

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS ALIMENTOS

**“COMPORTAMENTO TÉRMICO DE GORDURAS TÉCNICAS
PRODUZIDAS NO BRASIL”**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de mestre em Ciência dos Alimentos.

JANE MARA BLOCK

(Farmacêutica Bioquímica)

Florianópolis (SC)

março de 1992

"COMPORTAMENTO TÉRMICO DE GORDURAS
TÉCNICAS PRODUZIDAS NO BRASIL "

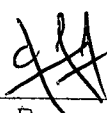
JANE MARA BLOCK

ESSA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

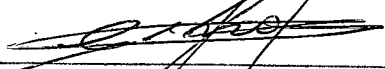
MESTRE EM CIÊNCIA DOS ALIMENTOS

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - MICROBIOLOGIA DE ALIMENTOS. APROVADA EM
SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE POS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS ALI-
MENTOS

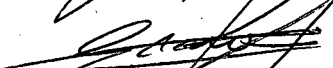
BANCA EXAMINADORA:



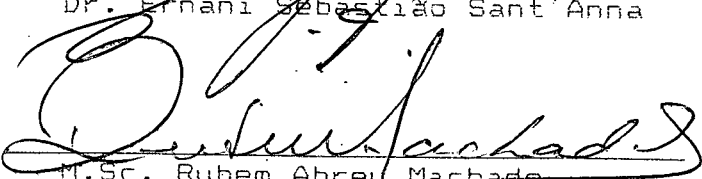
Dr. Daniel Barrera Arellano
Orientador




Prof. Ernani Sebastião Sant'anna
Coordenador do Curso



Dr. Ernani Sebastião Sant'Anna



M.Sc. Rubem Abreu Machado



Dr. Valdir Rosa Correia

Dedico:

Ao VALENTE

Aos meus meninos VINÍCIUS e MATEUS

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano, pela sua contribuição sempre amiga e pelo apoio prestado nas circunstâncias particulares em que esta dissertação foi realizada.

Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina e respectivos professores por abrirem a possibilidade da realização desta dissertação no Laboratório de Óleos e Gorduras da UNICAMP.

Agradeço aos amigos do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina Profa. Edna, Maria Alice, Cáthia e Félix, que partilharam comigo, nos momentos iniciais, o caminho percorrido na realização deste trabalho, e pela sua inestimável contribuição prestada.

Ao pessoal do Laboratório de Óleos e Gorduras da UNICAMP que tão bem me acolheu como colega de trabalho:

a Professora Dra. Lireny e aos técnicos Roseli, Renato e Rosana, sempre solícitos, pelo profissionalismo e cuidado em facilitar minha pesquisa;

a Rosemar pela paciência na orientação em técnicas necessárias ao trabalho;

a Angela, Raquel e Luna pela agradável convivência;

ao Ivan por tornar descontraída a sua indispensável contribuição no computador;

Aos amigos João, Ana, Valdir e Edí pela acolhida sempre calorosa em Florianópolis.

Aos amigos Ricardo e Benoni pela acolhida e convivência em Campinas.

A minha família pelo apoio e incentivo.

A todas as pessoas que, mesmo aqui omitidas, de alguma forma compartilharam e me ajudaram nesses últimos anos, deixo meu agradecimento coletivo.

Agradeço especialmente ao meu amigo Andres Romero Ayolo, pelo estímulo intelectual e apoio sempre presentes.

Finalmente meu agradecimento muito especial ao Valente, pela paciência e compreensão nas ocasiões mais difíceis e pelos momentos felizes compartilhados.

A CAPES meu reconhecimento pelo auxílio financeiro.

ÍNDICE

Índice de Tabelas	VI
Índice de Figuras	IX
Resumo	XIII
Summary	XIV
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	2
2.1 Lipídios	2
2.1.1 Ácidos graxos	2
2.1.2 Isomeria	5
2.1.3 Polimorfismo	6
2.1.4 Ponto de fusão	6
2.1.5 Componentes menores	8
2.2 Fontes, produção e consumo de óleos e gorduras	8
2.2.1 Fontes	8
2.2.2 Produção e consumo	9
2.3 Hidrogenação	11
2.3.1 Reação	11

2.3.2 Seletividade	12
2.3.3 Isomerização	14
2.3.4 Processos e equipamentos	18
2.3.4.1 Processo descontínuo	18
2.3.4.2 Processo contínuo	20
2.3.5 Controle do processo	20
2.3.6 Valor nutricional de produtos hidrogenados	20
2.3.6.1 Efeito dos isômeros trans	20
2.4 Margarinas	21
2.4.1 Histórico	21
2.4.2 Produção e consumo	22
2.4.3 Produtos desenvolvidos	24
2.4.4 Ingredientes básicos	27
2.4.5 Processo de fabricação de margarinas	29
2.5 Manteigas	30
2.5.1 Composição	30
2.5.2 Processamento	31
2.6 Gorduras técnicas (“Shortenings”)	33

2.6.1 Óleos e gorduras utilizados na formulação de “shortenings”	34
2.6.2 Classificação	35
2.6.2.1 “Shortenings” líquidos	35
2.6.2.2 “Shortenings” fluidos	36
2.6.2.3 “Shortenings” em pó	36
2.6.2.4 “Shortenings” plásticos	36
2.6.3 Aplicações de gorduras plásticas	36
2.6.3.1 “Shortenings” de uso geral	36
2.6.3.2 “Shortenings” de uso específico	37
2.6.4 Processamento de gorduras plásticas	37
2.7 Plasticidade e consistência de gorduras hidrogenadas	38
2.8 Reação de hidrogenação e plasticidade	38
2.8.1 Efeito da seletividade	39
2.8.2 Efeito da isomerização	41
2.8.2.1 Determinação de isômeros trans	44
2.9 Efeito das condições de processamento nas características das gorduras hidrogenadas	44
2.10 Teor de gordura sólida	47
2.11 Comportamento de cristalização	51

2.11.1	Curvas de resfriamento	52
2.12	Ponto de fusão dos triacilglicerídios	54
2.13	Índice de iodo	57
2.14	Composição em ácidos graxos	58
3.	Material e Métodos	59
3.1	Material	59
3.1.1	Amostras	59
3.1.2	Vidraria e reagentes	60
3.1.3	Equipamentos	60
3.2	Métodos	60
3.2.1	Preparação das amostras	60
3.2.2	Métodos analíticos	61
3.2.3	Análise dos dados	62
4.	Resultados e discussão	64
4.1	Comportamento térmico	64
4.2	Composição	95
4.3	Análise estatística	99
4.3.1	Coefficientes de correlação	99

4.3.2 Análise gráfica da composição	101
4.3.3 Análise gráfica do teor de gordura sólida	104
5. Conclusões	107
6. Referencias bibliográficas	108

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Ácidos graxos saturados mais comuns	4
Tabela 2.	Ácidos graxos insaturados mais comuns	4
Tabela 3.	Ponto de fusão (PF) de ácidos graxos e triacilglicerídios presentes em óleo de soja natural e parcialmente hidrogenado	7
Tabela 4.	Conteúdo de óleo das principais oleaginosas	9
Tabela 5.	Produção mundial (em toneladas) de óleos e gorduras (1960-2000)	11
Tabela 6.	Efeito das condições do processo de hidrogenação sobre a seletividade e isomerização	14
Tabela 7.	Consumo “per capita”(lb/ano) de manteiga e margarina nos Estados Unidos (1980-1988).	23
Tabela 8.	Consumo “per capita”(lb/ano) de margarinas e manteigas em diferentes países	24
Tabela 9.	Histórico das margarinas nos estados Unidos	25
Tabela 10.	Composição de margarina “standard” e “diet”	26
Tabela 11.	Margarinas comercializadas nos Estados Unidos (1976)	26
Tabela 12.	Ingredientes típicos em margarinas	28
Tabela 13.	Variação sazonal na composição de ácidos graxos da manteiga.	31
Tabela 14.	“Shortenings” de uso geral típicos	35
Tabela 15.	Efeito da seletividade na hidrogenação de óleo de soja	40

Tabela 16. Efeito da seletividade na produção de isômeros trans. Óleo de canola.	43
Tabela 17. “Solid Fat Index” em óleo de canola hidrogenado em diferentes graus de seletividade	43
Tabela 18. Teor de isômeros trans e estabilidade das formas cristalinas polimórficas em óleo de canola hidrogenado em diferentes graus de seletividade	43
Tabela 19. Dados analíticos de margarina formulada a partir de dois componentes (80/20)	50
Tabela 20. “Solid Fat Index” (SFI) em produtos hidrogenados	50
Tabela 21. Classificação de óleos e gorduras de acordo com seu comportamento de cristalização	52
Tabela 22. Temperaturas de solidificação e fusão (°C) das formas cristalinas polimórficas presentes em gorduras plásticas	55
Tabela 23. Pontos de fusão de ácidos graxos com diferentes configurações	56
Tabela 24. Índices de iodo típicos para alguns óleos e gorduras	58
Tabela 25. Valores de índice de iodo (II), teor de isômeros trans (trans), ponto de amolecimento (PA) e “Solid Fat Content” (SFC) a diferentes temperaturas	66
Tabela 26. Capacidade de resfriamento (CR), calor de cristalização (CC) e tempo de cristalização (TC), obtidos através das curvas de resfriamento na amostras analisadas	93
Tabela 27. Composição em ácidos graxos e teores de ácidos graxos saturados (Sat) e insaturados (Insat) nas amostras analisadas	96
Tabela 28. Coeficientes de correlação (r) entre os isômeros trans e outros parâmetros para as 46 amostras analisadas	99

Tabela 29. Coeficientes de correlação (r) entre os isômeros trans e outros parâmetros para as amostras de bases hidrogenadas (BA), margarinas (MA) e cremes vegetais (CV)	100
Tabela 30. Média e desvio padrão obtidos nos subgrupos das amostras de margarinas, com relação ao conteúdo de ácido oléico	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Fórmula estrutural dos triacilglicerídeos e seus componentes	3
Figura 2.	Isomeria de posição em ácidos graxos saturados	5
Figura 3.	Isomeria geométrica em ácidos graxos insaturados	6
Figura 4.	Hidrogenação de óleo de soja. Efeito do tempo de hidrogenação na concentração individual de ácidos graxos	13
Figura 5.	Enlace de uma dupla ligação (ácido graxo monoinsaturado) aos átomos do catalisador	15
Figura 6.	Enlace de duas duplas ligações (ácido graxo diinsaturado) aos átomos do catalisador	17
Figura 7.	Reator “dead end” para hidrogenação	18
Figura 8.	Esquema de uma unidade de hidrogenação típica	19
Figura 9.	Consumo “per capita” de margarina e manteiga (lb/ano) nos Estados Unidos entre 1900 e 1976	22
Figura 10.	Esquema de uma unidade de produção de margarina	30
Figura 11.	Fluxograma da produção de manteiga	32
Figura 12.	Relação entre a composição em ácidos graxos de óleo de soja hidrogenado em condições seletivas e não seletivas e seu índice de iodo	39
Figura 13.	Relação entre teor de gordura sólida (Solid Fat Index - SFI) e seletividade da reação de hidrogenação	41

Figura 14. Espectro de infravermelho em gordura hidrogenada como teor de conjugados de 1,58% (a) e 16,23%, em dissulfeto de carbono, na região de 5 a 16 μ m	45
Figura 15. Relação entre Solid Fat Index e textura em margarinas	46
Figura 16. Estrutura de duas margarinas com 10% de gordura sólida e diferentes texturas	47
Figura 17. Curvas de Solid Fat Index típicos para “shortenings” e margarinas	48
Figura 18. Solid Fat Index em diferentes tipos de margarina	49
Figura 19. Curvas de resfriamento típicas	54
Figura 20. Gordura hidrogenada em diferentes condições ao mesmo índice de iodo com pontos de fusão diversos	55
Figura 21. Curvas de resfriamento de duas amostras de gordura vegetal hidrogenada	62
Figura 22. Teor de gordura sólida (Solid Fat Content-SFC), a diversas temperaturas, das bases hidrogenadas (BA) e gorduras de uso geral (GH)	70
Figura 23. Teor de gordura sólida (Solid Fat Content-SFC), a diversas temperaturas, das gorduras para panificação (PA) e bombons (BO)	71
Figura 24. Teor de gordura sólida (Solid Fat Content-SFC), a diversas temperaturas, das gorduras para sorvete (SO) e emulsões de uso geral (EM)	72
Figura 25. Teor de gordura sólida (Solid Fat Content-SFC), a diversas temperaturas, dos cremes vegetais (CV)	73
Figura 26. Teor de gordura sólida (Solid Fat Content-SFC), a diversas temperaturas, das margarinas (MA)	74

Figura 27. Teor de gordura sólida (Solid Fat Content-SFC), a diversas temperaturas, das gorduras para frituras (FR), óleos vegetais (OV) e manteigas (MT)	75
Figura 28. Curvas de resfriamento de bases hidrogenadas (amostras BA1, BA2, e BA5)	77
Figura 29. Curvas de resfriamento de bases hidrogenadas (amostras BA3 e BA4)	78
Figura 30. Curvas de resfriamento de gorduras hidrogenadas para uso geral	79
Figura 31. Curvas de resfriamento para panificação	80
Figura 32. Curvas de resfriamento de gorduras para bombons, recheios e coberturas	81
Figura 33. Curvas de resfriamento de gorduras para sorvete	82
Figura 34. Curvas de resfriamento de emulsões para uso geral	83
Figura 35. Curvas de resfriamento de cremes vegetais (CV1, CV3, CV4, CV6)	84
Figura 36. Curvas de resfriamento de cremes vegetais (CV2, CV5, CV8)	85
Figura 37. Curvas de resfriamento de cremes vegetais (CV7, CV9)	86
Figura 38. Curvas de resfriamento de margarinas (MA 1, MA4, MA5, MA6, MA10, MA11)	87
Figura 39. Curvas de resfriamento de margarinas (MA2, MA3, MA7)	88
Figura 40. Curvas de resfriamento de margarinas (MA8, MA9, MA12, MA13, MA14)	89
Figura 41. Curvas de resfriamento de gorduras para fritura	90
Figura 42. Curvas de resfriamento de óleos vegetais	91

Figura 43. Curvas de resfriamento de manteigas	92
Figura 44. Análise gráfica das 46 amostras analisadas com relação à composição em ácidos graxos	102
Figura 45. Análise gráfica das 46 amostras analisadas com relação ao teor de gordura sólida	105

RESUMO

O mercado brasileiro de gorduras vegetais é constituído de uma ampla variedade de produtos hidrogenados para uso específico, principalmente a nível industrial. No presente trabalho, foram estudadas 6 amostras de bases hidrogenadas (BA), 4 gorduras de uso geral (GH), 2 gorduras para panificação (PA), 2 gorduras para fritura (FR), 1 gordura para sorvete (SO), 2 gorduras para bombons, recheios e coberturas (BO), 2 emulsões de uso geral (EM), 9 cremes vegetais (CV), 14 margarinas (MA), 2 óleos vegetais (OV) e 2 manteigas (MT).

Nas amostras citadas foram realizadas determinações de índice de iodo, ponto de amolecimento, teor de isômeros trans, teor de gordura sólida, composição em ácidos graxos e curvas de resfriamento.

O teor de isômeros trans determinado na maioria das amostras foi alto, em torno de 30%, variando entre 0 e 62%. Nos óleos vegetais não foi detectada a presença de ácidos graxos trans, uma vez que em produtos de origem vegetal estes compostos são formados em reações químicas como a hidrogenação e a oxidação. Nas manteigas analisadas obteve-se um valor de trans de 4 e 6.2%.

Foram identificados grupos de gorduras de acordo com as diferentes composições apresentadas pelas amostras, enquanto propriedades térmicas como o teor de gordura sólida e ponto de amolecimento apresentaram pouca semelhança entre os grupos de amostras e entre as amostras.

Em função do estudo ter sido realizado em amostras comerciais apresentando grande diversidade em composição e características físico-químicas, não foi possível identificar claramente nenhum efeito ou relação direta dos isômeros trans no comportamento térmico das gorduras.

Aparentemente quase todas as gorduras de uso específico no Brasil são produzidas a partir de misturas de óleos de soja com diferentes graus de hidrogenação.

SUMMARY

The shortening brasilian market has wide range of products for specific use, mainly at industrial level.

In the present work were studied six samples of hydrogenated stocks, four shortenings for general purpose, two for baking, two for frying, one for ice-cream, two for confectionery, two emulsions, nine spreads, fourteen margarines, two vegetable oils and two butters.

Were determined in all the samples iodine index, softening point, trans-fatty acids, solid fat content, fatty acid composition and cooling curve.

In the most of the samples were observed high levels (30%) of trans fatty acids in most of the samples, varying between 0-62%. Trans fatty acid was not detected in vegetable oils, because these compounds are formed during hydrogenation and oxidation of oils. Butter showed 4 and 6% trans fatty acid values.

According to the composition of the samples groups of fats were indentified, whereas correlations for thermal characteristics were not found.

Because the research was done in commercial samples presenting such large range of composition in physico-chemical characteristics, it was not possible to clearly identify any correlations of trans fatty acid with thermal propperties.

In Brazil most of shortenings are produced from blends of soybean oils with different levels of hydrogenation.

1. INTRODUÇÃO

Em decorrência do desenvolvimento tecnológico alcançado nas áreas de produção, extração, processamento e modificação de óleos e gorduras durante esse século, houve uma sensível modificação nos hábitos alimentares dos consumidores por quase todo o mundo. As gorduras vegetais hidrogenadas passaram a possuir características técnicas e nutricionais cada vez mais específicas, evolução esta acompanhada por um acentuado aumento no seu consumo. Em contrapartida, gorduras animais como a banha e a manteiga tiveram seu consumo diminuído drasticamente.

Atualmente, o mercado consumidor exige produtos muito diferenciados, cujas formulações incluem gorduras com características especiais, utilizadas com o objetivo de melhorar as qualidades sensoriais de uma variedade muito grande de alimentos como sorvetes, produtos de panificação e confeitaria, frituras, chocolates, biscoitos, maioneses e outros.

Essas gorduras específicas são produzidas, na sua maioria, a partir de óleos vegetais submetidos ao processo de hidrogenação, capaz de modificar sua composição e as propriedades físico-químicas. A alteração na consistência é talvez o fator mais importante na produção de gorduras hidrogenadas, pelo fato de ser a propriedade que determinará o uso específico.

Os critérios utilizados para a formulação de gorduras plásticas são baseados nas respostas obtidas através de curvas de resfriamento e teor de gordura sólida (Solid Fat Content - SFC). Apesar disso, as decisões a nível industrial são tomadas de maneira empírica, baseadas na experiência pessoal dos técnicos responsáveis. Dessa maneira, ajustes são necessários, quando a formulação não atende aos padrões exigidos por determinado produto.

O objetivo do presente trabalho foi primeiramente determinar as características dos diferentes produtos existentes no mercado, bem como identificar as similaridades e diferenças nos diversos produtos. Além disso, procurou-se estudar o efeito dos ácidos graxos trans no comportamento térmico das gorduras hidrogenadas, uma vez que esses compostos podem interferir nos processos de fusão e cristalização, e conseqüentemente nas características finais desses produtos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

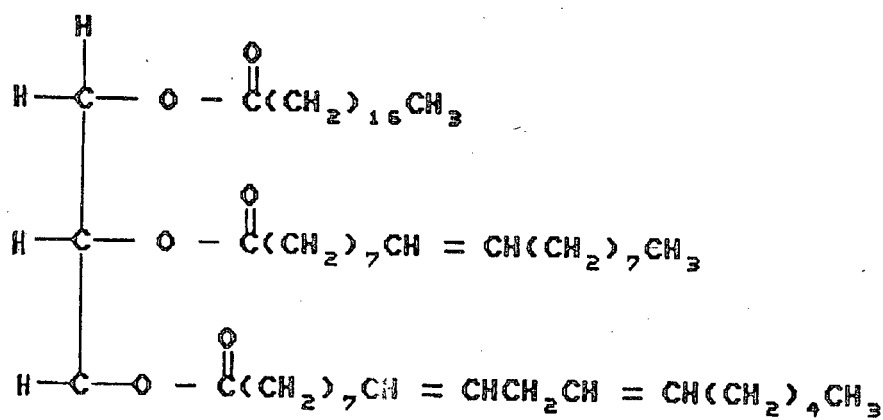
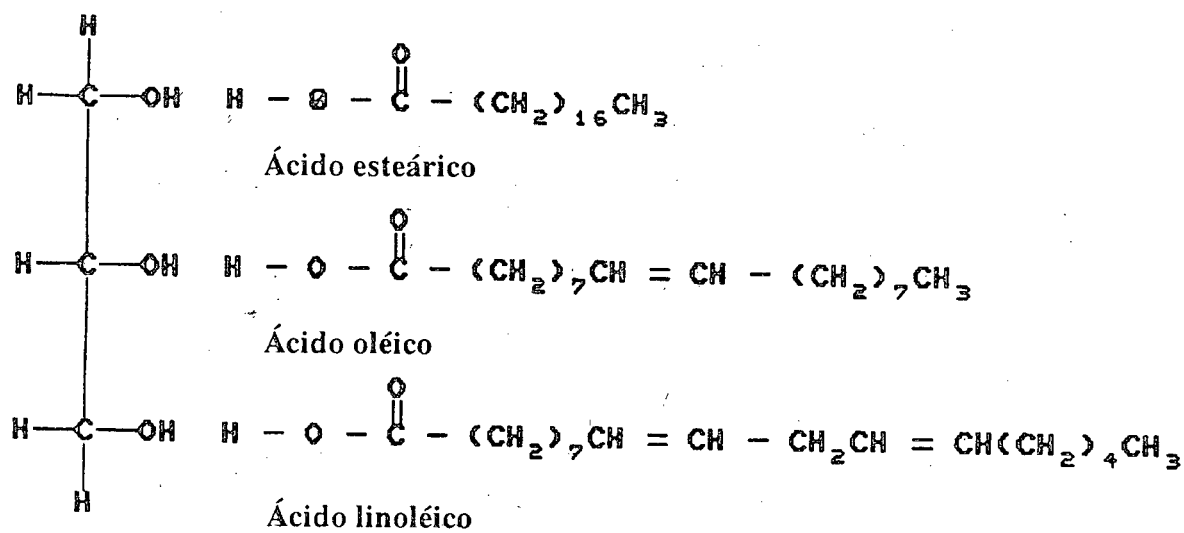
2.1 LIPÍDIOS

Os lipídios, também conhecidos como óleos e gorduras formam, juntamente com os carboidratos e as proteínas, o grupo de compostos mais importantes em alimentos e mais freqüentemente encontrado na natureza, tanto em animais como em vegetais. Além disso, estão entre as principais fontes de energia utilizadas pelo homem. Os lipídios fornecem, em peso, de 2 a 3 vezes mais calorias que os carboidratos e as proteínas e, apesar desses dois últimos se transformarem em lipídios no organismo humano, alguns deles têm funções biológicas específicas (WEISS, 1983; BOBBIO & BOBBIO, 1989).

Os óleos e gorduras comestíveis são compostos principalmente por ésteres de 3 ácidos graxos (ácidos monocarboxílicos alifáticos) e glicerol, denominados triacilgliceróis (Figura 1). Uma vez que existem três posições disponíveis na molécula de glicerol para a esterificação dos ácidos graxos, os óleos e gorduras são compostos de misturas complexas de triacilgliceróis. Os óleos diferem das gorduras pelo fato de se apresentarem na forma líquida à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras são sólidas (GUNSTONE & NORRIS, 1983; WEISS, 1983; PATTERSON, 1983).

2.1.1 Ácidos Graxos

Os ácidos graxos de gorduras naturais possuem uma cadeia hidrocarbonada com um grupo terminal carboxila, podendo ter de 4 a 24 átomos de carbono, sendo a quase totalidade de número par e os mais amplamente distribuídos com 16 e 18 átomos. Podem ser saturados, monoinsaturados ou poliinsaturados. Ácidos graxos saturados possuem todos os carbonos da cadeia ligados a 2 átomos de hidrogênio. Os monoinsaturados possuem uma dupla ligação, e os poliinsaturados podem ter de 2 a 6 duplas ligações. Nas Tabelas 1 e 2 listam-se os principais ácidos graxos saturados e insaturados presentes na natureza e suas respectivas fontes. Com relação aos ácidos insaturados, os mais comuns são o oléico, linoléico, e linolênico (WEISS, 1983; PATTERSON, 1983).



1-estearil, 2-oleil, 3linoleil glicerol

Figura 1. Fórmula estrutural dos triacilgliceróis e seus componentes (WEISS, 1983).

Tabela 1. Ácidos graxos saturados mais comuns.

Nome comum	Nome sistemático	Número de carbonos	Fonte
Butírico	Butanóico	4	Gordura do leite
Capróico	Hexanóico	6	Gordura do leite, babaçú, coco
Caprílico	Octanóico	8	Gordura do leite, babaçú, coco, semente de uva
Cáprico	Decanóico	10	coco
Láurico	Dodecanóico	12	coco, gordura do leite
Mirístico	Tetradecanóico	14	noz moscada, gordura do leite, coco
Palmítico	Hexadecanóico	16	soja, algodão, oliva, abacate, amendoim, milho, manteiga de cacau, toucinho
Esteárico	Octadecanóico	18	gordura animal, manteiga de cacau
Araquídico	Eicosanóico	20	amendoim
Be-hênico	Docosanóico	22	mostarda, colza, amendoim
Lignocérico	Tetracosanóico	24	amendoim, mostarda, colza, gergelim, girassol (pequenas quantidades)

Fonte: BOBBIO & BOBBIO (1989).

Tabela 2. Ácidos graxos insaturados mais comuns.

Nome comum	Nome sistemático	Número de carbonos	Duplas ligações	Fonte
Caproléico	9-decenóico	10	1	gordura do leite
Lauroléico	9-dodecenóico	12	1	gordura do leite
Miristoléico	9-tetradecenóico	14	1	gordura animal
Oléico	9-cis-octadecenóico	18	1	maioria dos óleos e gorduras
Linoléico	9-12-octadienóico	18	2	maioria dos óleos e gorduras
Linolênico	9-12-15-octadecatrienóico	18	3	soja, linhaça, gergelim de trigo
Gadoléico	9-ecosenóico	20	1	óleos de peixes, animais marinhos
Erúico	13-docosenóico	22	1	mostarda, colza

Fonte: BOBBIO & BOBBIO (1989).

2.1.2 Isomeria

Os ácidos graxos naturais existem em formas isoméricas específicas. Os isômeros químicos são compostos que ocorrem em duas ou mais formas, apesar de possuírem o mesmo número de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. Ácidos graxos saturados terão como isômeros, apenas os ácidos com ramificações na cadeia, como os ácidos valérico e isovalérico representados na Figura 2 (WEISS, 1983; BOBBIO & BOBBIO, 1989).

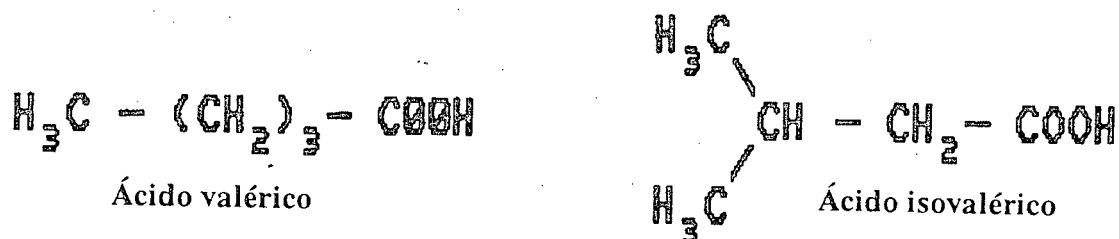


Figura 2. Isomeria de posição em ácidos graxos saturados (BOBBIO & BOBBIO, 1989).

Para os ácidos graxos insaturados existem dois tipos de isomeria: a de posição e a geométrica. No primeiro caso podem apresentar isômeros posicionais em relação à localização da dupla ligação na cadeia de carbono. Na natureza essas duplas ligações estão com frequência localizadas entre os carbonos C9 e C10; C12 e C13; C15 e C16. Na isomeria geométrica as duplas ligações impedem a livre rotação dos átomos de carbono, ocorrendo dois segmentos na cadeia hidrocarbonada, que podem se situar do mesmo lado, como é o caso dos isômeros cis, gerando uma cadeia dobrada. No caso dos isômeros trans esses dois segmentos situam-se em lados opostos, mantendo a cadeia hidrocarbonada praticamente linear. A isomeria geométrica no caso mais simples, de ácidos graxos monoinsaturados está representada na Figura 3. Ácidos graxos com mais de uma insaturação podem existir em mais de duas configurações. Desta maneira, o ácido linoléico, com duas insaturações, ambas na configuração cis, terá isômeros com as configurações cis-trans, trans-cis e trans-trans (WEISS, 1983).

Os ácidos graxos naturais são encontrados com mais frequência na forma cis. Em óleos e gorduras de origem vegetal os isômeros trans estão ausentes, sendo formados em reações químicas como a hidrogenação e a oxidação (WEISS, 1983; deMAN & deMAN, 1983).



Figura 3. Isomeria geométrica em ácidos graxos insaturados (WEISS, 1983).

2.1.3 Polimorfismo

Os óleos e gorduras são substâncias que apresentam o fenômeno do polimorfismo, ou seja, podem cristalizar em mais de uma forma diferente. Essa propriedade resulta das várias possibilidades de empacotamento molecular dos triacilgliceróis nos cristais. As três principais formas polimórficas dos triacilgliceróis com pontos de fusão e estabilidade em ordem crescente são α , β' e β . Segundo HOERR (1960), triacilgliceróis compostos por 2 ou 3 grupos de ácidos graxos podem exibir uma forma polimórfica intermediária entre a forma β' e β , e de acordo com DESMEDT *et alii* (1990), uma forma cristalina de menor ponto de fusão denominada sub alfa pode ser encontrada. Triacilgliceróis insaturados simétricos, que possuem as posições α da molécula de glicerol ligadas a ácidos graxos iguais com relação a saturação/insaturação (SIS, ISI, III, onde S = saturado e I = insaturado) exibem forma polimórfica β , enquanto triacilgliceróis assimétricos, que possuem as posições alfa da molécula de glicerol ligadas a ácidos graxos diferentes (ISS, IIS), exibem a forma β' (GUNSTONE & NORRIS, 1983).

As formas polimórficas podem ser estudadas por difração de raio X, calorimetria diferencial (Differential Scanning Calorimetry - DSC), microscopia, ressonância magnética nuclear (RMN) ou infravermelho (NAGUIB-MOSTAFA & deMAN, 1985; DESMEDT, 1990).

2.1.4 Ponto de Fusão

Os fatores que influenciam o ponto de fusão dos óleos e gorduras são: composição em ácidos graxos, tamanho da cadeia, número e tipo de insaturação, distribuição dos ácidos graxos na molécula de glicerol e a forma polimórfica de cristalização. Os pontos de fusão dos ácidos

graxos aumentam com o comprimento da cadeia e com a estabilidade das formas polimórficas. Ácidos graxos insaturados têm pontos de fusão mais baixos que os saturados de mesmo número de carbonos, e os de configuração cis fundem sempre a temperaturas menores. A disposição e a combinação dos ácidos graxos em cada triacilgliceról, assim como a proporção na qual os diferentes triacilgliceróis estão presentes, são fatores que determinam a natureza física e química de óleos e gorduras. Desta maneira, o estado físico dos triacilgliceróis (sólido ou líquido), depende do tipo, da quantidade e da distribuição dos ácidos graxos na molécula de glicerol (ALLEN, 1982; WEISS, 1983; PATTERSON, 1983).

O ponto de fusão de diversos ácidos graxos e triacilglicerídios presentes em óleo de soja natural e parcialmente hidrogenado são apresentados na Tabela 3 (PRYDE, 1980; deMAN *et alii*, 1983).

Tabela 3. Ponto de fusão (P. F.) de ácidos graxos e triacilglicerídios presentes em óleo de soja natural e parcialmente hidrogenado.

Ácido graxo	P. F. (°C)	Triacilgliceról	P. F. (°C)	
			(β)	(β')
Palmítico	62.9	Tripalmitina	65.5	56.0
Estearico	69.6	Triestearina	73.0	65.0
		18:0-16:0-16:0	62.5	59.5
		16:0-18:0-16:0	68.0	65.0
		18:0-16:0-18:0	68.0	64.0
Oléico	16.3	Trioleina	5.5	-12.0
		16:0-18:1-16:0	35.2	30.4
		18:0-18:1-18:0	41.6	47.6
		16:0-18:1-18:1	19.0	--
		18:0-18:1-18:1	23.5	--
Elaídico	43.7	Trielaidina	42.0	37.0
Linoléico	-6.5	Trilinoleina	-13.1	--
Linolênico	-12.8	Trilinolenina	-24.2	--

Fonte: PRYDE (1980).

2.1.5 Componentes Menores

Além dos triacilgliceróis, os óleos e gorduras contêm componentes menores, como mono e diacilgliceróis, que possuem o glicerol esterificado com um ou dois ácidos graxos apenas; fosfolipídios, esteróis, tocoferóis e pigmentos, que também exercem influência sobre as propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras (PATTERSON, 1983; WEISS, 1983).

2.2 FONTES, PRODUÇÃO E CONSUMO DE ÓLEOS E GORDURAS

2.2.1 Fontes

Os óleos e gorduras que fazem parte da nossa dieta são derivados de plantas tropicais, sementes oleaginosas, produtos de leite, animais e pescado (GUNSTONE & NORRIS, 1982; SONNTAG, 1982).

Nos animais, são obtidos do tecido adiposo de suínos e bovinos, podendo também derivar do leite, na produção de manteiga. Os óleos derivados de pescado tem seu uso restrito a certas regiões, como é o caso do Canadá e alguns países da Europa (SONNTAG, 1982).

As sementes e polpa de frutas e cereais, contêm quantidades variáveis de óleos e gorduras, que podem ser utilizados para fins alimentícios. No entanto o aproveitamento econômico só é viável quando o conteúdo na matéria prima for superior a 12-15%, e quando houver disponibilidade em quantidades razoáveis para sua industrialização. Atualmente dos 22 óleos que são produzidos em grande escala, 12 deles, representados na Tabela 04, participam com mais de 95% da produção mundial (SONNTAG, 1982).

Tabela 4. Conteúdo de óleo das principais oleaginosas.

Oleaginosa	Conteúdo de óleo (%)
01. Copra	66 - 68
02. Babaçú	60 - 65
03. Gergelim	50 - 55
04. Dendê	45 - 50
05. Palmiste	45 - 50
06. Amendoim	45 - 50
07. Colza	40 - 45
08. Girassol	35 - 45
09. Açafrão	30 - 35
10. Oliva	25 - 30
11. Algodão	18 - 20
12. Soja	18 - 20

Fonte: SONNTAG (1982).

2.2.2 Produção e Consumo

Os óleos e gorduras podem chegar ao consumidor de diferentes maneiras: na sua forma natural, como óleo, banha ou manteiga; como componentes funcionais em outros alimentos (gorduras técnicas utilizadas em sorvetes, chocolates, bolos e outros); e na forma de misturas ou compostos gordurosos, no caso das margarinas e gorduras vegetais hidrogenadas de uso geral.

Os óleos vegetais são de uso mais generalizado, sendo os mais consumidos. O crescimento no consumo das gorduras vegetais de uso específico (gorduras técnicas ou “shortenings”), se deu juntamente com a diversificação das indústrias do setor alimentício (YOUNG *et alii*, 1986; ALVAREZ *et alii*, 1991).

Inicialmente a produção de óleos e gorduras vegetais tinha como objetivo a substituição da banha e da manteiga. As gorduras eram produzidas com alto teor de sólidos, ponto de fusão elevado, alto grau de dureza e estabilidade oxidativa. Avanços a nível de produção e desenvolvimento de novos produtos, permitiram a expansão do mercado e a introdução de

produtos específicos, com características térmicas e plásticas diferenciadas (ALVAREZ *et alii*, 1991).

Com essa diversificação, os óleos e gorduras tornaram-se ingredientes essenciais em uma grande variedade de alimentos como pães, biscoitos, massas, confeitos, pós, misturas, chocolates, sorvetes, sopas, salgados e refeições prontas (PAULICKA, 1976; ALVAREZ *et alii*, 1991).

A expansão do cultivo de oleaginosas e o aperfeiçoamento das técnicas de modificação da consistência dos óleos tais como a hidrogenação, interesterificação e fracionamento, determinaram as mudanças no consumo de gorduras nos últimos 30 anos em todo o mundo. As margarinas e gorduras vegetais tiveram um aumento significativo no consumo em detrimento do consumo da manteiga e da banha, assumindo inicialmente um papel de substitutas dessas gorduras de origem animal. Fatores relacionados com menores preços, maior qualidade e conceitos de saúde, contribuíram para o sucesso dessa mudança (CHRYSAM, 1985).

Na Tabela 5 podemos observar a produção mundial de óleos nos anos de 1960, 1970, 1980, 1990 e uma projeção para o ano 2000. Em todos os anos citados a produção de óleos e gorduras vegetais superou a produção de gorduras de origem animal. Em 1990, a produção mundial atingiu 80.6 milhões de toneladas, sendo que, desse total, os óleos e gorduras de origem vegetal participaram com 74.4%, e os de origem animal com 24.8% (KAUFMAN & RUEBUSCH, 1990).

A produção de sementes oleaginosas no Brasil atingiu em 1990, 20 milhões de toneladas. O consumo total de óleos vegetais em 1988/89 atingiu 2.19 milhões de toneladas, passando para 2.26 em 1989/90, e com uma estimativa de se atingir a marca de 2.38 milhões em 1990/91 (INFORM, 1990b).

No Brasil, a substituição gradual da manteiga e da banha por produtos de origem vegetal, teve início na década de 50 e, em meados da década de 70, o mercado se constituía quase que exclusivamente desses produtos. Atualmente são produzidas cerca de 172.000 toneladas de gorduras vegetais por ano (ALVAREZ, 1991).

A gordura vegetal chamada de multi-uso, é ainda a mais consumida na indústria de alimentos do Brasil, mas as empresas líderes no mercado chegam a produzir mais de 30 tipos

diferentes de gorduras. A quase totalidade dessas gorduras, além das margarinas disponíveis comercialmente no Brasil, contém em sua formulação óleos hidrogenados (ALVAREZ, 1991).

Tabela 5. Produção mundial (em toneladas) de óleos e gorduras (1960 - 2000).

	1960	1970	1980	1990	2000
Origem vegetal					
Coco	2.1	2.2	3.0	3.0	3.3
Palmiste	0.4	0.4	0.7	1.3	2.1
Dendê	1.1	1.7	4.7	10.6	17.4
Soja	4.0	6.1	14.4	16.9	23.2
Girassol	1.2	3.8	5.6	8.0	9.9
Canola	1.1	1.9	3.4	8.1	10.7
Outros	8.7	10.5	11.4	12.7	15.3
Subtotal	18.6	26.2	43.2	60.0	81.9
Origem animal					
Sebo bovino	3.6	4.4	6.1	6.8	7.7
Manteiga/banha	9.0	8.2	10.0	11.8	13.8
Subtotal	12.6	12.6	16.1	18.6	21.5
Pescado	0.9	1.3	1.2	1.4	1.6
Total	32.1	40.1	60.5	80.6	105.0

Fonte: KAUFMAN & RUEBUSCH (1990).

2.3 HIDROGENAÇÃO

2.3.1 Reação

A hidrogenação, inicialmente desenvolvida por SABATIER em 1897, e patenteada por NORMAN em 1903, é atualmente o processo de modificação de consistência mais usado na indústria de óleos e gorduras. A versatilidade do processo torna possível a combinação e produção de uma grande variedade de produtos com características de plasticidade e comportamento térmico específico (PATTERSON, 1983; CHRYSAM, 1985).

