

JOSÉ ROBERTO DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE MARGARINA DE
MESA ARMAZENADA À TEMPERATURA DE 30⁰C**

SÃO CAETANO DO SUL

2009

JOSÉ ROBERTO DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE MARGARINA DE
MESA ARMAZENADA À TEMPERATURA DE 30⁰C**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia
Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá
de Tecnologia para obtenção do Título de Mestre
em Engenharia de Processos Químicos e
Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Análise e Otimização de
Processos Industriais

Orientadora: Profa. Dra. Eliana Paula Ribeiro

SÃO CAETANO DO SUL

2009

Silva, José Roberto da

Avaliação da estabilidade de margarina de mesa armazenada à temperatura de 30 °C – José Roberto da Silva – São Caetano do Sul, SP: CEUN-EEM, 2009. 94 p.

Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2009.

Orientadora: Eliana Paula Ribeiro

1. Margarina. 2. Avaliação de estabilidade. 3. Óleo de soja totalmente hidrogenado. I. Silva, José Roberto da. II. Instituto Mauá de Tecnologia. Centro Universitário. Escola de Engenharia Mauá. III. Título.

DEDICO

À minha esposa Maria Aparecida,

aos meus filhos

Cristiane

José Roberto

Priscila

e

Ao amigo e colega Marcelo Gabira, *in memoriam*,

pela sua competência profissional,

companheirismo

e espírito de luta

AGRADECIMENTOS

- À minha família pelo amor, carinho, apoio e compreensão;
 - À Profa. Dra. Eliana Paula Ribeiro, minha orientadora, pela prestimosa ajuda, orientação e disponibilidade;
 - À Profa. Edilene Amaral de Andrade Adell, pela inestimável orientação e ajuda nos procedimentos e execução do teste sensorial de aceitabilidade;
 - À empresa Vida Alimentos Ltda, pelo patrocínio financeiro e material, franquia do uso de instalações e equipamentos, que tornaram viável a execução deste trabalho;
 - Aos colegas de empresa, do setor de controle de qualidade:
 - Adilson Nogueira de Sá
 - Fernando Messias Batista
 - José Henrique Nogueira
 - Luiz Kleber Pereira Ribeiro
- Pela inestimável e indispensável ajuda na elaboração dos produtos na planta piloto e na execução de todas as análises necessárias, que tornaram a execução deste trabalho possível;
- À minha filha Cristiane França da Silva, pela ajuda na tradução do resumo do trabalho para a língua inglesa;
 - Aos funcionários da Vida Alimentos, que participaram dos testes sensoriais discriminativos dos produtos;
 - Aos funcionários e alunos do Instituto Mauá de Tecnologia, que participaram dos testes sensoriais de aceitabilidade dos produtos;

MUITO OBRIGADO!

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade de uma margarina de mesa, com 40% de lipídios, armazenada a uma temperatura de 30 °C. A margarina foi formulada com óleos e gorduras comuns de mercado, sendo dada ênfase ao uso de ingredientes e procedimentos de produção visando à obtenção de um produto com maior estabilidade de emulsão e resistência oxidativa. Para tanto, foi testado o uso de óleo de soja totalmente hidrogenado como estabilizante de emulsão, do tipo água em óleo, concluindo-se pela dosagem ótima entre 0,5 e 0,75%. A partir de um planejamento experimental, também foi feito um estudo de otimização de dosagem dos emulsificantes PGPR e Monoglicerídeo destilado, visando à estabilização da emulsão de uma margarina com 40% de lipídios, determinando-se como dosagem ótima, 0,33% de PGPR e 0,62% de Monoglicerídeo destilado. Foram produzidos, em planta piloto, 2 conjuntos de amostras de margarinas, acondicionadas em potes de polipropileno de 250 gramas, com formulações diferindo ligeiramente nas dosagens de emulsificantes e de óleo de soja totalmente hidrogenado. Metade dos potes de cada conjunto foi armazenada em geladeira à temperatura de 5 ± 2 °C e a outra metade em estufa de laboratório à temperatura de 30 ± 1 °C. As amostras foram mantidas em armazenamento por 75 dias, com retiradas quinzenais de amostras, tanto da geladeira quanto da estufa, para análises físico-químicas, reológicas, microbiológicas e sensoriais. Tanto as amostras armazenadas na geladeira quanto as armazenadas na estufa não apresentaram alteração apreciável nas análises físico-químicas de produto acabado. As análises da fração oleosa das amostras não indicaram alteração do teor de acidez livre o qual permaneceu entre 0,28 e 0,29%, indicando não ter ocorrido hidrólise de triacilgliceróis durante o armazenamento. O índice de peróxidos, determinado na fração oleosa, apresentou pouca alteração nas amostras armazenadas na geladeira, com valores iniciais de 0,7 e 0,8 mEq O₂/kg e valores de 1,7 e 2,1 mEq O₂/kg no final de 75 dias. O produto armazenado na estufa sofreu significativa alteração ao longo do armazenamento, tendo sido obtido os seguintes valores iniciais, 0,7 e 0,8 mEq O₂/kg e ao final de 75 dias obteve-se 22,5 e 25,6 mEq O₂/kg. O produto armazenado na geladeira não apresentou alteração significativa nos valores de consistência (*yield value*), a 10 °C, permanecendo entre $0,56$ e $0,60 \times 10^3$ gf/cm² durante todo o período de armazenagem. No produto armazenado na estufa foram obtidos os valores de consistência (*yield value*), a 10 °C, entre $0,57$ e $0,60 \times 10^3$ gf/cm² no primeiro dia e ao final dos primeiros 15 dias valores entre $1,07$ e $1,15 \times 10^3$ gf/cm² indicando provável ocorrência de transição de parte dos cristais de gordura da forma β' para a forma β . Depois dos 15 dias iniciais até o final dos 75 dias de armazenamento não houve

alteração apreciável, ficando os resultados entre $1,06$ e $1,08 \times 10^3$ gf/cm². As análises de contagem padrão em placas, bolores e leveduras e coliformes totais foram negativas tanto para as amostras armazenadas na geladeira quanto para as armazenadas na estufa. O acompanhamento das alterações sensoriais das amostras armazenadas na estufa foi feito através de testes triangulares, com provadores não treinados, para verificar se as amostras armazenadas na estufa eram percebidas como diferentes ao nível de significância de 5%. Entre 60 e 75 dias de armazenamento o resultado foi considerado como positivo. Foi feito, ao final dos 75 dias de armazenamento, um teste de aceitabilidade com amostras armazenadas na geladeira e com amostras armazenadas na estufa, de um dos conjuntos de amostras produzidos. Foram utilizados 75 provadores entre os funcionários e alunos do Instituto Mauá de Tecnologia. O produto armazenado na geladeira obteve a nota 7, de uma escala hedônica numerada de 1 a 9, correspondendo à opinião de “gostei regularmente” e o produto armazenado na estufa obteve a nota 6, correspondendo à opinião de “gostei ligeiramente”. Quanto a intenção de compra, o produto armazenado na geladeira obteve 71% de “compraria” e 21% de “talvez compraria”, enquanto que o produto armazenado na estufa obteve 43% de “compraria” e 38% de “talvez compraria”. As amostras de margarinas, produzidas em planta piloto e armazenadas na estufa à temperatura de 30 ± 1 °C, apresentaram uma avaliação sensorial significativa ($p \leq 0,05$) de diferença aos 75 dias de armazenamento. Portanto, o produto não se mostrou adequado, para armazenagem na citada temperatura, de modo a atender aos 6 meses de “vida de prateleira” usuais de mercado.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the stability of one table margarine, with 40% fat, stored at a temperature of 30 °C. The margarine was formulated with common oils and fats found in market. It was given emphasis to the use of ingredients and production procedures with the purpose of obtain a product with more emulsion stability and more oxidative resistance. Therefore, it was tested the use of fully hydrogenated soy oil as a W/O emulsion stabilizer, concluding it by the optimum dosage between 0.5 e 0.75%. An experimental design was made to verify optimum dosages of PGPR and distilled Monoglyceride emulsifiers, aiming the emulsion stabilization of margarine with 40% fat. The obtained results indicated an optimum dosage of 0.33% of PGPR and 0.62% of distilled Monoglyceride. It was produced, in pilot plant, 2 sets of margarine's samples, conditioned in 250 g polypropylene tubs, with slightly different formulations of emulsifiers' and fully hydrogenated soy oil dosages. Half of the tubs of each set was stored in a refrigerator at 5 ± 2 °C and the other half was stored in a laboratory forced draft oven at 30 ± 1 °C. The samples were stored for 75 days, with fortnight removal of samples, from both refrigerator and oven, to physicochemical, rheological, microbiological and sensory analysis. The physicochemical analysis of margarines didn't presented appreciable alterations. The fat fraction separated of the margarines samples didn't presented any alteration in the free fatty acid content, which remained in 0.28 and 0.29%, indicating that didn't happen a triglyceride hydrolysis. The peroxide value, determined in the fat fraction, suffered slight alteration in refrigerator stored samples, with initiated values of 0.7 and 0.8 mEq O₂/kg and final values of 1.7 and 2.1 mEq O₂/kg at the end of 75 days. The oven stored samples presented significant alteration, it was initiated with 0.7 and 0.8 mEq O₂/kg and at end of 75 days were 22.5 and 25.6 mEq O₂/kg. The samples stored at the refrigerator didn't present significant alteration of Yield Value tests at 10 °C, the results remained between 0.56 and 0.60×10^3 gf/cm². The samples stored at the oven initiated with the value of 0.56 and 0.60×10^3 gf/cm² at 10 °C and at the end of the first 15 days presented the value of 1.07 and 1.15×10^3 gf/cm² at 10 °C, indicating the probable transition of the part of fat crystals from β' form to β form. From the first 15 days until the end of the 75 days, the result has no significant change with values of 1.06 and 1.08×10^3 gf/cm² at the end of 75 days. The aerobic plate count, molds and yeasts and total coliforms analysis were negative for both the refrigerator and the oven samples. Triangle tests were used to detect the sensory alterations of the oven stored samples comparing with refrigerator stored samples, with untrained panelists. Between 60 and 75 days

the result was considered positive at statistical significance of 5%. For a final evaluation, at the end of the 75 days of storage, a sensory acceptability test was made with refrigerator stored samples and with oven stored samples, from one of the sample sets produced. It was used 75 untrained panelists among employees and students of Maua Institute of Technology. The product stored at the refrigerator obtained the grade 7, from a hedonistic scale numbered from 1 to 9, corresponding to a “regularly liked” opinion. The product stored at the oven obtained the grade 6, corresponding to a “slightly like” opinion. About the buying intentions, the product stored at the refrigerator obtained 71% of “I would buy it” and 21% of “maybe I would buy it”, while the product stored at the oven obtained 43% of “I would buy it” and 38% of “maybe I would buy it”. The oven stored margarine samples had presented significant difference ($p \leq 0,05$) in sensorial evaluation after 75 days. Therefore, the product didn't show itself adequate, for storage at the temperature of 30 °C, in order to attend a required 6 months of shelf life.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Fluxograma simplificado do processo de fabricação de margarinas.....	19
FIGURA 2 - Dinâmica da transformação de cristais α , β' e β	23
FIGURA 3 - Unidade celular e sub-célula de um TAG	24
FIGURA 4 - Projeções das formas polimórficas α , β' e β	25
FIGURA 5- Ilustração da formação de cristais de gorduras	26
FIGURA 6 - Esquema da estrutura coloidal de margarinas	33
FIGURA 7 - Representação esquemática do ângulo formado entre um cristal de gordura e a fase oleosa.....	34
FIGURA 8 – Diagrama do processo básico de produção de margarinas	38
FIGURA 9 - Disposição dos equipamentos da planta piloto	45
FIGURA 10 - Planta piloto para produção de margarinas	46
FIGURA 11 - Otimização da dosagem de emulsificantes – Preparo das emulsões	52
FIGURA 12 – Conjunto de provetas preparado para o teste	53
FIGURA 13 – Coleta de amostra de margarina produzida na planta piloto	55
FIGURA 14 – Armazenagem das amostras em geladeira	56
FIGURA 15 – Armazenagem das amostras em estufa	57
FIGURA 16 – Teste triangular – Apresentação das amostras aos degustadores.....	63
FIGURA 17 – Teste de aceitabilidade – Apresentação das amostras aos provadores	64
FIGURA 18 - Teste do óleo de soja totalmente hidrogenado – Após 77 dias a 36 ± 1 °C.....	67
FIGURA 19 - Teste estabilidade das emulsões a 36 ± 1 °C – Separação de água após 61 horas	69
FIGURA 20 - Teste estabilidade das emulsões a 50 ± 3 °C – Separação de água após 61 horas	69
FIGURA 21 – Teste de estabilidade das emulsões a 50 ± 3 °C – Separação de óleo após 61 horas	70
FIGURA 22 – Gráfico comparativo entre os valores observados e os valores estimados pelo modelo	72
FIGURA 23 – Superfície de resposta do modelo codificado para a separação de água após 61 horas a 50 ± 3 °C.....	73

FIGURA 24 – Curvas de contorno do modelo codificado para a separação de água após 61 horas a 50 ± 3 °C.....	73
FIGURA 25 – Teste de aceitabilidade – Respostas estratificadas	84
FIGURA 26 – Teste de aceitabilidade – Intenção de compra	84

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Classificação de óleos e gorduras de acordo com seus hábitos de cristalização	27
TABELA 2 - Teste do óleo de soja totalmente hidrogenado	48
TABELA 3 - Dosagem de emulsificantes – Matriz do planejamento experimental	50
TABELA 4 – Preparo de margarinas para o estudo de estabilidade - Ingredientes	54
TABELA 5 – Perfil de gordura sólida do óleo de soja totalmente hidrogenado.....	66
TABELA 6 - Teste do óleo de soja totalmente hidrogenado – Separação de fases após 77 dias a 36 ± 1 °C	68
TABELA 7 - Dosagem de emulsificantes – Matriz do planejamento experimental com a variável resposta	70
TABELA 8 - coeficientes de regressão do modelo codificado	71
TABELA 9 - Análise de variância do modelo codificado	71
TABELA 10 – Perfil das gorduras utilizadas nos conjuntos de amostras 1 e 2.....	75
TABELA 11 – Composição em ácidos graxos das matérias primas e das fases oleosas.....	76
TABELA 12 – Análises físico-químicas – Produto acabado	77
TABELA 13 – Análises físico-químicas – Fase oleosa	78
TABELA 14 – Análises químicas – Fase oleosa – Índice de peróxidos	78
TABELA 15 – Determinação de consistência (<i>yield value</i>) - Resultados.....	79
TABELA 16 – Teste triangular - Resultados	82
TABELA 17 – Teste de aceitabilidade – Resumo dos resultados.....	83
TABELA 18 – Teste de aceitabilidade – Análise de variância - ANOVA	83
TABELA 19 – Autoxidação relativa de ácidos graxos	85

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	DEFINIÇÃO DE PRODUTO, CONFORME A LEGISLAÇÃO VIGENTE.....	17
2.2	ASPECTOS NUTRICIONAIS.....	17
2.3	MARGARINA – CARACTERÍSTICAS	18
2.4	MARGARINA – PROCESSO DE PRODUÇÃO.....	18
2.4.1	Preparação da fase oleosa e da fase aquosa.....	18
2.4.2	Preparo da emulsão.....	18
2.4.3	Resfriamento, Cristalização e plastificação.....	19
2.4.4	Envase.....	20
2.5	ASPECTOS FUNCIONAIS DE MARGARINAS.....	20
2.5.1	Espalhabilidade.....	20
2.5.2	Estabilidade da emulsão	20
2.5.2.1	Composição da fase oleosa.....	21
2.5.2.1.1	Gorduras	21
2.5.2.2	Emulsificantes	28
2.5.2.2.1	Considerações gerais	28
2.5.2.2.2	Principais emulsificantes utilizados em margarinas.....	29
2.5.2.2.3	Funcionalidade dos emulsificantes em margarinas	31
2.5.2.3	Interação entre os ingredientes da fórmula.....	32
2.5.2.4	Processo de produção de margarinas.....	34
2.5.2.4.1	Descrição sucinta de equipamentos utilizados para cristalização e plastificação de margarinas	35
2.5.2.4.2	Processo básico de produção de margarinas.....	36
2.5.2.4.3	Problemas de processo, mais comuns, na produção de margarinas	38
2.5.3	Propriedades de derretimento	39
2.6	VIDA DE PRATELEIRA E DETERIORAÇÃO DE MARGARINAS.....	39
2.6.1	Alterações microbiológicas	39
2.6.2	Alterações físico-químicas	40
2.6.3	Alterações químicas.....	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1	Materiais	43

