press, 1999.

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.

WATANABE, A.; LARSSON, H.; ELIASSON, A.C. Effect of physical states of nonpolar lipids on rheology and microstructure of gluten-starch and wheat flour doughs. **Cereal Chemistry**. v.79, n.2, p.203-209, 2002.

Conclusões gerais

Através dos resultados apresentados neste estudo, foi possível comprovar a eficiência da utilização da tecnologia de Rede Neural Artificial (RNA) para a formulação e obtenção de gorduras específicas pra aplicação em panificação. Comparando-se os *blends* formulados pela RNA, observou que o comportamento plástico destas gorduras em muito se assemelhou ao das gorduras comerciais utilizadas como padrão. Como inicialmente proposto, foi possível obter gorduras com baixo teor de ácidos graxos *trans* e também com um teor reduzido de ácidos graxos saturados em relação ao da gordura *low trans* disponível no mercado. Deste modo é possível atender à exigência nutricional e legal de um produto final com reduzido teor de gordura *trans*, e com viabilidade tecnológica.

A adição deste *blends* em pães de forma não promoveu um aumento significativo no volume específico dos pães. Entretanto, foi possível observar nítida diferença entre as amostras de pães, onde aqueles adicionados dos *blends* se apresentaram com alvéolos menores e mais regulares. Isto foi comprovado e relacionado com a maciez dos pães. A análise de firmeza do miolo confirmou que quando houve a adição de gordura estes pães apresentaram-se menos firmes que o controle (sem gordura), confirmando o papel atribuído à gordura de atenuar o envelhecimento.

Com relação ao envelhecimento dos pães, através da análise térmica observou-se que os pães com gordura tiveram uma taxa de envelhecimento menor que o do pão controle, muito provavelmente devido à menor retrogradação da amilopectina.

Durante o período de estocagem não foi percebida nenhuma influência das gorduras sobre a umidade e atividade de água dos pães, pois não houve variação destes parâmetros ao longo dos sete dias. Apesar da diferença de porosidade relatada, a análise de cor dos miolos dos pães também não acusou qualquer influência da gordura para este parâmetro.

Por fim, é possível constatar que as gorduras formuladas pela RNA podem ser uma alternativa viável para a produção *shortenings* a base de soja e com menor teor de ácido graxo *trans* e além do reduzido teor de ácidos graxos saturados.