A hidrogenação consiste na adição de hidrogênio às duplas ligações dos ácidos graxos, na presença de um catalisador, resultando na saturação de duplas ligações (COENEN, 1976; ALLEN, 1978; PATTERSON, 1983).

Trata-se de uma reação bastante complexa e versátil, envolvendo, além da saturação de duplas ligações, reações paralelas. Durante o contato com o catalisador (níquel é o mais usado), algumas duplas ligações podem adquirir a configuração trans (isomerização geométrica) e/ou mudar para uma nova posição (isomerização posicional). Essas reações provocam mudanças na composição e nas características físicas do óleo, aumentando seu ponto de fusão e sua estabilidade oxidativa (ALLEN, 1978; MOUNTS, 1980; PATTERSON, 1983).

2.3.2 Seletividade

Na reação de hidrogenação, procura-se a redução preferencial dos ácidos graxos mais insaturados, com pequena ou nenhuma formação de ácidos graxos saturados, o que implica em elevada seletividade da reação. Há sempre um grau de seletividade na hidrogenação, mas dependendo das condições do processo e do tipo de catalisador utilizado, o grau de seletividade pode variar (COENEN, 1976, 1981; ALLEN, 1978, 1981).

A Figura 4 mostra a hidrogenação típica de óleo de soja. A redução do ácido linolênico (C18:3), produz linoléico (C18:2) ou isolinoléico (C18:2 trans), que então passam para oléico (C18:1) ou elaídico (C18:1 trans), e finalmente esteárico (C18:0). Quando uma das duplas ligações do ácido linolênico é hidrogenada, os produtos dependem da posição da dupla atingida ou eliminada. Ao mesmo tempo em que são saturadas, podem se deslocar para uma nova posição na cadeia, ou ainda sofrer isomerização geométrica (COENEN, 1976, 1981; ALLEN, 1978, 1981; PATTERSON, 1983).

A hidrogenação de óleos é bastante complexa, uma vez que todos os ácidos presentes são hidrogenados ao mesmo tempo mas com diferentes taxas de reação. Em 1965, ALBRIGHT definiu a seletividade como a relação entre as taxas de reação (Figura 4), onde K_1 , K_2 e K_3 representam a taxa de hidrogenação do ácido linolênico para ácido linoléico, de ácido linoléico para oléico e de oléico para esteárico, respectivamente. A velocidade da reação depende da concentração dos ácidos insaturados e as taxas de reação podem ser estimadas por computador. A seletividade pode ser definida então, como a taxa de uma reação comparada com a taxa de outra

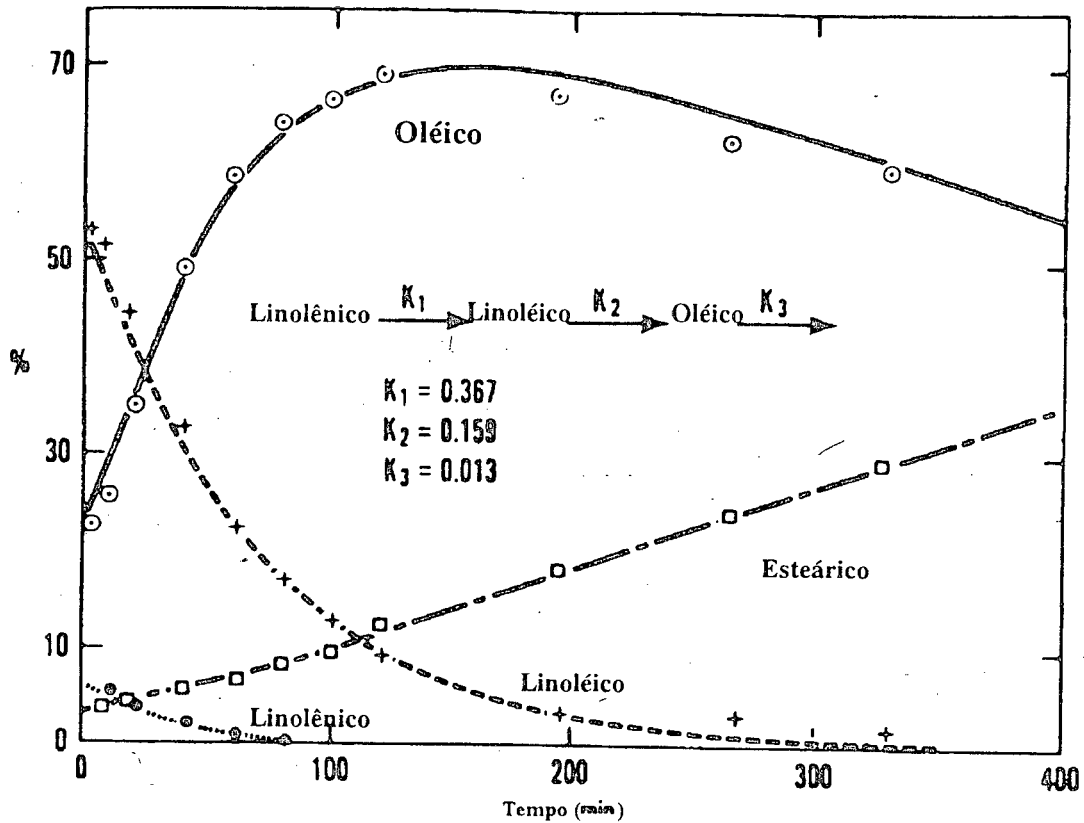


Figura 4. Hidrogenação de óleo de soja. Efeito do tempo de hidrogenação na concentração individual de ácidos graxos. Condições de reação: temperatura: 175°C, pressão de H₂: 15 psig, concentração do catalizador: 0,02% Ni/peso do óleo, agitação: 600 rpm (ALLEN, 1978).

reação. Assim, dividindo-se K_1 por K_2 uma seletividade linoléica de 2.3 é obtida, o que significa que o ácido linolênico é hidrogenado 2.3 vezes mais rápido que o linoléico. Da mesma forma, dividindo K_2 por K_3 , teremos uma seletividade de 12, indicando que o ácido linoléico é hidrogenado 12 vezes mais rápido que o oléico (ALBRIGHT, 1965; ALLEN, 1978, 1981).

Através do controle das condições de reação como temperatura, pressão, agitação e concentração do catalisador é possível controlar a seletividade, o que permite teoricamente fazer um desenho preciso do produto final. Qualquer mudança nas condições de reação (Tabela 6) terá efeito sobre a seletividade, a taxa de reação e formação de isômeros trans (COENEN, 1976, 1981; ALLEN, 1978, 1981; PATTERSON, 1983; YOUNG *et alii*, 1986).

Tabela 6. Efeito das condições do processo de hidrogenação sobre a seletividade e isomerização.

Aumento da	Efeito sobre	
	Seletividade	Isomerização
Temperatura	Aumenta	Aumenta
Pressão	Diminui	Diminui
Agitação	Diminui	Diminui
Concentração do catalisador	Aumenta	Aumenta

Fonte: YOUNG *et alii* (1986).

2.3.3 Isomerização

As reações de hidrogenação e isomerização ocorrem simultaneamente na superfície do catalisador, onde uma nova ligação carbono hidrogênio é formada (PATTERSON, 1983).

A Figura 5 mostra uma dupla ligação adsorvida na superfície do níquel ativo. O ácido graxo contendo uma dupla ligação *cis* entre os átomos C9 e C10 interage com a superfície do níquel. Uma espécie atômica H* adsorvida nas vizinhanças da dupla ligação pode ligar-se ao C9, gerando o intermediário hemi-hidrogenado. A partir deste estado podem ser propostos vários mecanismos (COENEN, 1976, 1981; PATTERSON, 1983):

- 1) O mesmo átomo H* sai do C9 antes que o C10 possa adquirir outro H, e nesse caso a dupla original é refeita sem mudança.
- 2) O outro H* do C9 é perdido, formando uma dupla de configuração *trans* (isômero geométrico).
- 3) Um átomo de H* é perdido do C11, formando uma dupla "*cis*" nos carbonos 10 e 11 (isômero posicional).
- 4) Um átomo de H* é perdido do C11, formando uma dupla *trans* entre C10 e C11 (isômero posicional e geométrico).
- 5) C10 captura um H*, a dupla então saturada, é dessorvida.

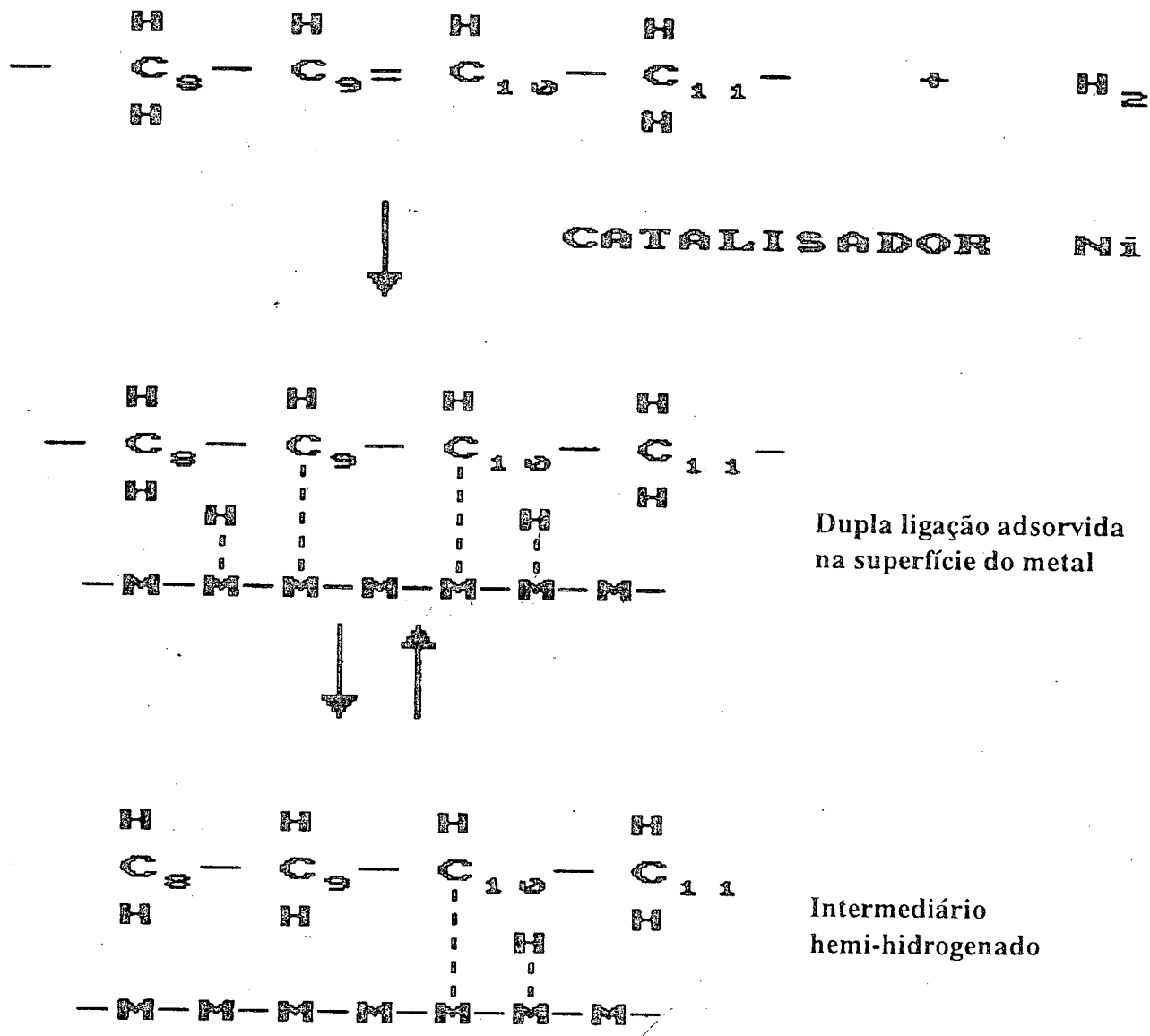


Figura 5. Enlace de uma dupla ligação (ácido graxo monoinsaturado) aos átomos do catalisador (PATTERSON, 1983).

Na Figura 6 observamos os eventos possíveis quando duas duplas ligações de configuração cis estão presentes numa cadeia de ácido graxo, nos carbonos 9-10 e 12-13:

- a) a dupla em C9-C10 encontra-se adsorvida na superfície do catalisador
- b) um H* do grupo metilênico instável intermediário pode ser perdido e o C11 liga-se a superfície do metal.
- c) a dupla C12-C13, em consequência, também pode ser adsorvida.

Agora o ácido está ligado à superfície com 5 átomos de carbono. Se o C9 capturar um H*, um sistema conjugado poderá ser formado. Se for o C13 a capturar o H*, a dupla conjugada estará em 9-11. Essas duplas poderão ter configuração cis ou trans e poderão ser hidrogenadas (COENEN, 1976, 1981; PATTERSON, 1983; ALBRIGHT, 1985).

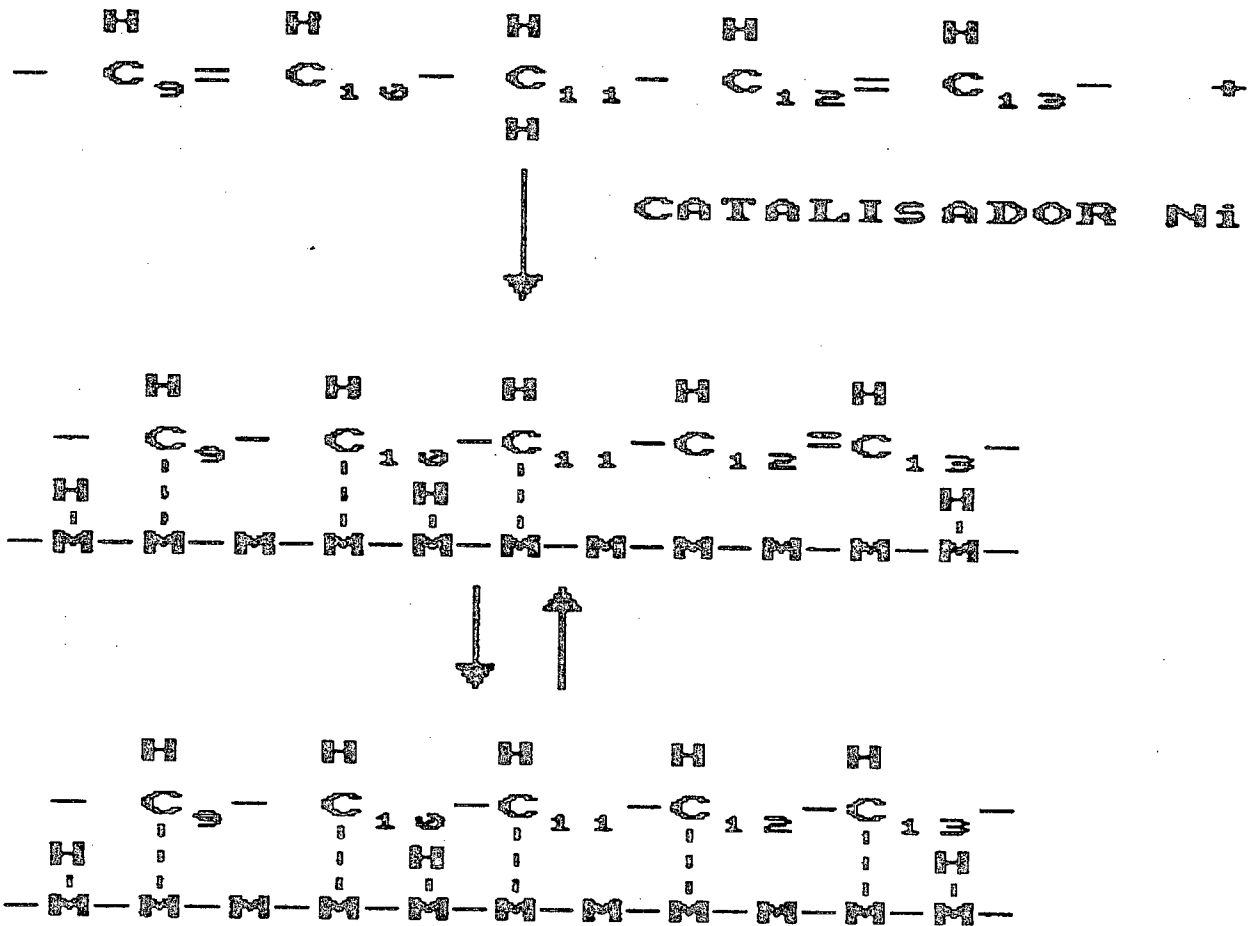


Figura 6. Enlace de duas duplas ligações (ácido graxo diinsaturado) aos átomos do catalisador (PATTERSON, 1983).

2.3.4 Processos e Equipamentos

2.3.4.1 Processo descontínuo

Na hidrogenação de óleos e gorduras é possível a utilização de reatores e processos diferentes. O processo mais comum é realizado em bateladas, em conversores do tipo “dead end”, que podem ter H₂ circulando internamente, ou em reatores com reciclagem de hidrogênio (PURI, 1980; ALBRIGHT, 1985; HASTERT, 1988).

No conversor “dead end” (Figura 7) o óleo é introduzido até 3/4 do volume interno e um sistema de vácuo é utilizado para desaerar o óleo e prevenir oxidação. O aquecimento do óleo é realizado através de vapor, que circula na serpentina de tubos localizados dentro do reator. Uma dispersão de catalisador e óleo é bombeada para dentro do vaso, o vácuo é fechado e o hidrogênio é introduzido na parte inferior do mesmo através de um dispersor. A agitação produzida por uma turbina mantém o catalisador disperso e o hidrogênio dividido em bolhas

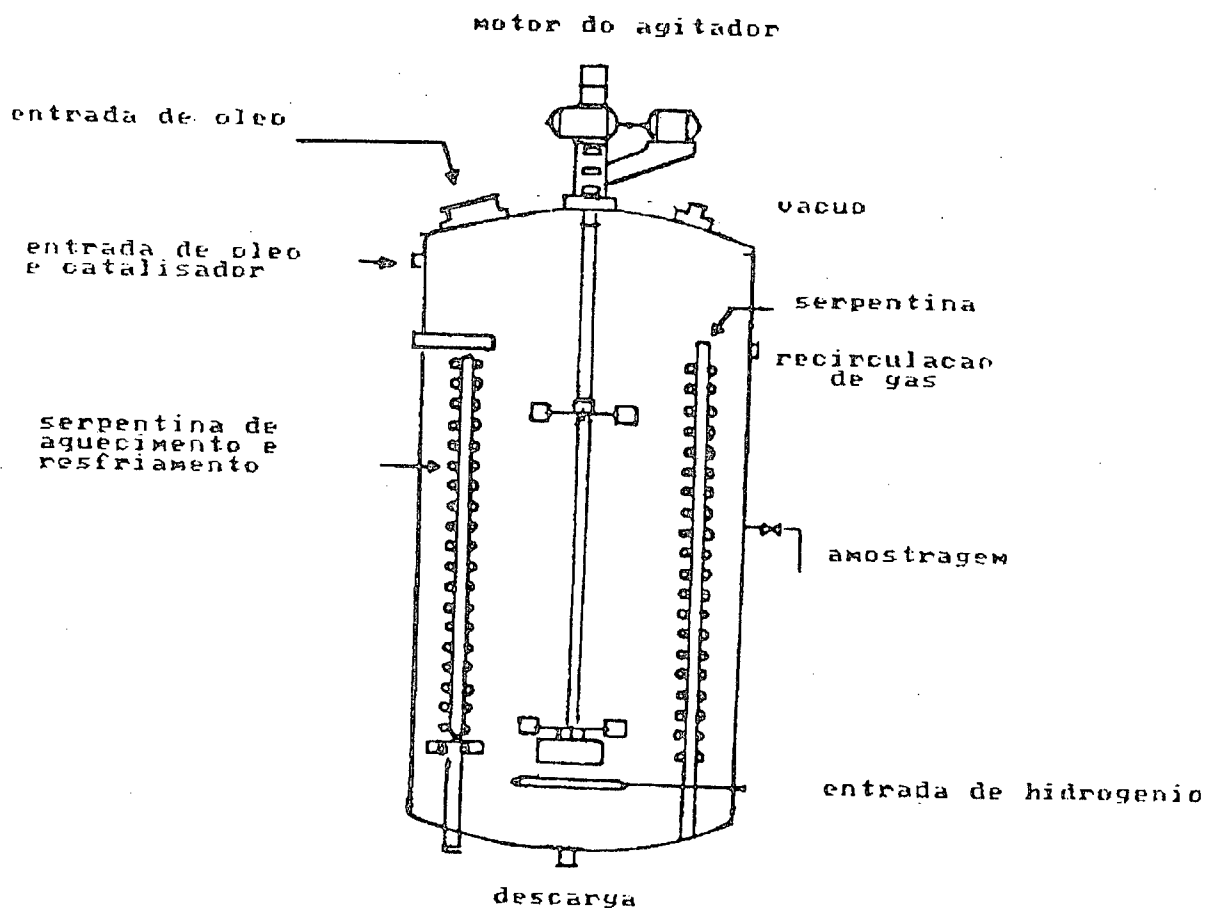


Figura 7. Reator “dead end” para hidrogenação (GARIBAY, 1981).

muito pequenas. Como a reação é exotérmica, o reator pode ser resfriado com água circulando nas mesmas serpentinas inicialmente usadas para o aquecimento (HASTERT, 1981, 1988; GARIBAY, 1981).

Uma planta de hidrogenação típica pode ser observada na Figura 8. O recipiente usado na hidrogenação, chamado de conversor, recebe o óleo, hidrogênio e catalisador. A planta é equipada com sistema de agitação, vácuo, vapor para aquecimento e água para resfriamento. Etapas anteriores incluem o refino de óleo, geração de hidrogênio e preparação do catalisador. Etapas posteriores incluem resfriamento, remoção do catalisador, branqueamento para remoção de traços de metais e desodorização. Plantas mais modernas possuem sistemas de recuperação de calor (HASTERT, 1981, 1988).

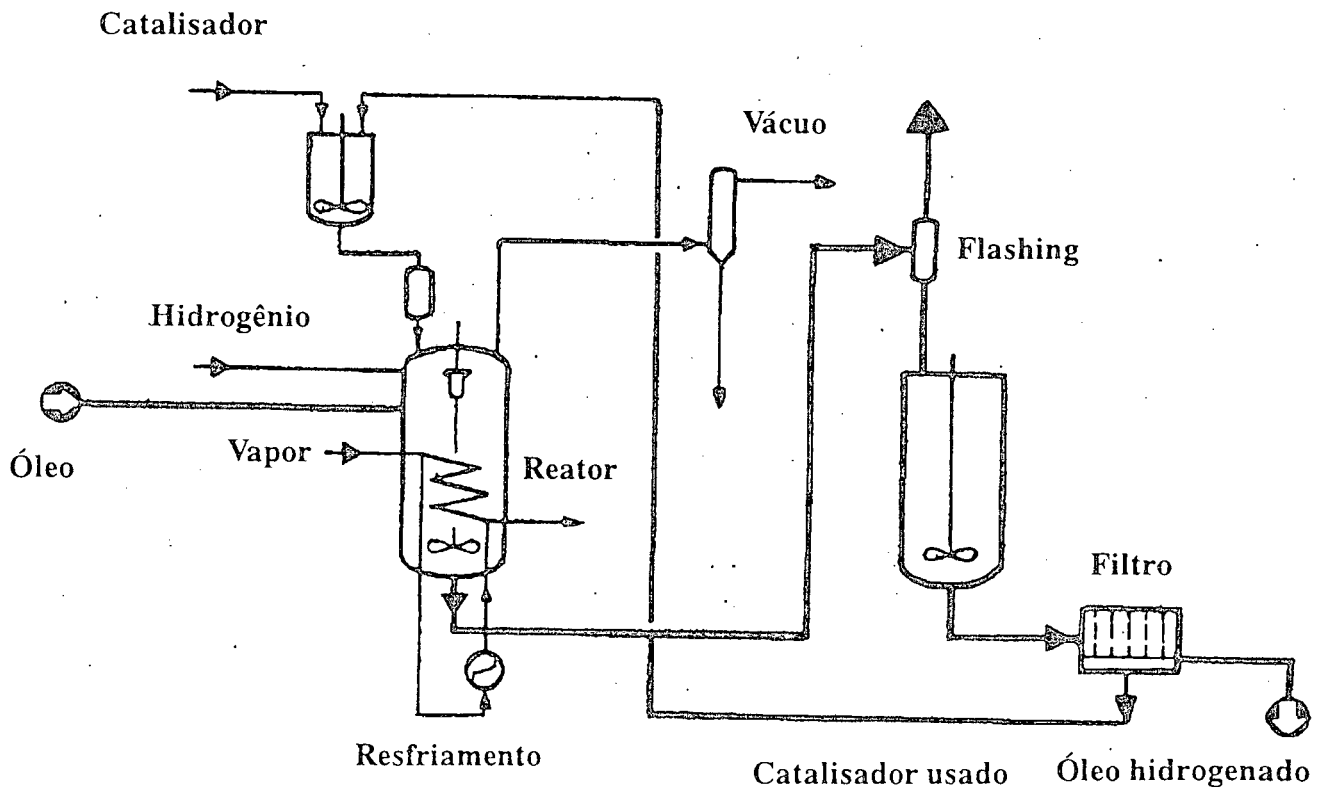


Figura 8. Esquema de uma unidade de hidrogenação típica (ANTONIASSI, 1991).

2.3.4.2 *Processo contínuo*

Nos processos contínuos, o catalisador pode estar disperso ou imobilizado. No primeiro caso, a dispersão óleo/catalisador e o hidrogênio passam continuamente através do reator que consiste em um tubo ou coluna na qual a agitação é realizada através de aletas ou bandejas. No segundo, o catalisador é empacotado em uma coluna enquanto o óleo e o hidrogênio passam através do mesmo (KORITALA *et alii*, 1984).

As vantagens dos sistemas contínuos ficam por conta da facilidade de operação, excedente de calor constante, seletividade mais uniforme devido a reação mais isotérmica, e eliminação de problemas relacionados a reciclagem. Em contrapartida, ocorre contaminação quando se muda de produto, e além disso existe uma maior dependência da instrumentação de controle. No caso do catalisador imobilizado, a matéria prima deve ter alto grau de pureza, já que trocas frequentes tornam o processo anti econômico (HASTERT, 1988).

2.3.5 Controle do Processo

O controle do processo envolve o monitoramento das condições de reação (temperatura, pressão, concentração do catalisador e agitação) e grau de hidrogenação alcançado.

O grau de reação pode ser acompanhado pela determinação de parâmetros como índice de refração, índice de iodo, ponto de fusão, SFI (Solid Fat Index) ou SFC (Solid Fat Content), e em alguns casos por DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou cromatografia gasosa (GUNSTONE & NORRIS, 1983; CHRYSAM, 1985; YOUNG *et alii*, 1986).

2.3.6 Valor Nutricional de Produtos Hidrogenados

2.3.6.1 *Efeito dos Isômeros Trans*

Recentemente os pesquisadores têm dirigido sua atenção para os aspectos nutricionais dos compostos formados a partir do processo de hidrogenação, em especial os ácidos graxos de configuração trans. Do ponto de vista funcional e metabólico, há um consenso de que os isômeros trans não se comportam da mesma maneira. Os isômeros cis são metabolizados como fonte de energia mais rapidamente e além disso, os isômeros trans não atuam como essenciais, uma vez que ao passarem da configuração cis para trans perdem sua atividade. No entanto estas

diferenças na atividade metabólica dos ácidos graxos trans não significam que sejam prejudiciais. Como medida de precaução, organismos ligados à área de saúde da Inglaterra e Canadá têm recomendado a redução do teor de isômeros trans na dieta (KHEIRI, 1984; HELLÖN & RUIZ, 1989; SOARES & FRANCO, 1990).

A literatura disponível a respeito das implicações nutricionais das gorduras hidrogenadas mostram-se bastante controversas no que diz respeito a atividade dos ácidos graxos essenciais, efeitos biológicos sobre as membranas, níveis de lipídios na corrente sanguínea e arterosclerose. Não existe evidência científica até o momento, de que esses compostos estariam realmente relacionados com a queda da qualidade nutricional ou desenvolvimento de distúrbios biológicos, em condições em que o ácido graxo essencial esteja presente (APPLEWHITE, 1981; KHEIRI, 1984; KANHAI, 1988).

2.4 MARGARINAS

2.4.1 Histórico

Durante a Revolução Industrial, o crescimento populacional e a baixa oferta de gordura de leite, levaram o governo francês a oferecer um prêmio para quem criasse um substituto mais barato e mais estável para a manteiga. A margarina foi então inventada pelo químico francês Hyppolyte Mège Mouriès, em 1869. O cientista tentou imitar o processo de produção no gado da gordura da manteiga, submetendo sebo bovino juntamente com suco gástrico à baixas temperaturas, provocando, desta maneira, a cristalização da gordura. A fração líquida obtida (oleína), foi misturada com leite desnatado e extrato de úbere. A emulsão resultante foi agitada durante horas e resfriada com água gelada, causando solidificação da gordura, que foi então salgada e embalada (MASSIELLO, 1978; GREENWELL, 1981; WEISS, 1983; CHRYSAM, 1985; YOUNG *et alii*, 1986).

Ainda no final do século XIX, misturas de banha e óleos líquidos como algodão ou coco foram utilizados na formulação de margarinas, e, no início de 1900 alguns produtos 100% vegetais formulados com óleos de coco e dendê foram desenvolvidos. Desde então, vários melhoramentos ocorreram a nível de processamento e formulação de margarinas. Digestão péptica de gorduras e o uso de extrato de úbere foram rapidamente abandonados. Na Europa o processo de hidrogenação tornou-se uma prática a partir de 1910, e a partir de 1930 começou a

ser extensivamente utilizada nos Estados Unidos para produção de margarinas (CHRYSAM, 1985).

2.4.2 Produção e Consumo

A produção mundial de margarinas vem apresentando um crescimento significativo através dos anos, consolidando sua importância econômica. Em 1980 essa produção atingiu mais de 7 milhões de toneladas, sendo que em 1987 passou para 8.9, e em 1988 atingiu a marca de 9 milhões. Esses dados foram publicados pela Oil Word Statistics Update em agosto de 1989, e não incluem a produção de margarinas na China (INFORM, 1990).

A Figura 9 mostra o consumo de margarina e manteiga entre 1900 e 1976 nos Estados Unidos. No período compreendido entre 1900 e 1940, com exceção daquele entre as duas guerras mundiais quando houve escassez de manteiga, o consumo de margarina foi bem inferior

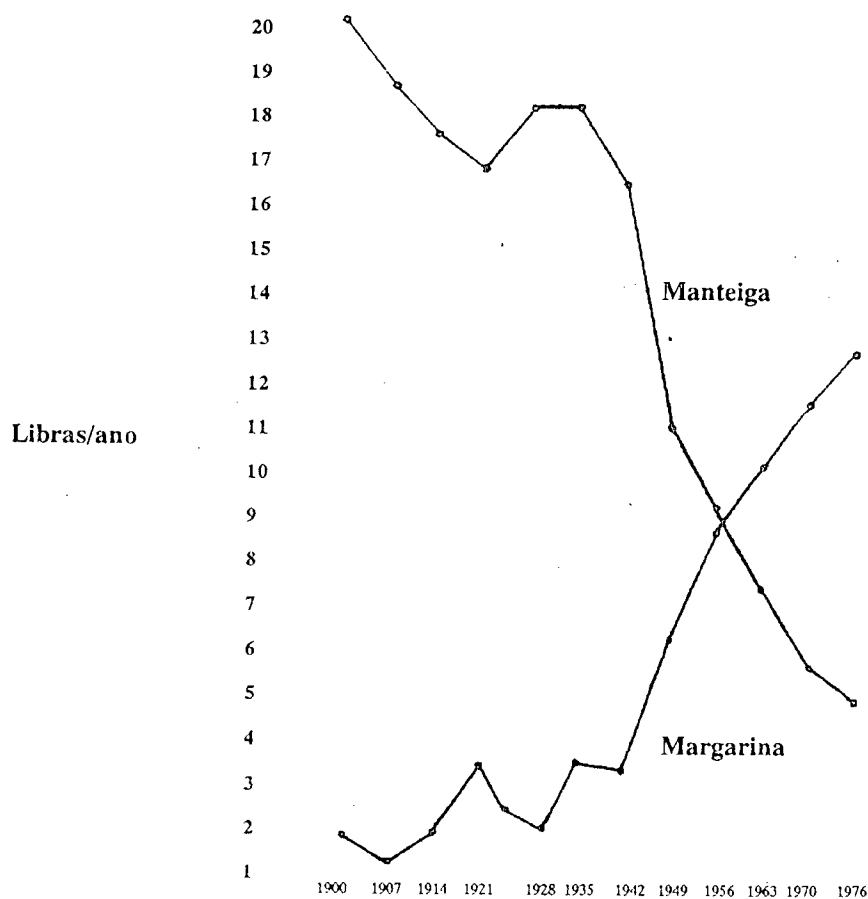


Figura 9. Consumo "per capita" de margarina e manteiga (lb/ano) nos Estados Unidos entre 1900 e 1976 (MASSIELO, 1978).

em relação à manteiga. A partir de 1940, com a expansão do cultivo da soja e do algodão, com o estabelecimento de padrões de identidade e qualidade da margarina, adição de vitamina A obrigatória, e abolição das taxas que eram impostas ao produto desde 1902, a situação se inverteu, e o consumo de manteiga reduziu drasticamente (MASSIELLO, 1978; CHRYSAM, 1985).

Em 1956 o consumo de margarina se igualou ao da manteiga. Em 1979 o consumo “per capita” representava 4 Kg (9.3 lb) para margarina e 1.6 Kg (3.7 lb) para a manteiga. A partir de 1986 ocorreu uma pequena diminuição no consumo de margarinas nos Estados Unidos como pode ser observado na Tabela 7 (WEISS, 1983, INFORM, 1990a).

Tabela 7. Consumo “per capita” (lb/ano) de manteiga e margarina nos Estados Unidos (1980 - 1988).

	1980	1985	1986	1987	1988
Manteiga	4.5	4.9	4.6	4.6	4.5
Margarina	11.3	10.8	11.4	10.5	10.3

Fonte: INFORM (1990a).

O consumo mundial de margarina e manteiga, apresenta variações geográficas, resultantes de fatores como restrições legais, preferências regionais, conceitos de saúde previamente estabelecidos, flutuações de preço e natureza da economia local. Os principais fatores que determinam um maior consumo de margarina em muitos países (Tabela 8), inclusive no Brasil, são: menor preço, produtos mais cremosos à temperatura de refrigeração, além da preferência por produtos de origem vegetal, que envolvem questões levantadas em recentes pesquisas ligadas à saúde (CHRYSAM, 1985).

Tabela 8. Consumo "per capita" (lb/ano) de margarina e manteiga em diferentes países.

País	Manteiga			Margarina		
	1965	1975	1980	1965	1975	1980
Bélgica	14.5	18.3	15.0	24.9	22.7	20.9
Dinamarca	--	14.5	15.2	--	31.2	30.6
França	15.8	17.2	17.8	5.7	4.8	6.6
Alemanha	15.6	12.5	13.2	17.2	15.0	14.7
Irlanda	--	21.1	21.3	--	6.8	7.3
Itália	3.5	4.0	3.7	2.2	1.1	2.2
Holanda	7.9	4.8	6.8	35.6	27.3	25.1
Inglaterra	--	14.7	11.0	--	9.5	12.3

Fonte: CHRYSAM (1985).

2.4.3 Produtos Desenvolvidos

Até meados de 1950, as margarinas eram disponíveis somente em forma de barras, na sua versão dura. Desde então, esse produtos têm passado por um processo contínuo de aperfeiçoamento em sua formulação e processamento (Tabela 9). De um simples substituto da manteiga, com as mesmas características físicas, ou seja, plásticas à temperatura ambiente e extremamente sólida à temperatura de refrigeração, as margarinas foram assumindo novas formas e identidades. Em 1957, o processo de incorporação de nitrogênio foi desenvolvido, tornando possível a obtenção de um produto mais volumoso, mais cremoso e espalhável à temperatura de refrigeração (MASSIELLO, 1978; CHRYSAM, 1985).

Em 1958, pesquisas médicas aconselhavam o aumento da proporção de gorduras poliinsaturadas e a diminuição do colesterol na dieta. A partir dessa época, a demanda por margarinas produzidas a partir de óleos com alto conteúdo de ácido linoléico, como milho, girassol e açafrão aumentou, e esse tipo de produto começou a ser produzido. Através do controle das condições de processamento durante o endurecimento e/ou a combinação de óleos líquidos com frações de gordura sólida, foi possível manter o conteúdo de ácido linoléico a níveis elevados. Dessa forma surgiram as chamadas margarinas em barra especiais, com alto teor de ácidos graxos poliinsaturados. Em 1962, foram desenvolvidas margarinas com cerca de 70% de óleo líquido. Essas margarinas cremosas não podiam ser produzidas na forma de barras e passaram a ser

embaladas em recipientes de plástico. As margarinas líquidas foram desenvolvidas em 1964 e utilizadas a nível doméstico e industrial, em frituras, alimentos cozidos e congelados (MASSIELLO, 1978).

Tabela 9. Histórico das margarinas nos Estados Unidos.

Produto	Ano
Margarina dura	1952
Margarina com N ₂	1957
Margarina poliinsaturada	1958
Margarina cremosa	1962
Margarina líquida	1963
Margarina "diet"	1964
Creme vegetal	1975
Creme vegetal com N ₂	1978
Misturas com manteiga	1982

Fonte: CHRYSAM (1985).

As inovações continuaram em 1965, com o desenvolvimento de margarinas dietéticas, contendo metade da gordura presente em margarinas convencionais (Tabela 10). A fase aquosa desses produtos não deve conter leite, pois suas proteínas têm efeito adverso sobre a emulsão de água em óleo, sendo necessário portanto, um sistema de emulsificantes eficaz e controle rígido do processamento, devido a grande quantidade de água presente, evitando a quebra de emulsão e problemas microbiológicos (MASSIELO, 1978; WIEDERMANN, 1978).

A partir de 1975, começaram a ser produzidos os cremes vegetais, com 60% de gordura. Devido a substituição da gordura pela água, esses produtos não são indicados para frituras e produtos assados que requerem pouca quantidade de água (MASSIELLO, 1978; WIEDERMANN, 1978).

Tabela 10. Composição de margarinas “standard” e “diet”.

	“Standart”	“Diet”
Gordura	80%	40%
Fase aquosa *	19.5 - 19.8%	59 - 59.5%
Emulsificantes	0.2 - 0.5%	0.5 - 1.0%
Textura	cremosa / dura	cremosa

*Água, sal, outros aditivos

Fonte: WIEDERMANN (1978).

Os cremes vegetais representavam menos de 5% das vendas totais de margarina em 1976 nos Estados Unidos, passando a representar 15% em 1983. Esse rápido crescimento na participação do mercado ocorreu devido a menor quantidade de calorias e o menor preço do produto em relação às margarinas, bem como às propriedades organolépticas e funcionais mais satisfatórias em relação às margarinas dietéticas. Desde 1980, cremes vegetais contendo 45, 50, 52, 64, 72 e 75% de gordura são disponíveis comercialmente nos Estados Unidos. Em 1978 e 1981 foram desenvolvidos os cremes vegetais incorporados com nitrogênio, e produtos constituídos da mistura de margarina com manteiga. Na Tabela 11 encontra-se a lista dos diferentes tipos de margarinas comercializadas nos Estados Unidos (MASSIELLO, 1978; CHRYSAM, 1985).

Tabela 11. Margarinas comercializadas nos Estados Unidos (1976).