3.1.1	Ingredientes	43
3.1.1.1	Óleos e gorduras	43
3.1.1.2	Emulsificantes	43
3.1.1.3	Demais ingredientes	44
3.2	Equipamentos	45
3.2.1	Planta piloto para produção de margarinas.....	45
3.2.2	Outros equipamentos	46
3.3	Métodos	46
3.3.1	Avaliação do óleo de soja totalmente hidrogenado como estabilizante de emulsão do tipo água em óleo	47
3.3.1.1	Formulação de ingredientes.....	47
3.3.1.2	Preparo da emulsão cristalizada	48
3.3.1.3	Teste de estabilidade das emulsões após a cristalização	49
3.3.2	Avaliação da dosagem ótima dos emulsificantes	50
3.3.2.1	Preparo das amostras de emulsão para o experimento	51
3.3.2.2	Teste de estabilidade das amostras de emulsões	52
3.3.3	Preparação da margarina em escala piloto para estudo de estabilidade	53
3.3.3.1	Formulação das margarinas para estudo de estabilidade.....	53
3.3.3.2	Produção das margarinas em planta piloto.....	54
3.3.4	Armazenagem das amostras em geladeira a 5 °C e em estufa sob temperatura de 30 °C	56
3.3.5	Avaliação da estabilidade das amostras de margarina armazenadas na estufa em temperatura de 30 °C	57
3.3.5.1	Análises físico-químicas.....	58
3.3.5.2	Determinação de consistência (<i>Yield Value</i>)	58
3.3.5.3	Análises microbiológicas.....	59
3.3.5.4	Análises sensoriais.....	59
3.3.5.4.1	Análise sensorial discriminativa – Teste triangular.....	59
3.3.5.4.2	Análise sensorial afetiva – Teste de aceitabilidade	59
3.4	ANÁLISES	60
3.4.1	Análises físico-químicas.....	60
3.4.1.1	Análises de óleos e gorduras	60
3.4.1.2	Análises de emulsões e margarinas	61
3.4.1.3	Análises da fase aquosa	61

3.4.2	Análises microbiológicas.....	62
3.4.3	Análise sensorial e reológica da margarina	62
3.4.3.1	Análise sensorial discriminativa – Teste triangular.....	62
3.4.3.2	Análise sensorial afetiva – Teste de aceitabilidade	63
3.4.3.3	Avaliação reológica de textura	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1	AVALIAÇÃO DO USO DO ÓLEO DE SOJA TOTALMENTE HIDROGENADO COMO ESTABILIZANTE DE EMULSÃO DO TIPO ÁGUA EM ÓLEO.....	66
4.2	AVALIAÇÃO DA DOSAGEM ÓTIMA DOS EMULSIFICANTES.....	68
4.3	AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DE ESTABILIDADE DAS AMOSTRAS ..	74
4.3.1	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	76
4.3.2	DETERMINAÇÃO DE CONSISTÊNCIA (<i>YIELD VALUE</i>).....	79
4.3.3	ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS.....	81
4.3.4	ANÁLISE SENSORIAL	81
4.3.4.1	Análise Sensorial Discriminativa – Teste triangular	82
4.3.4.2	Análise Sensorial Afetiva – Teste de Aceitabilidade	83
5	CONCLUSÕES	87
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

1 INTRODUÇÃO

A margarina foi inventada com o objetivo de substituir artificialmente a manteiga, pelo químico francês Hippolyte Mège-Mouries na década de 1860, sendo lhe concedida a patente pelo Ministério da Agricultura e Comércio da França em 1869 (LIST, 2007). O produto consistia na mistura de oleína de sebo bovino com aproximadamente 10% de leite, um pouco de água e 0,4% de tecido de úbere de vaca, tudo isso submetido a um processo de resfriamento e batidura, semelhante ao processo de produção de manteiga.

A invenção foi logo adotada industrialmente favorecendo o crescimento do consumo a nível mundial, de modo que na década de 1970 o consumo de margarina ultrapassou o consumo de manteiga, sendo o máximo de produção alcançado no início da década de 1990, com a produção anual de 9,5 milhões de toneladas (ROBINSON, 2005).

A margarina de mesa está presente em 99% dos lares brasileiros, com um consumo médio de 1,9 kg/ano *per capita*, totalizando um volume anual de 302 mil toneladas, no valor de 1,5 bilhões de Reais, no ano de 2005 (ACNIELSEN, 2007). Além das margarinas de mesa, também são consumidas margarinas para uso culinário e para *foodservice*.

No mercado brasileiro além da margarina típica também é comercializado o creme vegetal, um produto similar produzido a partir de água, óleos e gorduras vegetais, sem leite ou derivados, cuja adição não é obrigatória. Os consumidores, de um modo geral, não fazem distinção entre margarina e creme vegetal. Do ponto de vista de legislação e fiscalização a margarina está sob fiscalização direta do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e o creme vegetal está sob fiscalização direta do Ministério da Saúde (MS).

O presente trabalho teve por objetivo principal a avaliação da estabilidade de uma margarina de mesa, com teor de lipídios de 40%, classificada como zero *trans*, armazenada na temperatura de 30 °C. Os objetivos secundários foram os seguintes:

- Avaliação do óleo de soja totalmente hidrogenado como estabilizante de emulsão do tipo água em óleo.
- Avaliação da dosagem ótima dos emulsificantes.
- Produção da margarina em escala piloto.

- Armazenagem das amostras em geladeira a 5 °C e em estufa sob temperatura de 30 °C.
- Avaliação da estabilidade das amostras armazenadas em estufa sob temperatura de 30 °C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DEFINIÇÃO DE PRODUTO, CONFORME A LEGISLAÇÃO VIGENTE

Margarina: de acordo com a Portaria (MAPA) nº 372 de 04/09/1997 – Regulamento Técnico Para Fixação de Identidade e Qualidade de Margarina: “Entende-se por Margarina o produto gorduroso em emulsão estável com leite ou seus constituintes ou derivados, e outros ingredientes, destinados à alimentação humana com cheiro e sabor característico. A gordura láctea, quando presente não deverá exceder a 3% m/m do teor de lipídios totais”.

Creme vegetal: de acordo com a Resolução (MS) RDC nº 270 de 22/09/2005 – Regulamento Técnico Para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal: “Creme Vegetal: é o produto em forma de emulsão plástica ou fluida, constituído principalmente de água e óleo vegetal e ou gordura vegetal, podendo ser adicionado de outro(s) ingrediente(s)”.

2.2 ASPECTOS NUTRICIONAIS

A margarina, desde a sua invenção, tem passado por sucessivas mudanças tanto em seu processo de fabricação quanto em sua formulação, buscando melhorias em sabor e aroma, em estabilidade durante a armazenagem, em propriedades físicas, como também para satisfazer as novas exigências nutricionais e dietéticas que se impõem (MIKSTA, 1971; BOCKISCH, 1998).

Além de fonte de óleos e gorduras, a margarina também é fonte de vitamina A, cuja adição é obrigatória, e de vitamina E, a qual está naturalmente presente em óleos vegetais. Também, a margarina pode ser enriquecida com outras vitaminas e/ou ingredientes funcionais (CHRYSAM, 1996).

2.3 MARGARINA – CARACTERÍSTICAS

A margarina, e igualmente o creme vegetal, é uma emulsão contínua do tipo água em óleo, resultante da adição de uma fase aquosa em uma fase oleosa sob agitação. A fase oleosa pode conter óleos hidrogenados ou não hidrogenados ou ainda a mistura de ambos, os quais determinam as propriedades do produto final (ROCAMORA *et al*, 1995).

2.4 MARGARINA – PROCESSO DE PRODUÇÃO

Segundo PEDERSEN (1994), o processo de fabricação de margarina pode ser dividido em 4 etapas, como segue:

- Preparação da fase oleosa e da fase aquosa
- Preparo da emulsão
- Resfriamento, cristalização e plastificação
- Envase

2.4.1 Preparação da fase oleosa e da fase aquosa

De um modo geral a fase aquosa é preparada de forma descontínua, por batelada, onde são dissolvidos em água todos os ingredientes hidrossolúveis, tais como: sal, conservantes, leite ou derivados, aroma hidrossolúvel se houver. A fase oleosa é composta, basicamente, de todos os componentes lipossolúveis da fórmula do produto, sendo principalmente uma mistura de óleos, gorduras, emulsificantes, aromatizantes, corantes e vitaminas (PEDERSEN, 1994).

2.4.2 Preparo da emulsão

Como a emulsão é do tipo água em óleo, a fase aquosa com temperatura próxima de 50 ou

60°C, dependendo do ponto de fusão da mistura de gorduras, é lentamente adicionada, sob agitação adequada, à fase oleosa previamente aquecida também à temperatura próxima a 50 ou 60°C, de modo que se forme uma emulsão uniforme e relativamente estável (PEDERSEN, 1994).

2.4.3 Resfriamento, Cristalização e plastificação

A emulsão preparada é bombeada para o sistema de resfriamento, cristalização e plastificação, o qual é composto basicamente de trocador de calor de superfície raspada, seguido de batedor de pinos, onde a emulsão é rapidamente resfriada, cristalizada e plastificada de modo a conseguir a estrutura cremosa similar a da manteiga (PEDERSEN, 1994).

Na FIGURA 1 é apresentado um diagrama de blocos, simplificado, do processo de fabricação de margarinas.

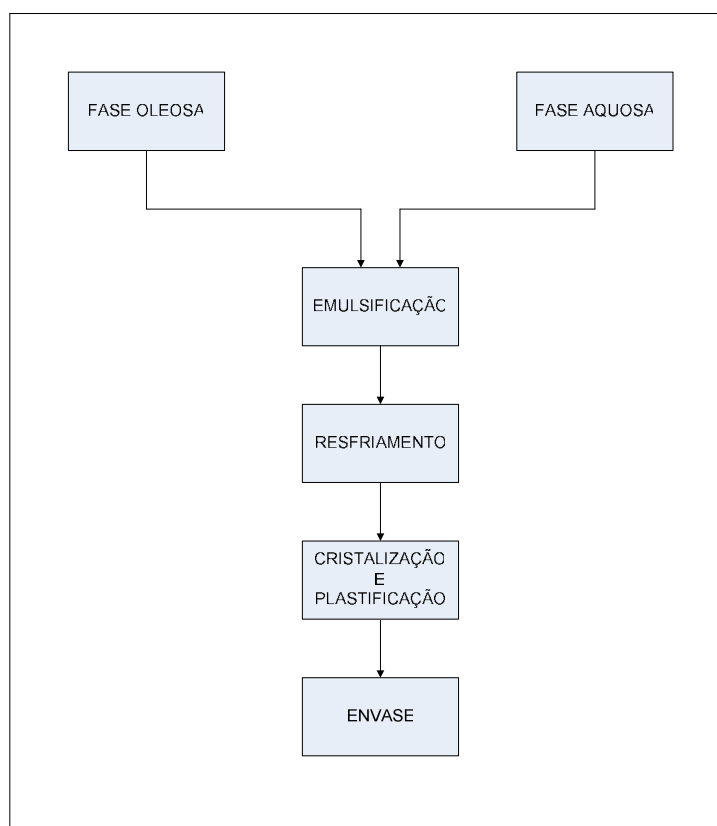


FIGURA 1 - Fluxograma simplificado do processo de fabricação de margarinas

2.4.4 Envase

De um modo geral, as margarinas de mesa são, tipicamente, envasadas em potes de polipropileno, as margarinas de uso culinário são envasadas também em potes e como tabletes embrulhados em papel e as margarinas de uso institucional ou industrial são envasadas em baldes, em saco plástico dentro de caixas de papelão e em blocos embrulhados em papel (ALEXANDERSEN, 1996).

2.5 ASPECTOS FUNCIONAIS DE MARGARINAS

Os aspectos funcionais, em margarinas de mesa, que são valorizados pelos consumidores, são *espalhabilidade*, *estabilidade da emulsão*, e *propriedades de derretimento*. Estas características dependem do teor de gorduras totais, tipo de gordura e estabilidade da emulsão da margarina (CHRYSAM, 1996).

2.5.1 Espalhabilidade

Depois do sabor, a espalhabilidade da margarina é o atributo mais valorizado pelos consumidores, sendo usualmente definida como a força necessária para espalhar a mesma com uma faca (DEMAN, 1983).

Margarinas são compostas de três fases: uma fase oleosa contínua, cristais de triacilgliceróis e gotículas de água, sendo as duas ultimas dispersas na primeira. Em margarinas a característica mecânica de consistência e cremosidade, a uma dada temperatura, reflete a proporção de óleo líquido e gordura cristalizada presente no produto (SEGURA; HERRERA; AÑON, 1995).

2.5.2 Estabilidade da emulsão

A quebra da emulsão com separação de água e/ou óleo ocorre quando a matriz de cristais

finos, formando uma rede cristalina, não tem tamanho suficiente para prender toda a água e o óleo presentes na margarina (CHRYSAM, 1996).

A estabilidade de uma margarina depende principalmente dos seguintes fatores:

- Composição da fase oleosa
- Emulsificantes
- Interação entre os ingredientes da fórmula
- Processo de produção

2.5.2.1 Composição da fase oleosa

A fase oleosa é composta de óleos líquidos e gorduras, além de outros ingredientes solúveis em óleos, tais como emulsificantes, corantes, vitaminas e aromatizantes.

2.5.2.1.1 Gorduras

As gorduras são constituídas principalmente por Triacilgliceróis (TAGs), além de diacil e monoacilgliceróis em pequena quantidade, se presentes. As propriedades físicas dos TAGs dependem de sua composição em ácidos graxos. As propriedades físicas das misturas de TAGs que apresentam cadeias com diferentes composições de ácidos graxos dos TAGs são complicadas pelo fato que o carbono da posição *SN-2* da cadeia é potencialmente assimétrico com diferentes substituições nas posições dos carbonos *SN-1* e *SN-3*, gerando estereoisômeros de derivados de TAGs. A natureza e composição dos três ácidos graxos pertencentes à molécula do TAG, denominados R_1 , R_2 e R_3 determinam suas propriedades químicas (SATO; UENO, 2001).

As gorduras usadas em margarinas são obtidas naturalmente (animais ou vegetais) ou são resultantes de hidrogenação e/ou interesterificação de óleos. A consistência e a estabilidade da emulsão de margarinas dependem diretamente de sua fração de gordura cristalizada (CHRYSAM, 1996).

a) Conceito de cristal:

Segundo Marangoni (2005), um cristal é uma distribuição ordenada de partículas

simetricamente arranjadas, cuja organização interna, em suas unidades individuais, pode ser caracterizada como segue:

- **Unidade assimétrica:** É a partícula (íon, molécula) da qual o cristal é construído;
- **Grade espacial:** É um arranjo tridimensional infinito de pontos, cada qual circundado pelos seus vizinhos. A grade espacial define a estrutura básica do cristal;
- **Estrutura do cristal:** É a associação de cada ponto da grade com um conjunto de unidades em um arranjo simétrico que é idêntico para cada ponto da grade;
- **Unidade celular:** É a unidade fundamental a partir da qual o cristal inteiro pode ser construído puramente pelos deslocamentos translacionais (como um tijolo na parede).

A unidade celular contém todos os elementos simétricos do cristal.

O sistema ao qual um cristal pertence é determinado pela medida dos ângulos entre suas faces, e de quantos eixos são necessários para definir a sua principal característica (aparência, formato). Qualquer cristal, quanto ao seu formato, pode ser classificado em um dos sete sistemas conhecidos tendo como base as dimensões espaciais de seus eixos (a , b e c) e os ângulos formados pelas suas faces (α , β e γ). Os cristais são classificados nos seguintes sistemas: **cúbico** ($a=b=c$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$); **romboédrico** (eixos iguais e igualmente inclinados onde, $a=b=c$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$); **tetragonal** ($a=b\neq c$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$); **hexagonal** ($a=b\neq c$ e $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$); **ortorrômbico** ($a\neq b\neq c$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$); **monoclínico** ($a\neq b\neq c$ e $\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$) ou **triclínico** (eixos diferentes e desigualmente inclinados onde, $a\neq b\neq c$ e $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^\circ$) (MARANGONI, 2005; MAYERSON; GINDE, 1993).