Tipo	Volume (lb x 10 ⁶)	%
1. Dura	440	22.0
2. Dura poliinsaturada	664	33.2
3. Poliinsaturada	260	13.0
4. Incorporada com N ₂	40	2.0
5. Cremosa	240	12.0
6. Cremosa poliinsaturada	132	6.6
7. Cremosa com N ₂	60	3.0
8. Diet	48	2.4
9. Líquida	26	1.3
10. Creme vegetal	90	4.5
Total	2000	100

Fonte: MASSIELLO (1978).

No Brasil, as primeiras margarinas foram lançadas na década de 1950, na versão dura e em barras. Em 1970 surgiram as margarinas cremosas, em 1980 os cremes vegetais e a partir de 1990 começaram a ser lançadas no mercado as margarinas dietéticas, com 40% de gordura (ALVAREZ, 1991).

A evolução no processamento e formulação de novos produtos no segmento das margarinas ocorreram nos últimos 30 anos, e devem continuar. A publicidade em torno do potencial carcinogênico de alguns aditivos, deve aumentar a demanda por produtos formulados a partir de ingredientes naturais (óleo não hidrogenado, corantes e aromatizantes naturais e ausência de conservadores). A polêmica acerca da utilização biológica e efeitos dos isômeros trans, deve incentivar o desenvolvimento de produtos com taxas bastante reduzidas ou isentos desses compostos. As possibilidades de formular produtos com performances variadas são muitas e devem ser desenvolvidas a medida que o mercado consumidor estiver preparado, passando a exigir novas características desses produtos e consolidando sua importância comercial (MANSIELLO, 1978; INFORM, 1990a).

2.4.4 Ingredientes Básicos

Segundo a Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (ABIA, 1988), as margarinas são emulsões plásticas ou fluídas, principalmente do tipo água em óleo, produzidas a partir de óleos e/ou gorduras comestíveis, na qual o leite poderá estar presente ou não como um dos componentes. A Tabela 12 mostra os elementos básicos na formulação de uma margarina. Esses elementos podem ser divididos em 3 categorias:

- 1) Parte gordurosa, composta de óleos ou gorduras vegetais hidrogenadas ou não e/ou animais.
- 2) Parte aquosa, composta de leite integral ou desnatado, e/ou água esterilizada com ou sem leite em pó.
- 3) Aditivos como aromatizantes, corantes, vitaminas, anti-oxidantes, emulsificantes, sal e conservantes (WIEDERMAN, 1978; YOUNG *et alii*, 1986).

Tabela 12. Ingredientes típicos em margarinas.

1. Fase gordurosa
 2. Fase aquosa
 3. Sal
 4. Sistema de emulsificantes
 5. Conservantes
 6. Corantes / flavorizantes
 7. Vitaminas
-

Fonte: MASSIELLO (1978).

A gordura é o ingrediente de maior importância, uma vez que define as características físicas e a “performance” do produto, e não deve ultrapassar 82%. Com o advento da hidrogenação os óleos vegetais tornaram-se as principais matérias primas das margarinas. No Brasil, os óleos mais utilizados são os óleos de soja e algodão, variando de acordo com as safras e flutuações de preço no mercado. A adição de manteiga, é permitida no Brasil, não podendo exceder 10% (HARTMAN & ESTEVES, 1983; ABIA, 1988).

A fase aquosa pode ser constituída de leite integral ou desnatado, leite em pó reconstituído ou água, não devendo ultrapassar 16%. Cloreto de sódio ou potássio, no caso das dietéticas, são ingredientes opcionais, que têm como função melhorar as características organolépticas. A quantidade máxima de cloreto de sódio permitida é de 3%, mas as concentrações mais usadas são de 0.1-0.3% (ABIA, 1988)

Para a obtenção de uma emulsão estável são adicionados emulsificantes, como a lecitina, na proporção de 0,3%; e glicerídeos parciais, geralmente compostos por uma mistura de monoglicerídios (40%), diglicerídios (40%), triglicerídios e glicerol livre, usados na proporção de 0.2-0.4% na base de gordura; ou ainda uma mistura de ambos (HARTMAN & ESTEVES, 1984; WIEDERMANN, 1978).

Os conservantes mais usados são benzoato de sódio, ácido benzóico e sorbato de potássio. Essas substâncias evitam o crescimento microbiano, fermentação e deterioração, principalmente na ausência de sal (WIEDERMANN, 1978).

Antioxidantes como BHA, BHT e TBHQ previnem a rancidez causada pela oxidação química das gorduras (YOUNG *et alii*, 1986).

A Adição de 15000 unidades internacionais de vitamina A por quilograma do produto é obrigatória, e a adição de 500 a 32000 unidades internacionais de vitamina D é opcional (ABIA, 1988).

Os aromatizantes são geralmente à base de diacetil, ácidos graxos e cetonas, para conferir um aroma semelhante ao da manteiga (YOUNG *et alii*, 1986).

Os corantes utilizados são de origem natural: extrato de caroteno, cúrcuma, açafrão e óleo de dendê. Beta caroteno sintético é o único corante artificial permitido no Brasil (HARTMAN & ESTEVES, 1983; YOUNG *et alii*, 1986; ABIA, 1988).

2.4.5 Processo de Fabricação de Margarinas

A grande variedade de margarinas existente faz com que os parâmetros de sua produção sejam definidos de acordo com as características do produto final. As etapas básicas do processo são: emulsificação, resfriamento, cristalização da gordura, plastificação da emulsão cristalizada e embalagem (CHRYSAM, 1985; YOUNG *et alii*, 1986).

Essas operações, no passado, eram feitas de maneira separada. Atualmente são utilizadas instalações para processamento contínuo, que apresenta vantagens, como o risco reduzido de contaminação bacteriológica e oxidação, padrão constante de qualidade do produto final e menores custos de produção (YOUNG *et alii*, 1986).

Um exemplo da linha de produção é mostrado na Figura 10. Consiste de uma combinação de unidades A e B (cristalizadores). No início do processo, a fase aquosa e a fase gordurosa são preparadas em recipientes de premistura, com os ingredientes solúveis em água e óleo respectivamente, que após a dosagem são bombeados para a unidade A. A emulsão é formada na unidade A, com resfriamento moderado. Pressão interna elevada e ação de lâminas com rotação entre 300 e 700 rpm provocam uma rápida nucleação dos cristais, num período de 4 a 10 segundos. Da unidade A a gordura passa para um cristalizador, onde a agitação e o calor liberado na cristalização, provocam um aumento de temperatura de cerca de 2°C. A emulsão passa então por mais dois resfriadores (unidades A) e atinge 15°C. Na unidade B a cristalização é completada e a gordura pode ser embalada (HAIGHTON, 1976; WIEDERMANN, 1978; GRENWELL, 1978; MASSIELLO, 1978; YOUNG *et alii*, 1986).

Várias modificações podem ser feitas nas unidades A e B, de acordo com o produto que se deseja produzir, utilizando diferentes temperaturas e graus de agitação.

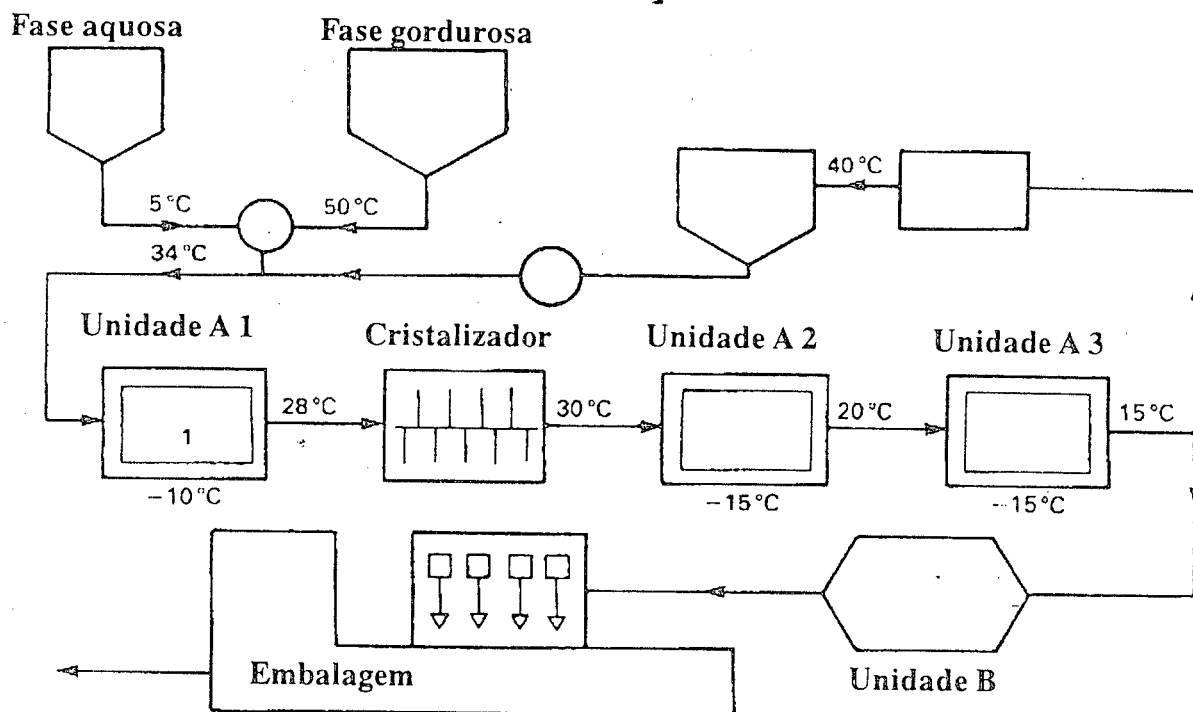


Figura 10. Esquema de uma unidade de produção de margarina (YOUNG *et alii*, 1986).

2.5 MANTEIGAS

2.5.1 Composição

As manteigas são emulsões de água em óleo, que têm suas características físicas determinadas pela gordura de sua composição. A gordura derivada do leite pode ser diferenciada de outras gorduras e dos óleos vegetais pela presença de ácidos graxos de cadeia curta, em especial os ácidos butírico (C4:0), capríco (C6:0), caprílico (C10:0) e cáprico (C12:0). A composição em ácidos graxos da manteiga é apresentada na Tabela 13. Essa composição apresenta variações de acordo com a estação do ano, sendo que, no verão os teores de ácido esteárico e oléico são maiores, enquanto os ácidos palmítico e mirístico apresentam teores mais baixos. Ácidos graxos trans também podem variar de cerca de 4% no inverno para 6% no verão. O principal fator determinante dessas variações é a dieta, embora o clima, exercícios, "stress", raça e idade do gado também influenciem nesse aspecto (CHRYSAM, 1985).

Tabela 13. Variação sazonal na composição de ácidos graxos da manteiga.

Ácido graxo	Julho (%)	Janeiro (%)
Butírico (C4:0)	4.44	3.95
Caprótico (C6:0)	2.47	2.49
Caprílico (C8:0)	1.13	1.26
Cáprico (C10:0)	2.52	2.93
Láurico (C12:0)	2.49	3.23
Mirístico (C14:0)	9.11	14.25
Miristoléico (C14:1)	1.35	1.53
Pentadecanóico (C15:0)	1.12	1.14
Palmítico (C16:0)	22.85	27.93
Palmitoléico (C16:1)	2.35	1.73
Esteárico (C18:0)	13.11	10.99
Oléico (C18:1)	30.26	25.24
Linoléico (C18:2)	1.69	1.81
Linolênico (C18:3)	1.72	1.26

Fonte: CHRYSAM, 1985.

Além das propriedades físicas diversas conferidas pela composição da gordura, a manteiga se diferencia de outros produtos gordurosos pelo seu “flavor”, resultante de uma mistura complexa de compostos voláteis (CHRYSAM, 1985).

2.5.2 Processamento

O processamento esquematizado da manteiga pode ser observado na Figura 11. Após a centrifugação, o creme separado é pasteurizado e rapidamente resfriado. Com o objetivo de se reduzir o tempo de agitação e obter uma consistência melhor, o creme permanece em repouso por algumas horas (maturação física). Manteigas especiais, com flavor diferenciado são submetidas a maturação microbiológica, processo que transforma parte da lactose em ácido láctico, reduzindo o pH de 6.5 para 4.7 com a formação de compostos como a diacetila, que conferem ao produto um flavor delicado (YOUNG *et alii*, 1986).

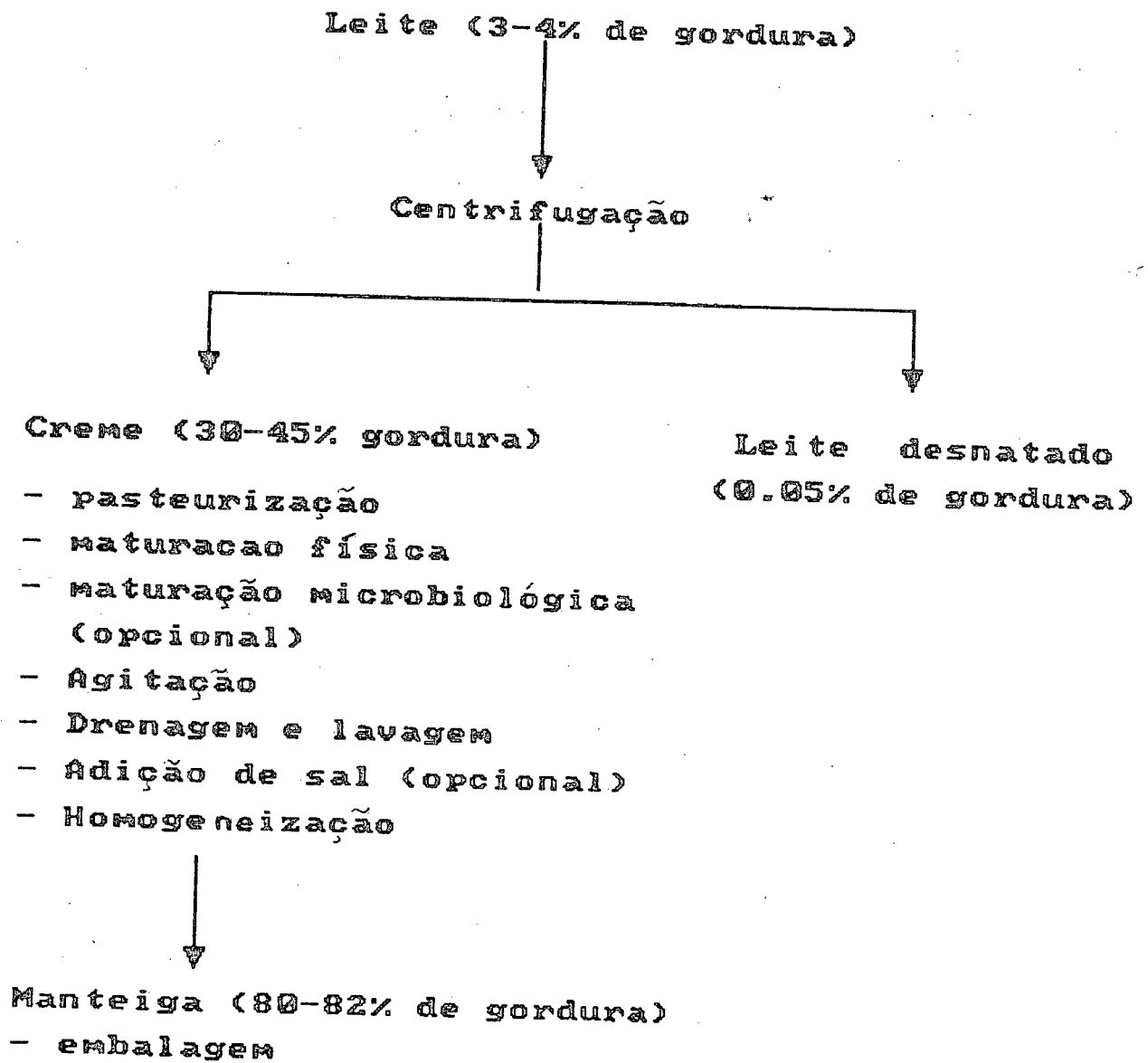


Figura 11. Fluxograma da produção de manteiga (YOUNG *et alii*, 1986).

Através da agitação ocorre a inversão da emulsão natural do creme, com a separação da gordura do leite da fase aquosa do creme (soro). Após a inversão, a gordura sofre uma lavagem com o objetivo de reduzir o conteúdo de sólidos do leite, sendo que a umidade deve ser ajustada para cerca de 16%. Após a adição de sal, que é opcional, a manteiga passa por um processo de homogeneização, que tem como objetivos a remoção do excesso de água, a dispersão do sal adicionado e a incorporação de ar, sendo em seguida embalada (YOUNG *et alii*, 1986).

2.6 GORDURAS TÉCNICAS (“SHORTENINGS”)

Gorduras técnicas (“shortenings”), são óleos e gorduras de uso específico, comercializadas e utilizadas principalmente a nível industrial. Incluem uma grande variedade de produtos, utilizados para os mais diversos fins como emulsificação, lubrificação, aeração, transferência de calor e outros. Essas gorduras se diferenciam de margarinas e outros produtos com alto teor de gordura, que contém além disso, vários materiais não gordurosos em sua composição (BREKKE, 1980; WEISS, 1983).

As primeiras gorduras técnicas produzidas apresentavam características físicas e “performance” parecidas com a banha, que historicamente representou a primeira fonte comercial de gordura para a indústria de alimentos. Em 1940 o consumo de banha nos Estados Unidos atingiu 907.120 toneladas (2 bilhões de libras), e em 1980 somente 2.268 toneladas (500 milhões de libras), enquanto que nesse período a demanda por “shortenings” aumentou consideravelmente. A diminuição do consumo da banha deu-se, entre outras causas, pela sua capacidade limitada de conferir cremosidade em certos produtos; propriedades físicas variáveis de acordo com a composição; avanços na tecnologia de “shortenings”; disposição dos consumidores de diminuir o consumo de colesterol e gorduras saturadas; flavor indesejável e suprimento inconstante (THOMAS III, 1978; CHRYSAM, 1985).

Com o aprimoramento das tecnologias de produção das gorduras técnicas, através da seleção de matérias primas, controle do processo de hidrogenação, misturas apropriadas, temperagem e aditivos, tornou-se possível produzir a partir de óleos vegetais, uma série de produtos com características de plasticidade e comportamento térmico bem específicos, que passaram rapidamente a superar a “performance” da banha (GANDER, 1976; THOMAS III, 1978; BREKKER, 1980).

2.6.1 Óleos e Gorduras Utilizados na Formulação de “Shortenings”

Na formulação de gorduras técnicas o óleo de soja é o mais utilizado. Fatores como preço menor e maior disponibilidade em relação a óleos como palma, algodão, amendoim, girassol e milho, determinaram essa condição. As gorduras láuricas, que possuem ácido láurico (C12:0) em grandes concentrações, como palmiste, coco e babaçu, além do preço elevado, apresentam ponto de fumaça baixo e faixa de plasticidade limitada. Apesar disso têm sido freqüentemente utilizadas em bombons, coberturas, e produtos de imitação de leite e em produtos que requerem estabilidade oxidativa elevada e pontos de fusão agudos, como glacês, recheios de biscoitos. No Canadá, óleo de canola é o principal componente nas formulações de gorduras técnicas. Gorduras mais baratas podem ser formuladas a partir de misturas de óleos com gordura animal. No Canadá e em alguns países da Europa, óleos marinhos são freqüentemente utilizados (THOMAS III, 1978; CHRYSAM, 1985).

Na formulação de gorduras hidrogenadas, misturas de gorduras com diferentes graus de hidrogenação são freqüentemente utilizadas. Quantidades variáveis de estearinas (cerca de 10%) são utilizadas nessas formulações. As estearinas são óleos ou gorduras de consistência quebradiça, hidrogenadas a um índice de iodo menor que 20, freqüentemente na faixa entre 5 e 10. Gorduras para uso geral, bolos e sorvetes podem ser obtidas através dessas misturas com índice de iodo entre 75 e 80. Gorduras com índices de iodo entre 65 e 75 são indicadas onde estabilidade elevada é mais importante que a faixa de plasticidade. Os diferentes índices de iodo são obtidos através do controle da reação de forma que a formação de ácidos graxos saturados e isômeros trans atinja valores mínimos. Esse tipo de controle representa um ponto crítico, uma vez que em condições de seletividade elevada ocorre um aumento da formação de ácidos graxos trans. Algumas operações, frente a esses problemas, são conduzidas em várias etapas, utilizando-se temperaturas de reação mais baixas no início do processo, para minimizar a formação de trans, e temperaturas mais elevadas em um segundo estágio, para reduzir a porcentagem de ácido linoléico. Dados analíticos de gorduras hidrogenadas para uso geral “standard” e de alta estabilidade, são mostradas na Tabela 14 (LATONDRESS, 1981; ALLEN, 1982).

Tabela 14. “Shortenings” de uso geral típicos.

	“Standard”	Alta estabilidade
Base hidrogenada	10%	5%
Índice de iodo	73.20	69.20
Ponto de fusão	119 °F	109 °F
Ácido linoléico	6.4%	1.5%
Solid Fat Index		
10.0 °C	27.10	43.80
21.1 °C	18.40	27.50
26.7 °C	16.90	22.00
33.3 °C	11.80	11.30
37.8 °C	8.70	4.70

Fonte: ALLEN, 1982.

2.6.2 Classificação

As gorduras técnicas podem ser classificadas de diferentes maneiras: de acordo com seu estado físico (plásticas, fluidas, líquidas, em pó); composição (animal e/ou vegetal) e uso específico (confeitaria, sorvetes, panificação, frituras e outros) (CHRYSAM, 1985; BREKKE, 1980).

2.6.2.1 “Shortenings” líquidos

Os “shortenings” líquidos são representados pelos óleos de cozinha, óleos de salada e óleos resultantes do fracionamento de gorduras semi-sólidas. Não possuem gordura sólida a temperatura ambiente, e são compostos por quantidades elevadas de glicerídeos mono, di e triinsaturados. Geralmente são formulados a partir de óleos vegetais hidrogenados em condições seletivas, para aumentar sua estabilidade, e em seguida fracionados para remoção de glicerídeos trisaturados. São utilizadas em produtos onde baixa viscosidade, lubrificação e transferência de calor são necessários. Em produtos de panificação são utilizados com suplementação de estearina, uma vez que não são bons aeradores (THOMAS III, 1978; CHRYSAM, 1985).

2.6.2.2 “Shortenings” fluidos

São óleos com gordura sólida e emulsificantes suspensos. O teor de sólidos dessas gorduras geralmente está em torno de 2 a 10%. Óleo de soja hidrogenado a um índice de iodo menor que 10 é com frequência usado como fração sólida. São indicados para frituras e como óleo para salada, mas não devem ser utilizados em produtos que requerem gordura sólida para conferir consistência ao produto, como por exemplo, sorvetes (CHRYSAM, 1985).

2.6.2.3 “Shortenings” em pó

Essas gorduras são utilizadas em misturas preparadas em forma de pós, pela facilidade de incorporação. Geralmente são emulsões que passam pelo processo “spray drying”, tendo como suporte leite em pó desnatado. Além disso, caseinato de sódio e vários emulsificantes podem fazer parte destas formulações (CHRYSAM, 1985).

2.6.2.4 “Shortenings” plásticos

As gorduras plásticas são as mais amplamente utilizadas e podem ser caracterizadas pela presença de um nível intermediário de sólidos em uma faixa ampla de temperatura, além de uma estabilidade oxidativa elevada. Gorduras plásticas típicas apresentam teor de gordura sólida entre 15 e 30%. Esse parâmetro deve ser definido de acordo com as funções atribuídas às gorduras em diferentes produtos (THOMAS III, 1978; CHRYSAM, 1985).

2.6.3 Aplicações de Gorduras Plásticas

2.6.3.1 “Shortenings” de Uso Geral

São gorduras que possuem faixa de plasticidade ampla. Podem ser formuladas com 10-15% de uma gordura com comportamento de cristalização β' (palma, algodão) completamente hidrogenada e óleo vegetal parcialmente hidrogenado (soja é o mais utilizado) a um valor de iodo entre 80-85.

Os “shortenings” para uso geral podem conter ou não emulsificantes. Os produtos que não possuem emulsificantes em sua formulação são indicados para frituras, bolachas e biscoitos e geralmente contém uma pequena quantidade de silicone, que age como antiespumante. A quantidade de silicone adicionada deve ser menor que a ótima para frituras, pois dessa forma a cremosidade requerida para outros produtos não é prejudicada. Esses produtos, além da

estabilidade oxidativa elevada, devem possuir uma faixa de plasticidade ampla (WEISS, 1983; CRHYSAM, 1985).

As gorduras emulsificadas para uso geral são mais indicadas para sorvetes, bolos e outros produtos que requerem cremosidade. Contém entre 5-8% de mono e diacilglicerídeos com índice de iodo intermediário. Polisorbato 60, monoesterato de sorbitana e lecitinas são emulsificantes que também podem ser utilizados. Nesse caso a adição de silicone não é feita uma vez que as propriedades de incorporação de ar aos produtos é destruída.

2.6.3.2 “Shortenings” de Uso Específico

Esses produtos exercem funções mais específicas nos diversos alimentos em que são utilizados. A composição do produto final e a combinação de aditivos como os emulsificantes dependem do uso a que são destinados. Em produtos de confeitaria, a maioria das formulações possui de 35 a 50% de gordura baseado no peso da farinha. Nesses produtos a gordura aumenta a aeração da massa, lubrifica e confere umidade, contribuindo para a estrutura do produto final. Alimentos como sorvetes dependem da gordura sólida para obter consistência, aeração e cremosidade. Nas frituras conferem flavor e são utilizados para transferência de calor. Substituem a manteiga de cacau em chocolates e são a base de recheios e coberturas (SMITH, 1978; HARTNETT & THALHEIMER, 1979).

2.6.4 Processamento de Gorduras Plásticas

Gorduras plásticas que contém fase aquosa, são processadas da mesma maneira que as margarinas (Item 2.7.5). Produtos com 100% de gordura, que apresentam ponto de fusão mais elevado, sofrem um pré-resfriamento, garantindo dessa maneira, temperatura constante, início da nucleação dos cristais e carga de calor mínima na unidade A. Nessa unidade a gordura atinge a temperatura de 15-20°C, no período de 10 a 20 segundos, passando então por um processo de agitação intensa na unidade B, onde ocorre a maior parte da cristalização. Antes da embalagem pode haver a incorporação de até 15% de nitrogênio. Após a embalagem ocorre o processo de temperagem a 27-30°C, por um período de 1 a 4 dias, depois do qual são estocados à temperatura ambiente (HAIGHTON, 1978; deMAN *et alli*, 1990).

2.7 PLASTICIDADE E CONSISTÊNCIA DE GORDURAS HIDROGENADAS

As margarinas, cremes vegetais e grande parte das gorduras especiais, são sólidos plásticos homogêneos, que consistem de uma massa de pequenos cristais, entre os quais existe uma considerável porção de óleo líquido. Três condições essenciais são necessárias para que uma gordura possua um comportamento plástico:

- 1) o produto deve conter duas fases, uma sólida e outra líquida;
- 2) a fase sólida deve estar constituída de cristais de gordura pequenos, completamente dispersos, conferindo homogeneidade e coalescência ao conjunto;
- 3) as fases sólida e líquida devem estar presentes na proporção adequada (McMICHAEL, 1956; GREENWELL, 1981).

As características finais de consistência apresentadas pelas gorduras plásticas dependem da composição em ácidos graxos, do teor de triacilglicerídios sólidos, assim como sua distribuição em determinadas faixas de temperatura, do comportamento de cristalização e ponto de fusão dos triacilglicerídios, e das condições de processamento utilizadas em sua produção, como o grau de agitação e resfriamento (MERKER, 1958; WIEDERMANN, 1978; GREENWELL, 1981; HAIGHTON, 1981; LEFEBVRE, 1983).

2.8 REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO E PLASTICIDADE

Os produtos mais amplamente utilizados produzidos através do processo de hidrogenação de óleos vegetais são margarinas, gorduras hidrogenadas (“shortenings”) e estearinas. Através desse processo, com a redução das duplas ligações e isomerização geométrica, a composição e as características físicas do óleo são modificadas. Das mudanças ocasionadas pela hidrogenação, a alteração na consistência é talvez o fator mais importante na produção dessas gorduras, pelo fato de ser a propriedade que determinará o uso específico (TEMPLEMAN *et alii*, 1977; MOUNTS, 1980).

Reações com diferentes graus de seletividade (alta, intermediária ou baixa) e isomerização, determinarão certas mudanças na consistência e comportamento térmico das gorduras (GUNSTONE, 1986).

2.8.1 Efeito da Seletividade

Condições de hidrogenação seletiva e não seletiva e sua influência na composição de ácidos graxos e índice de iodo podem ser observadas na Figura 12. Em condições seletivas a mudança na composição de ácidos graxos ocorre de maneira proporcional ao grau de hidrogenação, ou seja, o aumento da concentração do ácido oléico é igual a perda do ácido linolênico e linoléico, e nessas condições, ácidos graxos saturados não são formados. Em condições não seletivas ocorre a formação de ácidos graxos saturados e manutenção de considerável quantidade de ácido linolênico e linoléico residual, sendo que, para determinado índice de iodo, esses compostos não são reduzidos na mesma proporção alcançada em condições seletivas (LIST & MOUNTS, 1980).

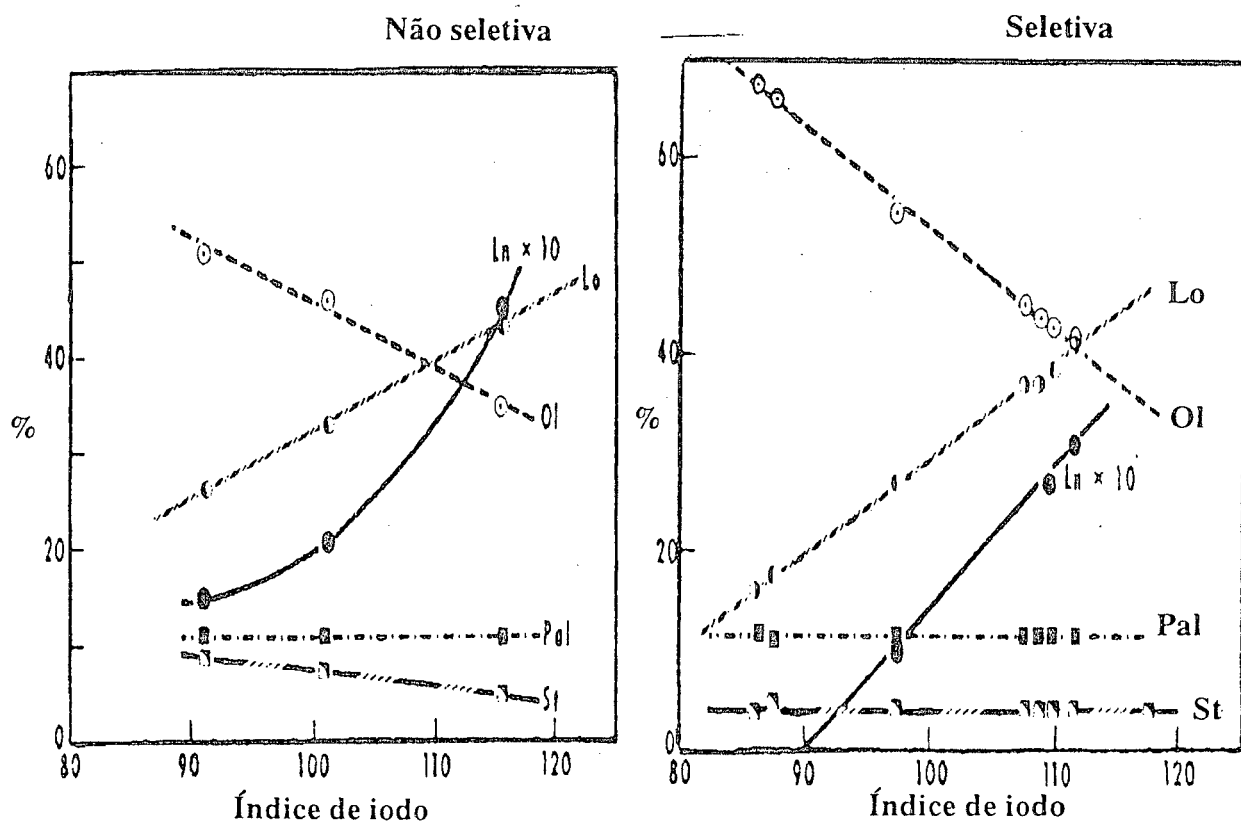


Figura 12. Relação entre a composição em ácidos graxo de óleo de soja hidrogenado em condições seletivas e não seletivas e seu índice de iodo. Pal = ácido palmítico, St = ácido esteárico, Ol = ácido oléico, Lo = ácido linoléico, Ln = ácido linolênico. (LIST & MOUNTS, 1983).

A Tabela 15 compara as características de duas amostras de um óleo hidrogenado ao mesmo índice de iodo, em condições seletivas e não seletivas. Em condições seletivas, a gordura apresenta comportamento de fusão mais agudo, teor de gordura sólida próximo de zero entre 33.3 e 37.8⁰C, conteúdo de ácido esteárico menor e taxa de isomerização maior. Produtos como margarinas, gorduras para confeitaria e bombons requerem essas condições de reação. Na produção de “shortenings” condições de hidrogenação menos seletivas em relação às margarinas (temperatura menor e/ou pressão maior) são utilizadas com objetivo de se obter um produto com uma faixa de plasticidade maior, porém, com menor estabilidade. Gorduras plásticas além da faixa de plasticidade devem possuir estabilidade oxidativa elevada, optando-se portanto, por condições de reação visando seletividade moderada. Gorduras para panificação, que devem possuir triacilglicerídios com pontos de fusão elevados, requerem maior seletividade. Gorduras para fritura devem possuir estabilidade oxidativa alta, implicando no uso de condições de reação altamente seletivas. Na Figura 13 pode-se observar a faixa de plasticidade, determinada pelo teor de sólidos, de uma gordura produzida em condições seletivas e não seletivas (COENEN, 1981; WEISS, 1983; CHRYSAM, 1985).

Tabela 15. Efeito da seletividade na hidrogenação de óleo de soja.

	Hidrogenação	
	Seletiva	Não seletiva
Índice de iodo	75.80	75.00
Ponto de fusão	31.00	46.00
SFC 10.0 °C	33.00	34.40
21.1 °C	18.00	25.60
26.7 °C	10.20	23.10
33.3 °C	1.80	15.10
37.8 °C	0.40	9.10
Ácidos graxos		
Linoléico	2.20	8.50
Linolênico	0.01	0.57
Oléico	83.70	68.40
Palmítico	10	10.00
Esteárico	4.10	12.50

Fonte: WEISS (1983).

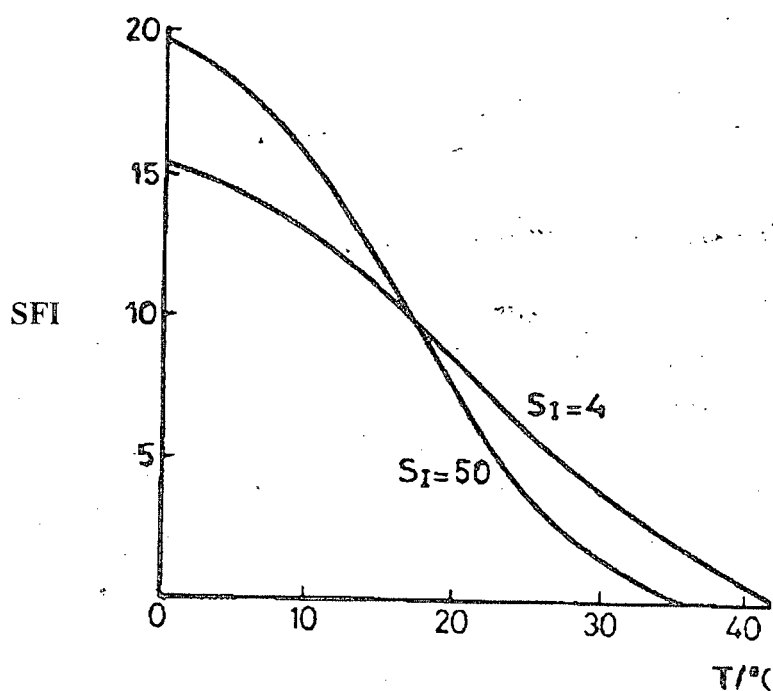


Figura 13. Relação entre teor de gordura sólida (Solid Fat Index-SFI) e seletividade da reação de hidrogenação (COENEN, 1981).

2.8.2 Efeito da Isomerização

As gorduras modificadas através do processo de hidrogenação contém quantidades variáveis de ácidos graxos trans, que pelo fato de estarem relacionados com as características técnicas e nutricionais desses produtos, tem sido objeto de estudo intensivo. (FRANKL, 1981; WEISS, 1983; deMAN & deMAN, 1983; HELLÓN & RUIZ, 1989).

ENIG e colaboradores (1983), analisaram 220 amostras entre 35 tipos diferentes de alimentos, com relação ao conteúdo de isômeros trans. De acordo com os resultados obtidos, as gorduras de origem animal podem apresentar níveis de isômeros trans de até 10%. Vários autores têm determinado o conteúdo de isômeros trans em produtos como manteigas, margarinas e gorduras hidrogenadas ("shortenings"). PARODI (1976), analisou várias marcas de manteiga e o teor de trans encontrado variou entre 4.6 a 7.8%; SMITH *et alii* (1978) obteve um valor médio de 4% em cinco amostras e deMAN & deMAN (1983) obtiveram um valor de 6.5% de isômeros trans no verão e 4.9% no inverno, também para manteigas. Em gorduras hidrogenadas esses valores apresentam um aumento significativo. RABASCALL & RIERA (1988) analisaram várias marcas de margarinas e seus resultados variaram entre 9.4 e 28.6%, sendo que para ENIG *et alii* (1983), os valores encontrados variaram entre 15.9 e 31% para margarinas duras, e entre 6.8 e

17.6% para margarinas cremosas e “diet”. No Brasil FRANCO & SOARES (1990), obtiveram valores médios de 20.7% em margarinas cremosas, 32.2% em margarinas duras, 23.1% em cremes vegetais e 39.7% em gorduras hidrogenadas.

Os isômeros trans podem interferir nas características tecnológicas de gorduras hidrogenadas, alterando processos de fusão e cristalização (FRANKL, 1981; BUSFIELD & PROSCHOGO, 1990).

Os ácidos graxos insaturados com configuração trans, apresentam pontos de fusão mais elevados que os de configuração cis. Dessa maneira, o ácido oleico (C18:1 cis), apresenta um ponto de fusão de 4.9°C, enquanto o ácido elaídico (C18:1 trans) funde a 42°C e o ácido esteárico, que representa a forma saturada com 18 carbonos, funde a 73.1°C. Esses dados indicam que o ácido esteárico determina o conteúdo de sólidos das gorduras em temperaturas mais elevadas, enquanto o ácido elaídico apresenta a mesma função em temperaturas mais baixas (ALLEN, 1985).

Além de aumentar o ponto de fusão, os diferentes níveis de isômeros trans podem alterar a estabilidade das várias formas cristalinas existentes na gordura e, conseqüentemente, a textura do produto final (FRANKL, 1981; BUSFIELD & PROSCHOGO, 1990).

NAGUIB-MOSTAFA e deMAN (1985) estudaram o efeito das condições de hidrogenação e grau de insaturação sobre a estabilidade das formas polimórficas em óleo de canola. A relação entre as condições de reação, ácidos graxos trans, ponto de gotejamento (dropping point) e o teor de gordura sólida (Solid Fat Content - SFC), podem ser observadas nas Tabelas 16 e 17. As amostras hidrogenadas seletivamente apresentaram o maior teor de trans e também a maior porcentagem de gordura sólida. Segundo esse estudo, as formas polimórficas de cristalização apresentam diferenças de estabilidade em condições de reação seletivas e não seletivas em amostras hidrogenadas ao mesmo índice de iodo. As formas polimórficas foram determinadas por difração de raio X, sendo que em condições não seletivas, mostraram-se menos estáveis em condições de armazenagem. A amostra exibindo maior estabilidade na forma β' apresentou também o maior teor de isômeros trans (Tabela 18).

Tabela 16. Efeito da seletividade na produção de isômeros trans. Óleo de canola.

Amostra	Isômeros trans (%)	“Dropping point” (°C)
Hidrogenação seletiva (II* = 70)	51.5	44.3
Hidrogenação seletiva (II = 60)	44.0	50.3
Hidrogenação não seletiva (II = 70)	38.5	43.0
Hidrogenação não seletiva (II = 60)	32.6	50.7

* II = Índice de Iodo.

Fonte: NAGUIB-MOSTAFA & deMAN (1985a).

Tabela 17. “Solid Fat Index” em óleo de canola hidrogenado em diferentes graus de seletividade.

Amostra	SFI					
	0°	5°	10°	20°	30°	35°
Hidrogenação seletiva (II* = 70)	81.0	79.8	72.0	62.6	33.0	21.2
Hidrogenação seletiva (II = 70)	88.0	87.3	84.0	78.6	56.0	43.5
Hidrogenação não seletiva (II = 70)	62.4	61.5	51.8	41.0	20.0	13.0
Hidrogenação não seletiva (II = 60)	80.7	79.0	73.7	68.0	47.4	38.7

* II = Índice de Iodo.

Fonte: NAGUIB-MOSTAFA & deMAN (1985a).

Tabela 18. Teor de isômeros trans e estabilidade das formas cristalinas polimórficas em óleo de canola hidrogenado em diferentes graus de seletividade.

Amostra	Forma polimórfica	Ácidos graxos trans (%)
Hidrogenação seletiva (II* = 70)	β'	51.5
Hidrogenação seletiva (II = 60)	$\beta' + \beta$	44.0
Hidrogenação não seletiva (II = 70)	$\beta' + \beta$	38.5
Hidrogenação não seletiva (II = 60)	$\beta' + \beta$	32.6

* II = Índice de Iodo

Fonte: NAGUIB-MOSTAFA & deMAN (1985b).

Os resultados de NAGUIB-MOSTAFA & deMAN indicam que o nível dos isômeros trans pode ser um fator determinante na taxa de transição polimórfica das gorduras, sugerindo que esses compostos poderiam impedir estericamente a formação da estrutura β . De acordo com esses resultados os ácidos graxos trans influem positivamente na textura das gorduras hidrogena-

das, uma vez que as formas polimórficas β' são as preferidas nesses produtos, e os cristais β devem ser evitados, pois conferem aparência granulosa aos mesmos.

2.8.2.1 *Determinação de Isômeros Trans*

O teor de isômeros trans isolados presentes em gorduras hidrogenadas pode ser determinado através da espectrofotometria no infravermelho. As duplas ligações isoladas com configuração trans apresentam forte absorção a $10.33 \mu\text{m}$ ou 968 cm^{-1} , sendo que essa absorção não é observada para as duplas ligações de configuração cis. O uso do método do infravermelho limita a presença de ácidos graxos conjugados a menos de 5%, pelo fato dos mesmos aumentarem a absorção da linha de base, resultando em valores errôneos, como pode ser observado na Figura 14 (SONNTAG, 1982; SZCZEPANSKA & CHMIELARZ, 1982).

A separação de ácidos graxos cis e trans por técnicas cromatográficas tem sido revisadas (CONACHER *et alii*, 1977; CONACHER & IYENGAR, 1978; DITTMAR *et alii*, 1978). SMITH *et alii* (1978), tem recomendado um procedimento para determinação de isômeros trans em margarinas e manteigas por cromatografia líquida, após fracionamento dos ésteres metílicos dos ácidos graxos saturados, mono, di e poliinsaturados através de cromatografia em camada delgada revestida com sílica gel G e 10% de AgNO_3 . Embora o método seja muito demorado para controle de qualidade, elimina as interferências do método infravermelho.

2.9 EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO NAS CARACTERÍSTICAS DAS GORDURAS HIDROGENADAS

Na produção de margarinas é necessário uma rápida cristalização da gordura com formação de cristais estáveis na faixa de temperatura do seu uso. No processo de cristalização rápido usado na manufatura de margarinas e “shortenings”, através do super resfriamento, as gorduras não formam cristais de triglicerídios puros. Ao invés disso, ocorre o desenvolvimento de uma mistura de pequenos cristais composta de diferentes triglicerídios, com pontos de fusão intermediários entre aqueles de maior e menor fusão. Se a gordura passa posteriormente por um processo de aquecimento e é em seguida resfriada novamente, alguns dos cristais podem fundir e recrystalizar em uma forma de fusão mais elevada. Esse processo de fusão e alteração da rede de cristais anteriormente formada afeta a consistência das gorduras, tornando-as granulosa e

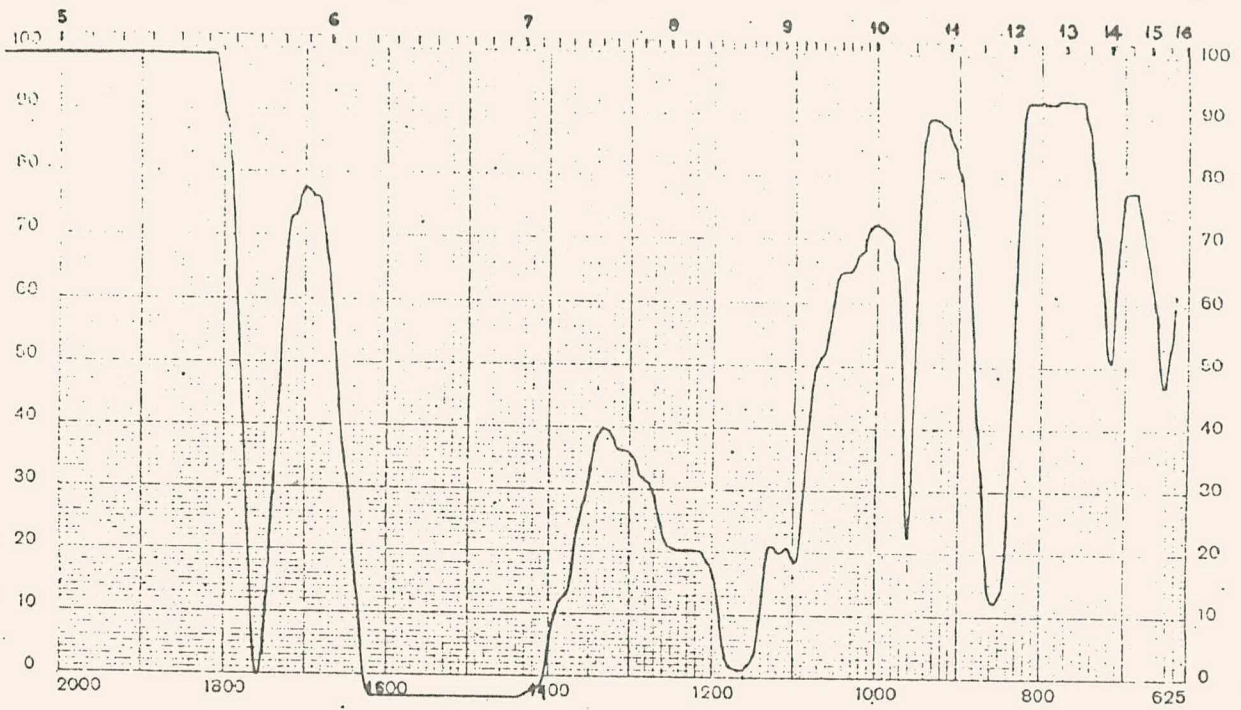
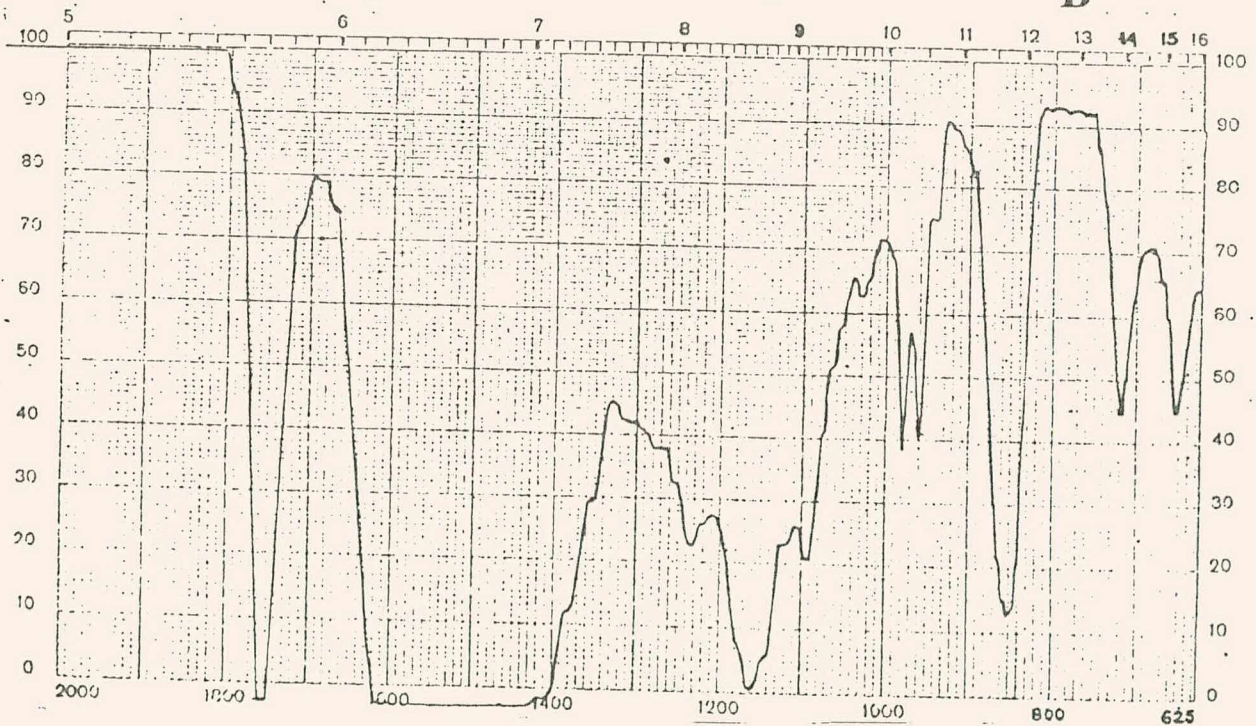
A**B**

Figura 14. Espectro de infravermelho em gordura hidrogenada com teor de conjugados de 1,58% (A) e 16,23% (B), em disulfeto de carbono, na região de 5 a 16 μ m (ANTONIASSI, 1991).

levando-as em casos extremos, à exudação de óleo (HAIGHTON, 1981; LEVEBFRE, 1983; BUSFIELD & PROSCHOGO, 1990).

Em condições de processamento iguais espera-se uma correlação elevada entre o teor de gordura sólida e a consistência da gordura (Figura 15). Para um determinado teor de sólidos, gorduras apresentando cristais de tamanhos diferentes apresentarão características de consistência bem diversas como pode ser observado na Figura 16. O produto representado na Figura 16A apresentará consistência dura e quebradiça, enquanto o produto representado na Figura 16B será excessivamente mole e oleoso. Produtos de boa qualidade devem apresentar consistência entre esses dois extremos (HAIGHTON, 1976).

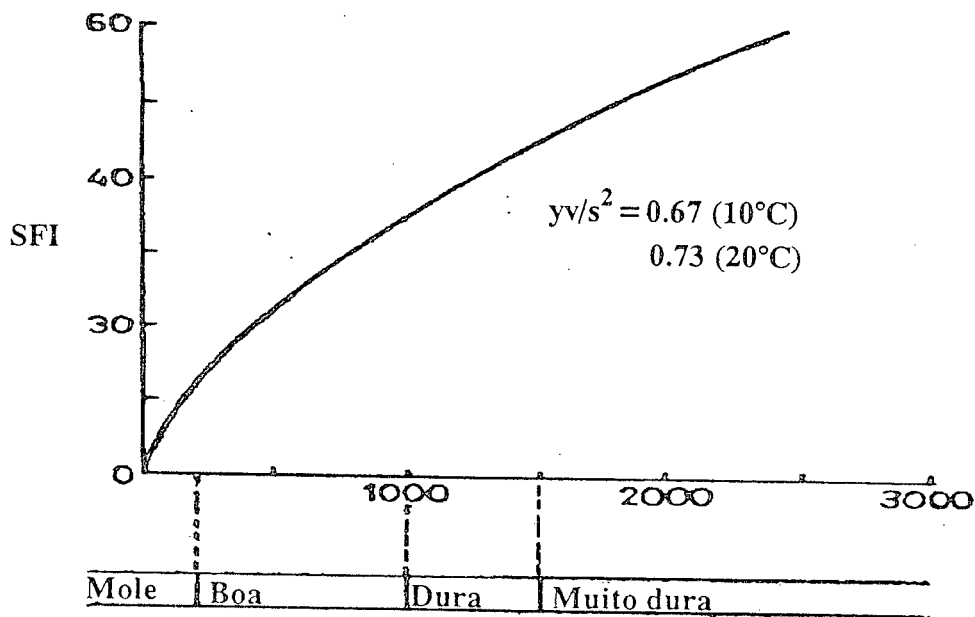


Figura 15. Relação entre Solid Fat Index e textura em margarinas (HAIGHTON, 1976).

Após o processo de manufatura as margarinas não sofrem nenhum condicionamento. Os “shortenings” devem permanecer em ambientes com temperatura entre 25 e 35°C em um período de 2 a 4 dias. O processo de temperagem deve iniciar imediatamente após a embalagem, enquanto a cristalização da gordura ainda está ocorrendo. Nesse período o processo de cristalização da gordura continua de maneira lenta, melhorando as características de plasticidade e cremosidade, resultando em um produto com “performance” superior (REIGEL & McMICHAEL, 1966; HAIGHTON, 1976; WEISS, 1983).

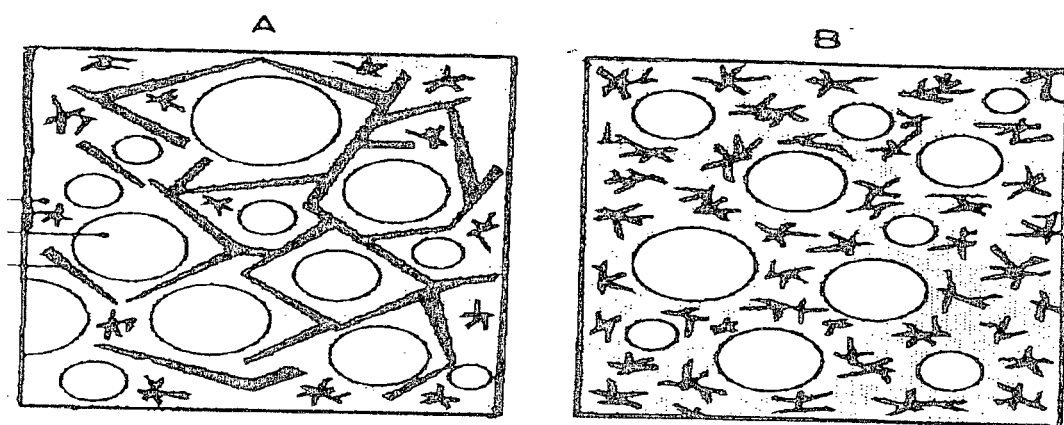


Figura 16. Estrutura de duas margarinas com 10% de gordura sólida e diferentes texturas (HAIGHTON, 1976).

2.10 TEOR DE GORDURA SÓLIDA

A proporção entre o teor de gordura sólida e líquida representa um dos principais determinantes da consistência, pois é o parâmetro que confere maior ou menor grau de dureza na gordura a uma dada temperatura. O grau de hidrogenação e isomerização estão associados com o aumento do teor de gordura sólida. Vários métodos tem sido utilizados na determinação da taxa sólido-líquido em gorduras hidrogenadas. Entre eles a análise térmica diferencial (differential thermal analysis - DTA), calorimetria de varredura diferencial (differential scanning calorimetry - DSC), dilatométrica e ressonância magnética nuclear (RMN) de onda contínua ou pulsante. Os métodos DTA, DSC e RMN de onda contínua não tem sido bem aceitos por apresentarem problemas como condicionamento e tamanho de amostra, além da pouca reprodutibilidade (VAN PUTTE & VAN DEN ENDEN, 1974; TEMPLEMAN *et alii*, 1977; VAN DEN EDEN *et alii*, 1982; KHEIRI, 1984).

O método que vem sendo tradicionalmente utilizado desde 1930 para a determinação do conteúdo de sólidos em uma gordura é a dilatométrica, que determina a porcentagem de gordura cristalina a determinadas temperaturas (Solid Fat Index) pelas mudanças de volume que ocorrem quando se fundem os cristais (PETERSON & SANDSTROM, 1985).

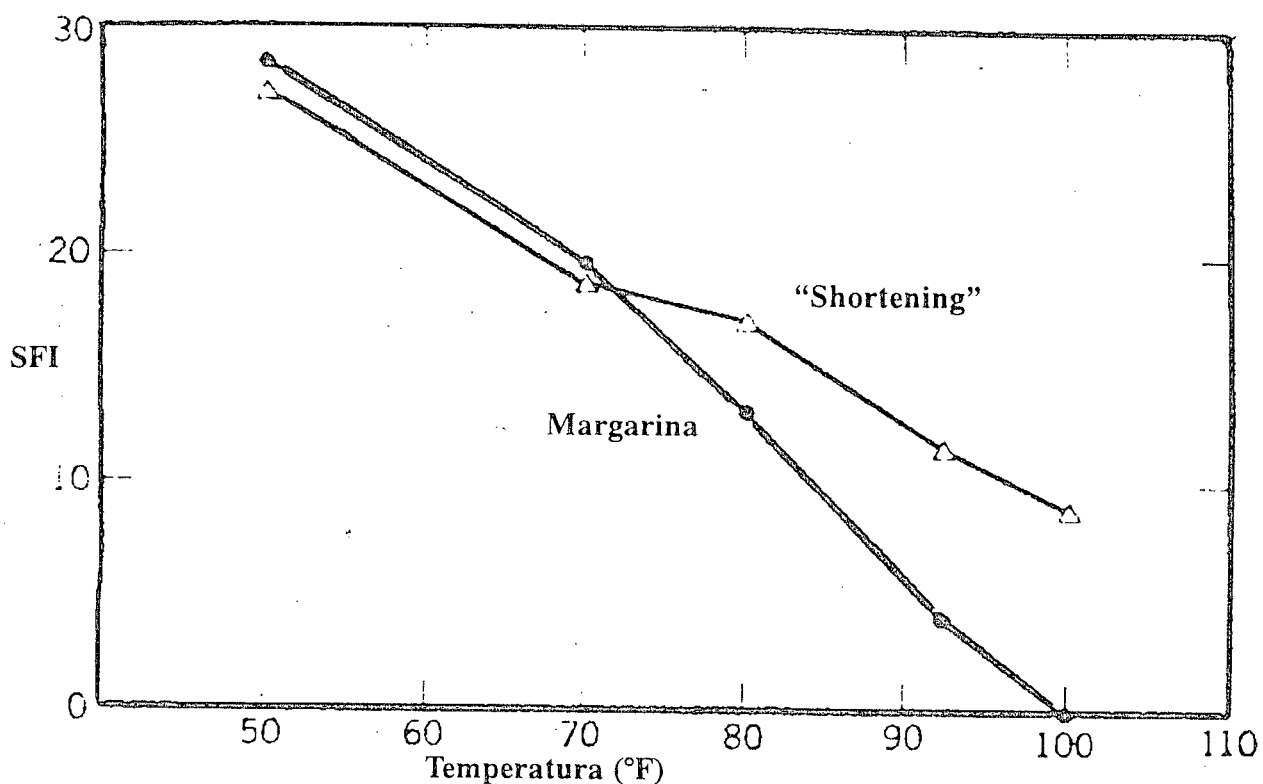


Figura 17. Curvas de Solid Fat Index típicas para “shortenings” e margarinas (ALLEN, 1985).

Devido ao fato da análise de SFI ser muito laboriosa, subjetiva e demorada, a indústria tem adotado a ressonância magnética nuclear pulsante (AOCS, 1989), que caracteriza as curvas de conteúdo de gordura sólida pelo SFC (Solid Fat Content) como método substituto. Esse método, pelo fato de discriminar prótons da fase sólida e líquida, é mais eficiente quando comparado com a dilatométrica, que determina a expansão térmica, um efeito secundário da composição sólido-líquido de uma gordura (VAN DEN EDEN *et alii*, 1978; FRANKL, 1981; EADS & GROASMUN, 1988; deMAN *et alii*, 1989).

Os valores de SFC ou SFI, devem apresentar variações em função das diferentes faixas de plasticidade exigidas de acordo com o uso específico da gordura. Em margarinas esse parâmetro deve ser definido de tal forma que o produto apresente plasticidade em temperatura de refrigeração (2-10°C), mantenha essa característica em temperatura ambiente (25°C), com um teor de sólidos suficiente para não haver separação da fase líquida, e finalmente, deve fundir completamente na boca (36°C). Dessa maneira, a curva de sólidos desses produtos devem apresentar mudanças maiores por unidade de temperatura, além de possuir características mais convexas quando comparadas aos “shortenings” (Figura 17). Excelentes resultados nesse sentido

são obtidos em formulações onde se utilizam duas ou mais bases com diferentes graus de hidrogenação. Frequentemente óleos de soja ou algodão, com índices de iodo entre 80-90 e proporções menores de uma gordura com índice de iodo entre 55-65, são usados nessa formulações. Dados analíticos para uma formulação típica de margarinas com dois componentes são apresentados na Tabela 19. Teores de sólidos típicos para diferentes margarinas em diferentes temperaturas são mostrados na Figura 18 (HAIGHTON, 1978; ALLEN, 1985).

Em “shortenings” essa definição apresenta uma variação bem maior em função da variedade de produtos que são oferecidos para os mais diversos fins. De uma maneira geral, devem ser plásticos a temperaturas tão baixas quanto possível, e apresentar um certo teor de sólidos a temperaturas próximas de 36°C. Os “shortenings” devem apresentar uma curva mais horizontal, com um mínimo de mudança nos triglicerídeos sólidos por unidade de temperatura (Figura 17). Valores de gordura sólida em diferentes produtos podem ser observados na Tabela 20 (ALLEN, 1985; CHRYSAM, 1985).

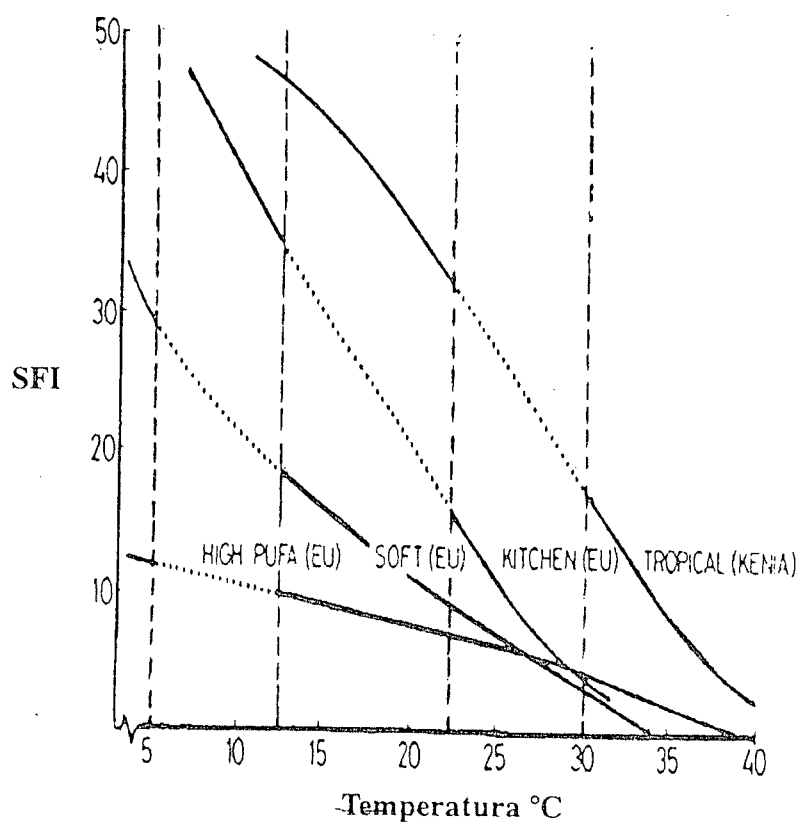


Figura 18. Solid Fat Index em diferentes tipos de margarina (HAIGHTON, 1976).

Tabela 19. Dados analíticos de margarina formulada a partir de dois componentes (80/20).

	Margarina	Base 1	Base 2
Índice de iodo	79.0	86.0	55.0
Ponto de fusão	100 °F	86 °F	111 °F
Solid Fat Index			
10.0 °C	27.0	18.0	66.0
21.1 °C	16.0	7.0	59.0
26.7 °C	12.0	2.0	57.0
33.3 °C	3.5	0.0	43.0
37.8 °C	0.0	0.0	27.0

Fonte: ALLEN, 1982.

Tabela 20. "Solid Fat Index" (SFI) em produtos hidrogenados.

Produto	SFI					
	10 °	21.1 °	26.6 °	33.3 °	37.7 °	40 °C
Gordura de uso geral 1	23	19	--	14	--	11
Gordura de uso geral 2	26	19	--	13	--	7
Banha	27	19	12	3	2	--
Oleína de sebo bovino	28	14	--	2	--	0
Gordura para fritura	42	29	--	13	--	3
"Shortening" fluido	8	8	--	7	--	6
Gordura para sorvete	34	28	27	22	18	--
Gordura para panificação	27	18	16	12	8	--
Gordura para massa folhada	26	24	23	22	21	--
Gordura para recheios	44	30	25	13	--	2.5

Fonte: CHRYSAM, 1985.

2.11 COMPORTAMENTO DE CRISTALIZAÇÃO

As transformações polimórficas que ocorrem em uma gordura dependem da facilidade com que as moléculas se encaixam para formar as redes de cristais mais estáveis. Moléculas similares, como os triglicerídios puros e as gorduras completamente hidrogenadas, apresentam facilidade de encaixe para formar redes de cristais altamente estáveis na forma β . Nos agrupamento de moléculas que fazem parte de uma mistura complexa de triacilglicerídios esse encaixe é dificultado e a transformação para uma forma polimórfica mais estável é impedida (HOERR, 1960).

As formas polimórficas possuem propriedades diferentes entre si, que são responsáveis por diferentes características de aparência e textura das gorduras, além de exercer importantes influências em sua “performance”. A forma α , menos estável e de menor ponto de fusão, é formada em condições de resfriamento rápido, usado no processamento de gorduras hidrogenadas, passando rapidamente para a forma β' . A taxa de transição depende da taxa de resfriamento e agitação. A forma β' , pela sua capacidade de imobilizar grandes quantidades de óleo líquido e gotas da fase aquosa, é a preferida na produção de “shortenings” e margarinas. Produtos estáveis na forma β' possuem características de consistência, plasticidade e capacidade de aeração superiores. Do ponto de vista tecnológico, a transição da forma β' para a forma β é a mais importante uma vez que as formas polimórficas β são as mais estáveis, possuem maior ponto de fusão e são formadas por cristais largos, responsáveis pela aparência granulosa em gorduras, sendo portanto, indesejáveis em “shortenings” plásticos e margarinas. Em “shortenings” fluidos cristais estáveis na forma β são desejáveis pois conferem estabilidade em uma faixa de temperatura maior (THOMAS III, 1978; LEFEBVRE, 1983; CHRYSAM, 1985; DESMEDT 1990; BUSFIELD & PROSCHOGO, 1990).

Nos procedimentos de formulação e controle de gorduras hidrogenadas e margarinas é de fundamental importância o conhecimento a respeito das características de cristalização da matéria prima utilizada. Alguns triacilglicerídios como Palmítico-Esteárico-Palmítico (PSP) são estáveis na forma β' , enquanto Esteárico-Esteárico-Esteárico (EEE) cristalizam na forma β . Os óleos e gorduras, que são compostos por misturas de triglicerídios foram agrupados de acordo com suas características de cristalização por WIEDERMANN (1978), como pode ser observado na Tabela 21.

O fator que determina o comportamento de cristalização de uma gordura é o seu conteúdo em ácido palmítico. Os óleos com comportamento de cristalização β contém quantidades razoavelmente pequenas de ácido palmítico (cerca de 10%), enquanto que aqueles que tendem a cristalizar na forma β' contém o dobro desse valor. A banha e o sebo bovino são exceções, uma vez que apresentam comportamento de cristalização β apesar de possuírem de 25 a 30% de ácido palmítico. Esse comportamento tem sido atribuído a localização do ácido palmítico geralmente localizado na posição α da molécula do triacilglicerídeo.

Tabela 21. Classificação de óleos e gorduras de acordo com seu comportamento de cristalização.

Cristalização β	Cristalização β'
Soja	Algodão
Açafrão	Dendê
Girassol	Sebo bovino
Gergelim	Arenque
Amendoim	Savelha
Milho	Baleia
Oliva	Canola
Coco	Gordura do leite
Palmiste	Banha modificada
Manteiga de cacau	
Banha	

Fonte: WIEDERMANN, 1978.

O processo de cristalização pode ser estudado por vários métodos incluindo curvas de resfriamento e termogramas de cristalização determinados por DSC. (OH *et alii*, 1981).

2.11.1 Curvas de Resfriamento

A ordem no qual os triacilglicerídios passam de uma forma polimórfica para outra pode ser estudada através do comportamento das gorduras durante processos de aquecimento e resfriamento. Através das curvas de resfriamento é possível caracterizar diferentes tipos de gorduras de acordo com seu comportamento de cristalização. Gorduras naturais como coco e

palmiste apresentam poucas variações, enquanto gorduras hidrogenadas podem apresentar comportamentos completamente diversos, em função da mudança de composição (HOERR, 1960).

O processo de cristalização pode ser afetado por vários fatores, entre eles:

- 1) presença de produtos de oxidação e hidrólise no óleo
- 2) taxa de resfriamento e temperatura de cristalização
- 3) grau de agitação durante o processo de resfriamento (LUTTON, 1972; OHLSON, 1976; KHEIRI, 1984; GORDON, 1991;).

WILTON & WODE (1963), estudaram as curvas de resfriamento de óleos marinhos e de algodão com diferentes graus de hidrogenação. Enquanto as curvas de resfriamento revelaram diferenças significativas na consistência dos produtos através de diferenças no comportamento de cristalização, determinações como ponto de fusão, índice de iodo e SFI apresentaram pequenas variações.

Através das curvas de resfriamento é possível observar a cristalização das gorduras na forma alfa, sua transformação mais ou menos rápida para a forma β' e em seguida β , quando a gordura apresenta esse tipo de forma polimórfica. Curvas de resfriamento típicas são mostradas na Figura 19. A linha inferior do quadro indica a cristalização de uma gordura na forma α , e a linha superior mostra a cristalização inicial na forma α , passando em seguida para a forma β' (HOERR, 1960).

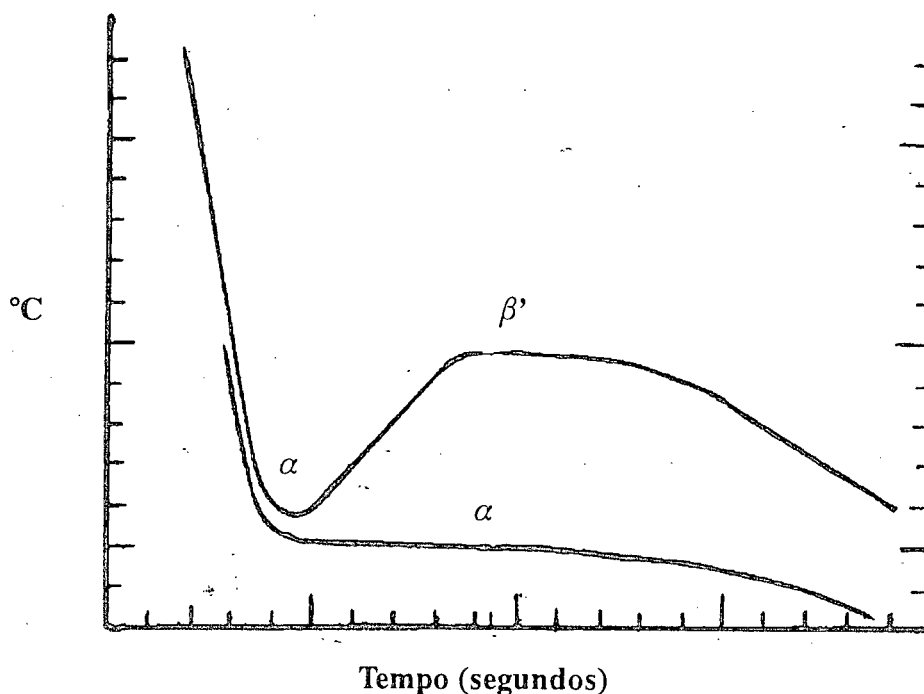


Figura 19. Curvas de resfriamento típicas (HOERR, 1960).

2.12 PONTO DE FUSÃO DOS TRIACILGLICERÍDIOS

Os triacilglicerídios puros apresentam pontos de fusão bem definidos. Os óleos e gorduras naturais e processados, compostos por uma mistura complexa de triacilglicerídios, apresentam uma faixa de fusão, mudando gradualmente para o estado completamente líquido. Além disso, o processo de fusão pode variar de acordo com a forma polimórfica de cristalização (Tabela 22), que por sua vez é influenciada pelo tempo/temperatura de pré tratamento da amostra (HOERR, 1960; ERICKSON, 1967; MAHMUD, 1982; deMAN *et alii*, 1983; KHEIRI, 1984).

O ponto de fusão em uma gordura apresenta variações de acordo com o conteúdo de ácidos graxos saturados, podendo ser modificado em função de diferentes seletividades na reação de hidrogenação. Em diferentes condições de hidrogenação gorduras com o mesmo índice de iodo podem apresentar diferentes pontos de fusão (Figura 20), porém em condições iguais, o ponto de fusão pode ser um bom parâmetro de controle da consistência e qualidade do produto final. À medida que o grau de hidrogenação aumenta, aumentam também os pontos de fusão e solidificação das gorduras, sendo que, a solidificação sempre ocorre um pouco abaixo da temperatura de fusão (Tabela 22). Esses aumentos são provocados pela diminuição da concentração de ácidos graxos insaturados, além do aumento da concentração de ácido esteárico e formação de

isômeros trans. Pontos de fusão de ácidos graxos com diferentes configurações são apresentados na Tabela 23 (BAILEY, 1950; PRYDE, 1980; KHEIRI, 1984).

Tabela 22. Temperaturas de solidificação e fusão (°C) das formas cristalinas polimórficas presentes em gorduras plásticas.

Gordura	α	β'	Intermediária	β
Banha	22.5 - 23.5	26 - 27	30 - 31	34 - 35
Banha hidrogenada	24 - 25	28 - 29	32 - 33	36 - 37
Sebo bovino	27.5 - 29.0	33 - 34	37 - 40	--
Óleo de algodão (II = 59)	21 - 22	26 - 27	30 - 31	--
Óleo de algodão (II = 70)	18.5 - 19.5	23.5 - 24.5	--	--
Óleo de algodão (II = 78)	17 - 18	22 - 23	--	--
Óleo de soja (II = 70)	19 - 20	24 - 25	28.5 - 29.5	--
Óleo de soja (II = 92)	15 - 16	20 - 21	--	--

Fonte: HOERR, 1960.

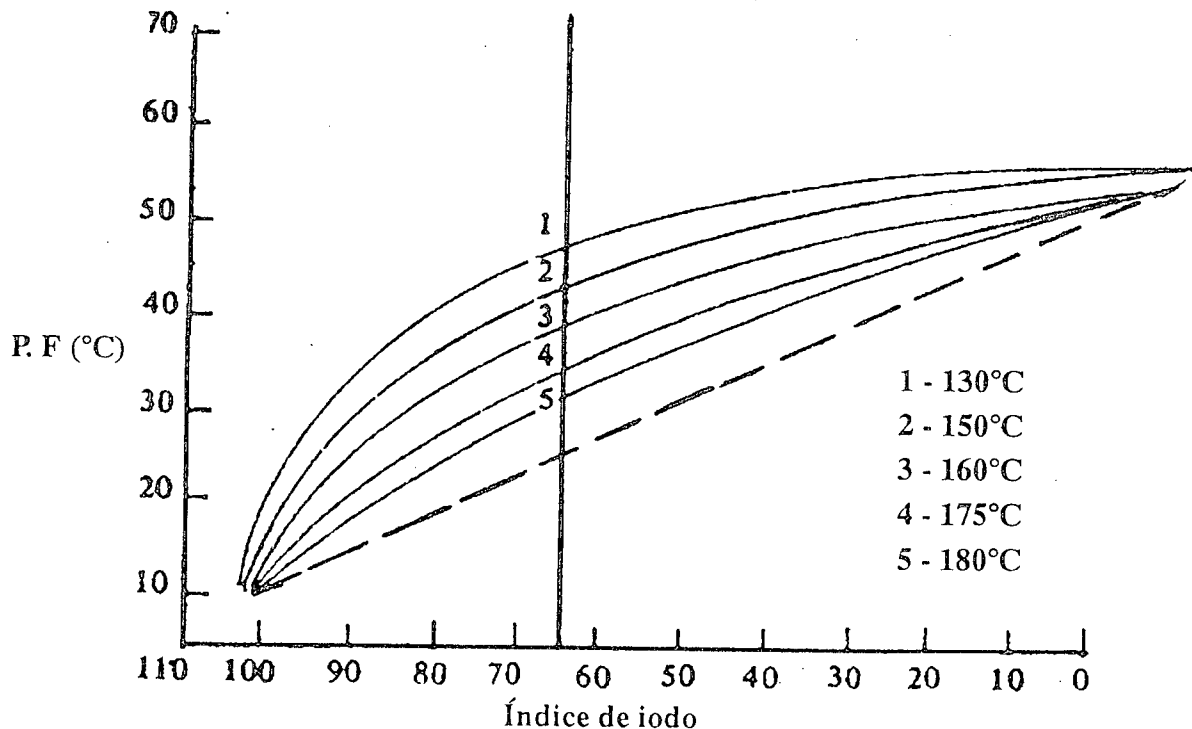


Figura 20. Gordura hidrogenada em diferentes condições ao mesmo índice de iodo com pontos de fusão diversos (KHEIRI, 1984).

Tabela 23. Pontos de fusão de ácidos graxos com diferentes configurações.

Ácido graxo	Ponto de fusão (°C)
C 18:0	70
C18:1 9 cis	16
C18:1 9 trans	44
C18:2 9, 12 cis cis	-5
C18:2 9, 12 trans trans	28 - 29
C18:2 9, 11 trans trans	54
C18:2 10, 12 trans trans	57
C18:3 9, 12, 15 cis cis cis	-13
C18:3 9, 12, 15 trans trans trans	30
C18:3 9, 11, 13 cis trans trans	49
C18:3 9, 11, 13 trans trans trans	71

Fonte: BAILEY, 1950.