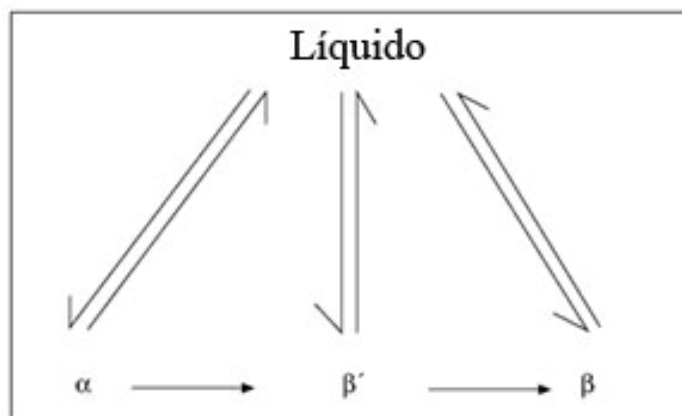
b) Estrutura cristalográfica das gorduras:

Cada forma cristalina possui propriedades físicas específicas, portanto, apresenta diferenças em ponto de fusão, solubilidade, calor específico, solubilidade, constante dielétrica, etc. As condições de cristalização da gordura (temperatura, taxa de resfriamento, cisão, semeadura, solvente), bem como o tipo de lipídio presente, a distribuição de ácidos graxos, tipo de molécula e pureza do lipídio vão afetar diretamente a estrutura cristalina que a gordura irá adotar. Devido às forças intermoleculares de atração envolvidas, durante a cristalização dos triacilgliceróis, as moléculas tendem a se alinhar lado a lado de modo a maximizar as referidas forças (HOERR, 1967; MARANGONI, 2005)

c) Polimorfismo das gorduras:

Foram identificadas três formas polimórficas principais, em óleos e gorduras, denominadas formas α , β' e β . A forma α é metaestável e, portanto irá se transformar em formas mais estáveis. Duas formas cristalinas são chamadas de monotrópicas quando uma é mais estável

que a outra, e as recristalizações ocorrem somente na direção da forma mais estável, passando de um estado de energia livre de Gibbs mais alto para outro mais baixo. A FIGURA 2 sumariza a dinâmica da cristalização e recristalização de gorduras em termos de polimorfismo de estado sólido (MARANGONI, 2005; GARTI; YANO, 2001).



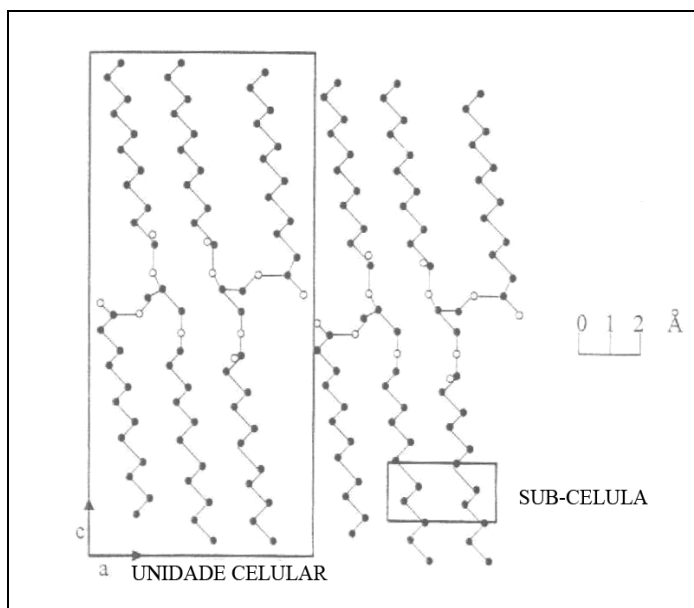
FONTE: MADSEN, 1999

FIGURA 2 - Dinâmica da transformação de cristais α , β' e β

d) Sub-células e empacotamento de sub-células:

Sub-células são as menores unidades espaciais de repetição ao longo do eixo das cadeias dentro de uma unidade celular. Os grupos metílicos e carboxílicos não são incluídos na grade de sub-células. O grupo etileno é a menor unidade dentro da cadeia de hidrocarbonetos, a qual constitui uma entidade em 3D. (MARANGONI, 2005).

A FIGURA 3 ilustra a estrutura de uma unidade celular e de uma sub-célula.



FONTE: MARANGONI, 2005

FIGURA 3 - Unidade celular e sub-célula de um TAG

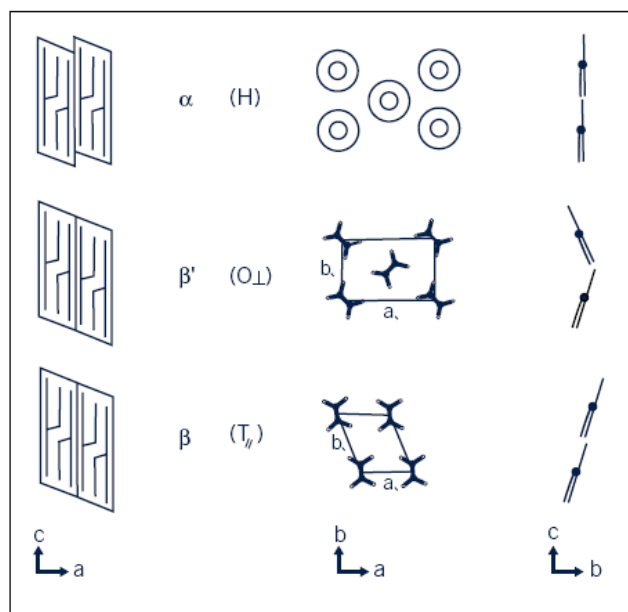
As estruturas de sub-células mais comuns em gorduras são a hexagonal (α), triclínica (β ou T_{\parallel}) e ortorrômbica perpendicular (β' ou O_{\perp}). No empacotamento triclínico (β) há um grupo etileno por sub-célula, e todos os planos zig zag são paralelos. O empacotamento ortorrômbico (β') também é caracterizado por um grupo etileno por sub-célula, cujos planos de cristais estão perpendiculares aos seus planos adjacentes, sendo esta a diferença em relação ao empacotamento triclínico. O empacotamento hexagonal (α) ocorre logo abaixo do ponto de fusão da cadeia acíclica. As cadeias são aleatoriamente orientadas e exibem uma rotação em seu eixo longo. A FIGURA 4 mostra as principais características das diferentes formas polimórficas (MARANGONI, 2005; SMITH, 2001).

e) Formação de rede cristalina, em gorduras:

Conforme WALSTRA, KLOEK e VLIET (2001), uma gordura em temperaturas abaixo do seu ponto de fusão pode se apresentar em estado pastoso ou mesmo com consistência similar a dos sólidos, mas pode ser prontamente deformada ou, mais precisamente, pode fluir sob ação de uma força externa. Quando um óleo se torna supersaturado com respeito a algum de seus TAGs constituintes, os seguintes eventos ocorrem, em princípio:

- São formados núcleos de cristais
- Os núcleos crescem para formar cristais
- Os cristais quando grandes o suficiente, formam agregados

- A rede de cristais pode se alterar de varias maneiras, frequentemente envolvendo sinterização de cristais adjacentes.

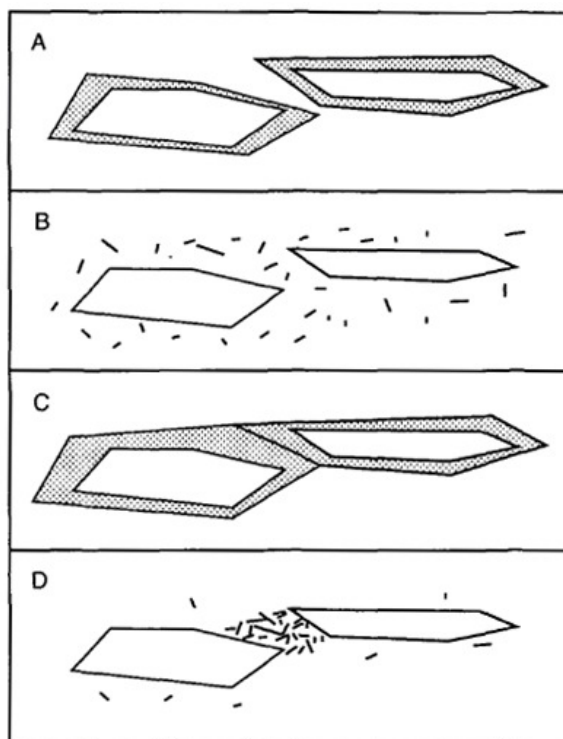


FONTE: MADSEN, 1999.

FIGURA 4 - Projeções das formas polimórficas α , β' e β

Uma rede cristalina é formada na gordura, conferindo firmeza ao sistema, sendo o óleo presente a fase líquida contínua. As propriedades da rede cristalina de gorduras são de considerável importância prática. Uma rede cristalina bem estruturada é fundamental em emulsões do tipo água em óleo, como as margarinas, pois é ela que estabiliza o produto, reduzindo a mobilidade das gotículas de água e óleo líquido, evitando sua separação (WALSTRA; KLOEK; VLIET, 2001).

JOHANSSON e BERGENSTAHL (1995), em um experimento de cristalização de componentes de TAGs de óleo de soja, estearina de palma, óleo de palmiste e óleo de canola parcialmente hidrogenado, verificaram a ocorrência dos seguintes processos: nucleação de novos cristais (item A); crescimento de cristais (item B); formação de pontes entre cristais ou sinterização (item C) e formação de verdadeiras pontes sólidas ou pontes de pequenos aglomerados de núcleos de cristais (item D). A FIGURA 5 ilustra a formação de cristais de gorduras.



FONTE: JOHANSSON e BERGENSTAHL, 1995

FIGURA 5- Ilustração da formação de cristais de gorduras

f) Importância das formas polimórficas de cristais de gorduras:

Entre as formas polimórficas das gorduras a forma β é desejável em molhos para salada porque sua dimensão física previne a sedimentação dos cristais. Por outro lado, na maioria dos casos a forma do tipo β' é funcional em produtos gordurosos (por ex: margarinas) devido às características de seus cristais de pequeno tamanho, (com cerca de 1 μm de comprimento e em formato de agulha). Estes relativamente pequenos cristais conferem uma boa plasticidade e maciez para produtos gordurosos, tais como margarinas e gorduras utilizadas em panificação. Além disso, cristais da forma β' podem fazer complicadas misturas com outros componentes como óleos líquidos, emulsificantes e água. Portanto, a transição de cristais de gordura da forma β' para a forma β resulta em deterioração do produto final (GARTI; YANO, 2001).

Os óleos e gorduras, em função de suas composições em TAGs, apresentam hábitos de cristalização quanto à tendência de formação de cristais β' estáveis ou de cristais β (WIEDERMANN, 1978; O'BRIEN, 2003). Na TABELA 1 é apresentada uma relação de óleos e gorduras comuns, agrupados de acordo com seus hábitos de cristalização.

Os óleos e gorduras, relacionados na TABELA 1, apresentam sua forma característica de

cristalização particular, devido a uma ou mais das seguintes características: teor de ácido palmítico; distribuição e posição do ácido palmítico e do ácido esteárico na molécula de triacilglicerol; grau de hidrogenação; grau de aleatoriedade (WIEDERMANN, 1978; O'BRIEN, 2003).

TABELA 1 - Classificação de óleos e gorduras de acordo com seus hábitos de cristalização

TIPO β	TIPO β'
Soja	Algodão
Açafrão	Palma
Girassol	Sebo
Gergelim	Arenque
Amendoim	Savelha (da família do arenque)
Milho	Baleia
Canola	Colza (alto teor de ácido erúico)
Oliva	Gordura de leite (nata)
Coco	Banha modificada (interesterificada)
Palmiste	
Banha	
Manteiga de cacau	

FONTE: WIEDERMANN (1978) e O'BRIEN (2003)

. Os óleos e gorduras que têm um teor de ácido palmítico de aproximadamente 10% apresentam cristalização na forma β e os óleos e gorduras que têm um teor de ácido palmítico de no mínimo 20% apresentam cristalização na forma β' . As exceções a esta regra são a banha e o sebo, que têm entre 25 e 30% de ácido palmítico em suas composições. Na banha atribui-se este comportamento a alta concentração de ácido palmítico na posição *SN-2* dos seus TAGs, portanto, a distribuição do ácido palmítico na molécula dos TAGs de óleos e gorduras também é muito importante na definição de seus hábitos de cristalização. O hábito de cristalização dos óleos e gorduras também depende da distribuição estereoespecífica homogênea dos ácidos graxos (WIEDERMANN, 1978; O'BRIEN, 2003).

2.5.2.2 Emulsificantes

2.5.2.2.1 Considerações gerais

Um emulsificante é uma molécula composta de duas porções, sendo uma hidrofílica e outra hidrofóbica. A parte hidrofóbica geralmente consiste de um ácido graxo e a parte hidrofílica pode ser constituída de glicerol, possivelmente esterificado com ácido acético, láctico, tartárico ou cítrico. As matérias primas naturais, típicas, para a produção de emulsificantes consistem dos óleos de palma, colza, girassol, soja, algodão e banha (LEME, 2006). O termo emulsificante é freqüentemente intercambiável com os termos agente ativo de superfície e surfactante (NASH; BRICKMAN, 1972). Proteínas e alguns polissacarídeos, de uso alimentício, podem funcionar como agentes emulsificantes poliméricos. Tais macromoléculas também podem funcionar como estabilizantes conferindo estabilidade de longo prazo para emulsões (DICKINSON, 1993).

Os emulsificantes desempenham uma ou mais funções em um sistema específico. Em muitos casos é necessário combinar dois ou mais emulsificantes para se alcançar o efeito desejado. Frequentemente um emulsificante pode desempenhar uma função em determinada dosagem e uma função completamente oposta em outra dosagem, por exemplo: Polisorbato 80 a uma dosagem de 0,03 – 0,1% atua como agente de aeração, mas em dosagem de 0,005% funciona como antiespumante. Portanto, é necessário usar a dosagem ótima, pois se for usada uma dosagem muito baixa pode não se obter o efeito desejado e altas dosagens podem resultar na destruição completa do sistema (NASH; BRICKMAN, 1972).

Os emulsificantes, de forma ampla, são classificados pelo valor HLB, balanço hidrofílico e lipofílico, que expressa a razão entre os grupos hidrossolúveis e os grupos lipossolúveis na mesma molécula, de um emulsificante (BEN-ET; TATARSKY, 1972). Os valores HLB, variam de 0 a 20, significando que um emulsificante com valor HLB situado no início da escala é muito mais solúvel em óleo que em água e, por conseguinte, um emulsificante cujo valor HLB se situe no final da escala é muito mais solúvel em água que em óleo (STAUFFER, 1996).

O valor de HLB indica a afinidade relativa de uma molécula de emulsificante para a fase oleosa ou aquosa de uma emulsão. Um emulsificante com um valor de HLB entre 3 e 6 será predominantemente hidrofóbico e se dissolverá predominantemente em óleos, sendo indicado

para estabilizar emulsões do tipo água em óleo. Um emulsificante com um valor de HLB entre 10 e 18 será predominantemente hidrofílico e se dissolverá predominantemente em água, sendo indicado para estabilizar emulsões do tipo óleo em água. Um emulsificante com um valor de HLB entre 7 e 9 não tem preferência nem para óleo e nem para água, sendo considerado um excelente agente umectante. Moléculas de emulsificantes com valores de HLB menores que 3 são muito hidrofóbicas e por esta razão não são particularmente ativas superficialmente, pois tendem a se acumular preferencialmente na massa oleosa e não na interface água/óleo, não impedindo as gotículas emulsionadas de coalescer (GIRAUDO *et al*, 2007).

Os principais tipos de emulsificantes alimentícios são: Mono e Mono-diglicerídeos, Ésteres de propileno glicol, Ésteres de sorbitana, Ésteres de polioxietileno de sorbitana, Ésteres de poliglicerol, Ésteres etoxilados (monoglicerídeos ou ácidos graxos), Ésteres lactatos (ésteres e derivados de ácido láctico), Lecitina e derivados, Ésteres diversos (NASH; BRICKMAN, 1972; HOLSTBORG, (2005).

As principais funções dos emulsificantes, de acordo com Davoli (2001), são:

- Estabilizar emulsões
- Complexar o amido
- Fortalecer o glúten
- Aerar e estabilizar as espumas
- Modificar a cristalização de gorduras

2.5.2.2.2 Principais emulsificantes utilizados em margarinas

Os principais emulsificantes utilizados em margarinas são: Monoglicerídeo destilado; Poliglicerol polirricinoleato (PGPR); Lecitina; Ésteres de ácido cítrico de monoglicerídeos (CITREM); Esteres de poliglicerol de ácidos graxos (PGE); Triestearato de sorbitana (STS) (BUCHMET, 2005).

a) Monoglicerídeos: são os emulsificantes de uso mais comum, são compostos de éster de glicerol de vários ácidos graxos e gorduras. Usualmente são encontrados no mercado três tipos: com 40 – 45% de alfa monoglicerídeo, 50 – 56% de alfa monoglicerídeo e o monoglicerídeo destilado com no mínimo 90% de monoglicerídeo (NASH; BRICKMAN, 1972; HASENHUETTL; HARTEL, 1997). Nos Estados Unidos da América, os

monoglicerídeos são utilizados, em primeiro lugar, em produtos de panificação como retardador de envelhecimento, em segundo lugar em bolos e cobertura para sobremesas congeladas e em terceiro lugar na produção de margarinas (STAUFFER, 1996).

Os Monoglicerídeos funcionam como: estabilizantes de emulsões líquidas, como promotores de amaciamento e retardamento do envelhecimento de pães, promotores de estrutura uniforme e de volume de tortas, melhoram a plasticidade de margarinas para massas folhadas, reduzem a tendência a cristalização do açúcar em caramelos e melhoram a incorporação de ar e a cremosidade em sorvetes (BUCHMET, 2005).

b) Poliglicerol poliricinoleato (PGPR): Também denominado Ésteres de poliglicerol de ácido ricinoléico, é um dos mais hidrofóbicos emulsificantes usados em alimentos. É produzido em uma reação de três etapas, onde na primeira etapa o glicerol é polimerizado a elevadas temperaturas (aproximadamente 250 °C) para formar poliglicerol (éter tri-, tetra-, e pentaglicerol). Na segunda etapa forma-se ácido ricinoléico policondensado formado a partir de ácido ricinoléico. Na terceira etapa o ácido ricinoléico policondensado é esterificado com poliglicerol, a baixas temperaturas. O poliglicerol poliricinoleato é utilizado em margarinas como estabilizante da emulsão (GARTI; YANO, 2001; DAVOLI, 2001).

c) Lecitina: De um modo geral, a lecitina pode ser obtida a partir de gema de ovo e de várias oleaginosas, tais como, semente de linhaça, caroço de algodão, germe de milho, semente de girassol, semente de colza e soja em grãos. Dada a sua contínua disponibilidade, a lecitina de soja é a mais utilizada, principalmente pelas suas excelentes propriedades emulsificantes. É obtida do óleo bruto de soja em 4 etapas: hidratação dos fosfatídeos, separação das gomas, secagem e resfriamento. Tem propriedades emulsificantes em emulsões do tipo água em óleo e óleo em água. (NIEUWENHUYZEN, 1976; CHERRY; KRAMER, 1989).

O produto comercial Lecitina consiste de uma mistura complexa de fosfolipídios insolúveis em acetona que consistem principalmente de fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina, fosfatidilserina e fosfatidiinositol combinados com variadas quantidades de outras substâncias tais como triacilgliceróis, ácidos graxos e carboidratos. A partir de modificações da lecitina, envolvendo principalmente fracionamento em álcool, hidrólise (enzimática, ácida ou alcalina), acetilação ou hidroxilação, podem ser obtidos produtos com propriedades emulsificantes diferenciadas. As lecitinas podem ser usadas como excelentes emulsificantes, estabilizantes e agentes dispersantes (NIEUWENHUYZEN, 1976; SCHNEIDER, 1989).

A lecitina é utilizada em margarinas como emulsificante e como agente antissalpicante. Também é utilizada em chocolates, caramelos e coberturas para controle de cristalização e viscosidade e como agente anti-pegajosidade. É utilizada como dispersante, emulsificante e

umectante em cacau em pó, bebidas e café instantâneos, bebidas protéicas e dietéticas, branqueadores de café, substitutos de leite, misturas para pastéis, pudins e coberturas instantâneas. Em produtos de panificação e similares é utilizada como agente emulsificante, umectante e antiaderente ou desmoldante. Também é utilizada em produtos de confeitaria, alimentos instantâneos, produtos lácteos e similares e no processamento de alimentos cárneos (BRAVERMAN, 1999; DORSA, 2004).

d) Ésteres de ácido cítrico de monoglicerídeos (CITREM): São produtos da reação de ácido cítrico com monoglicerídeos. São utilizados em margarinas para reduzir o salpicamento durante a fritura e em produtos cárneos para reduzir a separação de emulsões (DAVOLI, 2001).

e) Esteres de poliglicerol de ácidos graxos (PGE): São produzidos a partir da reação de glicerina polimerizada e ácidos graxos ou gorduras. São utilizados em bolos e misturas para bolos, produtos de confeitaria, sobremesas em pó, margarinas utilizadas na fabricação de bolos, etc. (NASH; BRICKMAN, 1972; DAVOLI, 2001).

f) Triestearato de sorbitana (STS): É produzido a partir da reação de sorbitol com ácidos graxos. É utilizado como anti-cristalizante em óleos de fritura baseados em oleína de palma, agente “anti-bloom” em chocolates e para prevenir arenosidade em margarinas (DAVOLI, 2001).

2.5.2.2.3 *Funcionalidade dos emulsificantes em margarinas*

As gorduras são lipídios neutros com mínima natureza hidrofílica. Dependendo da homogeneidade da porção do ácido graxo, tais como comprimento da cadeia e presença de dupla ligação, os emulsificantes são fisicamente adsorvidos ou incorporados na superfície dos cristais de gordura. Por outro lado, os grupos hidrofílicos dos emulsificantes aumentam as forças repulsivas, as quais dependem do volume, tamanho e estrutura química da porção hidrofílica dos emulsificantes (GARTI; YANO, 2001).

Durante a formação de uma emulsão, sua fase interna é quebrada em diminutas gotículas pelo trabalho mecânico efetuado, o que resulta no aumento da tensão interfacial. Os emulsificantes reduzem esta tensão interfacial envolvendo as gotículas da fase interna. Considerando uma gotícula de água com um diâmetro de 3 micrometros, são necessários 140 milhões de moléculas de monoglicerídeo para cobri-la totalmente. Um grama de monoglicerídeo

destilado, à base de óleo de palma hidrogenado, contém $1,7 \times 10^{21}$ moléculas que são suficientes para cobrir 10^{13} gotículas de água, as quais podem representar 1 kg de margarina (DAVOLI, 2001).

Os emulsificantes influenciam na taxa de crescimento dos cristais e na transição polimórfica das gorduras. Portanto, eles são utilizados para melhorar a estabilidade de produtos acabados, mesmo com o uso de pequenas quantidades (ELISABETTINI; DESMEDT; DURANT, 1996).

2.5.2.3 Interação entre os ingredientes da fórmula

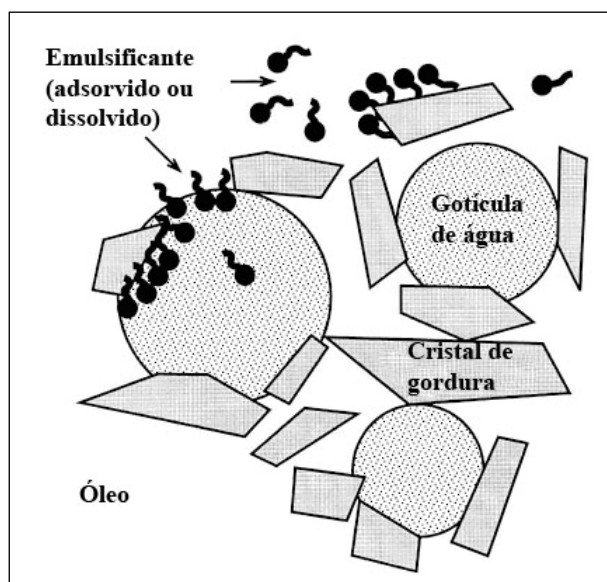
No processo de produção de margarinas deve ser considerado o envolvimento de ingredientes, manufatura, processo, controle de qualidade e sanitização. Os ingredientes para margarina são óleos/gorduras, água, leite e derivados, sal, agentes emulsificantes, conservantes, vitamina A, corantes e aromatizantes. Para a produção de margarina de alta qualidade cada um dos ingredientes deve atender a especificações e características definidas (BROWN, 1956; PEDERSEN, 1994).

A fase aquosa difere dependendo do tipo de margarina, portanto exerce influência sobre o produto final. Consiste principalmente de água na qual os ingredientes hidrossolúveis, tais como sal, conservantes, proteínas do leite, hidrocolóides, aromas, são dissolvidos. O sal além de melhorar o sabor também previne o crescimento de microrganismos e em margarinas destinadas à fritura exerce a função de agente antissalpicante. Sua dosagem varia normalmente de 0,2 a 2,5%. Ácido cítrico é usado para reduzir o pH e também como conservante. Benzoatos e sorbatos, são mais ativos em pH 4,5, também são utilizados como conservantes em margarinas. Leite e seus derivados têm efeito emulsificante em emulsões do tipo óleo em água, portanto é desestabilizante para emulsões do tipo água em óleo, como as margarinas. No entanto, melhora a liberação de aromas e sabor (GERSTENBERG SCHRODER, 2005).

Junto com emulsificantes, os cristais de gordura têm um papel importante no mecanismo de estabilização de emulsões. Uma fase “gordurosa” semisólida, consistindo de cristais de gordura coloidais, está presente na maioria de produtos como margarinas e manteigas com baixo teor de lipídios, os quais se unem às gotículas de emulsão (GARTI; YANO, 2001).

Conforme GARTI, BINYAMIN e ASERIN (1998), partículas de gorduras têm um importante

papel no chamado mecanismo de estabilização de “Pickering” (uso de partículas sólidas para estabilizar emulsões), com os emulsificantes fazendo uma ponte molecular e funcionando como agente umectante, facilitando a adsorção dos cristais de gordura na superfície das gotículas conforme apresentado na FIGURA 6.



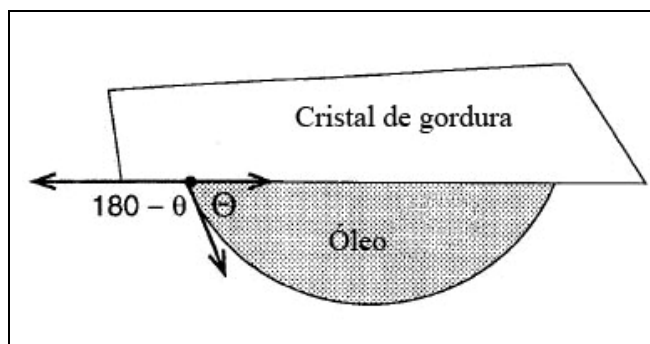
FONTE: GARTI, *et al*, 1999.

FIGURA 6 - Esquema da estrutura coloidal de margarinas

Os cristais de gordura em margarinas influenciam a estabilidade da emulsão. De modo geral, partículas coloidais influenciam a estabilidade de emulsões quando anexadas as gotículas de emulsão. As propriedades de cristais de gordura de serem molhados por água e óleo, na interface do sistema, podem ser caracterizadas pela medida do ângulo de contato neste sistema trifásico. Esta propriedade depende da forma polimórfica dos cristais de gordura e é também influenciada pela adição de emulsificantes alimentícios para a fase “oleosa” ou para a fase aquosa. Quando o ângulo de contato medido através da fase “oleosa” está próximo de 0° , os cristais são apolares e estão localizados na fase oleosa. Quando o ângulo está próximo de 180° , os cristais são polares e estão localizados na fase aquosa. Entre 0° e 90° eles estão anexados à interface óleo-água do lado do óleo, e podem estabilizar emulsões do tipo água em óleo. Entre 90° - 180° estão localizados do lado da água, que neste caso podem estabilizar emulsões do tipo óleo em água. O ângulo de contato corresponde à aproximação dos cristais à interface óleo-água do lado do óleo (JOHANSSON; BERGENSTAHL; LUNDGREN, 1995).

A FIGURA 7 apresenta a representação esquemática de um cristal de gordura, e o ângulo θ

que forma em relação à fase óleo.



FONTE: JOHANSSON e BERGENSTAHL, 1995.

FIGURA 7 - Representação esquemática do ângulo formado entre um cristal de gordura e a fase oleosa

GARTI, BINYAMIN e ASERIN (1998), em um experimento visando à estabilização de emulsões do tipo água em óleo a partir da adsorção de partículas microcristalinas de gorduras nas interfaces da emulsão na presença de PGPR. Concluíram que o papel do PGPR parece ser o de prevenir a agregação dos cristais de gordura de tamanho sub-micronico na fase oleosa e também de controlar a formação de uma rede cristalina adequada.

HODGE e ROUSSEAU (2005), em seu estudo sobre estabilidade de emulsões, com base no mecanismo de estabilização de “Pickering” e a “molhabilidade” dos cristais nas fases contínua e dispersa. Utilizando cristais de gorduras micronizados de óleos de canola e algodão totalmente hidrogenados, para estabilizar emulsões de água (20 %) em óleo com dosagem de 0,125% a 2% de PGPR conseguiram excelentes resultados.

2.5.2.4 Processo de produção de margarinas

Na produção de margarinas para que se obtenha um produto final com as características desejadas, além do *blend* de óleo/gorduras adequado, é necessário que sejam estabelecidos parâmetros de processo apropriados para o nível de conteúdo de sólidos e taxa de cristalização das gorduras usadas na formulação (CHRYSAM, 1996).

De um modo geral as gorduras requerem um tempo de cristalização de 5 – 7 minutos. Nas plantas de produção de margarina o tempo necessário para cristalização é disponibilizado em combinações de trocadores de calor de superfície raspada (Unidades A) e

cristalizadores/plastificadores (Unidades B) (HAIGHTON, 1976).

2.5.2.4.1 Descrição sucinta de equipamentos utilizados para cristalização e plastificação de margarinas

Uma linha de produção de margarina consiste, principalmente, de uma combinação de Trocadores de calor de superfície raspada (unidades A) e Cristalizadores/plastificadores (unidades B). Também devem ser incluídos os tanques de preparo das fases aquosa e oleosa, tanque de preparo da emulsão e equipamentos de envase. No caso de margarinas que devem ser envasadas em formatos de tabletes ou blocos é instalado um tubo de descanso antes da máquina de envase (HAIGHTON, 1976; FLACK, 1997).

Os equipamentos responsáveis pela cristalização e plastificação de margarinas são as unidades A, unidades B e tubo de descanso, cujas descrições sucintas são apresentadas a seguir.

a) Unidade A – Trocador de calor de superfície raspada:

Consiste de um rotor de aço que gira dentro de um tubo também de aço, o qual é resfriado externamente por amônia líquida em ebulição. O espaço anular formado entre o rotor e o tubo de resfriamento é da ordem de 5 – 10 mm. O rotor pode conter de 2 a 6 fileiras de lâminas raspadoras. Sob a alta rotação do rotor e conseqüente força centrífuga gerada, as lâminas são pressionadas contra a parede do tubo de resfriamento raspando a camada de margarina resfriada aderida. As altas pressões e ações de cisalhamento presentes induzem a nucleação e cristalização durante o curto período de residência da margarina, da ordem de 5 – 10 segundos (HAIGHTON, 1976; BOCKISCH, 1998).

b) Unidade B – Cristalizador/plastificador:

Consiste de um tubo metálico, com capacidade volumétrica de 50 a 100 litros, com pinos fixados na parede do tubo, intermediando o conjunto de pinos, arranjados na forma helicoidal e fixados no eixo motriz do cristalizador, cujo acionamento permite a variação de velocidade. A agitação do cristalizador facilita a livre difusão de cristais para a superfície das gotículas da fase aquosa formando uma “casca” cristalina, típica da chamada estabilização de “Pickering”. É normalmente denominado de “UNIDADE B”. No Cristalizador a temperatura da margarina aumenta em cerca de 2 °C devido à liberação do calor de cristalização (HAIGHTON, 1976; CHRYSAM, 1996).

c) Tubo de descanso:

Consiste de um cilindro metálico estático, possui camisa para circulação de água quente e geralmente têm, no seu interior, chicanas ou placas perfuradas visando evitar que o produto passe somente pelo seu centro (canalização). Este equipamento é composto de seções flangeadas, o que permite variar o comprimento para atender o tempo de residência necessário para o produto. Este equipamento permite que a margarina ganhe consistência (cristalização) para que possa ser moldada no processo de envase, normalmente em tabletes ou em blocos. É utilizado para margarinas de usos culinários ou industriais (CHRYSAM, 1996).