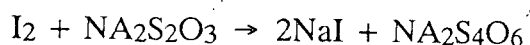
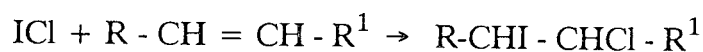
Vários métodos tem sido utilizados para a determinação do ponto de fusão de gorduras plásticas. Métodos como o do capilar aberto (open capillary tube method - Cc 1-25), método Wiley (Wiley method - Cc 2-38), ponto de amolecimento (softening point - Cc 3-25) e ponto de escorregamento (slipping point) são métodos oficiais da American Oil Chemical Society (AOCS). Os resultados obtidos através de diferentes métodos apresentam variações de acordo com a natureza da amostra, o pré tratamento recebido e com a taxa de aquecimento aplicada durante a determinação (SIEW, 1982; deMAN *et alii*, 1983a).

O ponto de amolecimento (softening point) é o método recomendado para produtos processados como margarinas e shortenings. Essa determinação consiste em colocar a gordura em um tubo capilar que permanece na geladeira por 16 horas. Após esse período a amostra é colocada em um banho de água, sendo a temperatura regulada para aproximadamente 10°C abaixo do seu ponto de fusão. A temperatura da água deve aumentar cerca de 0.5°C/min, e a temperatura na qual a amostra escorrega dentro do capilar é dada como o seu ponto de amolecimento (deMAN *et alii*, 1983; AOCS, 1989).

2.13 ÍNDICE DE IODO

O índice de iodo de uma gordura plástica fornece informações sobre o seu grau de insaturação. O decréscimo no índice de iodo está sempre associado com um aumento no ponto de fusão e consistência da amostra (KHEIRI, 1984; ALLEN, 1985).

O índice de iodo determinado através do método de Wijs (AOCS Cd 1-25), pode ser definido como a quantidade de halogênio em gramas, calculado como iodo, absorvido por 100 gramas do óleo ou gordura. Esse método utiliza uma solução de monocloreto de iodo (ICI) em excesso com relação à capacidade de absorção da amostra, sendo esse excesso determinado como iodo, utilizando-se uma solução de tiosulfato de sódio, que reduz o iodo a iodeto, envolvendo as seguintes reações:



Valores de índice de iodo típicos para alguns óleos e gorduras podem ser observados na Tabela 24 (ROSSELL, 1986).

Tabela 24. Índices de iodo típicos para alguns óleos e gorduras.

Óleo / gordura	Índice de Iodo
Soja	120 - 141
Algodão	99 - 115
Girassol	125 - 136
Amendoim	84 - 105
Dendê	16 - 20
Palmiste	50 - 54
Milho	103 - 128
Babaçú	14 - 18
Coco	7.5 - 10
Manteiga de cacau	33 - 42
Manteiga	25 - 42
Banha	50 - 70
Sebo bovino	35 - 50

Fonte: ROSSELL, 1986.

2.14 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

Para a determinação de ácidos graxos o método mais amplamente utilizado têm sido a cromatografia gasosa dos ésteres metílicos em colunas empacotadas e capilares. Colunas empacotadas com fases estacionárias altamente polares como SILAR 10C, SILAR 9CP, SP 2340 e OV 275 são capazes de separar isômeros cis e trans. A coluna empacotada SILAR 10C com fase estacionária de ciano propil siloxano, que é altamente polar e resistente a temperatura, pode separar isômeros C18:1 cis e trans, C18:2 trans trans, C18:2 cis trans ou trans cis, C18:2 cis cis, C18:3 cis cis cis e C18:3 trans trans trans (CONACHER *et alii*, 1977; CONACHER & IYENGAR, 1978; DITTMAR *et alii*, 1978).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

3.1.1 Amostras

Gordura vegetal hidrogenada (19 amostras), entre as quais 6 bases hidrogenadas, 4 para uso geral; 2 específicas para fritura; 1 para sorvete; 2 para panificação; 2 para bombons, recheios e coberturas; 2 emulsões de uso geral e 2 óleos vegetais, gentilmente cedidas pelas seguintes indústrias: JB Duarte S.A. (São Paulo, SP), Gessy Lever Ltda (Valinhos, SP) e Boa Sorte Indústria e Comércio de Alimentos Ltda (Anápolis - GO).

Amostras de margarina (14), creme vegetal (9) e manteiga (2), foram adquiridas no comércio local.

As amostras estudadas foram agrupadas segundo seu uso ou classe específica, com o objetivo de facilitar a análise dos dados e as comparações necessárias, da seguinte maneira:

- 01) Bases hidrogenadas (BA)
- 02) Gorduras hidrogenadas de uso geral (GH)
- 03) Gorduras para panificação (PA)
- 04) Gordura para bombons, recheios e coberturas (BO)
- 05) Gordura para sorvete (SO)
- 06) Emulsões para uso geral (EM)
- 07) Cremes vegetais (CV)
- 08) Margarinas (MA)
- 09) Gorduras para fritura (FR)

10) Óleos vegetais (OV)

11) Manteigas (MT).

3.1.2. Vidraria e Reagentes

Foi utilizada vidraria de uso rotineiro em laboratório químico, bem como reagentes químicos com grau de pureza de acordo com os métodos analíticos utilizados.

3.1.3. Equipamentos

- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Pulsante (RMN) BRUKER, modelo Minispec PC 120.
- Espectrofotômetro infravermelho PYE UNICAM, modelo SP 1000 (650 a 3800 cm⁻¹).
- Cromatógrafo gasoso PERKIN ELMER, modelo Sigma 3B, com detector de ionização de chama e integrador PERKIN ELMER, modelo LCI-100.
- Centrífuga Suprafuge, modelo 22.
- Termostato compacto de refrigeração LAUDA, modelos RCS-6 e RMT-6.
- Registrador de temperatura SYN-KOMB, modelo R210.

3.2. MÉTODOS

3.2.1 Preparação das Amostras

As amostras estudadas foram ser divididas em dois grandes grupos: gorduras e emulsões. No caso das gorduras, as mesmas foram analisadas sem nenhum tratamento prévio. As amostras que se apresentavam originalmente como uma emulsão (margarinas, cremes vegetais e emulsões especiais), foram fundidas e centrifugadas, sendo a fase lipídica separada, filtrada e secada com sulfato de sódio anidro.

3.2.2. Métodos Analíticos

Em cada uma das 46 amostras foram realizadas as determinações a seguir, de acordo com os métodos indicados:

- Índice de iodo: método Cd 1b-87 (AOCS, 1989).
- Ponto de amolecimento (softening point): método Cc3-25 (AOCS 1989).
- Determinação de isômeros trans isolados (expresso como metil elaidato) por espectroscopia no infravermelho: método AOAC (1984).
- Composição em ácidos graxos: determinada por cromatografia gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos. Ésteres metílicos obtidos de acordo com o método de HARTMAN & LAGO (1973). Coluna de aço inox com 4 metros de comprimento por 1/8" de diâmetro, empacotada com Silar 10C (10% cianopropil siloxano em Chromosorb W). Temperaturas: coluna 165°C, injetor e detector 225°C. Os ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção com padrões de esteres metílicos e quantificados por normalização das áreas.
- Conteúdo de gordura sólida (Solid Fat Content- SFC), determinado através do método oficial AOCS Cd16-81 (1989), por RMN pulsante, nas temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35 e 37.5°C.
- Curva de resfriamento (cooling curve), obtidas de acordo com o procedimento descrito por WILTON & WODE (1963). Temperatura do banho regulada para 0°C. Amostra acondicionada em frasco "Shukoff", com capacidade de 20 ml e camisa de vácuo. Temperatura inicial das amostras: 40°C. Método modificado para agitação e registro de temperatura automática. Na interpretação das curvas de resfriamento, a seguinte terminologia foi utilizada (YELLA & PRABHAKAR, 1987):
 - a) Capacidade de resfriamento: temperatura mínima alcançada pela amostra (T1 na curva da Figura 21).
 - b) Tempo de cristalização: o espaço de tempo necessário para amostra atingir a temperatura mínima (t1 na Figura 21), representa o início da cristalização. O tempo de cristalização é dado portanto entre a temperatura mínima e máxima alcançada pela amostra (t2 - t1, Figura 21).

c) Calor de cristalização: temperatura em °C, liberada durante o processo de cristalização (T_2-T_1 , Figura 21).

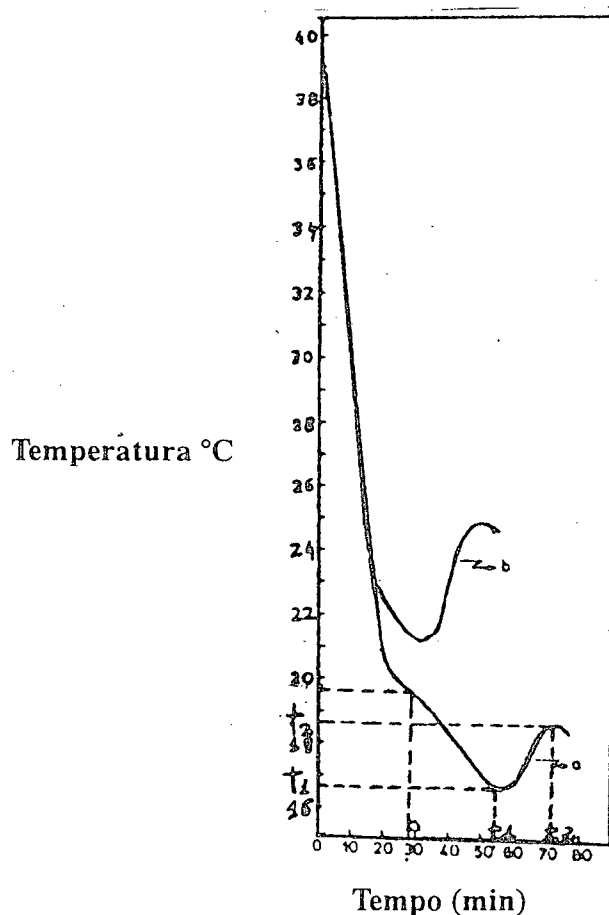


Figura 21. Curva de resfriamento de duas amostras de gordura vegetal hidrogenada (REDDY & PRABHAKAR, 1987).

3.2.3 Análise dos Dados

Tendo em vista o grande número de dados, optou-se pela seguinte metodologia de análise:

- 1) Inicialmente os dados obtidos em todas as amostras foram analisados em conjunto para cada parâmetro medido. Neste caso, a análise tem por objetivo observar as variações das amostras em cada determinação, assim como observar os valores predominantes e/ou características de cada grupo de amostras.

2) Análise estatística

Toda a análise estatística e figuras foram realizadas através do programa estatístico Statigraphics (Statistical Graphics System, versão 2.6 - STSC, Inc. and Statistical Graphics Corporation, 1987), obtendo-se primeiro uma matriz de correlações entre os diversos parâmetros, por regressão múltipla, para todas as amostras. Matrizes individuais para alguns grupos também foram construídas, quando o número de amostras mostrava-se representativo para este tipo de análise.

Com o mesmo programa foram construídos gráficos de estrela "Star symbol plot" na sessão de análise multivariável de dados, que permitem uma melhor observação e análise de diferenças e similaridades entre as amostras.

4. RESULTADOS e DISCUSSÃO

4.1 COMPORTAMENTO TÉRMICO

Na Tabela 25 estão sumarizados os dados obtidos para todas as amostras, referentes às suas características físico-químicas e propriedades térmicas. A análise dos dados apresentados pelas amostras permitem verificar para cada determinação que:

1) Índice de Iodo

Os óleos vegetais de soja e babaçú apresentaram valores para índice de iodo de 199.9 e 15.6, sendo que para o índice de iodo calculado os valores determinados foram 121.08 e 14.99, respectivamente. Esses valores encontram-se dentro da faixa de identidade para óleo de soja e babaçú definida pelo Codex Alimentarius (1989).

O índice de iodo das gorduras hidrogenadas (bases e uso geral) variou de 2.3 a 92.45, sendo que o menor índice foi determinado na amostra BA6, uma triestearina, e o maior índice correspondeu a amostra GH4, uma gordura hidrogenada para uso geral, com alto teor de ácidos graxos insaturados.

As margarinas e cremes vegetais apresentaram valores de índice de iodo mais elevados, indicando formulações com misturas de óleos vegetais e gorduras hidrogenadas, ou produtos com tempos de reação de hidrogenação menores, uma vez que esses valores decrescem com o decorrer da reação (ALLEN, 1982).

As manteigas apresentaram índice de iodo característicos para este tipo de produto (31.7), pois esses valores oscilam entre 23 e 45 (PADLEY, 1986). Comparados com os cremes e margarinas são valores baixos, por possuírem alto teor de gordura saturada.

A correlação entre o índice de iodo e índice de iodo calculado foi alta (0.9980), indicando boa reprodutibilidade dos métodos.

2) Isômeros trans

Foi observada uma grande variabilidade no teor de isômeros trans.

Nos óleos vegetais a presença de isômeros trans não foi detectada, uma vez que em produtos de origem vegetal estes compostos são ausentes, sendo originados a partir de reações como a oxidação e a isomerização.

As gorduras hidrogenadas apresentaram teores de isômeros trans entre 16.47 (BA1) e 62.05 (BA2). A maioria das amostras apresentou valores entre 30 e 40%.

O teor de isômeros trans variou de 20.26 a 38.15, e de 15.9 a 25.11% para as margarinas e cremes vegetais respectivamente. Os valores determinados nestes produtos foram inferiores aos encontrados nas gorduras hidrogenadas, indicando um maior grau de hidrogenação nas matérias primas utilizadas naqueles produtos.

Com algumas exceções, os valores de trans encontrados nas gorduras hidrogenadas, cremes vegetais e margarinas, estão de acordo com os resultados reportados pela literatura consultada. CARPENTER & SLOVER (1973) obtiveram teores entre 14-36% em diferentes tipos de margarinas (duras, moles e incorporadas com N₂); BRIGNOLI et alii (1977) reportam teores entre 9.9-26% também em margarinas e, em produtos brasileiros, SOARES & FRANCO (1990), obtiveram valores entre 37.8-42.3% para gorduras hidrogenadas, 14.4-42.9% para margarinas e 14.1-31.3% para cremes vegetais.

Em manteigas, os teores de trans encontrados (4 e 6.2%), estão de acordo com os valores determinados por SMITH *et alii* (1978), ENIG *et alii* (1983) e YOUNES & SOLIMAN (1988), que reportam teores entre 3.5 e 7.5%. Os resultados podem apresentar grandes variações de acordo com a fonte da gordura, uma vez que a dieta, clima, idade, exercício e “stress” do gado, têm influência direta sobre sua composição.

Tabela 25. Valores de índice de iodo (II), índice de iodo calculado (Icalc) teor de isômeros trans (Trans), ponto de amolecimento (PA) e “Solid Fat Content” (SFC) a diferentes temperaturas.

Amostra	II	Icalc	Trans	PA	SFC					
					10°	20°	25°	30°	35°	37,5°C
Bases hidrogenadas (BA)										
BA 1	90,10	90,93	16,47	15,1	12,04	5,5	3,6	1,85	0,0	0,0
BA 2	76,52	79,72	62,05	34,7	58,27	41,86	33,14	18,17	3,84	0,47
BA 3	59,91	54,57	0,0	33,1	37,73	12,13n	9,11	6,41	3,49	2,12
BA 4	73,86	75,51	32,68	34,5	43,90	25,58	13,73	9,62	2,71	0,87
BA 5	64,84	67,93	55,79	43,3	73,66	59,72	54,28	41,64	24,18	16,80
BA 6	2,34	4,16	0,0	66,8	89,16	88,38	87,95	87,64	87,40	87,00
Gorduras hidrogenadas (GH)										
GH 1	74,36	75,55	36,15	39,1	43,24	24,14	18,52	12,66	5,08	2,83
GH 2	81,00	84,36	38,81	39,8	32,90	19,32	12,60	9,94	4,44	2,52
GH 3	69,46	70,3	34,56	35,3	44,50	25,26	18,91	10,08	2,56	0,73
GH 4	92,45	92,98	26,30	35,3	26,23	17,29	11,82	7,22	3,16	1,23
Gorduras para panificação (PA)										
PA 1	71,75	73,46	36,9	33,40	37,52	22,60	18,23	10,60	4,01	1,98
PA 2	72,81	73,81	38,3	35,36	47,68	27,62	22,69	14,86	6,14	3,29
Gorduras para bombons (BO)										
BO 1	65,96	65,38	40,73	40,4	65,24	45,41	48,01	30,08	12,58	7,62
BO 2	60,81	60,67	40,73	43,1	70,28	55,42	49,26	41,46	22,57	15,00
Gorduras para sorvete (SO)										
SO 1	70,80	72,0	35,17	35,3	42,95	24,28	17,94	9,61	1,55	0,24
Emulsões para uso geral (EM)										
EM 1	67,00	69,80	44,12	39,2	51,52	32,14	25,03	15,82	5,13	2,88
EM 2	74,24	74,24	47,16	40,1	54,70	30,39	25,58	17,42	6,51	3,55
Creμες vegetais (CV)										
CV 1	102,04	107,96	24,46	32,20	23,94	15,22	9,07	3,57	0,79	0,08
CV 2	101,64	103,63	17,90	16,65	16,65	10,11	7,11	4,95	3,12	1,81
CV 3	103,88	109,28	19,21	33,1	21,35	14,16	8,93	4,27	1,18	0,30

Tabela 25. Continuação

Amostra	II	IIcalc	Trans	PA	10°	20°	25°	30°	35°	37,5°C
CV 4	104,61	103,02	25,11	31,3	20,76	12,61	7,22	2,95	0,99	0,68
CV 5	98,08	101,87	20,15	35,3	20,14	14,30	9,51	5,25	1,89	0,61
CV 6	96,67	83,49	22,26	32,5	20,92	13,66	8,43	2,10	1,15	0,23
CV 7	82,29	101,52	15,90	37,6	32,29	20,99	13,32	7,00	3,06	1,65
CV 8	98,46	101,39	22,31	33,9	22,74	14,98	9,38	4,78	1,62	0,46
CV 9	97,34	101,39	21,05	38,3	21,84	15,79	10,90	6,36	3,08	2,05
Margarinas (MA)										
MA 1	99,34	101,66	20,53	33,7	22,74	15,64	10,32	5,17	1,72	0,49
MA 2	109,70	112,42	13,44	34,7	15,46	10,98	7,25	3,85	1,67	0,74
MA 3	101,13	103,80	24,30	30,6	22,25	12,28	7,03	2,66	0,75	0,07
MA 4	95,62	101,79	15,93	33,1	21,62	13,27	8,46	4,72	2,18	0,82
MA 5	100,00	101,43	21,50	34,0	22,95	16,01	10,09	5,19	1,65	0,34
MA 6	95,90	98,20	20,97	33,9	23,08	15,63	8,83	4,81	1,47	0,24
MA 7	110,32	114,59	12,26	34,0	14,94	9,96	6,53	3,54	1,23	0,69
MA 8	86,70	89,92	27,53	33,2	29,28	18,23	11,44	6,10	2,23	0,75
MA 9	83,77	84,43	38,15	37,4	33,83	25,51	17,56	9,90	4,14	2,18
MA 10	100,86	102,26	24,62	35,0	22,80	14,26	8,98	4,62	1,89	1,38
MA 11	99,76	101,19	19,17	34,4	20,86	14,23	8,73	4,53	1,41	0,71
MA 12	81,48	83,64	21,71	37,1	35,02	22,68	14,51	8,14	3,42	1,85
MA 13	81,63	84,17	20,37	36,5	36,72	23,51	15,19	8,22	3,77	1,62
MA 14	69,99	73,52	31,92	38,6	39,42	23,54	19,26	12,07	4,99	3,36
Gorduras para fritura (FR)										
FR 1	73,36	70,22	19,08	29,8	29,95	14,54	9,87	4,41	0,18	0,00
FR 2	77,53	79,18	28,98	30,1	35,29	15,87	10,04	3,17	0,00	0,00
Óleos vegetais (OV)										
OV 1	15,66	14,99	0,00	23,9	61,01	22,7	0,16	0,00	0,00	0,00
OV 2	119,90	121,08	0,00	nd	0,41	0,15	0,13	0,02	0,00	0,00
Manteigas (MT)										
MT 1	31,69	33,0	4,0	34,7	52,20	22,19	12,96	7,11	2,03	0,22
MT 2	31,70	34,6	6,2	32,9	46,18	16,83	9,92	4,31	0,31	0,06

3) Ponto de amolecimento

A maioria das amostras analisadas apresentou pontos de amolecimento entre 30 e 40 °C. O maior ponto de amolecimento registrado foi de 66.8°C, determinado na amostra BA6 (triestearina). O menor valor (15.1°C) foi determinado na amostra BA1 (base hidrogenada). As gorduras para bombons (BO1 e BO2) e a base hidrogenada BA5, ultrapassaram 40 °C, com valores de 43.1, 40.4 e 43.3 respectivamente.

A base hidrogenada BA1 e o creme vegetal CV2 obtiveram valores bem abaixo da média (15.1 e 16.65).

Na amostra BO2 (óleo de soja) não foi determinado o ponto de amolecimento, uma vez que o método não se aplica a esse tipo de produto, por apresentar um ponto de fusão entre -23°C e -20°C (WEISS, 1983). Na amostra BO1 (óleo de babaçú), o valor determinado para ponto de amolecimento (23.9) está de acordo com a literatura, que estabelece uma faixa entre 22 e 26°C (SONNTAG, 1979).

As manteigas apresentaram pontos de fusão de 34.7 e 32.9. deMAN *et alii* (1983), compararam vários métodos de determinação de ponto de fusão e obtiveram valores entre 30.2 e 34 para manteigas.

4) Teor de gordura sólida (“Solid Fat Content” - SFC)

O teor de gordura sólida (SFC) determinado através de ressonância magnética nuclear, possibilita estabelecer o comportamento térmico dos diversos produtos hidrogenados. Nas figuras 22 a 27 podem ser observados os teores de SFC versus temperatura das amostras analisadas.

O óleo de babaçú apresenta uma curva bem característica, com valores altos a 10 e 20°C, apresentando-se completamente líquido a 25°C. Nas temperaturas determinadas, o óleo de soja apresenta um teor de gordura sólida mínimo (0.41% a 10°C).

Nas gorduras hidrogenadas, o teor de gordura sólida a 10°C, que corresponde à temperatura mais próxima de geladeira, variou entre 12 (BA1 - óleo de soja parcialmente hidrogenado) e 87.95 (BA6 - triestearina). A maioria destas amostras apresentou valores entre

30 e 50% de gordura sólida. Gorduras para bombons e emulsões apresentaram valores acima de 50% a 10°C, e valores altos em todas as temperaturas determinadas, demonstrando tratar-se de um produto de consistência bastante dura. A 25°C (temperatura ambiente) a maioria das amostras determinadas apresentou valores entre 10 e 20%, e a 37.5°C valores maiores que 1. As gorduras para bombons, recheios e coberturas (BO1 e BO2) apresentaram valores de 15 e 7.6%, enquanto a gordura para sorvete apresentou um valor de 0.24%, mostrando boa performance de derretimento na boca.

Nas margarinas e cremes vegetais obteve-se uma faixa entre 14.9 e 39.4% a 10°C para o teor de sólidos, indicando produtos de consistência bem diversa, desde muito duros até muito moles. A 25° estes produtos apresentaram uma variação entre 7 e 19.2%. A 37.5°C a maioria apresentou valores muito próximos a 0, com exceção da amostra MA14 com 3.3%.

As curvas de SFC demonstram comportamentos térmicos bem diferenciados para todas as amostras, indicando uma gama de produtos com consistência bastante variada nas diversas temperaturas.

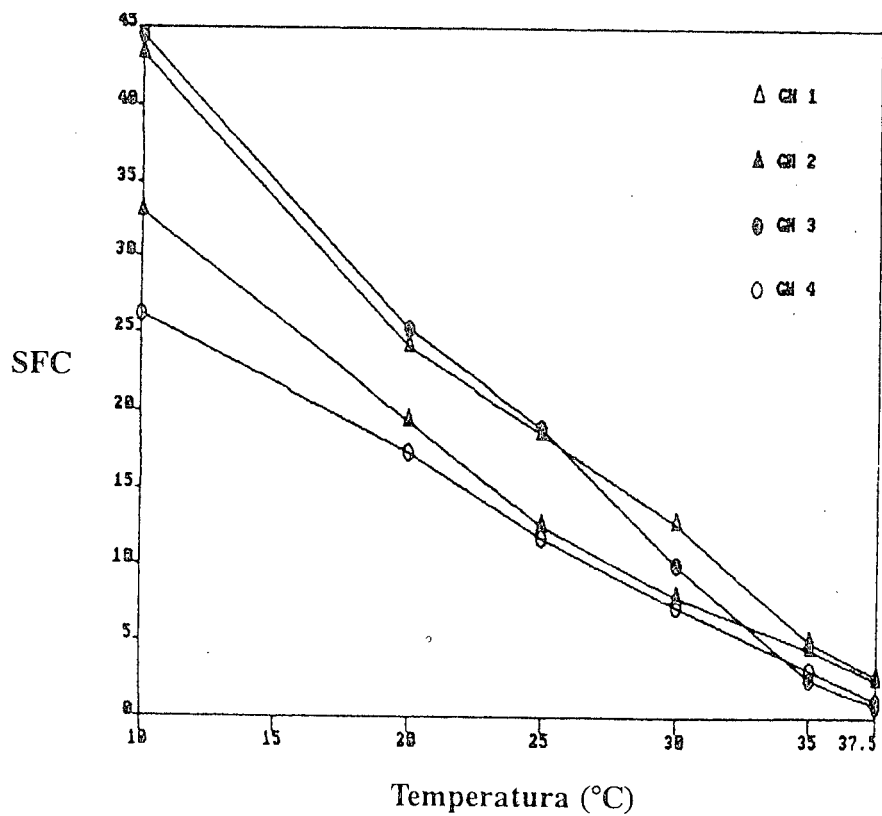
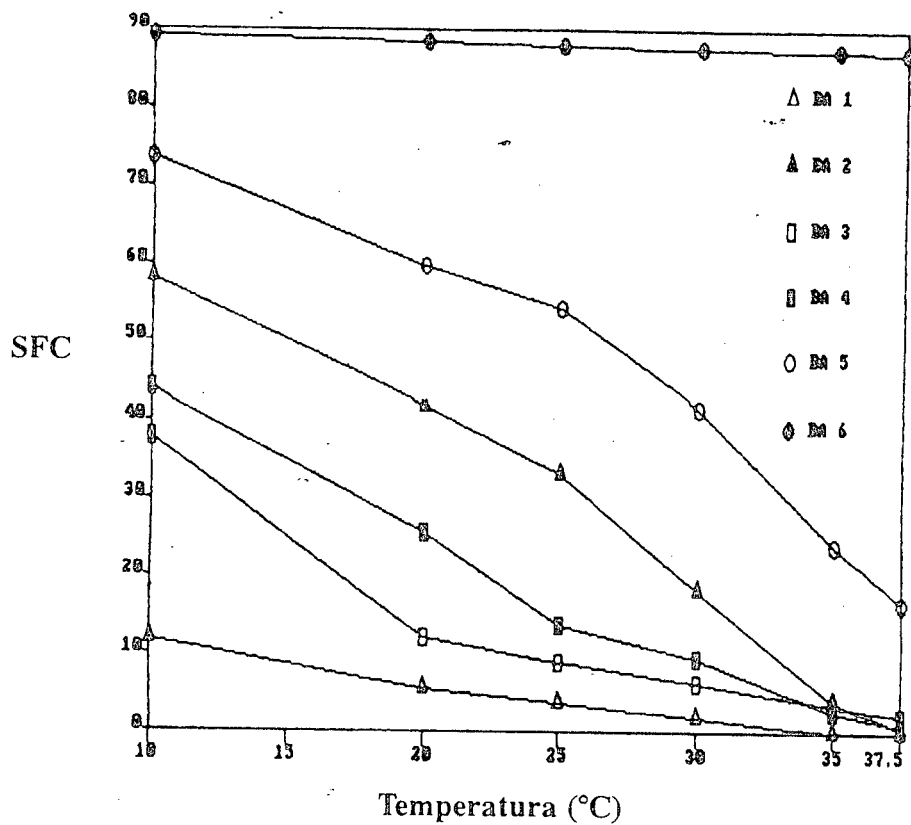


Figura 22. Teor de gordura sólida (Solid Fat Content-SFC), a diversas temperaturas, das bases hidrogenadas (BA) e gorduras de uso geral (GH).

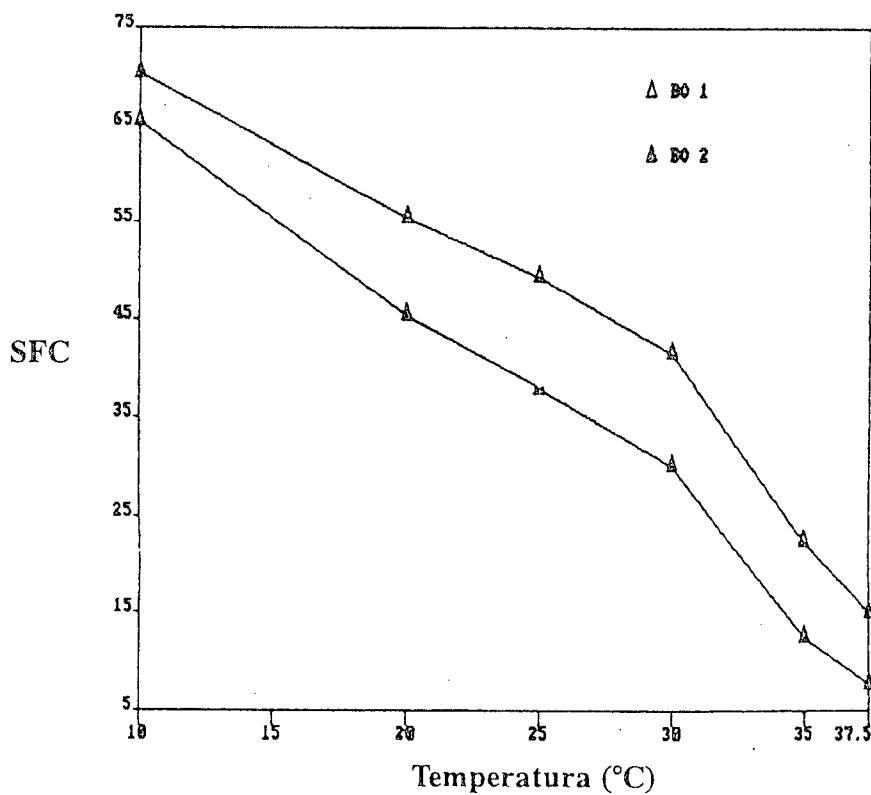
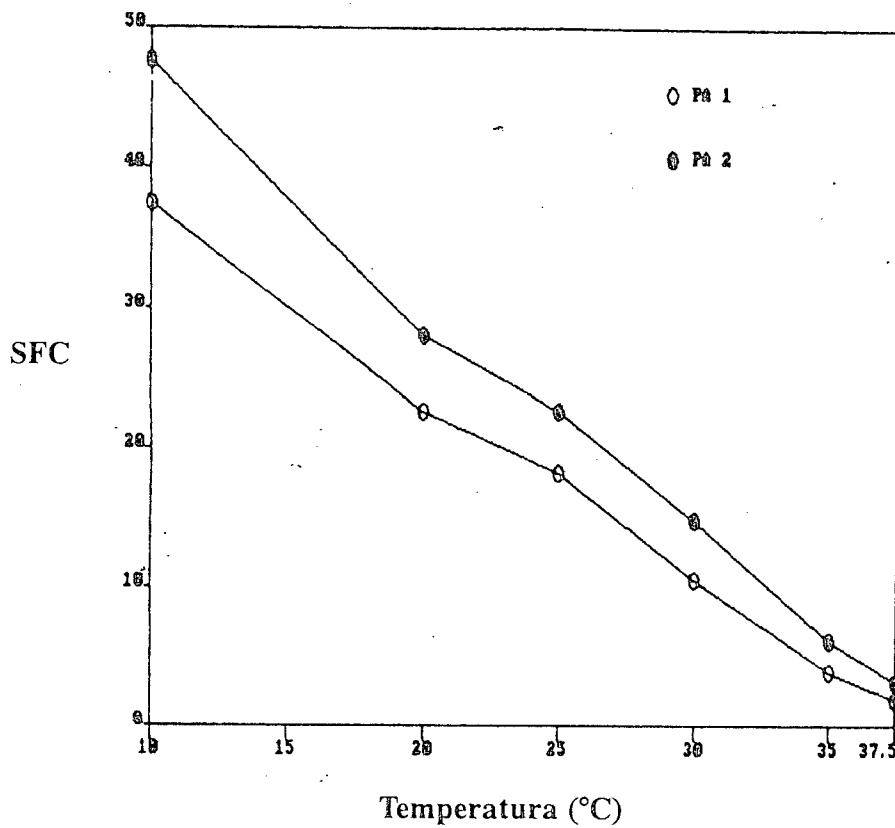


Figura 23. Teor de gordura s3lida (Solid Fat Content-SFC), a diversas temperaturas, das gorduras para panifica33o (PA) e bombons (BO).

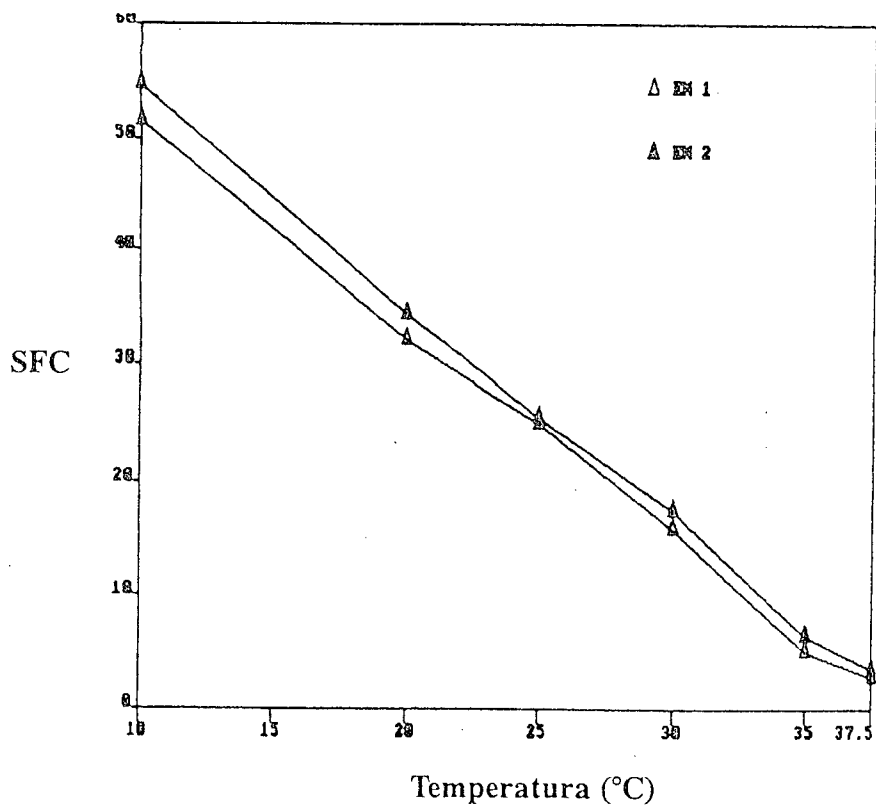
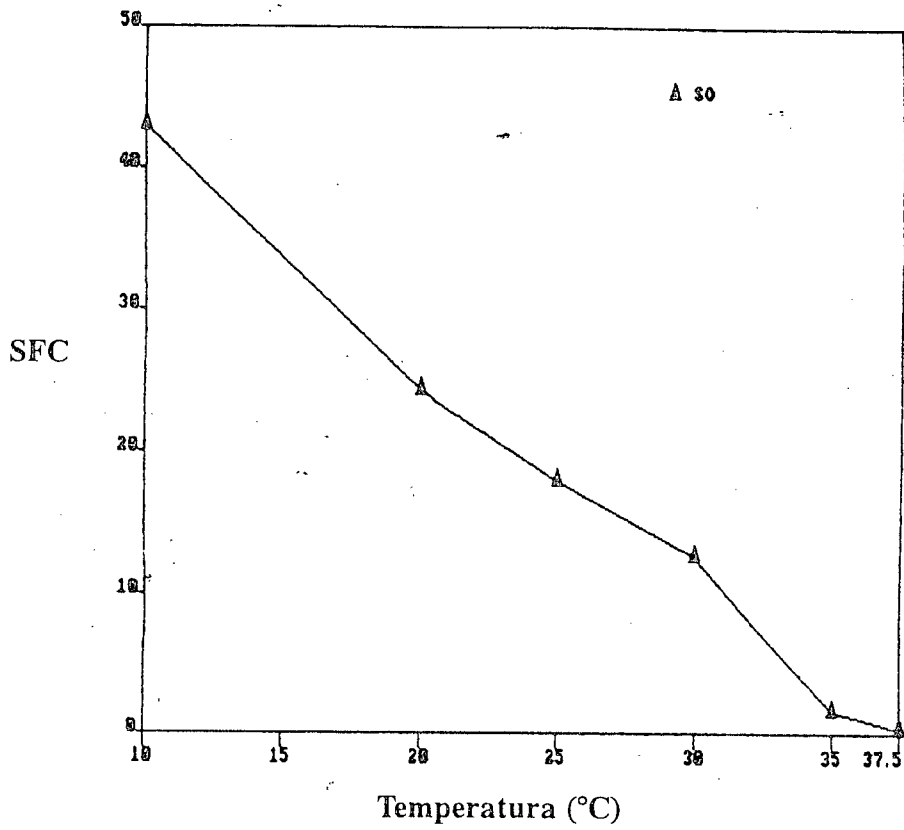


Figura 24. Teor de gordura sólida (Solid Fat Content-SFC), a diversas temperaturas, das gorduras para sorvete (SO) e emulsões de uso geral (EM).