O tempo de residência do produto no tubo de descanso é de 6 – 9 minutos para margarina de uso em massas folhadas e de 36 – 72 segundos para margarina de mesa em formato de tabletes (KIRKEBY, 2007).

2.5.2.4.2 Processo básico de produção de margarinas

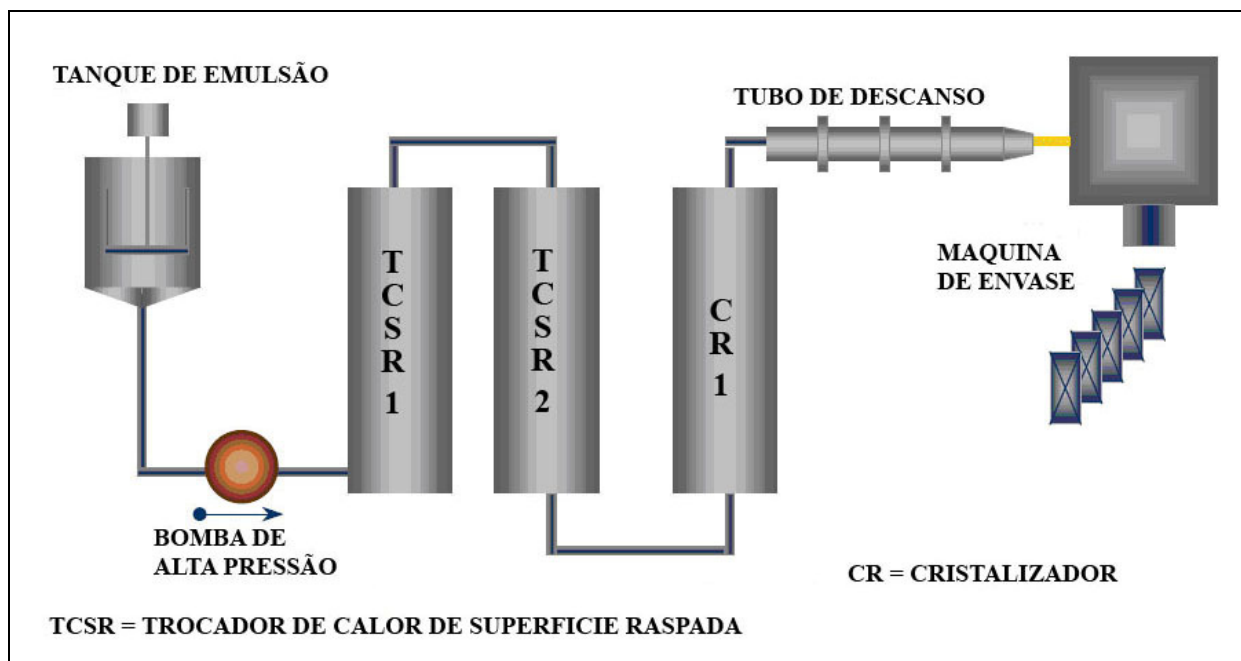
Conforme Chrysam (1996), o processo básico de produção de margarinas consiste de 5 operações: emulsificação, resfriamento, cristalização/plastificação, descanso e envase. A seguir é apresentada uma descrição sucinta do processo.

- **Emulsificação:** É a operação em que se produz a emulsão inicial da margarina, normalmente realizada por carga (batch), na qual o óleo/gorduras e os ingredientes lipo-solúveis são individualmente pesados e enviados para um tanque agitado formando a fase oleosa, a qual é mantida na temperatura adequada, usualmente, entre 43 e 49 °C. Se a temperatura não for suficiente alta pode haver a formação de nucleação de cristais e de estruturas pré-cristalinas que podem afetar a consistência do produto acabado. Na sequência a fase aquosa, previamente preparada pela dissolução dos ingredientes hidrossolúveis individualmente pesados, após ser pasteurizada, é adicionada lentamente à fase oleosa sob agitação (CHRYSAM, 1996);
- **Resfriamento:** Utilizando-se uma bomba de alta pressão, a emulsão aquecida é bombeada para trocadores de calor de superfície raspada (Unidade A) onde é submetida a um resfriamento acelerado e tem início a cristalização nas paredes do tubo, sendo imediatamente raspada pelas lamina do rotor e vigorosamente amassada, favorecendo a formação de cristais de gordura do tipo β' . Isto ocorre mesmo em triacilgliceróis que em repouso tem hábito de cristalização na forma metamórfica β

(PEDERSEN, 1994). Segundo WIEDERMANN (1978) o tempo de residência da margarina no processo de resfriamento é de 5 – 10 segundos;

- **Cristalização/plastificação:** A margarina super resfriada, que sai dos trocadores de superfície raspada, se apresenta em estado semilíquido e com alta viscosidade, passa diretamente para o Cristalizador/plastificador onde sob a ação do intenso trabalho mecânico tem sua temperatura aumentada em 2 – 3 °C principalmente devido à liberação de calor latente de cristalização. A agitação, durante este período de solidificação final, além de formar cristais finos e discretos serve também para distribuir o calor latente de cristalização de forma uniforme por toda a massa do produto. O tempo de residência da margarina no cristalizador/plastificador é de cerca de 3 minutos (JOYNER, 1953; BOCKISCH, 1998);
- **Tubo de descanso:** Se o objetivo da margarina for o de ser envasado em formato de tabletes ou de blocos, ela deverá passar por um tubo de descanso para que se complete sua cristalização e assim possa ganhar a consistência necessária para ser moldada (HAIGHTON, 1976; JOYNER, 1953; ALEXANDERSEN, 1996);
- **Envase:** O principal objetivo da embalagem de um produto é conferir ótima proteção ao produto durante o transporte, vida de prateleira e uso, isto inclui proteção mecânica, contra luz, oxigênio, evaporação etc. Margarinas são envasadas em diversos tipos de embalagens e formatos tais como: potes, tabletes, blocos, caixas, etc. (BOCKISCH, 1998).

Na FIGURA 8 é apresentado o diagrama de uma linha de produção de margarinas.



FONTE: Adaptado de BUCHMET, 2005.

FIGURA 8 – Diagrama do processo básico de produção de margarinas

2.5.2.4.3 Problemas de processo, mais comuns, na produção de margarinas

A formulação e o controle de qualidade de margarinas são baseados principalmente no entendimento das inter-relações entre as propriedades específicas, composição da mistura de óleos e gorduras, demais ingredientes e secundariamente dos efeitos que o processo causa no conjunto (WIEDERMANN, 1978).

Com base em WASSEL (2005), os problemas mais comuns, diretamente relacionados ao processo de produção de margarinas são devidos a:

- Cristalização/plastificação excessiva: Brilho excessivo, excessiva cremosidade; aspecto seboso/oleoso;
- Cristalização/plastificação deficiente: baixa cremosidade/espalhabilidade; aspecto quebradiço; presença de grumos; falta de espalhabilidade; salpicamento excessivo em margarinas de fritura; pouca plasticidade em margarina para folhados;
- Excesso de temperatura no tanque de emulsão: A margarina pode apresentar separação de água quando espalhada;
- Adição muito rápida da fase aquosa durante a emulsificação e/ou agitação insuficiente no tanque de emulsão: Pode causar instabilidade na emulsão com separação de água;

- Higienização não adequada de equipamentos: pode causar contaminação microbológica;
- Flutuação na temperatura de armazenagem do produto acabado: pode causar quebra de emulsão;

2.5.3 Propriedades de derretimento

Uma margarina de mesa de alta qualidade derrete rapidamente na boca com uma ligeira sensação de frescor. A percepção de aroma e sabor salgado da fase aquosa é imediatamente percebida pelas papilas gustativas, sem que permaneça na boca um desagradável sabor “sebento”. Os fatores que afetam estas qualidades são o perfil de derretimento da gordura, condição de emulsificação e condições de armazenamento do produto acabado. Para que uma margarina tenha um bom derretimento, ela deve estar completamente derretida a 36 °C e contenha menos que 3,5% de gordura sólida a 33,3 °C (CHRYSAM, 1996).

2.6 VIDA DE PRATELEIRA E DETERIORAÇÃO DE MARGARINAS

As margarinas podem ter a sua vida de prateleira reduzida em virtude de alterações sensoriais, químicas, físico-químicas e microbiológicas, resultantes de problemas no processo de fabricação, escolha e dosagem de ingredientes e matérias primas, tipo de embalagem utilizada e de condições de armazenagem. As principais alterações percebidas pelo consumidor são: quebra de emulsão com separação de óleo e/ou água, alterações de cor, espalhabilidade, sabor e odor (CHRYSAM, 1996).

2.6.1 Alterações microbiológicas

Tendo em vista a falta de registros de incidentes associados com o consumo de margarinas, ela pode ser considerada como um alimento seguro. Fatores intrínsecos das margarinas, tais como, tamanho das gotículas da fase aquosa, adição de sal, adição de conservantes e “Boas

Práticas de Fabricação” limitam o crescimento da maioria dos microrganismos, incluindo os patogênicos. Os problemas microbiológicos eventualmente observados em margarinas consistem no crescimento de mofo (DELAMARRE; BATT, 1999).

Embora a incidência de deterioração lipolítica seja extremamente baixa, o crescimento de microrganismos que produzem lipase pode contribuir com sabores desagradáveis em margarinas, seja diretamente pelos ácidos graxos liberados por hidrólise ou indiretamente após oxidação de ácidos graxos menos voláteis com formação de compostos que apresentem sabor desagradável (CHARTERIS, 1996).

Estruturalmente a margarina é uma rede de pequenos cristais de gordura, os quais aprisionam gotículas de água em óleo (VAISEY-GENSER *et al*, 1989). A habilidade de um microrganismo crescer em uma emulsão depende da disponibilidade de nutrientes, do pH da fase aquosa e do volume da gotícula de água na qual ele está confinado. Emulsões finas, as quais contenham gotículas menores que 10 μm não oferecem condições propícias ao desenvolvimento de microrganismos (HOLLIDAY; BEUCHAT, 2003).

2.6.2 Alterações físico-químicas

A consistência e a estabilidade da emulsão de uma margarina dependem de seu conteúdo de gordura cristalizada, bem como das propriedades da rede cristalina dessa gordura. As formas primárias dos cristais de triacilgliceróis são denominadas α , β' e β que correspondem aos três principais arranjos, em cortes transversais, de cadeias de ácidos graxos. A forma α é a menos estável e de menor ponto de fusão, é formada inicialmente no processo de resfriamento rápido da margarina (CHRYSAM, 1996).

A forma α rapidamente se transforma na forma β' , a qual pode ser mais estável e ser constituída de uma fina rede de cristais, que devido sua grande área superficial é capaz de imobilizar uma grande quantidade de gotículas tanto de óleo líquido quanto de fase aquosa. Embora produzidos na forma β' os cristais de gordura de uma margarina podem se transformar na forma β , sob certas condições de armazenagem, caso o óleo/gordura de que se origina tenha fortes tendências de cristalizar na forma β (CHRYSAM, 1996).

A forma β é a que apresenta o mais alto ponto de fusão e a mais estável forma cristalina. Margarinas com cristalização de gorduras na forma β , visto que os cristais β são grandes, apresentam uma textura grosseira, arenosa, podendo resultar em exsudação de óleo e

separação de água (CHRYSAM, 1996).

2.6.3 Alterações químicas

De acordo com SOUTHWELL *et al*, (1996), os óleos e gorduras são susceptíveis a três tipos de rancidez: oxidativa, hidrolítica e a menos comum, rancidez cetônica devido a liberação e oxidação de ácidos graxos de cadeia curta das gorduras láuricas. A rancidez oxidativa é causada pela oxidação dos triacilgliceróis insaturados e dos ácidos graxos presentes em óleos e gorduras, através de processos de autooxidação, foto-oxidação ou oxidação causada pela enzima lipoxigenase.

De acordo com FRANKEL (1984), a autooxidação ocorre pela reação do oxigênio com lipídios insaturados envolvendo radicais livres nos processos de iniciação, propagação e terminação. A iniciação ocorre mediante a perda de um radical hidrogênio, na presença de metal, luz ou calor. O radical livre, de lipídio, resultante, reage com o oxigênio formando o radical livre, de peróxido. No processo de propagação, o radical livre reage com mais lipídio insaturado para formar hidroperóxido e radical livre que pode dar continuidade ao processo de propagação. Os hidroperóxidos são os produtos primários da autooxidação. A terminação pode ocorrer pela combinação de dois radicais livres entre si formando um composto estável.

Os óleos ricos em ácido oléico (18:1), ácido linoléico (18:2) e ácido linolênico (18:3), são susceptíveis ao processo de autooxidação devido à disponibilidade de duplas ligações reativas ao longo da cadeia da molécula, sendo que a reatividade aumenta com a elevação do número de duplas ligações (SOUTHWELL; HARRIS; SWETMAN, 1996).

A rancidez hidrolítica é causada pela formação de ácidos graxos livres produzidos pela hidrólise de triglicerídeos em presença da enzima lipase, de fermento ou de mofo. A rancidez hidrolítica é mais comum em gorduras láuricas do que em óleos insaturados de cadeias longas, e se deve a liberação dos ácidos graxos Cáprico (10:0), Láurico (12:0) e Mirístico (14:0), os quais apresentam um sabor saponáceo (SOUTHWELL; HARRIS; SWETMAN, 1996).

A rancidez cetônica é causada quando óleos e/ou gorduras ricos em ácidos graxos de cadeia média (ex. láuricos) são atacados por fungos filamentosos, do gênero *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Trichoderma* e *Monascus*, produzindo inicialmente ácidos graxos de cadeia curta, os quais por oxidação se transformam em cetonas e álcoois alifáticos. Este

processo está diretamente relacionado à rancidez hidrolítica (KINDERLERER, (1994); FARLANE, 2001).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Ingredientes

3.1.1.1 Óleos e gorduras

Óleos/gorduras vegetais interesterificados desodorizados:

- Produto: Gordura vegetal HSLTL (Gordura interesterificada de óleo de palmiste + óleo de soja totalmente hidrogenado + óleo de algodão) produzida por Triângulo Alimentos Ltda
- Produto: Gordura vegetal ICG BT (Gordura interesterificada, a base de palma) produzida por Cargill Agrícola S/A

Óleo de palma desodorizado, e óleo de soja totalmente hidrogenado desodorizado: foram utilizados produtos comerciais produzidos e fornecidas pela empresa Triângulo Alimentos Ltda.

Óleo de soja desodorizado: Produzido por Vida Alimentos Ltda.

3.1.1.2 Emulsificantes

- Poliglicerol Polirricinoleato (PGPR) ou Ésteres de Poliglicerol de Ácido Ricinoléico, foi utilizado o produto ADMUL WOL, fabricado pela empresa Kerry Bio-Science.
 - Índice de hidroxila: 80 – 100 mg KOH/g
- Monoglicerídeo destilado: foi utilizado o produto UP/B, fabricado pela empresa Danisco Cultor e fornecido pela empresa Vida Alimentos Ltda.
 - Teor de monoglicerídeo: > 90%

3.1.1.3 Demais ingredientes

- Sorbato de potássio – fornecido por Metalloys & Chemicals Comercial Ltda.
 - Pureza: 98 – 101%
- Sal (Cloreto de sódio) – Sal Refinado Cristal Ouro sem iodo, fornecido por União e Refinação Nacional de Sal Ltda.
- Benzoato de sódio – fornecido por Metalloys & Chemicals Comercial Ltda.
 - Pureza: mínimo 99,9%
- EDTA dissódico 99% – fornecido por Indústria Química Anastácio S/A
 - Pureza: mínimo 99%
- Ácido cítrico – fornecido por Indústria Química Anastácio S/A
 - Pureza: 99,5 – 100,5%
- Aromatizantes – Aroma Manteiga S12559, fornecido por Firmenich & Cia. Ltda.
- Corante Beta Caroteno – Lucarotin 30 Sun Kosher, fornecido por Makeni Chemicals Com. Ind. De Produtos Químicos Ltda.
 - Teor de Beta caroteno: Mínimo 30%
- Corante Urucum – Urucum, óleo de Soja e Cúrcuma, fornecido por Tebracc Técnica Brasileira de Corantes e Condimentos Ltda
 - Teor de Bixina: 3,2%
- Vitamina A – Vitamina A palmitato 1.0 MIO, fornecido por Makeni Chemicals Comercio e Industria de Produtos Químicos Ltda
 - Teor de vitamina A, MIO I.U/g: 1,00 – 1,10
- Soro de leite – Soro de leite em pó SW 0907, fornecido por Alibra Ingredientes Ltda
- Antioxidante BHT – BHT (Para terc.butilhidrohytolueno), fornecido por Quiminvest Produtos Químicos
 - Pureza: mínimo 99%
- Antioxidante TBHQ – TBHQ (Tert – Butil Hidroquinona), fornecido por Quiminvest Produtos Químicos
 - Pureza: mínimo 99%

3.2 EQUIPAMENTOS

3.2.1 Planta piloto para produção de margarinas

Planta piloto, pertencente à empresa Vida Alimentos Ltda, com capacidade nominal de 60 kg/h, fabricada por Ceppe Equipamentos Industriais e Comércio Ltda, composta de:

- Tanque de preparo de emulsão, em aço inox, capacidade 60 litros
- Bomba de alta pressão
- 2 trocadores de calor de superfície raspada, em aço inox, cada um com:
 - Área de troca térmica de 0,08 m² - refrigeração por amônia líquida
 - Capacidade volumétrica de 0,5 litros
 - Rotação variável no eixo de lâminas raspadoras de 200 – 1000 rpm
- 2 cristalizadores/plastificadores , em aço inox, cada um com:
 - Capacidade volumétrica estática de 1,5 litros
 - Rotação variável no eixo batedor de 200 – 1000 rpm

Os equipamentos da planta piloto foram arranjados na disposição conforme apresentada na FIGURA 9.

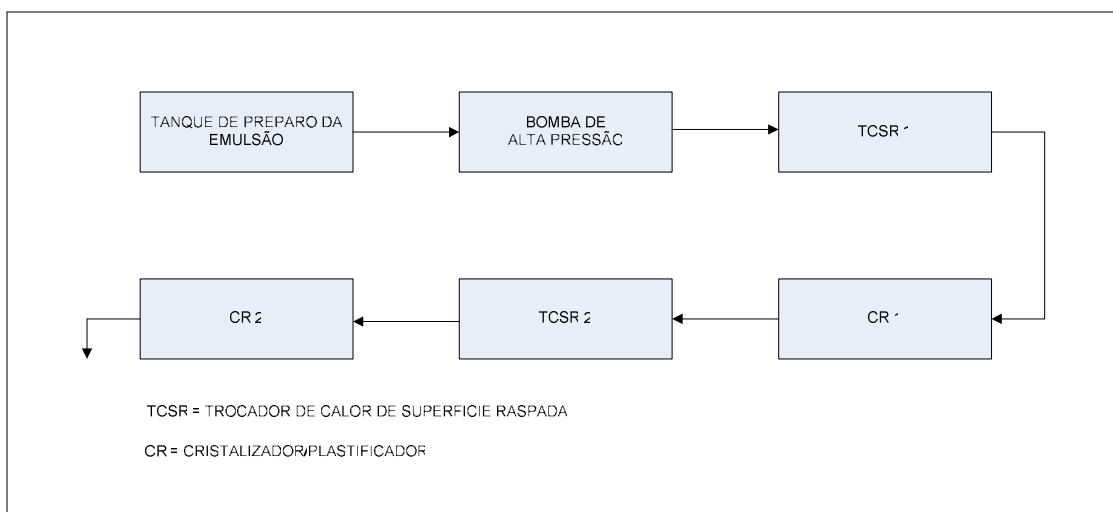


FIGURA 9 - Disposição dos equipamentos da planta piloto

Na FIGURA 10 é apresentado o conjunto de trocadores de calor de superfície raspada e dos cristalizadores/plastificadores da planta piloto.



FIGURA 10 - Planta piloto para produção de margarinas

3.2.2 Outros equipamentos

- Analisador de textura da marca/modelo Stevens-LFRA Texture Analyser, com cone de 60°, foi utilizado nas análises de consistência (*Yield Value*) das margarinas.
- Analisador de Ressonância Magnética Nuclear, marca OXFORD QP 20+, foi utilizado para determinações do teor de gorduras sólidas (SFC).
- Cromatógrafo a gás, da marca AGILENT MOD. 7890A, foi utilizado para a determinação da composição de ácidos graxos de óleos e gorduras.
- Aparelho para determinação de ponto de fusão da marca METTLER FP 90.

3.3 MÉTODOS

O desenvolvimento do trabalho foi realizado nas seguintes etapas:

- Avaliação do óleo de soja totalmente hidrogenado como estabilizante de emulsão do tipo água em óleo.
- Avaliação da dosagem ótima dos emulsificantes.
- Produção da margarina em escala piloto.

- Armazenagem das amostras em geladeira à temperatura de 5 ± 2 °C e em estufa sob temperatura de 30 ± 1 °C.
- Avaliação da estabilidade das amostras armazenadas em estufa sob temperatura de 30 ± 1 °C.

3.3.1 Avaliação do óleo de soja totalmente hidrogenado como estabilizante de emulsão do tipo água em óleo

Foi utilizado como referência o trabalho desenvolvido por HODGE e ROUSSEAU (2005), em seu estudo sobre estabilização de emulsões do tipo água em óleo utilizando óleos de canola e de algodão totalmente hidrogenados. O óleo de soja totalmente hidrogenado foi avaliado nas dosagens de 0,25; 0,50; 0,75 e 1%, utilizando-se uma formulação de emulsão de margarina com 40% de lipídios. A avaliação foi feita nas seguintes etapas:

- Formulação de ingredientes
- Preparo da emulsão cristalizada
- Teste de estabilidade das emulsões após a cristalização

3.3.1.1 Formulação de ingredientes

Foram preparados 5 testes, de emulsões com 40% de lipídios, cuja composição está descrita na TABELA 2, utilizando se como ingredientes:

- Fase oleosa: Em cada um dos testes foi utilizada uma dosagem de 40%, sobre o total da emulsão, sendo composta de:
 - Óleos e gorduras: Óleo de soja refinado, óleo de soja totalmente hidrogenado. Com exceção do teste A os demais tiveram variação na dosagem de óleo de soja totalmente hidrogenado.
 - Emulsificante: PGPR na dosagem de 0,15%.
 - Corante: Urucum óleo cúrcuma na dosagem de 0,0025%.
 - Antioxidante: TBHQ na dosagem de 0,008%
 - Vitamina: Vitamina A na dosagem de 0,0015%

- Aroma: Aroma de manteiga na dosagem de 0,02%
- Fase aquosa: Em todos os testes foi utilizada uma dosagem de 60,00% sobre o total da emulsão, sendo composta de: 57,16% de água potável; 0,10% de benzoato de sódio; 0,10% de sorbato de potássio; 0,01% de EDTA; 0,03% de ácido cítrico; 0,10% de soro de leite; 2,5% de sal (cloreto de sódio), todas as dosagens com base no produto final.

Na TABELA 2 são apresentadas as composições dos 5 testes, os quais podem ser caracterizados como:

- T1: Óleo de soja + 0% de óleo soja totalmente hidrogenado
- T2 : Óleo de soja + 0,25% de óleo soja totalmente hidrogenado
- T3: Óleo de soja + 0,50% de óleo soja totalmente hidrogenado
- T4: Óleo de soja + 0,75% de óleo soja totalmente hidrogenado
- T5: Óleo de soja + 1,00% de óleo soja totalmente hidrogenado

TABELA 2 - Teste do óleo de soja totalmente hidrogenado

INGREDIENTES	TESTES					
		T1	T2	T3	T4	T5
Óleo de soja refinado	%	39,818	39,568	39,318	39,068	38,818
*OSTH	%	0	0,25	0,50	0,75	1,00
Emulsificante PGPR	%	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Vitamina A	%	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
Aroma de manteiga	%	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Antioxidante TBHQ	%	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
Corante urucum óleo cúrcuma	%	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025
Fase aquosa	%	60,00	60,00	60,00	60,00	60,00
Total	%	100	100	100	100	100

*OSTH = Óleo de soja totalmente hidrogenado

3.3.1.2 Preparo da emulsão cristalizada

a) Preparo das fases oleosas e aquosas

No preparo da fase oleosa do Teste E, o óleo de soja totalmente hidrogenado foi aquecido a 100 °C, de modo a eliminar eventual “memória” de cristalização, antes de ser misturado com

o óleo de soja a 50 °C.

Em todos os testes a fase oleosa (todos os ingredientes solúveis em óleo) foi preparada à temperatura de 50 °C. Também na temperatura de 50 °C foi preparada a fase aquosa (todos os ingredientes solúveis em água) de todos os testes.

b) Preparo das emulsões e cristalização

Foram preparadas cargas (batch) de 10 kg de cada um dos testes, na planta piloto descrita no item 3.2.1. A emulsão de cada teste foi formada com a adição da fase aquosa a 50°C, lentamente à fase oleosa, também a 50 °C, sob agitação. As emulsões depois de formadas foram, individualmente, submetidas ao processo de resfriamento e cristalização/plastificação na planta piloto, nas seguintes condições:

- Vazão de 66 kg/h
- Pressão de operação 2 kgf/cm²
- Rotação dos trocadores de calor e plastificadores 600 rpm
- Temperatura da amônia nos trocadores de calor 0 °C
- Temperatura da emulsão na entrada do primeiro trocador de calor, 48 °C
- Temperatura do produto cristalizado na saída do segundo cristalizador, 11 °C

As amostras de cada teste, imediatamente após coletadas, foram mantidas em geladeira sob temperatura entre 5 – 10 °C por 48 horas, para cristalização.

3.3.1.3 Teste de estabilidade das emulsões após a cristalização

As amostras de emulsão foram retiradas da geladeira e depois que atingiram a temperatura ambiente foi colocada uma amostra, de cada teste, em provetas de vidro de 100 mL e rotuladas como T1, T2, T3, T4 e T5, respectivamente, de acordo com a identificação da TABELA 2. As provetas foram colocadas em uma estufa, marca Fanem, modelo 315 SE, regulada para temperatura de 35 °C. Periodicamente as provetas foram avaliadas quanto à separação de água e/ou óleo, sendo feito registro dos dados obtidos bem como da temperatura da estufa. Após 77 dias o teste foi dado como concluído.

3.3.2 Avaliação da dosagem ótima dos emulsificantes

Considerando-se que é comum o uso de Monoglicerídeo e PGPR como emulsificantes de margarinas com baixo teor de lipídios (abaixo de 50%). Realizou-se um planejamento experimental com fatorial 2^2 para se determinar a dosagem ótima dos emulsificantes UP/B (monoglicerídeo destilado) e ADMUL WOL (PGPR), utilizando-se como ferramenta a Metodologia de Superfície de Resposta, conforme descrito por BRUNS *et. al.* (1996). Para tal, foram preparadas amostras de emulsão de margarina com 40% de lipídios. Na TABELA 3 é apresentada a matriz do planejamento experimental, compreendendo um total de 11 pontos sendo 4 pontos fatoriais, 4 pontos axiais ($\alpha=1,41$) e 3 pontos centrais.

A dosagem de monoglicerídeo destilado UP/B foi baseada na informação contida no boletim de descrição de produto PD 46 -16.0EN da Danisco, que recomenda para margarinas de baixo teor de lipídios (*low fat spreads*) a dosagem de 0,5 – 1,0%.

TABELA 3 - Dosagem de emulsificantes – Matriz do planejamento experimental

Ensaio	Variáveis independentes			
	Valores codificados		Valores reais (%)	
	Monoglicerídeo	PGPR	Monoglicerídeo	PGPR
1	-1	-1	0,5	0,2
2	+1	-1	0,9	0,2
3	-1	+1	0,5	0,4
4	+1	+1	0,9	0,4
5	0	-1,41	0,7	0,16
6	0	1,41	0,7	0,44
7	-1,41	0	0,42	0,3
8	1,41	0	0,98	0,3
9	0	0	0,7	0,3
10	0	0	0,7	0,3
11	0	0	0,7	0,3

A adição do PGPR foi baseada no limite de dosagem permitido, de 4000 mg/kg, como aditivo, de acordo com a Portaria nº 372, de 04 de setembro de 1997, do Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento.

A avaliação da dosagem ótima dos emulsificantes foi realizada nas seguintes etapas:

- Preparo das amostras de emulsão para o experimento

- Teste de estabilidade das amostras de emulsões

3.3.2.1 Preparo das amostras de emulsão para o experimento

Foram preparados 11 testes de emulsão, com volume de 400 gramas cada, com dosagem dos emulsificantes Monoglicerídeo e PGPR de acordo com as respectivas colunas dos Valores reais da TABELA 3. A emulsão utilizada no teste foi preparada pela mistura de 60% de fase aquosa em 40% de fase oleosa, cujas composições foram as seguintes:

- Fase aquosa – composição: 95,253% de água potável; 0,17% de benzoato de sódio; 0,17% de sorbato de potássio; 0,017% de EDTA; 0,05% de ácido cítrico; 0,17% de soro leite em pó; 4,17% de sal (cloreto de sódio), sem iodo.
- Fase oleosa – composição: 99,92% de **blend* de óleos e gorduras + ***monoglicerídeo* + ***PGPR*; 0,020% de TBHQ; 0,004% de vitamina A; 0,006% corante urucum óleo cúrcuma; 0,050% aroma de manteiga. Onde:

- **Blend* de óleos e gorduras: 50% óleo de soja refinado + 25% óleo de palma refinado + 2,5% óleo de soja totalmente hidrogenado refinado + 22,5% gordura interesterificada refinada (gordura vegetal HSLTL).
- ***Monoglicerídeo* + ***PGPR*: dosagens de cada, de acordo com a TABELA 3.

c) Emulsões preparadas

Foram preparadas 11 porções de 400 gramas, sendo a dosagem de emulsificantes de acordo com o planejamento experimental, com a seguinte composição:

- ✓ 60 % de fase aquosa
- ✓ 40 % da soma do *blend* de ingredientes + emulsificantes

d) Preparo das porções de emulsão

As porções de emulsão foram preparadas em laboratório, utilizando-se um béquer de vidro de 600 mL, um agitador marca Fisaton mod.713 e uma chapa aquecedora marca Quimis modelo Q310-21B, conforme montagem mostrada na FIGURA 11. A sequência de preparo foi a seguinte:

- A fase oleosa foi preparada adicionando-se o *blend* de ingredientes e emulsificantes aquecidos a 55 °C e o óleo de soja totalmente hidrogenado aquecido a 85 °C ao béquer de 600 mL, sob agitação.
- A fase aquosa aquecida a 55 °C foi adicionada sob agitação sobre a fase oleosa

- O aquecimento foi controlado para manter a emulsão na temperatura de 55 °C
- O tempo total de preparo e agitação (em média 200 rpm), de cada porção de emulsão, foi de 12 minutos
- Depois de pronta cada emulsão, foram separadas 2 amostras e colocadas em provetas de vidro, com 100 mL de emulsão cada, formando ao final 2 conjuntos de 11 amostras, que foram destinados a testes de estabilidade acelerada, a 35 e 50 °C respectivamente.
-

A FIGURA 11 apresenta a montagem do conjunto utilizado no preparo das emulsões, composto de aquecedor, béquer e agitador.