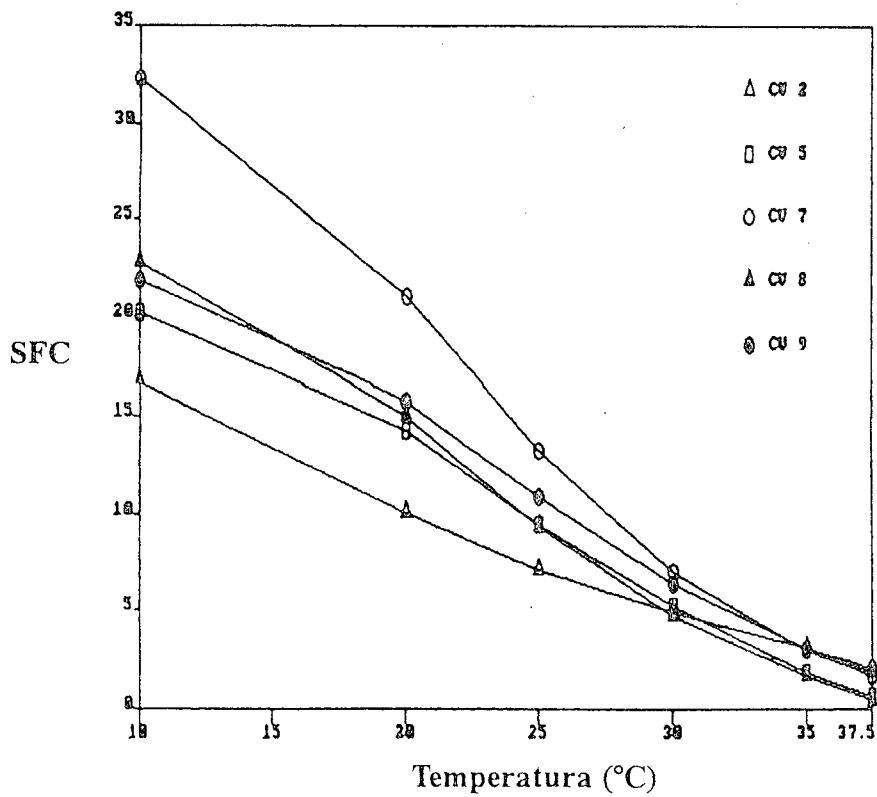
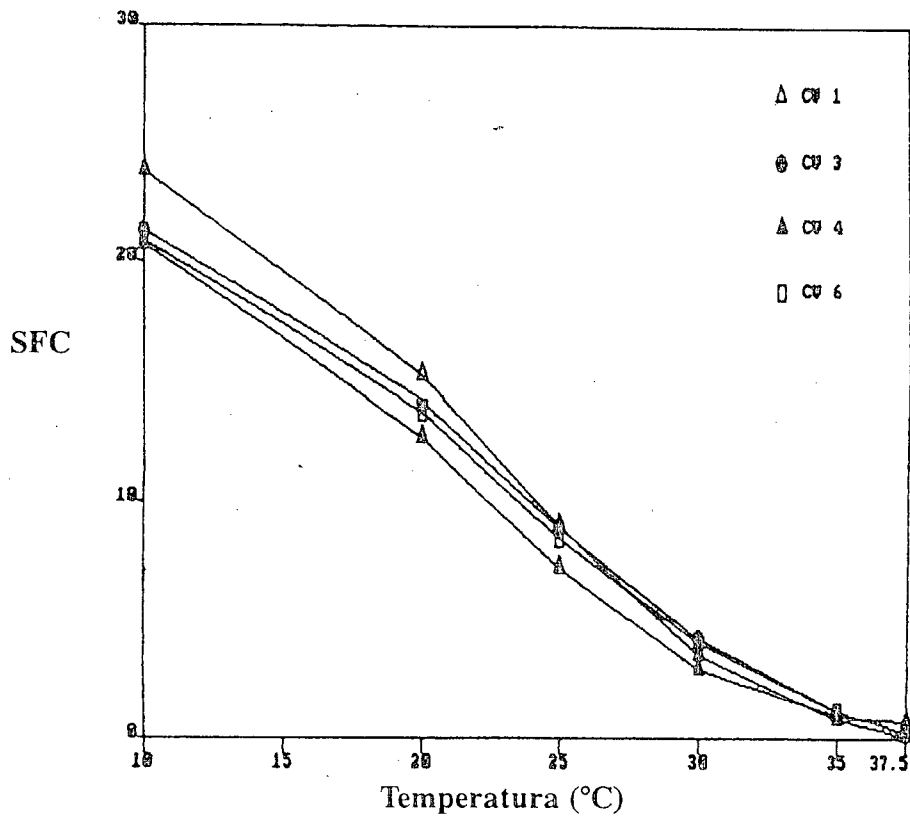


Figura 25. Teor de gordura sólida (Solid Fat Content-SFC), a diversas temperaturas, dos cremes vegetais (CV).

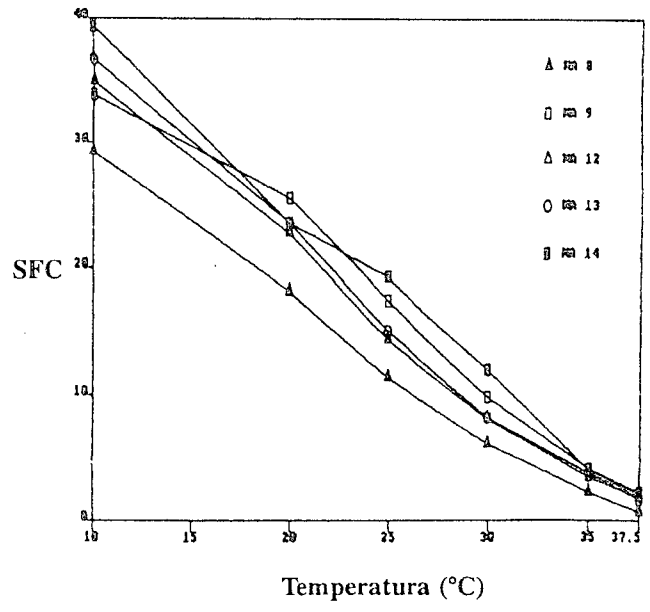
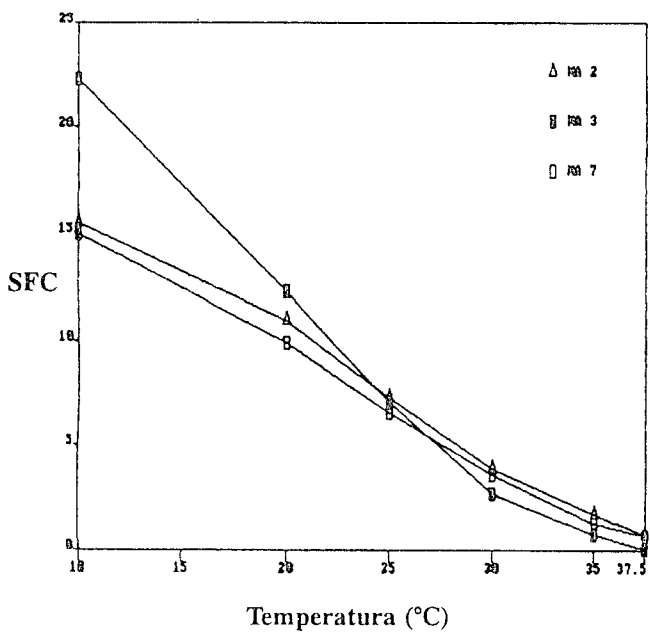
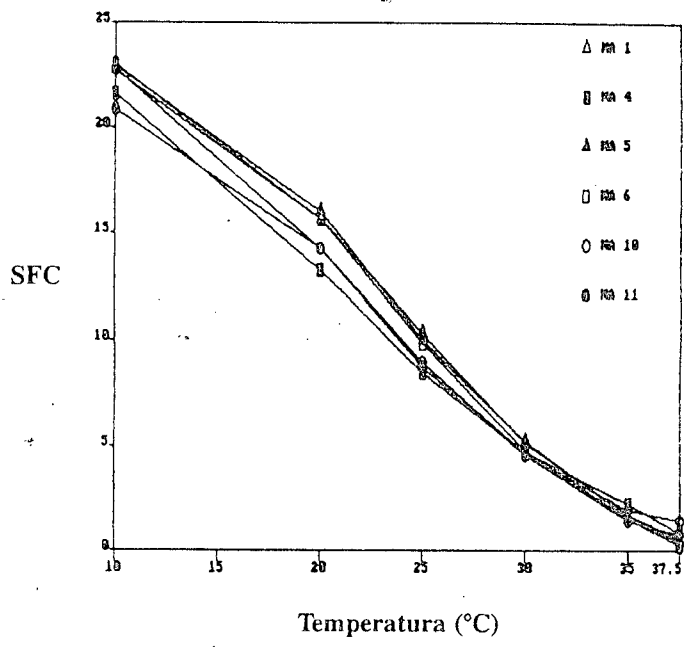


Figura 26. Teor de gordura sólida (Solid Fat Content-SFC), a diversas temperaturas, das margarinas (MA).

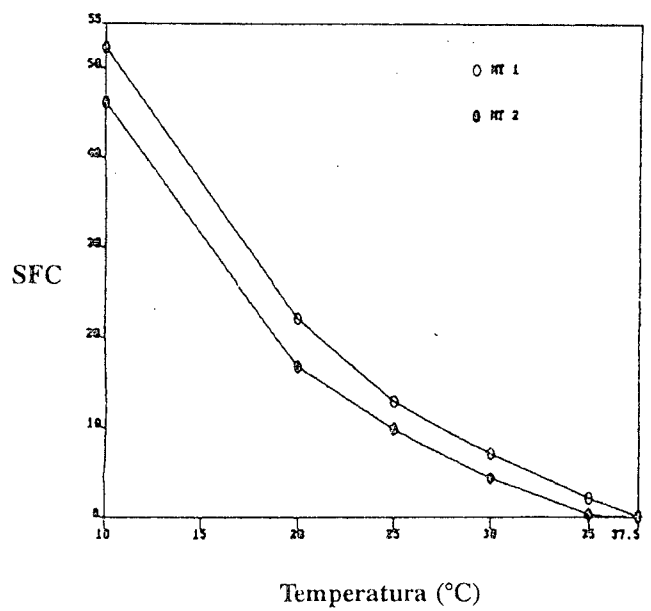
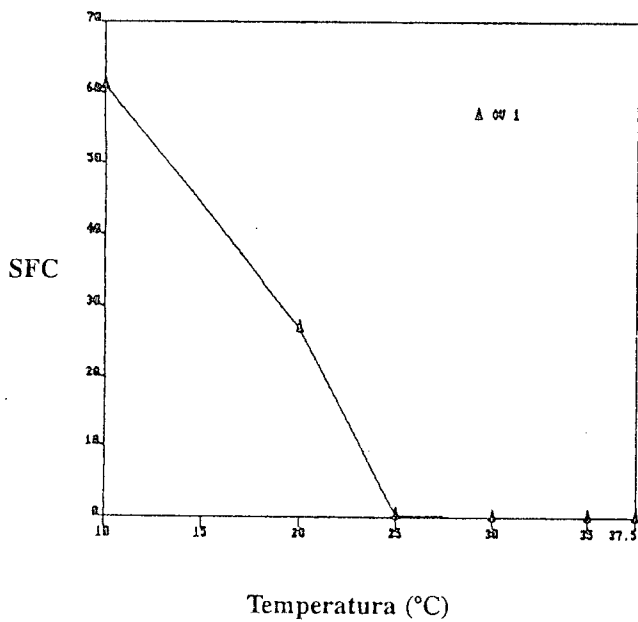
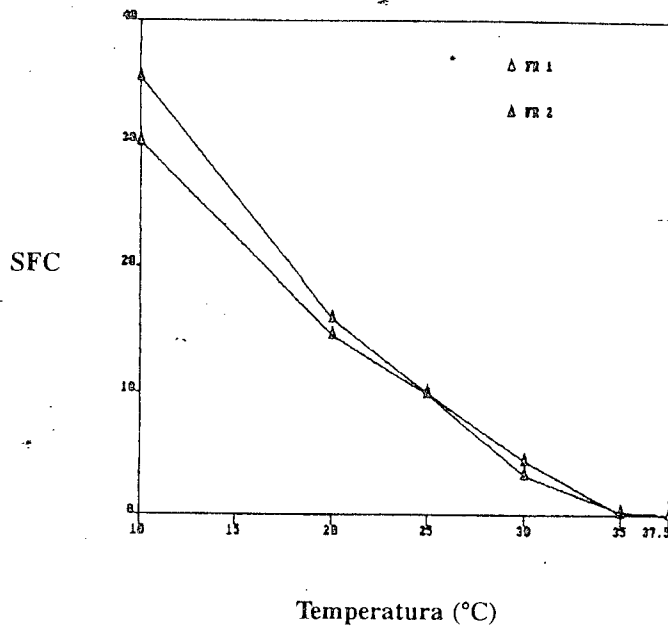


Figura 27. Teor de gordura sólida (Solid Fat Content-SFC), a diversas temperaturas, das gorduras para fritura (FR), óleos vegetais (OV) e manteigas (MT).

5) Curvas de resfriamento

Nas Figuras 28 a 43 são mostradas as curvas de resfriamento dos diferentes grupos de gorduras, onde se observam curvas características para cada tipo de gordura. A Tabela 26 contém os dados obtidos a partir das curvas (capacidade de resfriamento-CR, calor de cristalização-CC, e tempo de cristalização-TC). As bases hidrogenadas (BA- Figuras 28 e 29), mostram curvas muito diferentes entre si, indicando o objetivo de se obter flexibilidade na formulação dos mais diversos produtos a partir de um número relativamente pequeno de matérias-primas. Gorduras para uso geral apresentam um comportamento homogêneo e similar às bases hidrogenadas BA3 e BA4 (Figura 29). As gorduras para panificação mostram curvas diferenciadas com relação ao tempo de cristalização, e o calor de cristalização sendo mínimo não pode ser calculado a partir das curvas (Figura 31).

Gorduras para bombons, recheios e coberturas mostram curvas bem definidas (Figura 32), com tempos de cristalização curtos e altos valores de calor de cristalização, características de gorduras muito duras, observação essa já feita a partir da curva de sólidos. Essas gorduras apresentam um perfil da curva intermediário entre as bases hidrogenadas BA5 e BA2 (vide Figura 28).

Gordura para sorvete (Figura 33) e emulsões de uso geral (Figura 34), apresentam curvas similares, no entanto, a capacidade de resfriamento da gordura para sorvete é menor (23°C), indicando ser uma gordura de consistência mais branda que as emulsões. Essas curvas não apresentam similaridade com nenhuma das bases hidrogenadas disponíveis, o que indica que possivelmente tratam-se de gorduras formuladas a partir de uma base hidrogenada com óleo líquido.

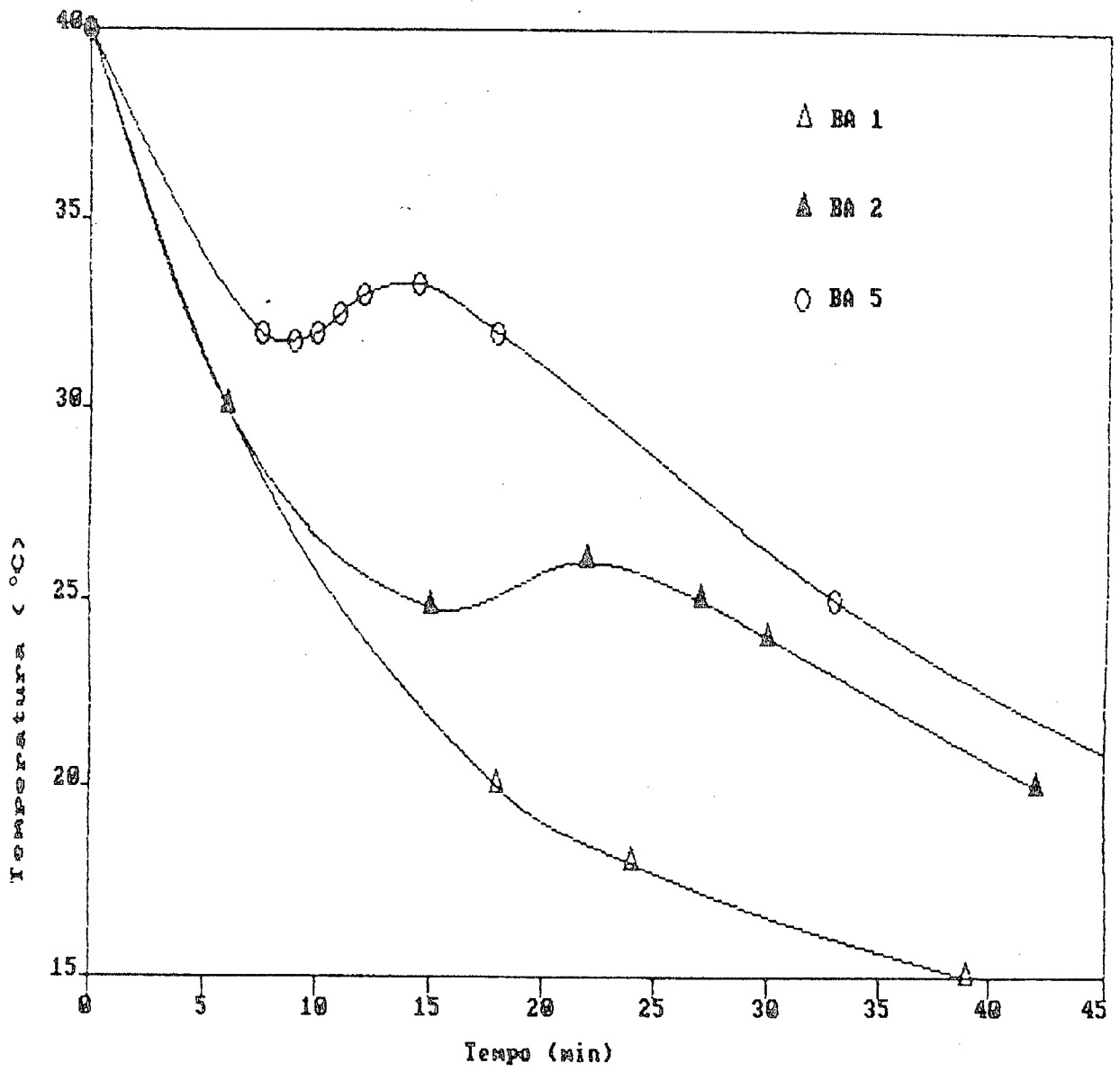


Figura 28. Curvas de resfriamento de bases hidrogenadas (amostras BA1, BA2, BA5).

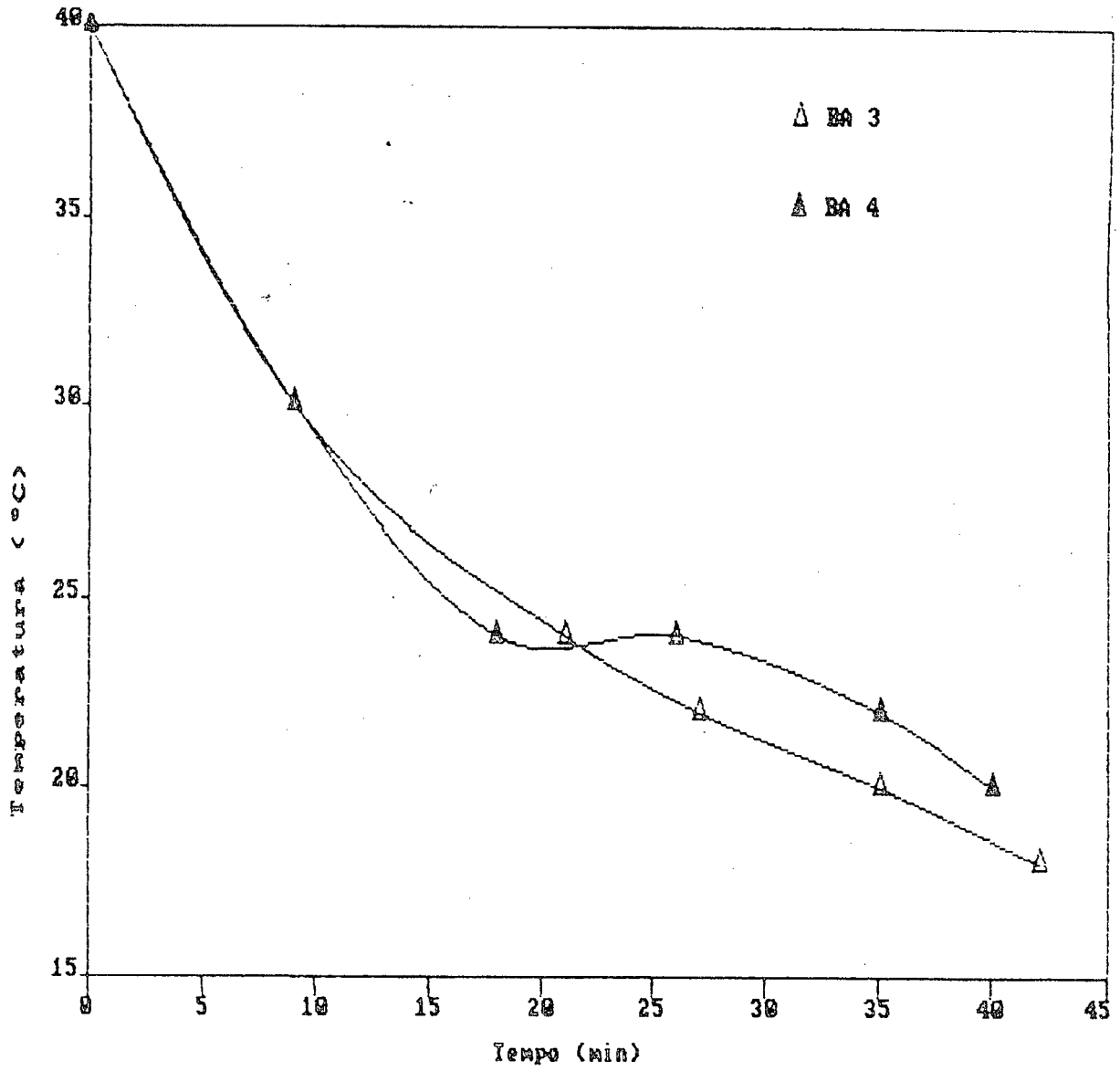


Figura 29. Curvas de resfriamento de bases hidrogenadas (amostras BA3 e BA4).

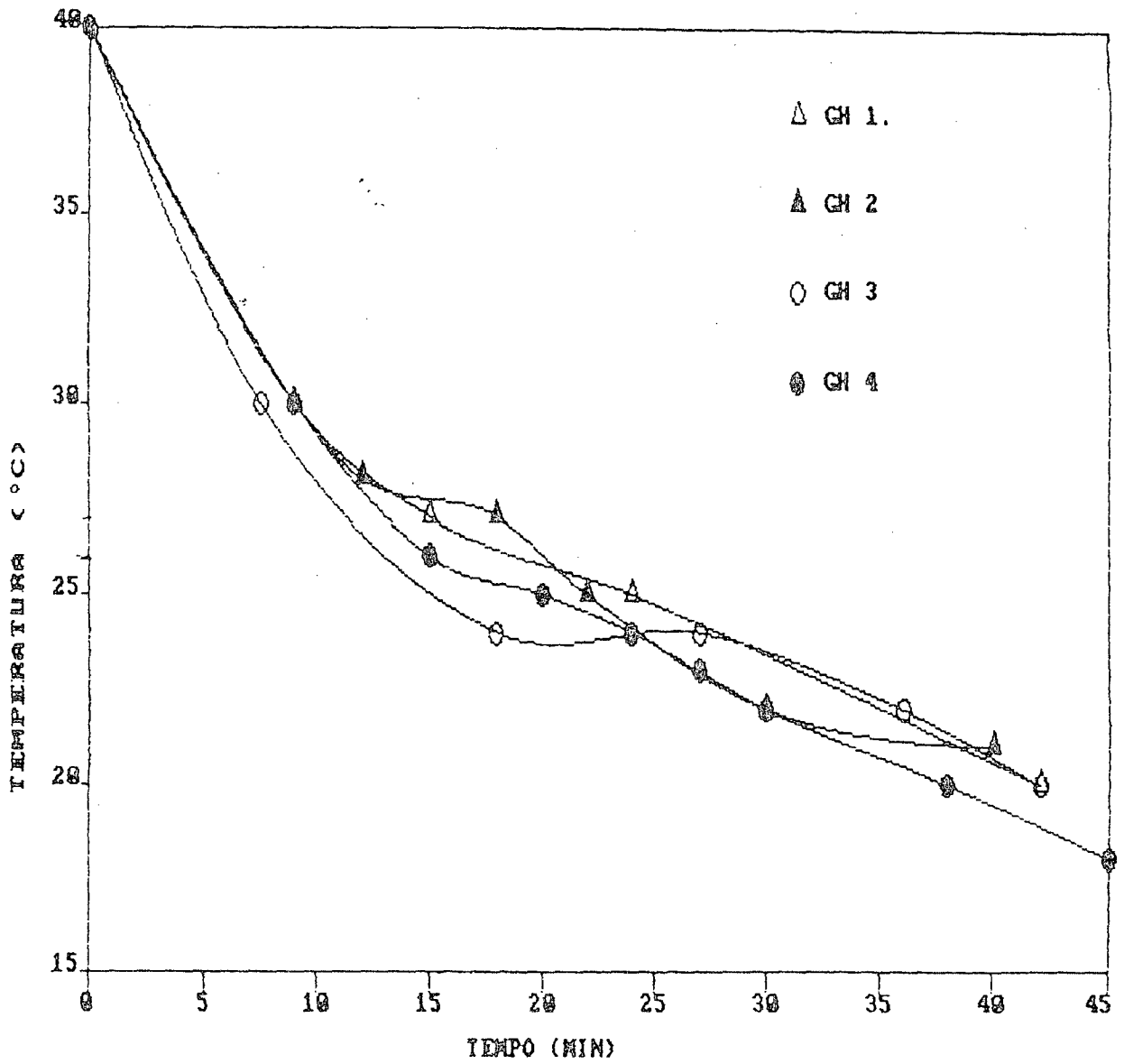


Figura 30. Curvas de resfriamento de gorduras hidrogenadas para uso geral.

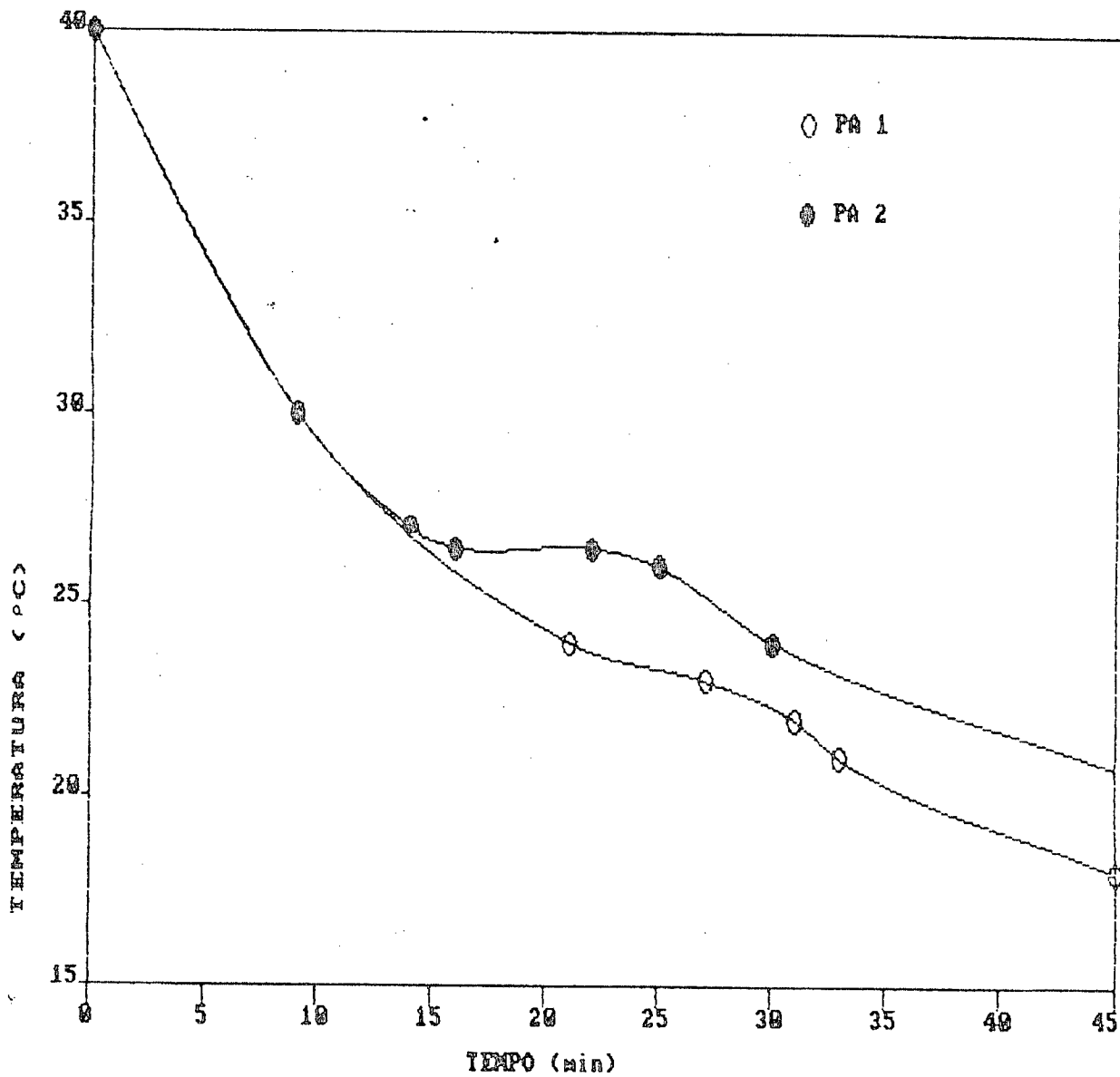


Figura 31. Curvas de resfriamento de gorduras para panificação.

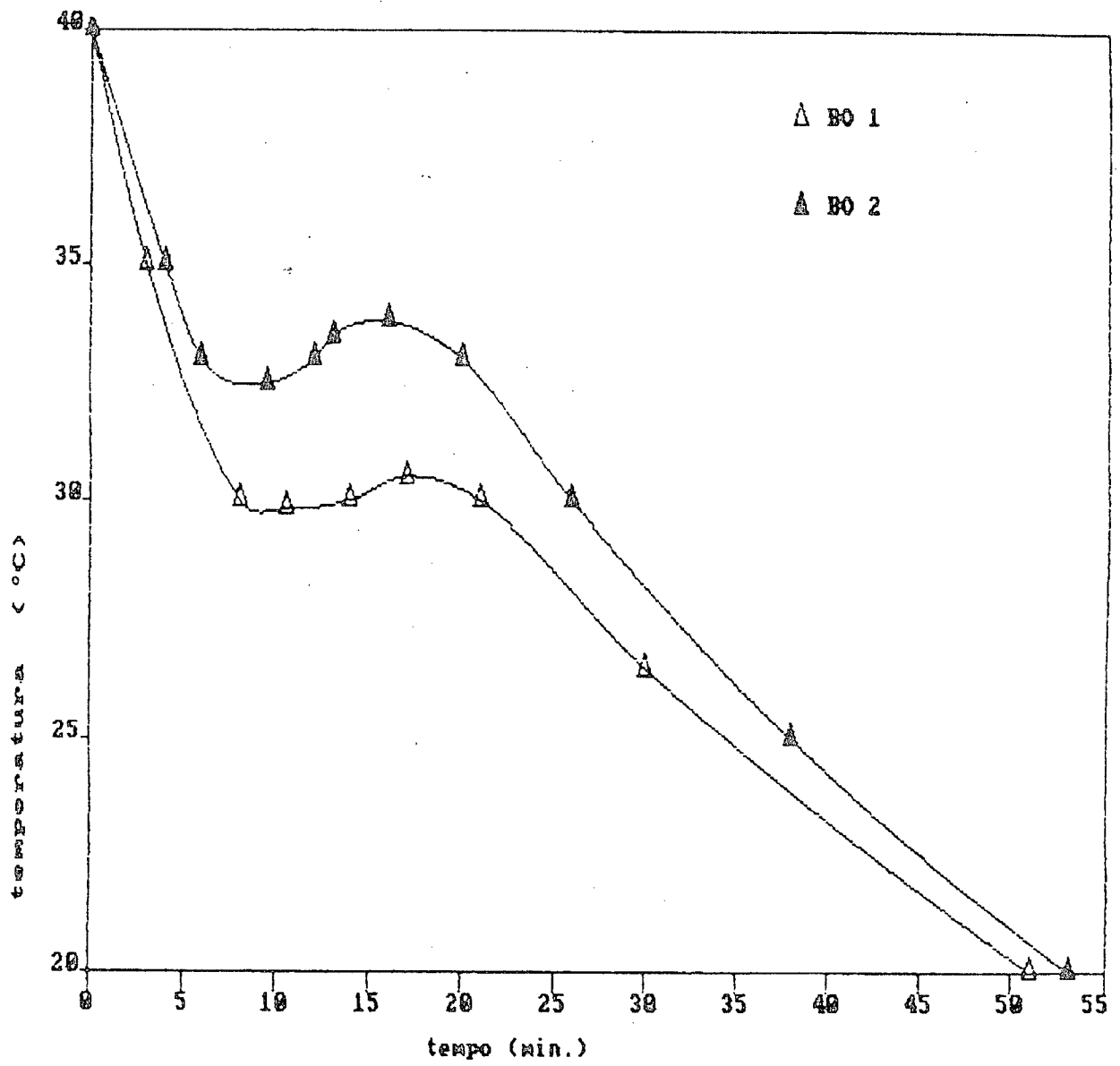


Figura 32. Curvas de resfriamento de gorduras para bombons, recheios e coberturas.

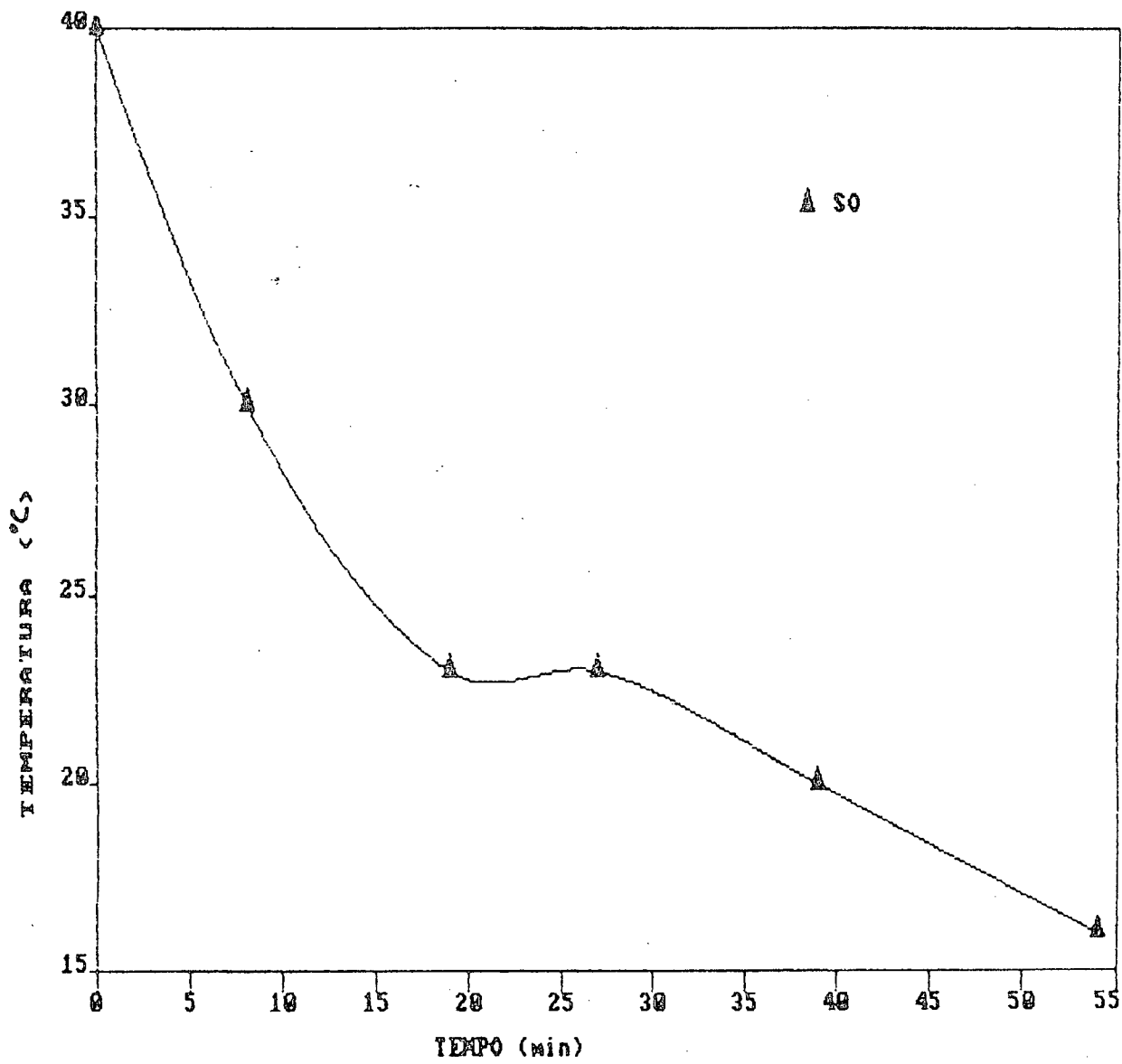


Figura 33. Curva de resfriamento de gordura para sorvete.

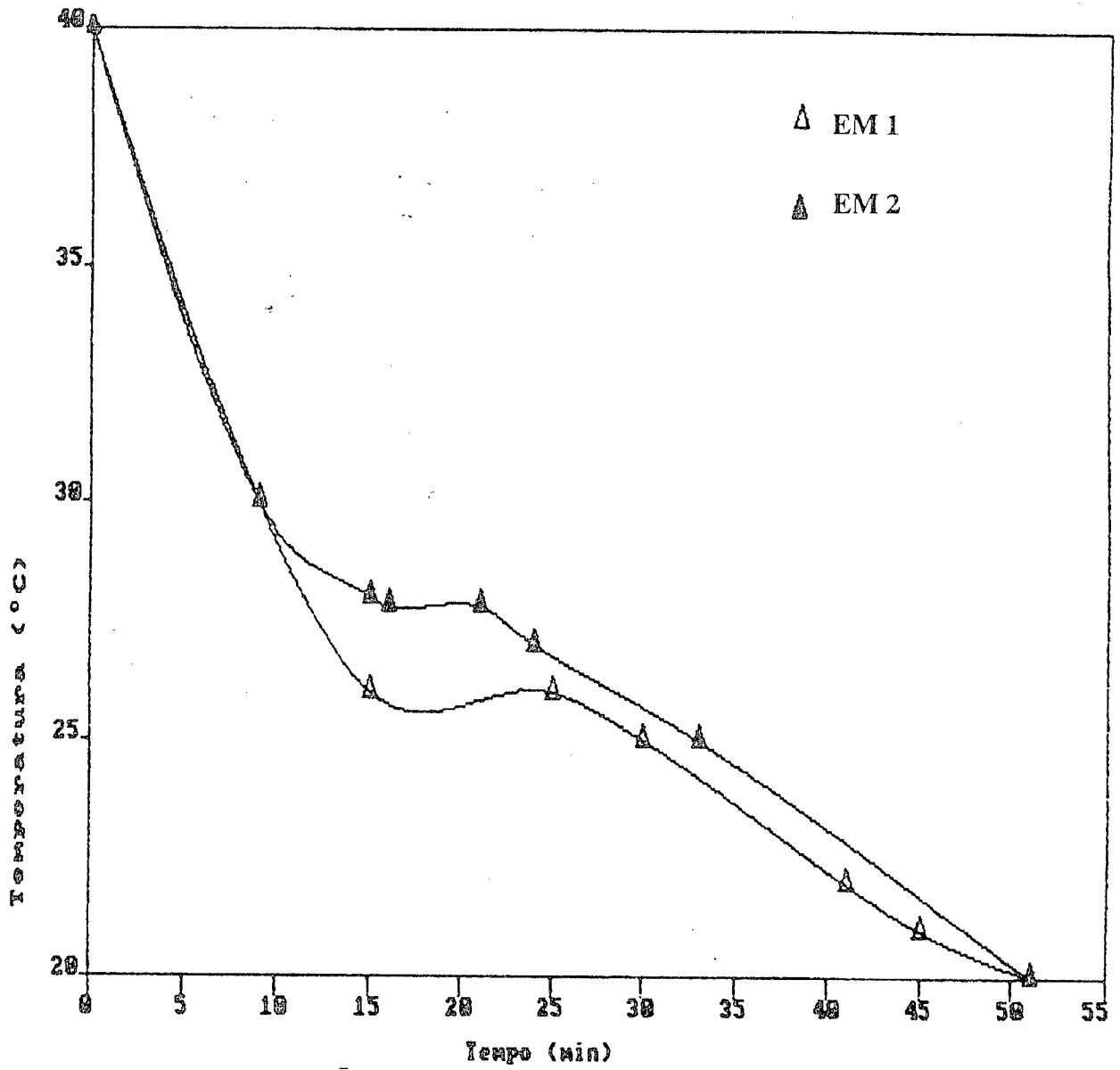


Figura 34. Curvas de resfriamento de emulsões para uso geral.