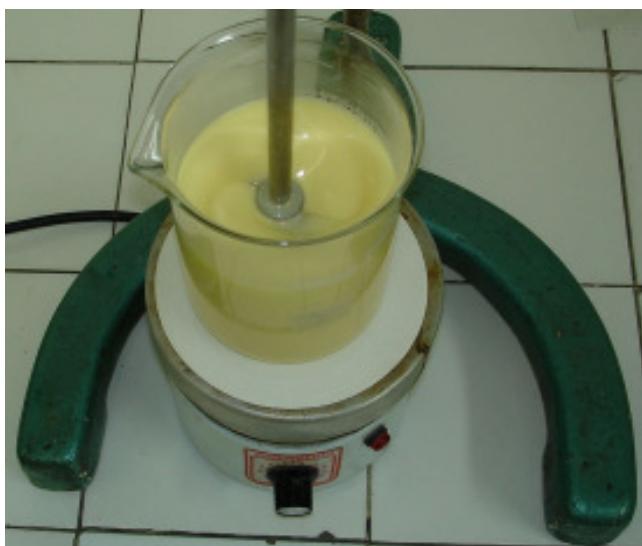


FIGURA 11 - Otimização da dosagem de emulsificantes – Preparo das emulsões

3.3.2.2 Teste de estabilidade das amostras de emulsões

As provetas de cada conjunto foram identificadas com números de 1 a 11, respectivamente, de acordo com a identificação da TABELA 3 (planejamento experimental). Um conjunto de provetas foi colocado em uma estufa, marca Fanem modelo 315 SE, regulada em temperatura de 35 °C e o outro conjunto foi colocado em outra estufa, da mesma marca e modelo, regulada em temperatura de 50 °C. Periodicamente as provetas de cada conjunto foram avaliadas quanto à separação de água e/ou óleo, sendo feito registro dos dados bem como da temperatura da estufa. A FIGURA 12 mostra um conjunto de provetas, de 100 mL, com as

respectivas emulsões, que foi colocado na estufa para avaliação de estabilidade.

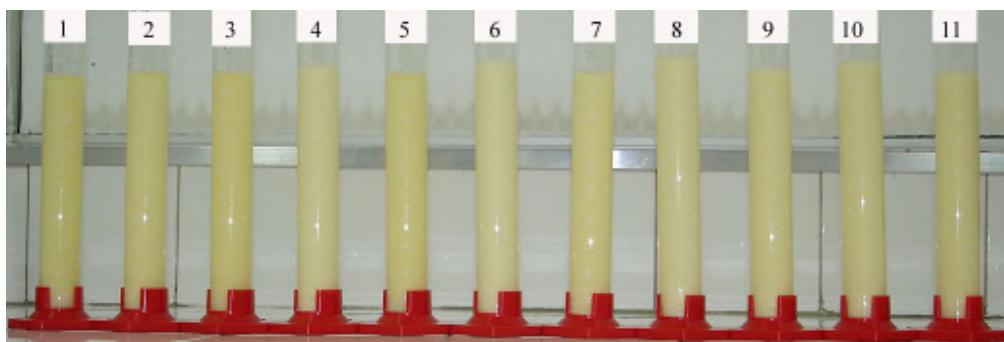


FIGURA 12 – Conjunto de provetas preparado para o teste

3.3.3 Preparação da margarina em escala piloto para estudo de estabilidade

Para a preparação da margarina levou-se em conta que o objetivo do trabalho foi testar um produto de mesa, com 40% de lipídios e classificado como zero *trans*, destinado ao consumo popular. Este tipo de produto é, muitas vezes, transportado e/ou armazenado sem refrigeração até chegar à mesa do consumidor. Portanto, sua formulação levou em conta o uso de ingredientes que pudessem conferir ao produto uma maior estabilidade à temperatura elevada (30 °C) e que tivessem um menor custo.

Com base nos resultados da Avaliação do óleo de soja totalmente hidrogenado como estabilizante de emulsão e resultados do teste de dosagem ótima dos emulsificantes, foram preparados 2 conjuntos de amostras de margarinas.

3.3.3.1 Formulação das margarinas para estudo de estabilidade

Nos 2 conjuntos de amostras de margarinas foi utilizada como fase aquosa a seguinte formulação, representando 60% do produto final: 57,165% de água potável; 0,10% de benzoato de sódio; 0,10% de sorbato de potássio; 0,01% de EDTA; 0,025% de ácido cítrico; 0,10% de soro de leite; 2,5% de sal (cloreto de sódio), todas as dosagens com base no produto final.

A TABELA 4 apresenta as dosagens de ingredientes utilizados na formulação das margarinas

preparadas.

TABELA 4 – Preparo de margarinas para o estudo de estabilidade - Ingredientes

INGREDIENTES		CONJUNTOS DE AMOSTRAS	
		C1	C2
Óleo de soja refinado	%	20,00	20,00
Óleo de soja totalmente hidrogenado	%	0,60	1,00
Gordura interesterificada de palma	%	9,207	9,107
Óleo de palma	%	9,207	9,107
Emulsificante Monoglicerídeo dest.	%	0,62	0,50
Emulsificante PGPR	%	0,33	0,25
Vitamina A	%	0,0015	0,0015
Aroma de manteiga	%	0,025	0,025
Antioxidante TBHQ	%	0,008	0,008
Corante urucum óleo cúrcuma	%	0,0025	0,0025
Fase aquosa	%	60,00	60,00
Total	%	100	100

3.3.3.2 Produção das margarinas em planta piloto

a) Preparo da fase oleosa

O óleo de soja totalmente hidrogenado foi aquecido a 90 °C, sob atmosfera de nitrogênio, e em seguida misturado com óleo de soja líquido (sem hidrogenar), previamente aquecido à temperatura de 50 °C, na proporção de 10 partes do óleo sem hidrogenar para 1 parte do óleo hidrogenado. A mistura resultante foi mantida à temperatura de 55 °C até o momento do uso. O restante do óleo de soja, a gordura interesterificada e o óleo de palma foram juntados e aquecidos à temperatura de 55 °C, sendo os demais ingredientes lipossolúveis dissolvidos nessa mistura;

b) Preparo da fase aquosa

O soro de leite em pó foi dissolvido em água potável na proporção de 10%, sendo a solução submetida à pasteurização a 85 °C e em seguida conservada em geladeira até o momento do uso. O restante da água potável foi aquecido a 55 °C, sendo os demais ingredientes hidrossolúveis dissolvidos no mesmo;

c) Produção das margarinas na planta piloto

Foram preparadas cargas (*batch*) de 20 kg de cada um dos testes, na planta piloto descrita no item 3.2.1. A emulsão de cada teste foi formada com a adição da fase aquosa a 55 °C, lentamente à fase oleosa, também a 55 °C, sob agitação, a solução de soro de leite foi dosada por último, imediatamente após sua retirada da geladeira.

As emulsões depois de formadas foram, individualmente, submetidas ao processo de resfriamento e cristalização/plastificação na planta piloto, nas seguintes condições:

- Vazão da emulsão: 58 kg/h
- Pressão de operação: 25 a 28 kgf/cm²
- Rotação dos trocadores de calor e plastificadores: 600 rpm
- Temperatura da amônia nos trocadores de calor: -3 °C
- Temperatura de preparo da emulsão: 55 °C
- Temperatura do produto cristalizado na saída do segundo cristalizador: 10 °C

A FIGURA 13 mostra o momento da coleta das amostras produzidas na planta piloto.



FIGURA 13 – Coleta de amostra de margarina produzida na planta piloto

Foram recolhidos cerca de 40 potes de margarina, de cada carga processada, com aproximadamente 250 gramas cada. As amostras recolhidas, imediatamente após coletadas, foram mantidas em geladeira sob temperatura entre 5 – 10 °C por no mínimo 48 horas, para completar a cristalização, antes do início dos testes de estabilidade.

3.3.4 Armazenagem das amostras em geladeira a 5 °C e em estufa sob temperatura de 30 °C

- Armazenagem em geladeira.

Metade das amostras separadas, de cada teste (20 potes), foi armazenada em uma geladeira, do tipo domestica, da marca Electrolux adaptada com um controlador de temperatura da marca Novus modelo N480D, que permitiu o controle de temperatura em 5 ± 2 °C. A FIGURA 14 mostra a referida geladeira e as condições de armazenagem dos potes de amostras.

Controlador de temperatura



FIGURA 14 – Armazenagem das amostras em geladeira

- Armazenagem na estufa

A outra metade das amostras separadas, 20 potes de cada teste, foi armazenada em uma estufa marca Fanem, modelo 315 SE, adaptada com um controlador de temperatura da marca Contemp modelo TCM44, que permitiu o controle de temperatura em 30 ± 1 °C. Antes de serem colocados na estufa, foi feita a retirada da camada superficial de margarina de cada pote, de modo a proporcionar um espaço livre de aproximadamente 3 - 5 mm de altura, entre a tampa e a superfície do produto, para acomodar uma possível dilatação volumétrica do produto com o aquecimento. Como a estufa não tem sistema de frio, foi necessário instalá-la em uma sala com temperatura inferior a 20 °C. A FIGURA 15 mostra a estufa e as condições de

armazenamento dos potes de amostras.



FIGURA 15 – Armazenagem das amostras em estufa

3.3.5 Avaliação da estabilidade das amostras de margarina armazenadas na estufa em temperatura de 30 °C

A avaliação da estabilidade das amostras de margarinas armazenadas sob temperatura de 30 °C foi feita pelas análises efetuadas em amostras (2 a 3 potes), de cada teste, retiradas quinzenalmente, tanto da geladeira quanto da estufa.

A avaliação de estabilidade foi baseada nos resultados das seguintes análises efetuadas nas amostras de margarinas:

- Análises físico-químicas
- Determinação de Consistência (*Yield Value*)
- Análises microbiológicas
- Análises sensoriais, sendo

- Discriminativos: Teste triangular com degustadores não treinados – avaliação quinzenal das amostras de margarina armazenadas na geladeira e na estufa.
- Afetivos: Teste de aceitabilidade, de amostras de margarina armazenadas na geladeira e na estufa ao final de 75 dias de armazenamento.

3.3.5.1 Análises físico-químicas

Foram feitas análises nas amostras de margarinas “tal e qual” (produto acabado) e após a quebra de emulsão das mesmas, na fase oleosa separada. A quebra de emulsão das margarinas foi feita por aquecimento à temperatura de 95 °C durante 1 hora. O aquecimento nesta temperatura foi necessário devido o alto grau de emulsificação (dosagem de emulsificantes) das margarinas, o qual é comum em margarinas com baixo teor de lipídios.

As análises realizadas foram as seguintes:

- Produto acabado: Índice de acidez, teor de umidade e teor de cloreto de sódio
- Fase oleosa: Ponto de gota Mettler, perfil de gordura sólida, ácidos graxos livres e índice de peróxidos

A determinação dos valores de índice de peróxido foi realizada na fração oleosa separada das amostras de margarinas, submetidas ao aquecimento sob vácuo em temperatura superior a 60 °C, com posterior filtragem sobre uma camada de sulfato de sódio.

3.3.5.2 Determinação de consistência (*Yield Value*)

A determinação do valor de consistência (*Yield Value*) teve como objetivo a avaliação instrumental da cremosidade da margarina pelo conceito de consistência estabelecido por Haighton (1959) pelo uso do teste de cone de penetração em condições padronizadas, como segue:

- | | |
|-------------------------------|------------------------------------|
| • Cone: | Cone de acrílico com ângulo de 60° |
| • Profundidade de penetração: | 10 mm |
| • Velocidade de penetração: | 2 mm/s |
| • Tempo de penetração: | 5 segundos |

Margarinas que apresentem valores de consistência (*Yield Value*) entre 100 e 1000 são consideradas espalháveis, na temperatura do teste. Com valores entre 1000 e 1500 são consideradas muito duras e estão no limite de espalhabilidade.

Foram feitas análises quinzenais em amostras retiradas de cada conjunto armazenado na geladeira a 5 ± 2 °C e em amostras retiradas de cada conjunto armazenado na estufa à temperatura de 30 ± 1 °C. As amostras foram condicionadas por 24 horas a 10 °C antes das análises. A temperatura de 10 °C foi escolhida por representar aproximadamente a temperatura que a margarina está disponível na mesa do consumidor. Também foram feitas análises de consistência a 15 °C em amostras dos Conjuntos 1 e 2 ao final dos 75 dias de armazenamento.

3.3.5.3 Análises microbiológicas

Foram feitas análises, quinzenalmente, nas amostras de margarinas armazenadas na geladeira, bem como nas amostras retiradas da estufa. Foram realizadas análises de Contagem Padrão em Placas, Bolores e Leveduras e Coliformes Totais, com base no Anexo I da IN 62 - MAPA.

3.3.5.4 Análises sensoriais

3.3.5.4.1 *Análise sensorial discriminativa – Teste triangular*

Foram realizados testes sensoriais discriminativos, utilizando-se como técnica o Teste Triangular, com provadores não treinados, para determinação de diferença perceptível entre as amostras de margarinas armazenadas em geladeira e as armazenadas em estufa durante 15, 30, 45, 60 e 75 dias de armazenamento.

3.3.5.4.2 *Análise sensorial afetiva – Teste de aceitabilidade*

Após 75 dias de armazenagem na estufa foi feito um teste de aceitabilidade utilizando se amostras do Conjunto 1, comparadas com amostras do mesmo conjunto, armazenadas na geladeira.

3.4 ANÁLISES

3.4.1 Análises físico-químicas

Foram executadas análises físico-químicas em óleos e gorduras, emulsões e margarinas e em fases aquosas, compreendendo produtos intermediários e produtos acabados.

3.4.1.1 Análises de óleos e gorduras

- % Acidez livre (como ácido oléico) – determinado conforme descrito no método AOCS Ca 5a – 40.
- % Umidade e voláteis – determinado conforme descrito no método AOCS Ca 2c - 25.
- Índice de peróxido – determinado conforme descrito no método AOCS Cd 8 – 53.
- Teor de gordura sólida (SFC) – determinado conforme descrito no método AOCS Cd 16 – 81.
- Ponto de Gota Mettler – determinado conforme descrito no método AOCS Cc 18 – 80.
- Índice de Íodo – determinado conforme descrito no método AOCS Cd 1 -25.
- Composição de ácidos graxos – determinado conforme descrito no método AOCS CE 1c – 89.
 - Foi utilizado um Cromatógrafo a gás, marca CGC AGILENT MOD. 7850 SERIES GC SYSTEM, nas seguintes condições de operação:
 - Coluna capilar HP 88 (88% cyanopropyl) aryl-polysiloxane, dimensões 60 m, diâmetro interno: 0,25 mm e 0,25 µm filme.
 - Condições de operação do cromatógrafo: fluxo da coluna: 1 mL/min; velocidade linear: 24 cm/s; temperatura do detector: 280 °C; temperatura do

injetor: 250 °C; temperatura do forno: 155 °C; gás de arraste: hidrogênio e volume injetado 1 µL.

3.4.1.2 Análises de emulsões e margarinas

- % Umidade – determinado por secagem da amostra a 103 ± 2 °C, conforme descrito no método 472/IV dos “Métodos físico-químicos para análises de alimentos” - Instituto Adolfo Lutz.
- % Sal (Na Cl) – determinado por titulação com solução padrão de nitrato de prata 0,1 M, usando como indicador cromato de potássio, conforme descrito no método 028/IV dos “Métodos físico-químicos para análises de alimentos” - Instituto Adolfo Lutz.
- Índice de acidez – determinado por titulação com solução padrão de NaOH 0,1 N, conforme descrito no método AOCS Ca 5a – 40.
 - Quebra da emulsão para separação da fase oleosa – conforme descrito no método 471/IV dos “Métodos físico-químicos para análises de alimentos” - Instituto Adolfo Lutz. Devido à dificuldade de quebrar a emulsão das margarinas foi necessário aquecer as amostras à temperatura de 95 °C, muito acima do que é determinado pelo citado método (entre 40 e 45 °C).
- Índice de peróxido – determinado conforme descrito no método AOCS Cd 8 – 53.
 - A separação da fase oleosa das margarinas foi realizada pelo aquecimento do produto, sob vácuo, à temperatura >60 °C, sendo o material seco obtido submetido à filtração sobre uma porção de sulfato de sódio anidro, contido em um papel filtro. Conforme procedimento descrito por CAPONIO; GOMES; BILANCIA (2003).

3.4.1.3 Análises da fase aquosa

- pH – determinado eletrometricamente, conforme descrito no método 017/IV dos “Métodos físico-químicos para análises de alimentos” - Instituto Adolfo Lutz.

- % Sal (Na Cl) – determinado por titulação com solução padrão de nitrato de prata 0,1 M, utilizando como indicador cromato de potássio, conforme descrito no método 028/IV dos “Métodos físico-químicos para análises de alimentos” - Instituto Adolfo Lutz.