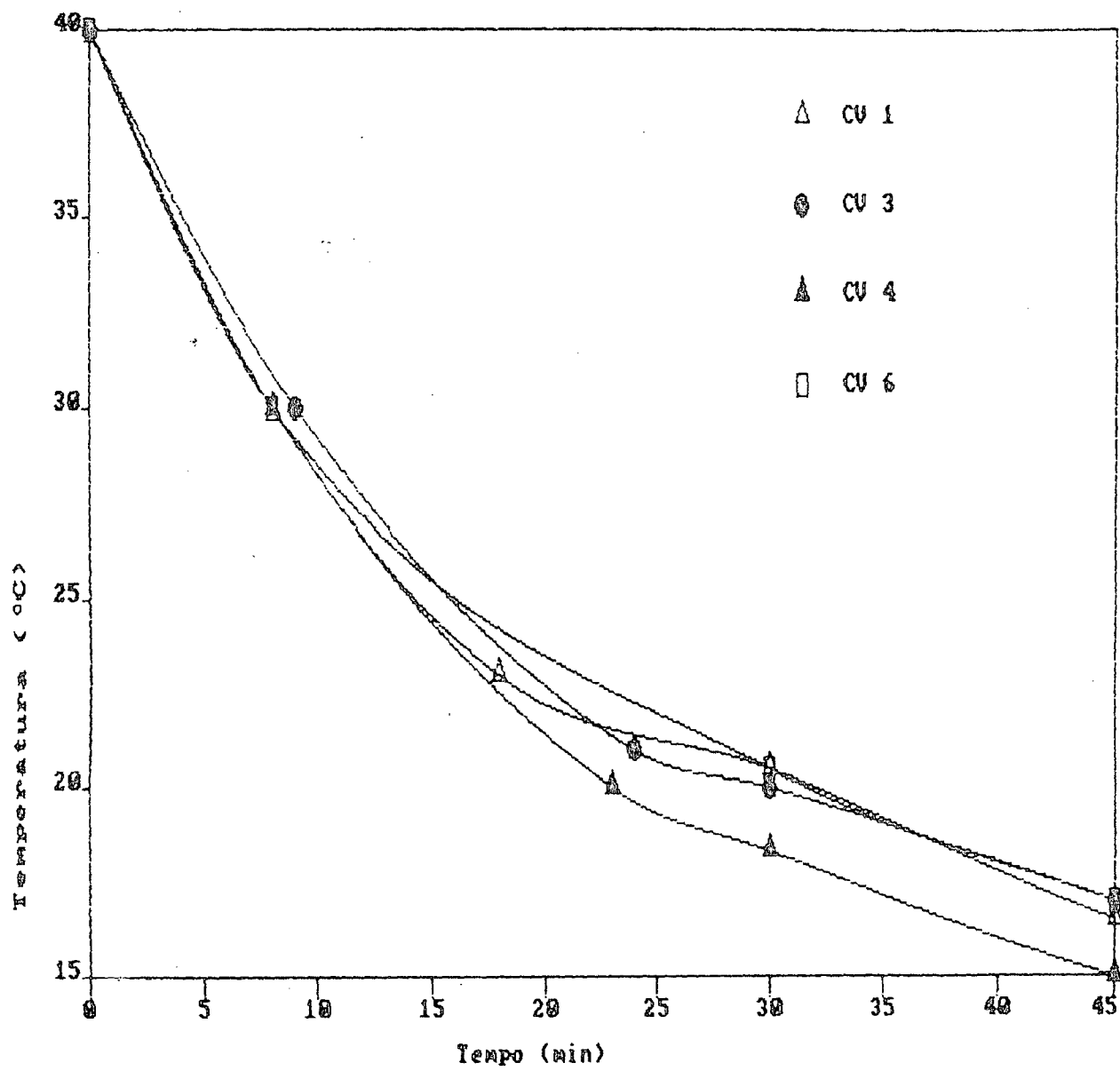


Figura 35. Curvas de resfriamento de cremes vegetais (CV1, CV3, CV4, CV6).

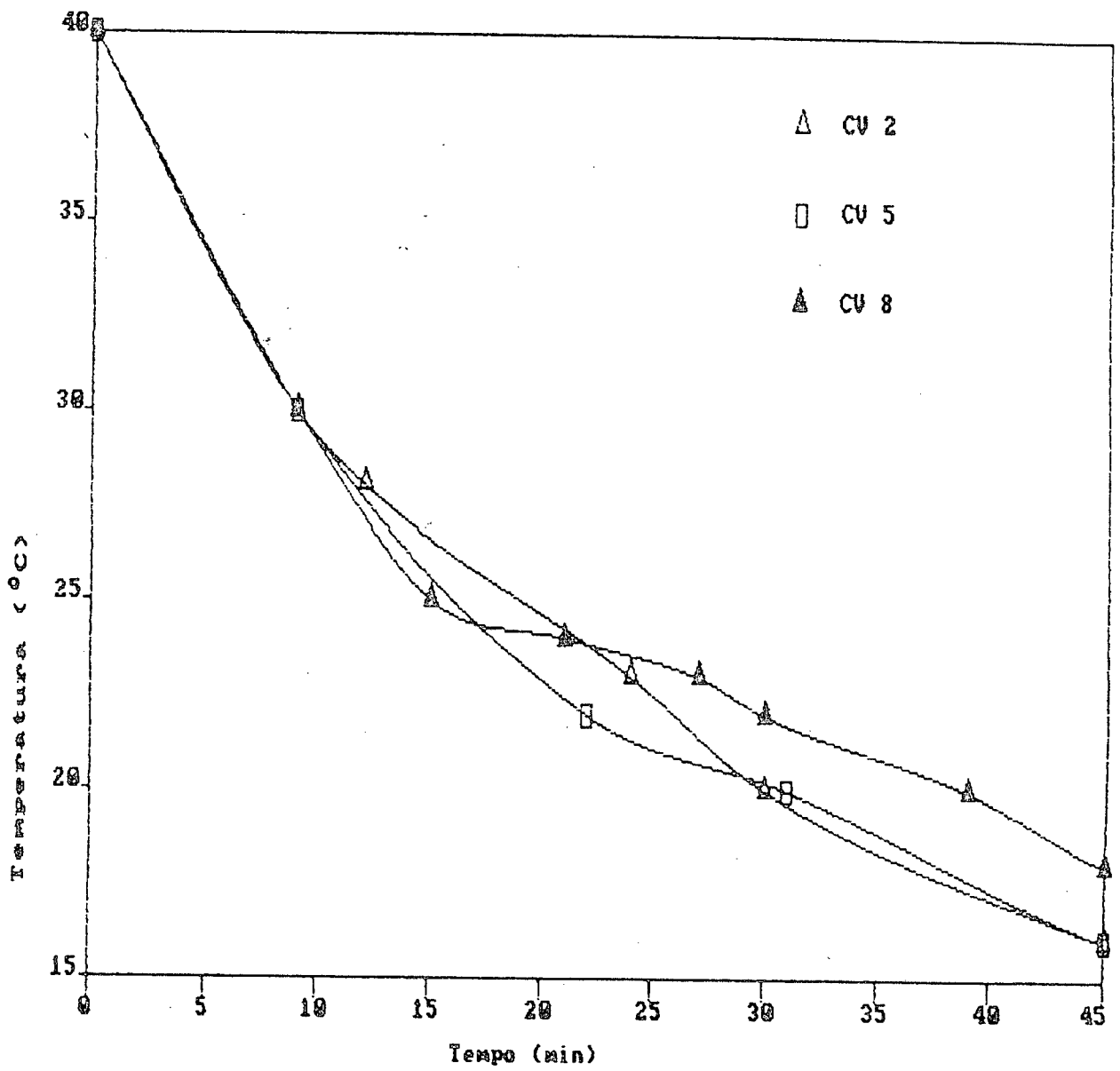


Figura 36. Curvas de resfriamento de cremes vegetais (CV2, CV5, CV8).

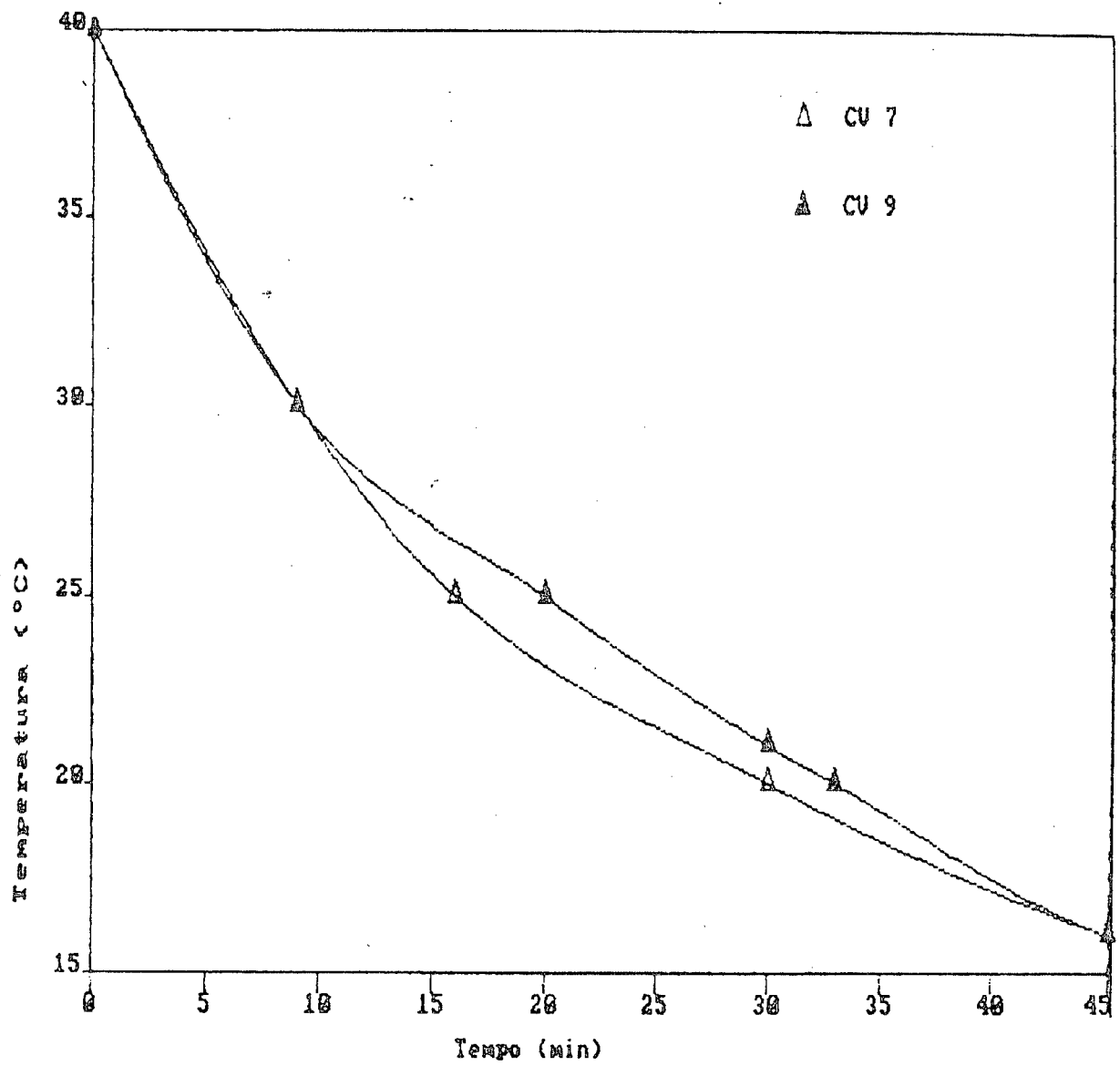


Figura 37. Curvas de resfriamento de cremes vegetais (CV7, CV9)

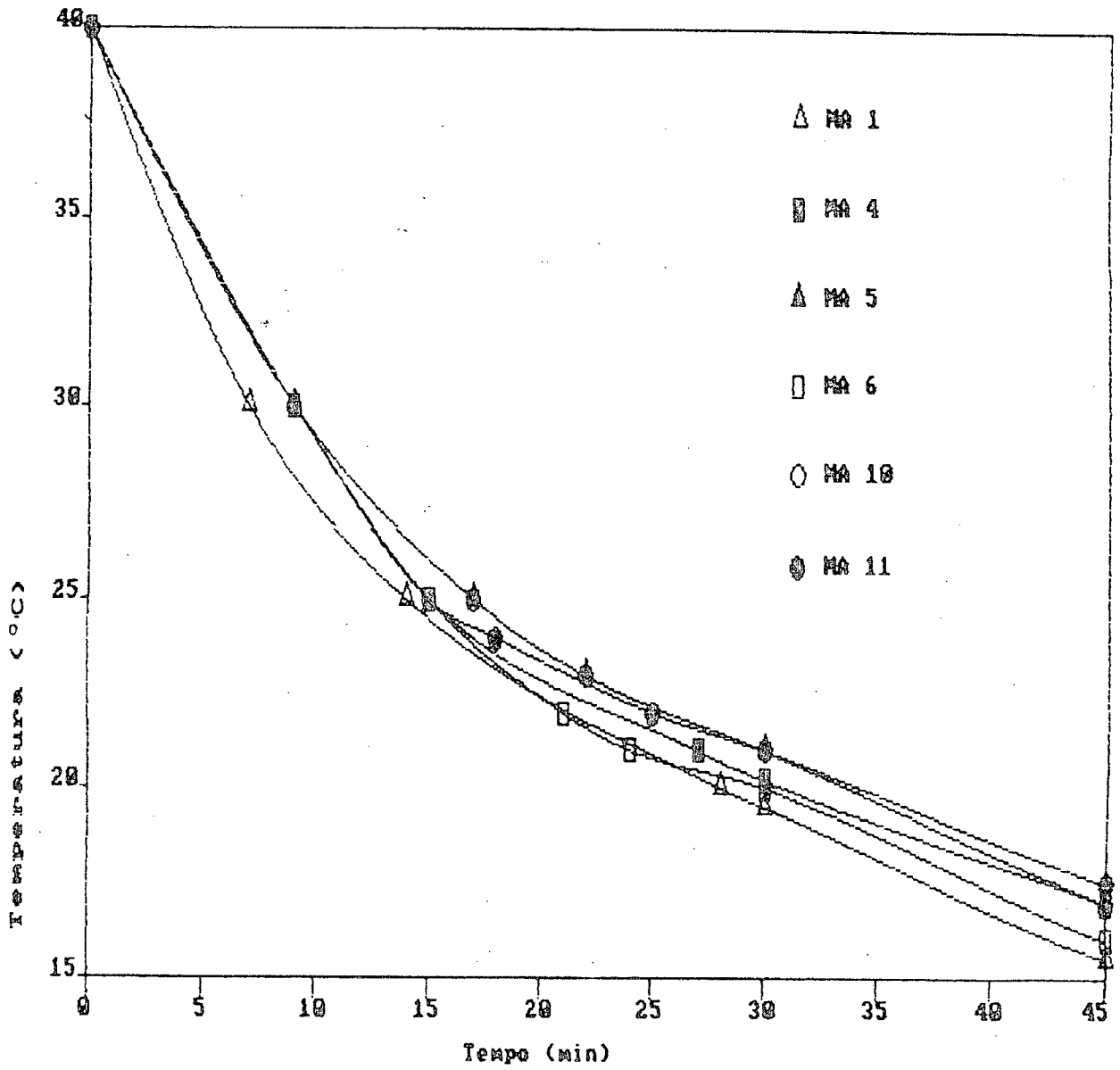


Figura 38. Curvas de resfriamento de margarinas (MA1, MA4, MA5, MA6, MA10, MA11).

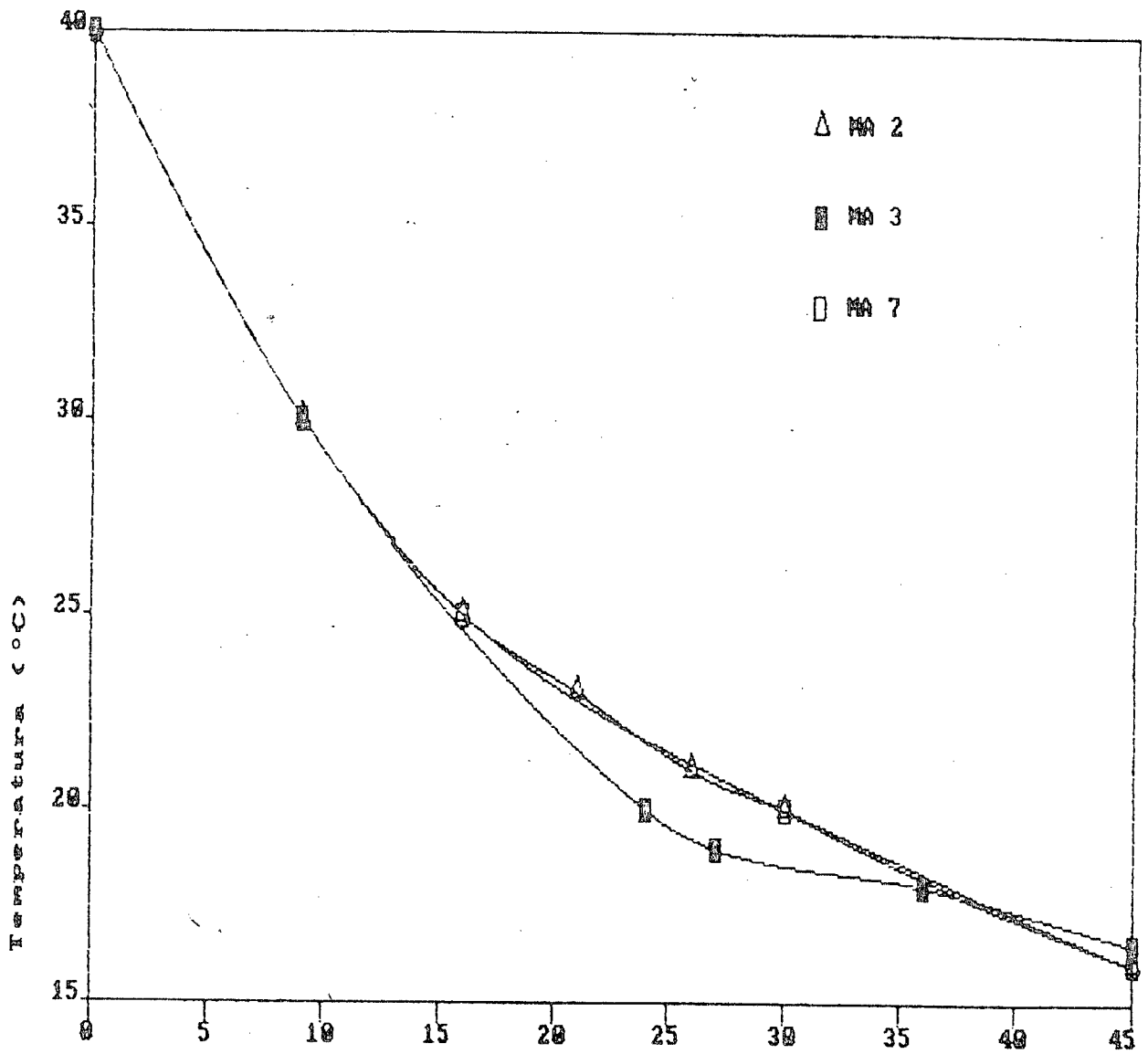


Figura 39. Curvas de resfriamento de margarinas (MA2, MA3, MA7).

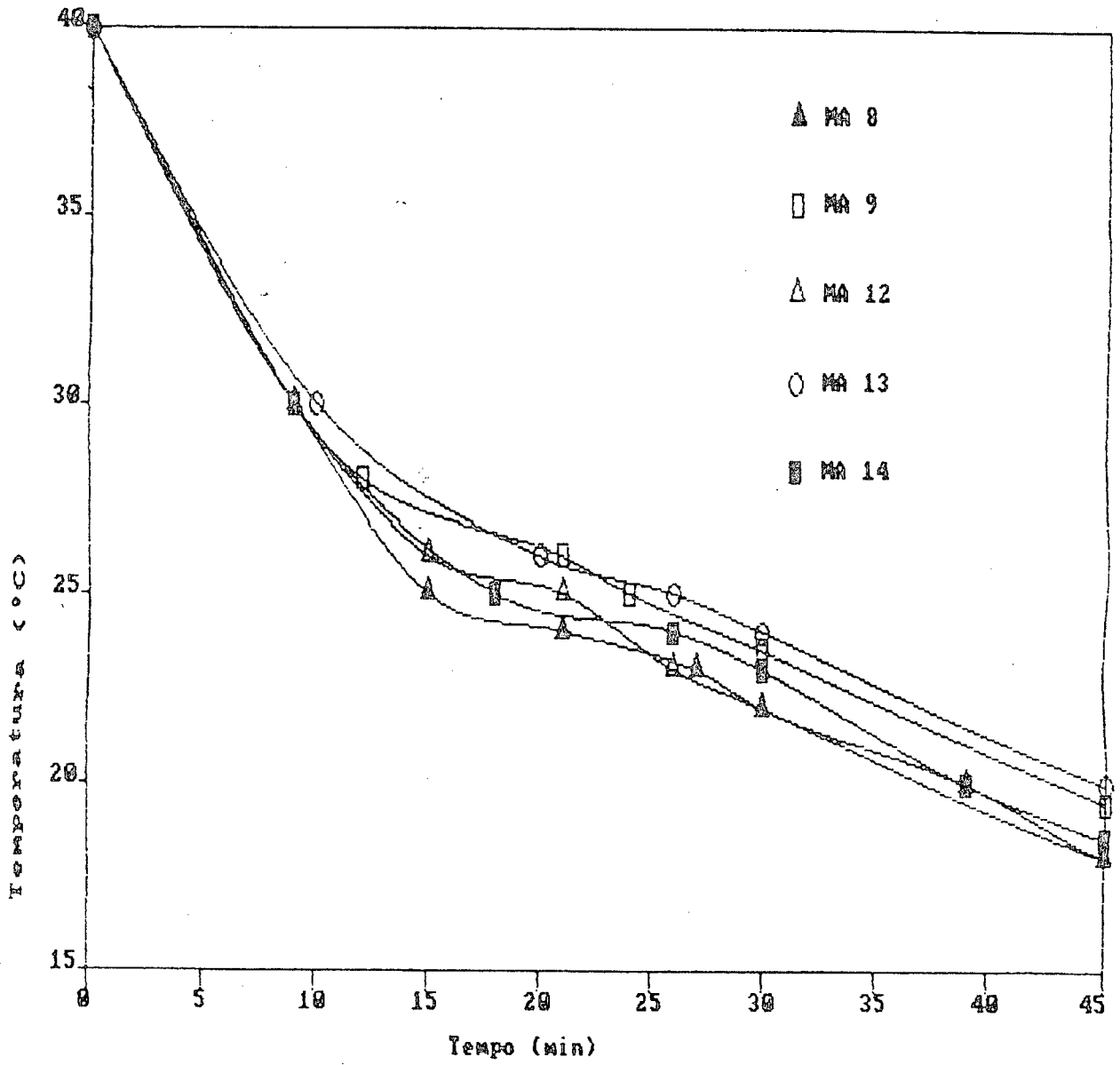


Figura 40. Curvas de resfriamento de margarinas (MA8, MA9, MA12, MA13, MA14).

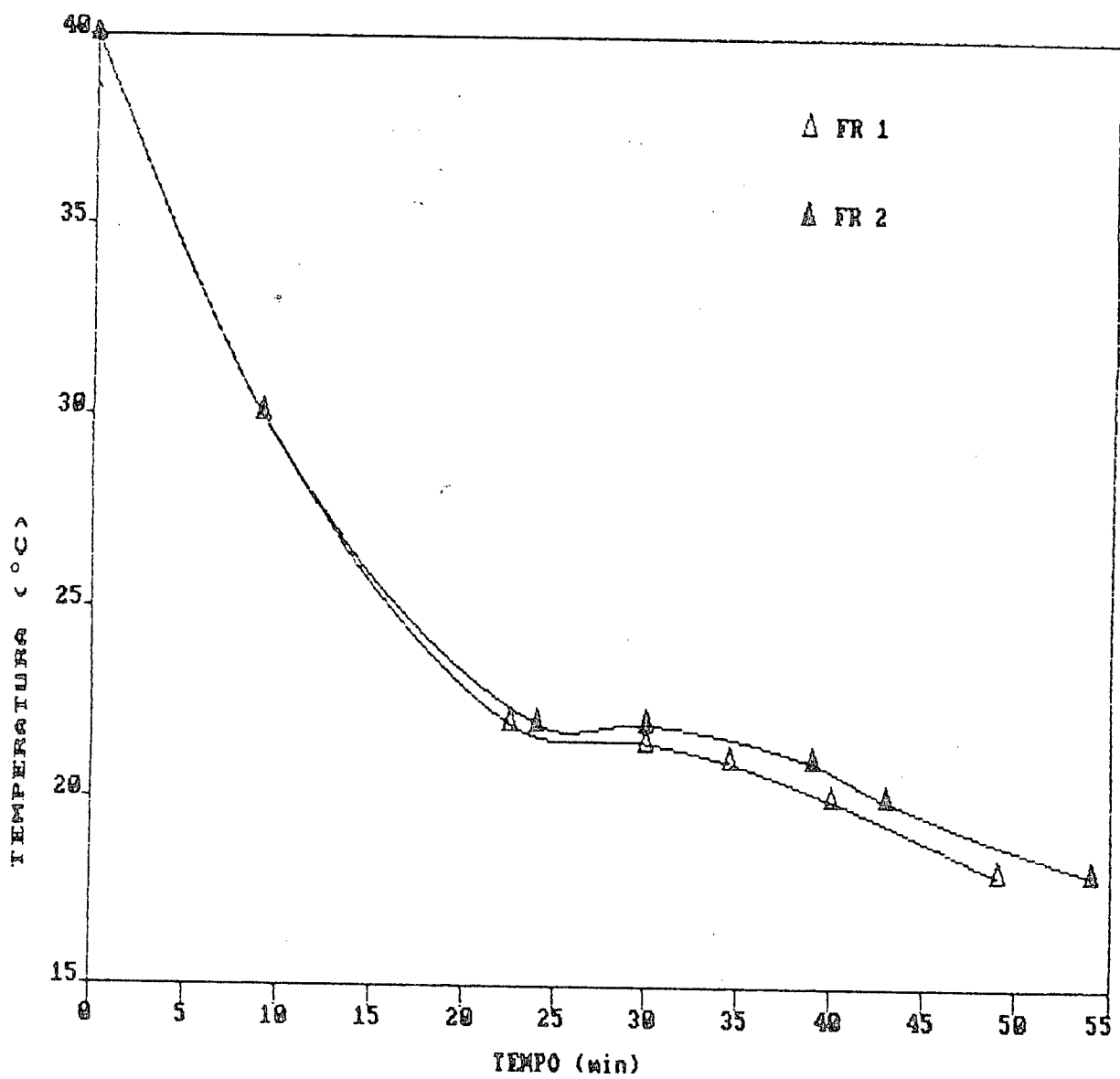


Figura 41. Curvas de resfriamento de gorduras para fritura.

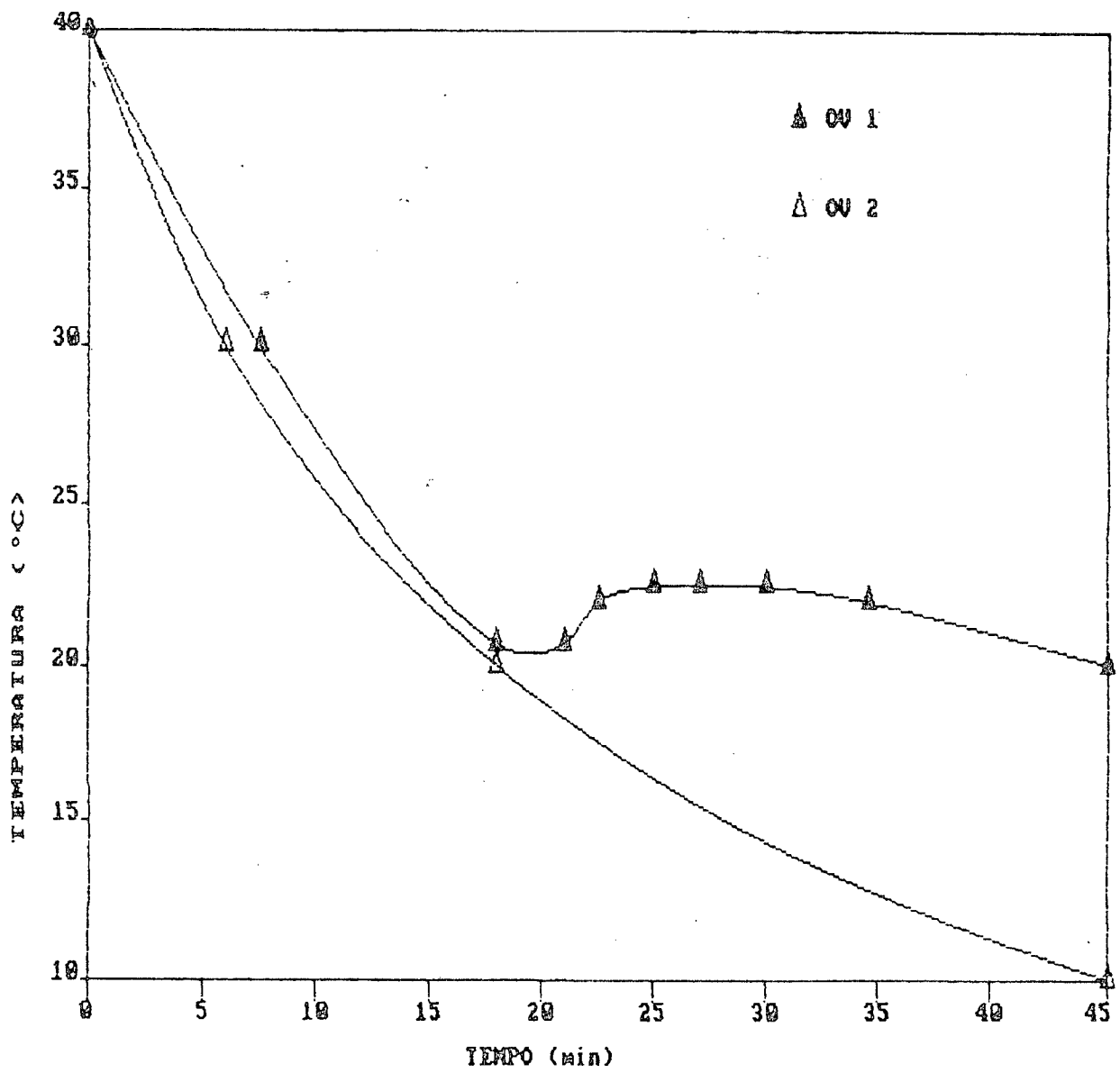


Figura 42. Curvas de resfriamento de óleos vegetais.

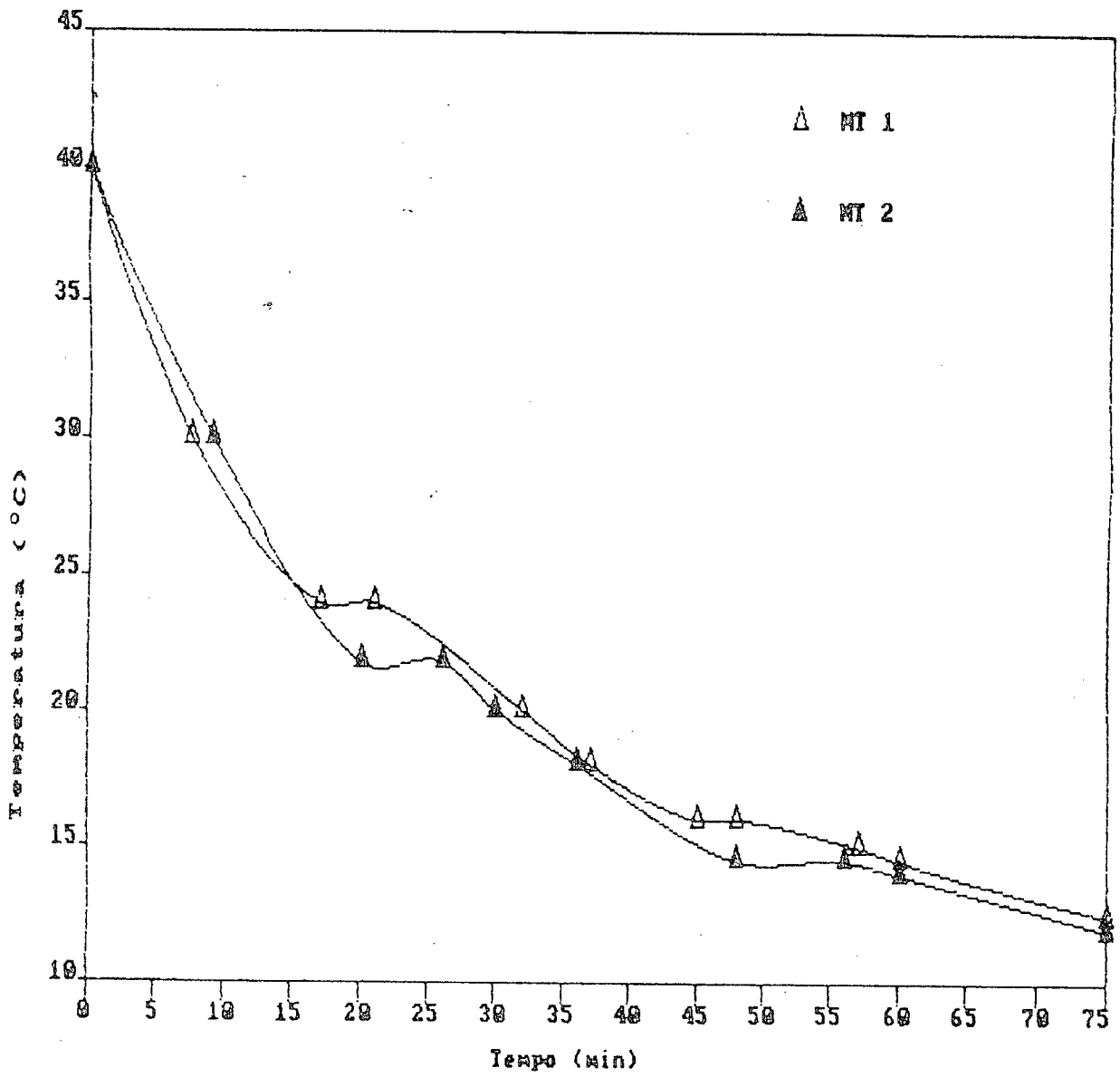


Figura 43. Curvas de resfriamento de manteigas.

Tabela 26. Capacidade de resfriamento (CR), calor de cristalização (CC) e tempo de cristalização (TC), obtidos através das curvas de resfriamento das amostras analisadas.

Amostra	CR (°C)	CC (°C)	TC (min)
Bases hidrogenadas (BA)			
BA 1	-	-	-
BA 2	24,8	1,2	12
BA 3	-	-	-
BA 4	24,0	-	10
BA 5	31,8	1,5	9
BA 6	-	-	-
Gorduras hidrogenadas (GH)			
GH 1	-	-	-
GH 2	27,5	-	6
GH 3	23,8	-	10
GH 4	26,2	-	-
Gorduras para panificação (PA)			
PA 1	24	-	6
PA 2	27	-	9
Gorduras para bombons (BO)			
BO 1	29,8	10	0,8
BO 2	32,8	12	1
Gorduras para sorvete (SO)			
SO 1	23	-	9
Emulsões para uso geral (EM)			
EM 1	28	-	9
EM 2	26	-	12
Gorduras para fritura (FR)			
FR 1	21,8	-	12
FR 2	22,0	-	15
Óleos vegetais (OV)			
OV 1	20,8	1,7	12
OV 2	-	-	-

Tabela 26. Continuação.

Amostra	CR (°C)	CC (°C)	TC (min)
Manteigas (MT)			
MT 1	24	-	3
MT 2	23	-	4

As curvas de resfriamento dos cremes vegetais são mostrados da Figura 35 a 37, e as curvas para as margarinas nas Figuras 38 a 40. Nesses produtos observa-se três tipos diferentes de curvas representando produtos mais duros (Figuras 37 e 40) produtos de consistência intermediária (curvas 36 e 38), e produtos de consistência mole (Figuras 35 e 39) para cremes e margarinas, respectivamente. De uma maneira geral, mesmo nos produtos mais duros, informações como capacidade de resfriamento, tempo e calor de cristalização, não podem ser obtidos através das curvas, indicando produtos com alto teor de gordura insaturada e cristalização nas formas cristalinas menos estáveis.

No caso das gorduras para fritura, onde o comportamento térmico não é o mais importante, as gorduras são muito similares e com perfil térmico bastante diferenciado das demais amostras, apresentando valores para capacidade de resfriamento bem menores (Figura 41).

O óleo de soja (OV2), apresenta curva característica para esse tipo de óleo, como reportado na literatura (WILTON & WODE, 1963). O óleo de babaçú apresentou características de cristalização bem diversas com relação as demais amostras, com calor e tempo de cristalização elevados, e capacidade de resfriamento baixa, indicando alto teor de gordura saturada em sua composição (Figura 42). As manteigas apresentaram curvas bem atípicas, uma vez que sua composição também apresenta muitas diferenças quando comparada com a composição de gorduras vegetais. Pode-se observar que a cristalização ocorre em duas etapas, sendo que a primeira etapa representa a cristalização de ácidos graxos de cadeia menor enquanto o restante cristaliza em uma etapa posterior (Figura 43).

4.2 COMPOSIÇÃO

A composição em ácidos graxos das gorduras é mostrada na Tabela 27, onde se incluem também dados sobre o teor de ácidos graxos saturados e insaturados. Os óleos de babaçú (OV1) e soja (OV2) apresentaram composição em ácidos semelhantes a reportada pela literatura (SONNTAG, 1979; PADLEY, 1986). Os valores para teor de saturados e insaturados foram inversos nestes óleos. O óleo de babaçú, pelo fato de pertencer ao grupo de óleos láuricos, apresentou valores altos de ácido láurico (C12:0 = 45%), além de caprílico (C8:0 = 6.6%) e cáprico (C10:0 = 5.6%).

Existe uma grande variabilidade no que diz respeito à composição em ácidos graxos nas gorduras estudadas, porém a porcentagem de ácidos graxos saturados e insaturados situa-se em uma faixa entre 20-30% e 70-80% respectivamente. A amostra BA6 (Triestearina) é constituída quase que exclusivamente de ácido palmítico (23.3%) e esteárico (72.7%), enquanto a base hidrogenada BA3 apresentou valores de 41.5% de ácido palmítico e 40.4% de ácido oléico, indicando a presença de óleo de dendê.

As margarinas e cremes vegetais mostram-se bastante semelhantes com relação à composição e teor de saturados/insaturados. O teor elevado em ácido linolênico em todas as amostras, indica a utilização de óleo de soja como matéria prima. Nas margarinas M2, M3 e M10, os teores de ácido láurico determinados (1.1; 2.1 e 1.9%) indicam a possível combinação de óleo de soja, coco ou babaçú como matéria prima.

Por outro lado o conteúdo de ácido palmítico de 23% na gordura hidrogenada para fritura FR1, indica a mistura de óleo de soja com algodão na sua formulação.

As manteigas, como esperado, diferem das gorduras vegetais por possuírem valores expressivos de ácidos graxos de cadeia curta (C4:0, C10:0, C12:0), sendo que a composição determinada concorda com a literatura consultada (CHRYSAM, 1985).

Tabela 27. Composição em ácidos graxos e teores de ácidos graxos saturados e insaturados nas 46 amostras analisadas.

Amostra	C12	C14	C16	C18	C18:1	C18:2	C18:3	Outros	Sat	Insat
Bases hidrogenadas (BA)										
BA 1	0,3	0,2	12,1	9,1	50,9	25,6	1,0	C20=0,4, C22:1=0,4	22,1	77,9
BA 2	0,3	0,2	12	7,7	66,2	12,2	0,5	C20=0,3, C22:1=0,5	20,5	79,2
BA 3	0,4	0,9	41,5	5,4	40,4	11,0	0,3	-	48,2	51,7
BA 4	-	-	11,2	9,2	70,8	7,6	0,4	C20:1=0,2, C22:1=0,4	20,5	79,1
BA 5	-	-	11,9	16,1	64,7	7,1	-	C22=0,2	28,2	71,8
BA 6	-	-	23,3	72,7	2,5	0,1	0,6	C20=0,4, C22:1=0,4	96,4	3,6
Gorduras hidrogenadas (GH)										
GH 1	-	-	3,4	9,7	66,5	10,0	0,4	-	23,1	76,9
GH 2	-	0,1	11,6	10,4	59,5	16,9	1,5	-	22,1	77,9
GH 3	-	-	11,4	10,1	74,5	3,6	-	C20=0,4	21,9	78,1
GH 4	0,1	0,2	12,5	9,1	50,3	26,0	1,8	-	21,9	78,1
Gorduras para panificação (PA)										
PA 1	-	-	11,2	13,0	65,8	9,3	0,3	C20=0,4	24,6	75,4
PA 2	-	-	11,5	11,0	68,3	8,1	0,3	C20=0,3, C22:1=0,4	22,8	77,1
Gorduras para bombons (BO)										
BO 1	-	-	12,0	18,4	67,3	1,5	-	C20=0,4, C22:1=0,3	30,8	69,1
BO 2	-	-	11,5	14,8	70,6	2,7	-	C20=0,3	26,6	73,3
Gorduras para sorvete (SO)										
SO 1	-	-	12,1	9,5	72,2	5,8	-	C20=0,3	21,9	78,0
Emulsões para uso geral (EM)										
EM 1	-	-	11,4	11,6	71,0	5,2	-	C20=0,4, C22=0,4	23,8	76,2
EM 2	-	-	11,7	10,7	71,8	5,1	0,4	C22:1=0,3	22,4	77,6
Crems vegetais (CV)										
CV 1	0,2	0,1	11,2	6,4	43,4	34,6	4,1	-	17,9	82,1

Tabela 27. Continuação

Amostra	C 12	C 14	C 16	C 18	C 18:1	C 18:2	C18:3	Outros	Sat	Insat
CV 2	-	0,1	11,4	8,8	43,4	32,4	3,9	-	20,3	79,7
CV 3	0,5	0,1	11,6	7,5	44,0	32,6	3,7	-	19,7	80,3
CV 4	0,4	0,2	11,2	6,4	41,2	36,6	4,0	-	18,2	80,3
CV 5	-	0,1	12,3	8,0	43,5	32,6	3,5	-	20,4	79,6
CV 6	-	0,1	12,1	7,4	45,5	32,3	2,6	-	19,6	80,4
CV 7	0,1	0,3	20,5	8,0	48,0	20,0	2,5	-	28,9	71,1
CV 8	-	0,1	12,1	8,0	45,1	31,7	3,0	-	20,2	79,8
CV 9	-	-	12,6	9,6	42,2	31,7	3,9	-	22,2	77,8
Margarinas (MA)										
MA 1	0,3	0,2	11,6	7,8	45,1	32,3	2,7	-	19,9	80,1
MA 2	1,1	0,2	10,6	7,5	34,0	43,8	2,8	-	19,4	80,6
MA 3	2,1	0,8	12,2	6,0	40,6	35,4	2,9	-	21,1	78,9
MA 4	-	0,2	12,7	7,8	43,9	32,3	3,1	-	20,7	79,3
MA 5	-	0,1	11,9	7,8	45,6	32,0	2,6	-	19,8	80,2
MA 6	0,3	0,2	12,2	7,4	48,3	29,4	2,2	-	20,1	79,9
MA 7	0,4	0,3	11,2	6,7	33,6	44,5	3,3	-	18,3	81,4
MA 8	-	0,1	11,4	9,0	56,7	20,9	1,9	-	20,5	79,5
MA 9	-	-	11,2	10,7	56,7	20,6	-	C20=0,8	22,7	77,3
MA 10	1,9	0,8	11,9	7,5	39,8	33,4	3,9	-	22,1	77,1
MA 11	-	0,2	12,7	8,2	43,9	31,8	3,2	-	21,1	78,9
MA 12	-	0,3	18,5	8,9	49,9	20,2	2,2	-	27,7	72,3
MA 13	-	0,3	18,2	8,8	50,4	19,8	2,5	-	27,3	72,7
MA 14	-	0,1	12,6	12,8	62,21	10,4	0,4	C20=0,3, C22:1=0,4	25,8	73,8
Gorduras para fritura (FR)										
FR 1	-	0,8	23,2	4,0	46,62	17,1	0,2	C22=0,4	28,4	71,5
FR 2	-	-	11,7	6,3	72,0	9,5	0,2	C22:1=0,4	18,0	82,0
Óleos vegetais (OV)										
OV 1	45,0	15,8	8,5	3,3	13,0	2,2	-	C8=6,6, C10=5,6	84,8	15,2

Tabela 27. Continuação.

Amostra	C 12	C 14	C 16	C 18	C 18:1	C 18:2	C18:3	Outros	Sat	Insat
OV 2	0,2	0,2	13,2	4,6	27,8	47,8	5,4	C20=0,4, C22:1=0,4	16,6	81,4
Manteigas (MT)										
MT 1	2,7	10,34	29,53	13,04	26,92	-	-	C4 = 1,12, C8 = 0,77, C14 = 10,34, C14:1 = 3,3, C15 = 1,69, C16:1 = 4,85, C20 = 4,31	63,12	65,35
MT 2	3,01	11,57	29,17	12,74	26,31	-	-	C4 = 1,14, C8 = 0,88, C10 = 2,31, C12 = 3,01, C14:1 = 3,23, C16:1 = 5,0, C20 = 4,73	65,35	34,6

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

4.3.1 Coeficientes de Correlação

Na Tabela 28, são apresentados os coeficientes de correlação entre os parâmetros estudados para todas as 46 amostras tratadas como um único grupo. Em geral os coeficientes são baixos por se tratarem de amostras muito heterogêneas.

Tabela 28. Coeficientes de correlação (r) entre os isômeros trans e outros parâmetros para as 46 amostras analisadas.

Trans vs.	Coeficiente de correlação (r)
Índice de iodo	-0,9887
Índice de iodo calculado	-0,9908
Ponto de amolecimento	-0,2548
SFC 10	0,1091
SFC 20	0,0451
SFC 25	-0,1932
SFC 30	-0,1243
SFC 35	0,3243
SCF 37,5	-0,3754
C 12:0	0,2992
C 14:0	-0,5911
C 16:0	-0,8723
C 18:0	-0,6496
C 18:1	-0,8961
C 18:2	0,9598
C18:3	0,7773
Saturados	-0,9981
Insaturados	-0,1301

Parâmetros como o índice de iodo, índice de iodo calculado, C18:1, C18:2, e porcentagem de ácidos graxos saturados apresentam alta correlação com os isômeros trans, porém esses valores devem ser observados com cuidado, dadas as grandes diferenças entre as amostras.

Na Tabela 29 são apresentados os coeficientes de correlação entre os isômeros trans e os demais parâmetros das amostras por grupos, onde o número de amostras analisadas foi maior que 6. Observa-se que os coeficientes são maiores do que no caso anterior (todos os parâmetros). Para as bases hidrogenadas observou-se alta correlação entre trans e índice de iodo, índice de iodo calculado, ponto de amolecimento, C12:0, C14:0, C16:0, C18:0 e insaturados. Aparentemente o teor de trans não apresenta relação com o teor de gordura sólida (SFC), ou seja, com o perfil térmico das gorduras.

Tabela 29. Coeficientes de correlação (r) entre os isômeros trans e outros parâmetros para as amostras de bases hidrogenadas (BA), margarinas (MA) e cremes vegetais (CV).

Trans vs.	BA	MA	CV
Índice de iodo	-0,9942	0,2247	-0,1732
Índice de iodo calculado	0,9861	-0,2614	-0,3762
Ponto de amolecimento	-0,9999	-0,3148	-0,1695
SFC 10	-0,5000	-0,2152	-0,5390
SFC 20	0,1638	-0,1185	0,4810
SFC 25	0,3163	-0,0970	-0,0058
SFC 30	-0,4265	0,0802	-0,4620
SFC 35	0,4848	0,3109	0,4036
SFC 37,5	-0,4728	-0,1285	-0,3218
C 12:0	-0,9981	-0,8005	-0,6950
C 14:0	0,9989	-0,4489	-0,0036
C 16:0	-0,9990	-0,9947	-0,9441
C 18:0	0,9960	-0,9554	-0,9229
C 18:1	-0,8624	-0,9993	-0,9802
C 18:2	0,4742	-0,995	-0,9924
C 18:3	-0,4343	-0,8861	-0,9862
Saturados	-0,6694	-0,9817	-0,7815
Insaturados	0,9893	-0,9922	-0,8466

No grupo da margarinas, o teor de trans apresentou alta correlação com: C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, teor de ácidos graxos saturados e insaturados. Para os cremes vegetais a correlação apresentou-se elevada para C16:0, C18:0, C18:1, C18:2 e C18:3.

A análise dos coeficientes de correlação entre trans e os grupos de amostras ou todas as amostras, não fornece informações claras no que diz respeito ao efeito desses compostos nas suas propriedades térmicas, porém fornece uma idéia sobre a correlação entre os métodos de determinação.

4.3.2 Análise Gráfica da Composição

Na Figura 44 pode-se observar os gráficos de estrela “star symbol plot” obtidos através do programa “Statgraphics”, na sessão de métodos multivariáveis, com os dados de composição de ácidos graxos para todas as amostras, sendo que o número indicado na parte inferior de cada figura corresponde as seguintes amostras:

1 e 2 = OV1 e OV2

3 = BA1

4, 5, 6, e 7 = GH1, GH2, GH3 e GH4

8, 9, 10, 11 e 12 = BA2, BA3, BA4, BA5 e BA6

13 e 14 = FR1 e FR2

15 = SO

16 e 17 = PA1 e PA2

18 e 19 = BO1 e BO2

20 e 21 = EM1 e EM2

22 a 30 = CV1 a CV9

31 a 44 = MA1 a MA14

45 e 46 = MT1 e MT2

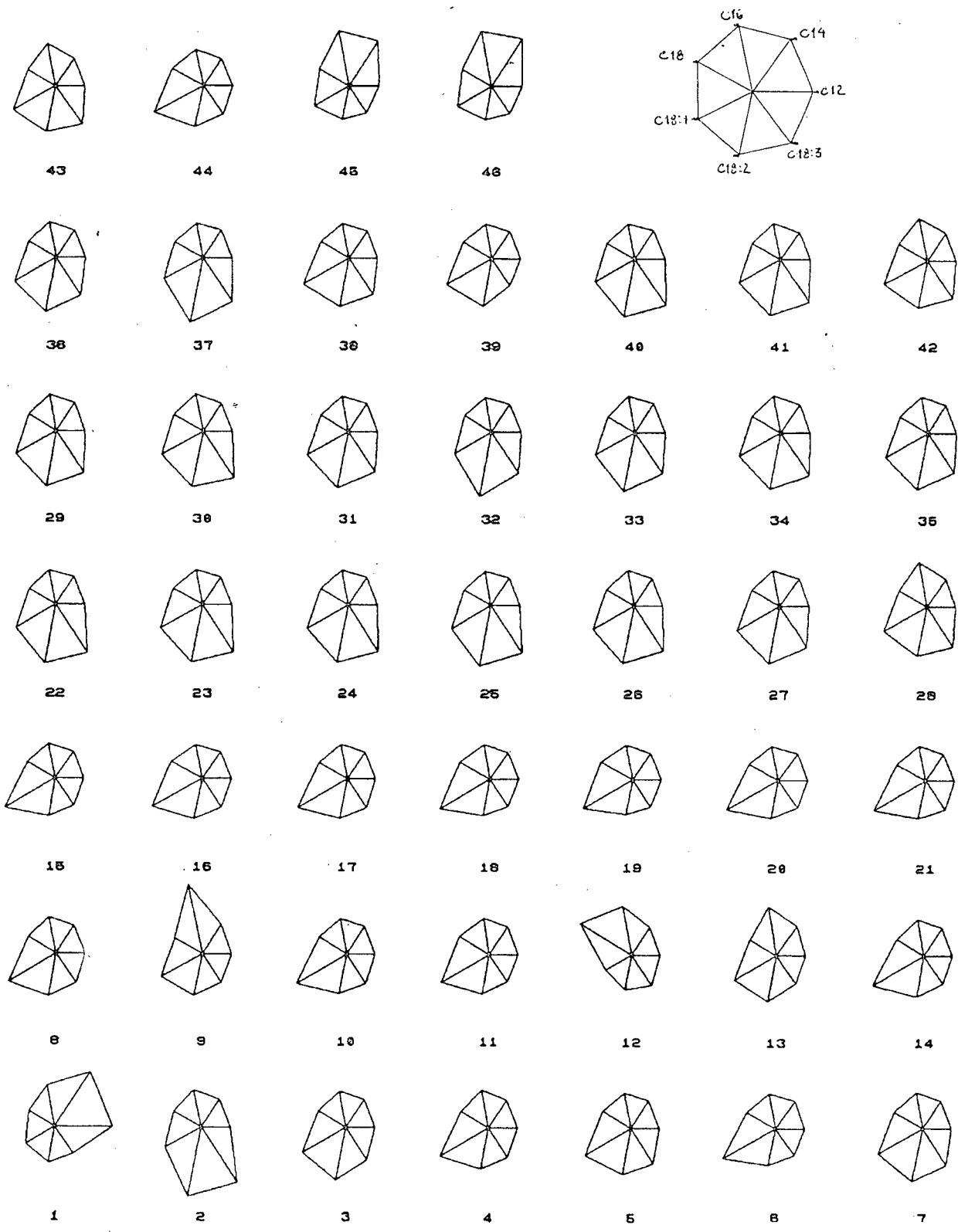


Figura 44. Análise gráfica das 46 amostras analisadas com relação a composição em ácidos graxos.

Cada figura representa o formato relativo e não a escala da composição de cada amostra, permitindo a observação das diferenças e/ou similaridades entre as mesmas.

De acordo com o formato das figuras o grupo das margarinas apresenta 6 sub-grupos, como segue:

Subgrupo 1: amostras MA1, MA4, MA5, MA6 e MA11

Subgrupo 2: amostras MA3 e MA10

Subgrupo 3: amostras MA2 e MA7

Subgrupo 4: amostras MA8, MA9

Subgrupo 5: amostras MA12 e MA 13

Subgrupo 6: amostra MA14

Na tabela 30 podem ser observados os valores das médias e desvio padrão, obtidos do teor em ácido oléico (C18:1), onde se verifica uma similaridade na composição, no que diz respeito a esse parâmetro.

Tabela 30. Média e desvio padrão obtidos nos subgrupos das amostras de margarinas, com relação ao conteúdo de ácido oléico.

Subgrupo	Amostra	C18:1	
		Média (\bar{X})	Desvio padrão (σ)
1	MA1, MA4, MA5, MA6, MA11	45,36	1,8
2	MA3, MA10	40,2	0,4
3	MA2, MA7	33,8	0,2
4	MA8, MA9	56,7	0
5	MA12, MA13	50,15	0,25
6	MA14	62,0	-

Nas amostras de creme vegetal observa-se maior heterogeneidade, porém os cremes CV 1, 2 e 5 são mais similares ($\bar{X}=43.4$; $\sigma=0.06$), assim como as amostras 3, 6, e 8 ($\bar{X}=44.8$; $\sigma=0.7$) e 4 e 9 ($\bar{X}=41.2$). A amostra 7 apresenta-se diferente de todas as outras, sem nenhum ponto em comum.

As amostras de cremes vegetais CV3, CV6 e CV8, são similares ao sub-grupo 1 das margarinas, enquanto CV4 e CV9 com o sub-grupo 2. As amostras CV 1, 2 e 5 parecem ser um grupo intermediário entre os subgrupos 1 e 2 das margarinas, enquanto a amostra CV7 poderia ser considerada similar ao sub-grupo 5 das margarinas.

No grupo das gorduras hidrogenadas para uso geral (GH), observa-se que a amostra 3 é similar a amostra 14 das margarinas. A amostra GH 4 corresponde ao sub-grupo 5 de margarinas. As amostras GH1 e GH2 não apresentam similaridade com os grupos analisados.

As bases hidrogenadas BA2, 4 e 5 apresentam similaridades ao passo que as amostras BA1, 3 e 6 apresentam formatos diferentes. A amostra BA3 pode ser comparada com as amostras do sub-grupo 2 das margarinas.

A gordura para panificação PA1, apresenta semelhanças com as amostras EM1 (emulsão) e SO (gordura para sorvete). A gordura PA2 é similar a amostra EM2.

As amostras de gordura para fritura não apresentam semelhanças entre si. A gordura para fritura FR2 apresenta semelhanças com a gordura hidrogenada para uso geral GH3 e com a margarina MA14. A gordura FR1 possui alto teor de ácido palmítico (C16:0 = 23.3%), não podendo ser comparada com nenhuma outra amostra.

Os óleos vegetais apresentam formatos inversos, fator esse determinado pela grande diferença na relação saturados/insaturados.

4.3.3 Análise Gráfica do Teor de Gordura Sólida

Na Figura 45 observa-se os gráficos de estrela obtidos para os diferentes grupos de amostras, tomando como base o teor em gordura sólida. A identificação das amostras de acordo com o número indicado na parte inferior da Figura, é dada no item 4.3.2.

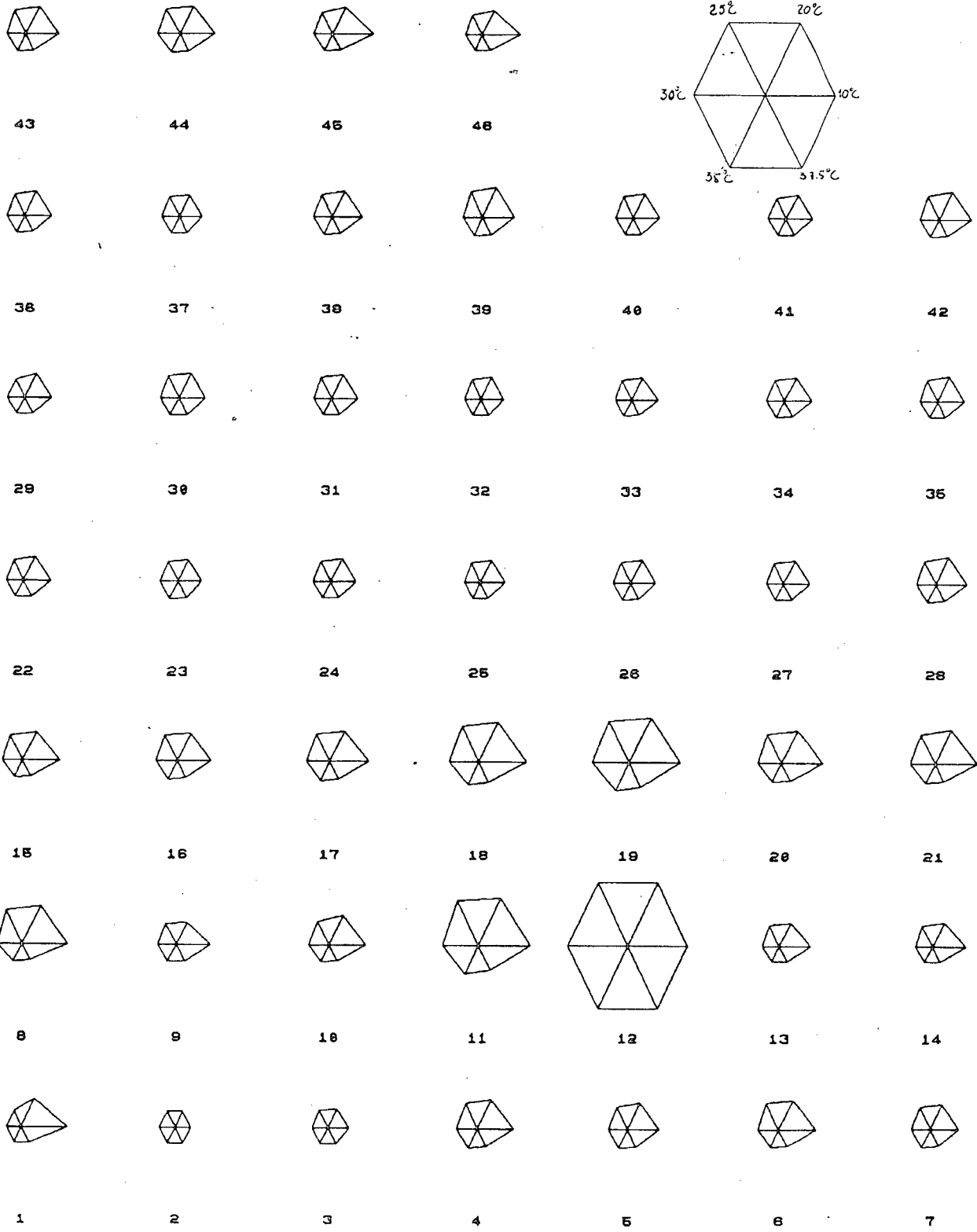


Figura 45. Análise gráfica das 46 amostras analisadas com relação ao teor em gordura sólida.

Através das Figuras torna-se possível separar as gorduras em 6 grupos diferentes, de acordo com as características térmicas apresentadas:

- 1) Grupo 1: OV1 e BA1 - gorduras líquidas
- 2) Grupo 2: CV2, CV3, CV4, CV5, CV6, MA2, MA3, MA4, MA5, MA7, MA10, MA11 - gorduras moles
- 3) Grupo 3: GH4, BA3, FR1, FR2, CV1, CV8, CV9, MA1, MA6 - consistência intermediária
- 4) Grupo 4: OV1, GH1, GH2, GH3, BA4, MA8, MA9, MA12, MA13, MA14, MT1, MT2 - semiduras
- 5) Grupo 5: BA2, BA5, BO1, BO2, EM1, EM2, - duras
- 6) Grupo 6: BA6 - muito duras .

5. CONCLUSÕES

- 1- O mercado brasileiro de gorduras hidrogenadas e produtos formulados, apresenta uma grande variedade de produtos no que diz respeito as características físico-químicas, composição e comportamento térmico. Variações nas matérias primas e/ou controle do processamento devem ser os responsáveis por essa diversidade.
- 2- A grande maioria das gorduras hidrogenadas são provenientes de óleos de soja com diferentes graus de hidrogenação, a partir das quais se formula uma mistura com as características desejadas. Misturas de óleo de soja com dendê ou algodão são utilizadas com menos frequência.
- 3- As gorduras hidrogenadas e seus produtos derivados apresentam quase sempre altos teores de ácidos graxos trans.
- 4- Nas 46 amostras analisadas não foi possível definir claramente o efeito dos isômeros trans nas propriedades térmicas. Acredita-se que a causa principal seja a grande variabilidade na composição e história térmica das amostras.
- 5- A análise gráfica do perfil de ácidos graxos e sólidos nas gorduras hidrogenadas pode se transformar em uma útil ferramenta para a identificação de gorduras segundo seu uso, já que estas apresentam semelhanças importantes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A.B.I.A. *Compêndio da legislação em alimentos*. 3. rev. São Paulo, 1988. v.1 - 1A.
- ALBRIGHT, L.F. Quantitative measure of selectivity of hydrogenation of triglycerides. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 42 (3): 250-253, 1965.
- ALBRIGHT, L.F. Partial hydrogenation of tryglicerides - current and recommendations relative to the mechanism and processes. *Fette Seif. Anstrichm.* 87 (4): 140-146, 1985.
- ALLEN, R.R. Principles and catalysts for hydrogenation of fats and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55 (12): 792-795, 1978.
- ALLEN, R.R. Hydrogenation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58 (3): 166-169, 1981.
- ALLEN, R.R. Hydrogenation. In: SWERN, D. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. New York, Wiley, 1982. cap. 1, p. 1-96.
- ALVAREZ, V.M.P.; SZMRECSÁNYI, T. & TANGO, J.S. Determinantes da inovação tecnológica na indústria de gorduras vegetais. In: Proceedings of International Meeting on Fats & Oils Technology - Symposium and Exhibition, Campinas, São Paulo, 9-11 July, 1991. (no prelo)
- ANTONIASSI, R. *Hidrogenação seletiva de óleo de soja: desempenho de catalisadores de níquel e influência das condições de processo*. Campinas, FEA, 1991. Tese (mestr.) - Univ. Est. Campinas.
- AOAC - *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 13 ed. Washington, 1980.
- AOCS - *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society*. 3.ed. Washington, 1989. v. 1-2.
- APPLEWHITE, T.H. Nutritional effects of hydrogenated soy oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58 (3): 260-269, 1981.

- BAILEY, A.E. *Melting and solidification of fats*. New York, Interscience. 1950.
- BOBBIO, F.O. & BOBBIO, P.A. Lipídios. In: _____. *Introdução à química de alimentos*. 2. ed. São Paulo, Varela. 1989. cap. 4, p. 127-162.
- BREKKE, O.L. Soybean oil food products - their preparation and uses. In: ERICKSON, D.R.; PRYDE, E.H. BREKKE, O.L.; MOUNTS, T.L.; FALB, R.A. eds. *Handbook of soy oil processing and utilization*. St. Louis, American Soybean Association - American Oil Chemists' Society, 1980. chapt. 19, p. 383-438.
- BUSFIELD, D.K. & PROSCHOGO, P.N. Hydrogenation of palm stearine: changes in chemical composition and thermal properties. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67 (3): 176-181, 1990.
- CARPENTER, D.L. & SLOVER, H.T. Lipid composition of selected margarines. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 50 (11): 372-376, 1973.
- CHRYSAM, M.M. Table spreads and shortenings. In: APPLEWHITE, T.H. *Bailey's industrial oil and fat products*. New York, Wiley, 1985. chapt. 1985. cap. 2, p. 41-126.
- CHUNG, O.K. & POMERANZ, Y. Recent trends in usage of fats and oils as functional ingredients in the baking industry. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60 (11): 1848-1851, 1983.
- Codex alimentarius for edible fats and oils*: Codex Alimentarius commission, Joint FAO/WHO Food Standards programme, CAC/Vol. XI - Ed. 1, Rome, 1982.
- COENEN, J.W.E. Fats and oils modification. *J. Am. Oil Chem Soc.* 53 (6): 382-389, 1976.
- COENEN, J.W.E. Selectivity in fat hydrogenation. *Riv. Ital. Sost. Gras.* 58 (9): 445-452, 1981
1981.
- CONACHER, H.B.S.; IYENGAR, J.R.; BEARE-ROGERS, J.L. Gas-liquid chromatographic determination of *trans* unsaturation in fats and oils on packed columns: preliminary studies. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 60 (4): 899-903, 1977.

- CONACHER, H.B.S.; IYENGAR, J.R. Gas-liquid chromatographic determination of trans-unsaturation in fats and oils on packed columns: effect of positional isomers. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 61 (3): 702-708, 1978.
- deMAN, J.M.; deMAN, L. ; BLACKMAN, B. Melting-point determination of fat products. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60 (1): 91-94, 1983.
- deMAN, L. & deMAN, J.M. Trans fatty acids in milkfat. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60 (6): 1095-1098, 1983.
- deMAN, L. & BLACKMAN, B. Physical and textural evaluation of some shortenings and margarines. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 66 (1): 128-132, 1989.
- deMAN, L.; POSTMUS, E.; deMAN, J.M. Textural and physical properties of North American stick margarines. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67 (5): 323-328, 1990.
- deMAN, L.; SHEN, C.F.; deMAM, J.M. Composition, physical and textural characteristics of soft (tub) margarines. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68 (2): 70-73, 1991.
- DESMEDT, A.; CULOT, C.; DEROANNE, C.; DURANT, F.; GIBON, V. Influence of cis and trans double bonds on the thermal and structural properties of monoacid triglycerides. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67 (10): 653-660, 1990.
- DITTMAR, K.E.J.; HECKERS, H.; MELCHER, F.W. Gas chromatographic analysis of trans-isomeric fatty acids on packed columns (SILAR 10C, SILAR 9CP, SP 2340, OV 275) and in glass capillary coated with SP 2340. *Fette Seif. Anstrichm.* 80 (8): 297-303, 1978.
- EADS, M. & CROASMUN, W.R. NMR applications to fats and oils. *J. Am. Oil Chem Soc.* 63 (1) 79-83, 1988.
- ENIG, M.G.; PALLANSCH, L.A.; SAMPUGNA, J.; KEENEY, M. Fatty acid composition of the fat in selected food items with emphasis on trans components. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60 (10): 1788-1795, 1983.

- ERICKSON, D.R. Finished-product formulation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 44 (11): 534A, 536A, 538A, 561A, 1967.
- FRANKL, G. Methods for analysis of processed soya oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83 (3): 210-215, 1981.
- GANDER, K.F. Margarine oils, shortenings and vanaspati. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 53 (6): 417-420, 1976.
- GARIBAY, I.M. Practical features in soybean oil hydrogenation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58 (3): 201-203, 1981.
- GORDON, M.H. & RAHMAN, I.A. Effects of minor components on the crystallization of coconut oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68 (8): 577-579, 1991.
- GREENWELL, B.A. Chilling and crystallization of shortenings and margarines. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58 (3): 206-207, 1981.
- GUNSTONE, F.D. Catalytic hydrogenation, chemical reduction, biohydrogenation. In: GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; PADLEY, F.B. *The lipid handbook*. London, Chapman and Hall, 1986. chapt. 10, p. 449-452..
- GUNSTONE, F.D. & NORRIS, F.A. *Lipids in foods: chemistry, biochemistry and technology*. Oxford, Pergamon Press, 1982. 170 p.
- HAIGHTON, J. Blending, chilling, and tempering of margarines and shortenings. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 53 (6): 397-399, 1976.
- HARTMAN, L. & LAGO, R.C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Lab. Pract* 22 (8): 175-176, 1973.
- HARTMAN, L. & ESTEVES, W. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais*. São Paulo, Secretaria da Indústria e Comércio, 1983. cap. 6, p. 133 - 142.
- HARTNETT, D.I. Cake shortenings. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 54 (12): 557-560, 1977.

- HARTNETT, D.I. Use of oil in baked products - part II: sweet goods and cakes. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 56 (12): 948-952, 1979.
- HARTNETT, D.I. & THALHEIMER, W.G. Use of oil baked products - part I: background and bread. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 56 (12): 944-947, 1979.
- HASTERT, R.C. Practical aspects of hydrogenation and soybean salad oil manufacture. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58 (3): 169-174, 1981.
- HASTERT, R.C. The partial hydrogenation of edible oils. In: *AOCS Short Course*, Phoenix, Arizona, 4-7 may, 1988.
- HELLÓN, L.C. & RUIZ, M.L.G. Determinación de ácidos grasos trans-insaturados en grasas anhidras. *Grasas y Aceites* 40 (3): 173-177, 1989.
- HOERR, C.W. Morphology of fats, oils and shortenings. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 37 (10) : 539-546, 1960.
- KANHAI, J. Hydrogenation of edible oils - toxicological and nutritional implications: a review. *Food Chem.* 27 : 191-201, 1988.
- KAUFMAN, A.J. & RUEBUSCH, R.J. Oleochemicals - a look at world trends. *Inform 1* (12):1034-1048, 1990.
- KHEIRI, M.S.A. Hydrogenation. *Porim Technol. Palm Oil Res. Inst. Malaysia* 10 (6): 26-39, 1984.
- KORITALA, S.; MOULTON, K.J.; FRANKEL, E.N. Continuous slurry hydrogenation of soybean oil with nickel catalysts. *J. Am. oil Chem. Soc.* 61 (9): 1470-1471, 1984.
- LATONDRESS, E.G. Formulation of products from soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58 (3): 185-187, 1991.
- LEFEBVRE, J. Finished product formulation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60 (2): 295-300, 1983.
- LIST, G.R. & MOUNTS, T.L. Partially hydrogenated winterized soybean oil. In: ERICKSON, D.R.; PRYDE, E.H.; BREKKE, O.L.; MOUNTS, T.L.; FALB, R.A. eds. *Handbook of soy*

oil processing and utilization. St. Louis, American Soybean Association, American Oil Chemists' Society, 1980. chapt. 12, p. 193-213.

LIST, G.R.; EMKEN, E.A.; KWOLEK, W.V.; SIMPSON, T.D.; DUTTON, H.J. "Zero trans" margarines: preparation, structure, and properties of interesterified soybean oil-soy trisaturate blends. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 54 (10): 408-413, 1977.

LUTTON, E.S. Lipid structures. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 49 (1): 1-9, 1972.

McMICHAEL, C.E. Finishing and packaging of edible fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 33 (10): 512-516, 1956.

MASSIELLO, F.J. Changing trends in consumer margarines. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55 (2): 262-265, 1978.

MERKER, D.R.; BROWN, L.C.; WIEDERMANN, L.H. The relationship of polymorphism to the texture of margarine containing soybean and cottonseed oils. *J. Am. Chem. Soc.* 35 (3): 130-133, 1958.

MOUNTS, T.L. Hydrogenation practices. In: ERICKSON, D.R.; PRYDE, E.H.; BREKKE, O.L.; MOUNTS, T.L. & FALB, R.A. eds. *Handbook of soy oil processing and utilization*. St. Louis, American Soybean Association, American Oil Chemists' Society, 1980. chapt. 9, p. 131-144.

NAGUIB-MOSTAFA, A. & deMAN J.M. Polymorphism of hydrogenated canola oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62 (4): 756-759, 1985.

NAGUIB-MOSTAFA, A. & deMAN, J.M. Application of infrared spectroscopy in the study of polymorphism of hydrogenated canola oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62 (10): 1481-1482, 1985.

NEW ideas for margarines. *Inform* 1 (3): 174-184, 1990a.

OH, F.C.H. & BERGER, K.G. Physical properties of palm oil in relation to food use. *Porim Bull. Palm Oil Res. Inst. Malaysia* 2 (5): 13-24, 1981.

- OH, F.C.H. Thermal analysis of palm oil and other oils. *Porim Bull. Palm Oil Res. Inst. Malaysia* 11 (11): 24-33, 1985.
- OHLSON, J.S.R. Processing effects on oil quality. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 53 (6): 299- 301, 1976.
- PARODI, P.W. Composition and structure of some consumer-available edible fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 53 (8): 530-534, 1976.
- PATTERSON, H.B.W. *Hydrogenation of fats and oils*. London, Applied Science, 1983. chapt 1, p. 1-36.
- PAULICKA, F.R. Specialty fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 53 (6): 421-424, 1976.
- PETERSSON, B.; ANJOU, K.; SANDSTROM, L. Pulsed NMR method for solid fat content in tempering fats, part I: Cocoa butters and equivalents. *Fette Seif. Anstrichm.* 87 (6): 225-230.
- PRYDE, E.H. Physical properties of soybean oil. In: ERICKSON, D.R.; PRYDE, E.H.; BREKKE, O.L.; MOUNTS, T.L.; FALB, R.A. eds. *Handbook of soy oil processing and utilization*. St. Louis, American Soybean Association, American Oil Chemist's Society, 1980.
- PURI, P.S. Hydrogenation of oils and fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 57 (11): 850A-854A, 1980.
- RABASCALL, N.H. & RIERA, J.B. Contenidos de isómeros de los ácidos grasos en margarinas. *Grasas y Aceites* 39 (6): 348-352, 1988.
- REDDY, S.Y. & PRABHAKAR, J.V. Effect of triglycerides containing 9,10-dihydroxystearic acid on the solidification properties of sal (*Shorea robusta*) fat. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62 (7): 1126-1130, 1985.
- REDDY, S.Y. & PRABHAKAR, J.V. Effect of diglycerides on the solidification properties of sal (*Shorea robusta*) fat. *Fat Sci. Technol.* 89 (10): 394-397, 1987.
- REIGEL, G.W. & McMICHAEL, C.E. The production of quick-tempered shortenings. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 43 (12): 687-689, 1966.

- ROSSELL, J.B. Classical analysis of oils and fats. In: HAMILTON, R.J. & ROSSELL, J.B. *Analysis of Oils and Fats*. London, Elsevier Applied Science Publishers, 1986. chapt. 1, p. 9-12.
- SIEW, W.L.; ONG, A.S.H.; OH, F.C.H.; BERGER, K.G. Critical aspects of slip melting point measurements. *Porim Bull. Palm Oil Res. Inst. Malaysia* 4 (5): 1-18, 1982.
- SMITH, L.M. Evolution of fluid bread shortenings. *Bakers Digest* 8: 8-10, 1979.
- SMITH, L.M.; DUNKLEY, W.L.; FRANKE, A.; DAIKIRI, T. Measurement of *trans* and other isomeric unsaturated fatty acid in butter and margarine. *J. Am. Oil Chem Soc.* 55 (1): 257-261, 1978.
- SOARES, L.M.V. & FRANCO, N.R.B. Níveis de *trans*-isômeros e composição de ácidos graxos de margarinas nacionais e produtos hidrogenados semelhantes. *Cien. Tecnol. Aliment.* 10 (1): 57-71, 1990.
- SONAG, N.O.V. Composition and characteristics of individual fats and oils. In: SWERN, D. *Bailey's industrial oil and fat products*. 4 ed. New York, Wiley, 1982. v. 1, chapt. 5, p. 289-478.
- SONNTAG, N.O.V. Sources, utilization, and classification of oils and fats. In: SWERN, D. *Bailey's industrial oil and fat products*. 4 ed. New York, 1982, v. 1, chapt. 4, p. 271-288.
- SZCZEPANSKA, H. & CHMIELARZ, B. Analytical problems in the investigation of unsaturated acids conversion in determination of the content of *trans* isomers. *Fette Seif. Anstrichm.* 84 (7): 273-278, 1982.
- TEMPLEMAN, G.J. Evaluation of several pulsed NMR techniques for solids-in-fat determination of commercial fats. *J. Food Sc.* 42 (2): 432-435, 1977.
- THOMAS III, A.E. Shortening formulation and control. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55 (11): 830-833, 1978.

- VAN den ENDEN, J.C.; HAIGHTON, A.J.; VAN PUTTE, K.; VERMAAS, L.F.; WADDINGTON, D. A method for the determination of the solid phase content of fats using pulse nuclear magnetic resonance. *Fette Seif. Anstrichm.* 80 (5): 180-186, 1982.
- VAN PUTTE, K. & VAN den ENDEN, J. Fully automated determination of solid fat content by pulsed NMR. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 51(6): 316-320, 1974.
- WEIHRAUCH, J.L.; BRIGNOLI, C.A.; REEVES III, J.B.; IVERSON, J.L. Fatty acid composition of margarines, processed fats, and oils: a new compilation of data for table of food composition. *Food Technology* 31 (3): 80-85, 1977.
- WEISS, T.J. *Food oils and their uses*. 2. ed. Chichester, Avi, 1980, 310 p.
- WIEDERMANN, L.H. Margarine and margarine oil, formulation and control. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55 (11): 823-829, 1978.
- WILTON, I. & WODE, G. Quick and simple methods for studying crystallization behavior of fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 40 (12): 707-711, 1963.
- WORD fats and oil report: tight supplies to continue world wide. *Inform* 1(8): 678-700, 1990b.
- YOUNEN, N.A. & SOLIMAN, M.A. Adulteration of butter fat: trans-unsaturation content. *Grasas y Aceites* 39 (2): 69-71, 1988.
- YOUNG, F.V.K.; POOT, C.; BIERNOTH, E.; KROG, N.; O'NEILL, L.A.; DAVIDSON, J. Processing of fats and oils. In: GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L. & PADLEY, F.B. eds. *The lipid handbook*. London, Chapman and Hall, 1986. 559 p.