3.4.2 Análises microbiológicas

Em soro de leite, água e margarina foram feitas as seguintes análises

- Contagem Padrão em Placas - mesófilos (contagem em placas de UFC/g), utilizando PCA (agar padrão para contagem em placas) como meio de cultura e incubação a 36 °C, conforme descrito no Capítulo I do Anexo I da IN 62 – MAPA.
- Bolores e Leveduras (contagem em placas de UFC/g), utilizando PDA (agar batata dextrose) como meio de cultura e incubação a 28 °C, conforme descrito no Capítulo II do Anexo I da IN 62 – MAPA.
- Coliformes Totais a 36 °C (contagem em placas de UFC/g), utilizando VRBA (agar bile violeta vermelho) como meio de cultura e incubação a 36 °C, conforme descrito no Capítulo VI do Anexo I da IN 62 – MAPA.

3.4.3 Análise sensorial e reológica da margarina

Todas as avaliações foram feitas, de forma comparativa, entre as amostras armazenadas sob refrigeração em temperatura de 5 ± 2 °C e em estufa sob temperatura de 30 ± 1 °C.

3.4.3.1 Análise sensorial discriminativa – Teste triangular

Com o objetivo de acompanhar as alterações de qualidade sensorial sofridas pelas amostras das margarinas armazenadas na estufa à temperatura de 30 ± 1 °C. Foram realizados testes discriminativos para determinar se existia diferença perceptível entre as amostras armazenadas na geladeira e as armazenadas na estufa. Para tal, foi utilizada a técnica do teste

triangular.

Os testes foram realizados utilizando-se provadores não treinados, com hábito de consumo de margarinas. Foram testadas as amostras armazenadas em estufa durante 15, 30, 45, 60 e 75 dias de armazenamento em comparação com as respectivas amostras armazenadas na geladeira à temperatura de 5 ± 2 °C.

Foram escolhidos grupos com um mínimo de 10 provadores por teste, entre os funcionários da empresa Vida Alimentos. Como “amostra diferente”, foram colocadas as que foram armazenadas na estufa. Foi solicitado aos provadores, que além da escolha da amostra diferente também fizessem um comentário sobre a razão da escolha. Também foi recomendado que a margarina fosse degustada sobre uma torrada ou biscoito tipo água e sal. Durante os testes, o ambiente foi mantido com iluminação reduzida, para evitar discriminação devido à eventual variação de coloração entre as amostras.

A FIGURA 16 mostra a apresentação das amostras de margarinas, aos provadores, no teste triangular para escolha da amostra diferente.



FIGURA 16 – Teste triangular – Apresentação das amostras aos degustadores

O teste foi aplicado com base no descrito em “Teste Triangular” tópico 5.3 do livro “Análise Sensorial: Testes Discriminativos e Afetivos” publicado pela SBCTA. A análise estatística dos resultados foi baseada nos parâmetros da “Tabela 6” do referido livro.

3.4.3.2 Análise sensorial afetiva – Teste de aceitabilidade

Para uma avaliação sensorial estatisticamente mais representativa das amostras armazenadas

na estufa comparada com as amostras armazenadas na geladeira foi realizado um teste comparativo de aceitabilidade com amostras, do Conjunto 1, armazenadas na geladeira à temperatura de 5 ± 2 °C e amostras armazenadas na estufa após 75 dias à temperatura de 30 ± 1 °C, utilizando-se um teste de aceitabilidade, como segue:

- Provadores: 75 Alunos e Funcionários do Instituto Mauá de Tecnologia - consumidores de margarina.
- Local: Laboratório de Análise Sensorial do Instituto Mauá de Tecnologia - cabines individuais.

Teste utilizado: Preferência Indireta utilizando escala hedônica de 9 pontos, variando de “Desgostei Extremamente” (1) até “Gostei Extremamente” (9). As expressões foram associadas a valores numéricos que foram tratados estatisticamente por análise de variância (ANOVA). Também foi solicitado aos provadores que opinassem quanto sua intenção de compra do produto, com opções para “compraria”, “não compraria” e “talvez compraria”.

As amostras foram aplicadas em torradas, codificadas, e apresentadas aos provadores conforme apresentado na FIGURA 17.



FIGURA 17 – Teste de aceitabilidade – Apresentação das amostras aos provadores

O teste foi aplicado com base no descrito em “Testes de aceitabilidade” tópico 6.5.1.3 do livro “Análise Sensorial: Testes Discriminativos e Afetivos” publicado pela SBCTA.

3.4.3.3 Avaliação reológica de textura

Foram feitos testes de penetração com cone, utilizando o Analisador de Textura apresentado no item 3.2.2. As amostras de margarina foram testadas à temperatura de 10 °C após condicionamento das mesmas por 24 h nessa temperatura.

Baseado em HAIGHTON (1959), foram feitas determinações do valor *YIELD VALUE* nas amostras de margarinas, após o condicionamento de temperatura, nas seguintes condições de operação do Analisador de textura:

- Cone: Cone de acrílico com ângulo de 60°
- Profundidade de penetração: 10 mm
- Velocidade de penetração: 2 mm/s
- Tempo de penetração: 5 segundos

Foi utilizada a seguinte fórmula para os cálculos: $C = K \times W/p^{1,6}$

Onde: $C = YIELD\ VALUE$ (gf/cm²)

K = Constante do cone (cone 60° = 2815)

W = Carga máxima lida no aparelho (gramas)

p = Profundidade de penetração (10 mm)

Em cada teste foram feitas no mínimo 4 leituras da carga aplicada, sendo utilizada a média aritmética das leituras para o cálculo do valor de consistência (*Yield Value*).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AVALIAÇÃO DO USO DO ÓLEO DE SOJA TOTALMENTE HIDROGENADO COMO ESTABILIZANTE DE EMULSÃO DO TIPO ÁGUA EM ÓLEO

A TABELA 5 apresenta o perfil de gordura sólida do óleo de soja totalmente hidrogenado, o qual tem como característica um elevado ponto de fusão (68,9 °C) e um conteúdo de gordura sólida com pouca variação, 99 a 97,8% na faixa de temperatura de 10 a 45 °C, respectivamente.

TABELA 5 – Perfil de gordura sólida do óleo de soja totalmente hidrogenado

GORDURA VEGETAL	Ponto de Gota Mettler	CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA (SFC)					
		10 °C	21,1 °C	26,7 °C	33,3 °C	37,8 °C	45 °C
	°C	%	%	%	%	%	%
*OSTH	68,9	99,0	98,8	98,4	98,2	98,2	97,8

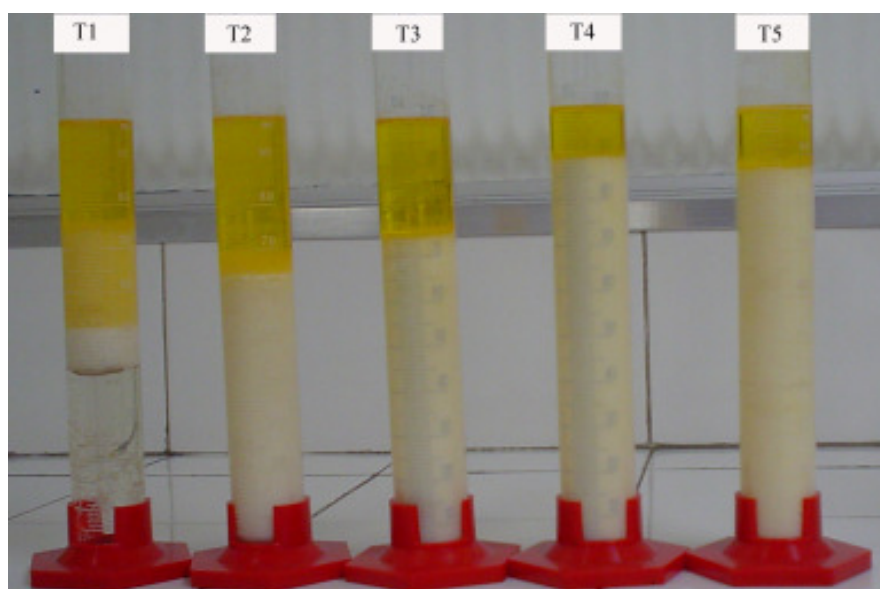
*OSTH: Óleo de soja totalmente hidrogenado

O conjunto de provetas com os testes para avaliação do óleo de soja totalmente hidrogenado nas dosagens de 0,25; 0,50; 0,75 e 1% em emulsão de margarina com 40% de lipídios foi mantido na estufa por 77 dias na temperatura de 36 ± 1 °C. A FIGURA 18 apresenta o conjunto de provetas após ser retirado da estufa.

Na TABELA 6 é apresentado um resumo dos resultados observados ao final dos 77 dias de armazenagem. Verificou-se que as emulsões apresentaram separações em até 4 fases, amostras T1, T2 e T3, e em duas fases, amostras T4 e T5. Do ponto de vista da estabilização da emulsão as amostras T4 e T5 apresentaram praticamente a mesma eficiência, com separação de 8 e 9 mL de óleo respectivamente e nenhuma separação de água. Considerando-se o conjunto de testes realizados, concluiu-se que a melhor dosagem de óleo de soja totalmente hidrogenado deve ser um valor maior que 0,50 e menor ou igual a 0,75%.

Esses resultados concordam de forma aproximada com os valores de dosagens encontrados por HODGE e ROUSSEAU (2005), em seu estudo sobre estabilidade de emulsões, com base

no mecanismo de estabilização de *Pickering* e a “molhabilidade” dos cristais nas fases contínua e dispersa. Utilizando cristais de gorduras, micronizados, de óleos de canola e algodão totalmente hidrogenados, para estabilizar emulsões de água (20%) em óleo com dosagem de 0,125% de PGPR, verificaram que em dosagens de óleos de canola e de algodão totalmente hidrogenados, de 0,125, 0,25, 0,50, 1,0 e 2%, armazenadas por 10 dias, as emulsões com óleo de canola foram levemente superiores, em resistência a sedimentação, nas dosagens de 0,125 e 0,25% que o óleo de algodão. Os testes de emulsão com dosagens mínimas de 0,25% de óleo de canola totalmente hidrogenado ou 0,5% de óleo de algodão totalmente hidrogenado apresentaram uma separação de óleo sobrenadante menor que 5% e sem evidências de separação de água.



Dosagens de óleo de soja totalmente hidrogenado
T1 = 0%; T2 = 0,25%; T3 = 0,50%; T4 = 0,75% e T5 = 1,00%

FIGURA 18 - Teste do óleo de soja totalmente hidrogenado – Após 77 dias a 36 ± 1 °C

GARTI, BINYAMIN e ASERIN (1998), em um experimento visando à estabilização de emulsões do tipo água em óleo a partir da adsorção de partículas microcristalinas de gorduras nas interfaces da emulsão na presença de PGPR, concluíram que o PGPR contribuiu para a formação de cristais de triestearina de tamanho submicrônico ($\alpha + \beta'$) apresentando uma pequena faixa de distribuição de tamanhos. Isto resultou em emulsões do tipo água em óleo com maior vida de prateleira e melhor estabilidade. O papel do PGPR parece ser o de prevenir a agregação dos cristais de gordura de tamanho submicrônico na fase oleosa e também de

controlar a formação de uma rede cristalina adequada.

TABELA 6 - Teste do óleo de soja totalmente hidrogenado – Separação de fases após 77 dias a 36 ± 1 °C

FASES SEPARADAS (de cima para baixo)	TESTES				
	T1	T2	T3	T4	T5
	0% Osth	0,25% Osth	0,50% Osth	0,75% Osth	1,00% Osth
	mL	mL	mL	mL	mL
1ª fase - óleo límpido	23	26	23	8	9
2ª fase - óleo + emulsão	25	9	1	0	0
3ª fase - emulsão	9	62	76	92	91
4ª fase – água límpida	43	3	<1	0	0

NOTA: Osth = Óleo de soja totalmente hidrogenado

É possível concluir que o uso do óleo de soja totalmente hidrogenado, com o uso de PGPR, pode contribuir para aumentar a estabilidade de emulsões, mesmo em dosagens menores que 1%. Provavelmente, a rápida cristalização dos triacilgliceróis saturados, presentes no óleo de soja totalmente hidrogenado, favorecem a formação de uma fina rede cristalina capaz de restringir os movimentos das gotículas de água, presentes na emulsão, evitando sua coalescência e consequente separação.

4.2 AVALIAÇÃO DA DOSAGEM ÓTIMA DOS EMULSIFICANTES

O conjunto de amostras armazenado na estufa regulada para 35 °C apresentou uma média de 36 ± 1 °C, e após 61 horas ainda apresentava amostras sem separação de água (amostras 3, 4 e 6) como se pode ver na FIGURA 19.

Como o perfil das separações de água se mostrou muito irregular, optou-se por utilizar o resultado verificado no teste de estabilidade conduzido na estufa regulada a 50 °C para as análises estatísticas. Foi utilizada a leitura feita após 61 horas de estufa, cuja temperatura média verificada em 10 medições foi de 50 ± 3 °C. Como se pode verificar, no gráfico da FIGURA 20, o perfil de separação de água se mostrou muito mais regular e uniforme, o mesmo se verifica quanto à separação de óleo conforme o gráfico da FIGURA 21.

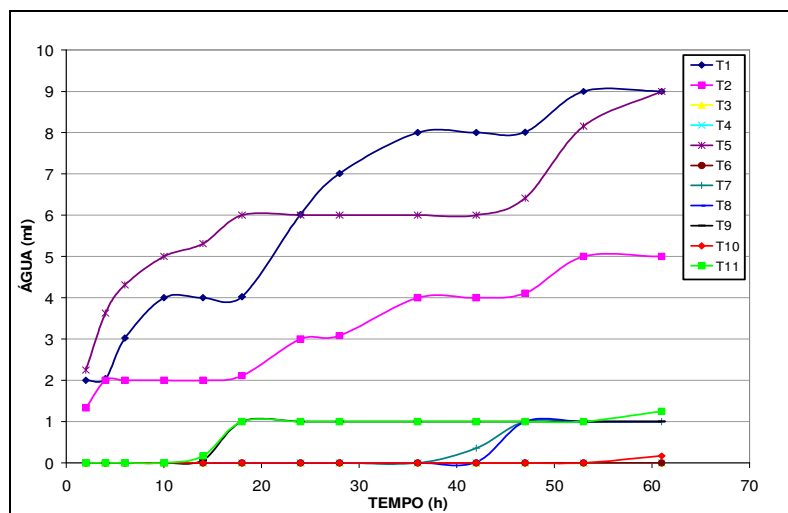


FIGURA 19 - Teste estabilidade das emulsões a 36 ± 1 °C – Separação de água após 61 horas

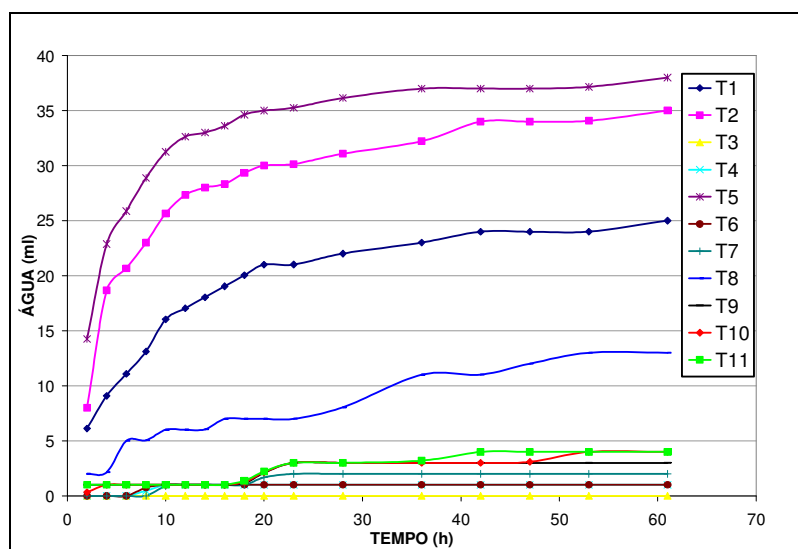


FIGURA 20 - Teste estabilidade das emulsões a 50 ± 3 °C – Separação de água após 61 horas

Para a avaliação dos volumes de água e óleo separados, foram consideradas somente as frações que se apresentaram totalmente límpidas. Os volumes de água e óleo, separados em cada amostra após 61 horas de armazenagem na estufa a 50 ± 3 °C estão relacionados na TABELA 7, completando os dados como variável resposta da matriz do planejamento experimental.

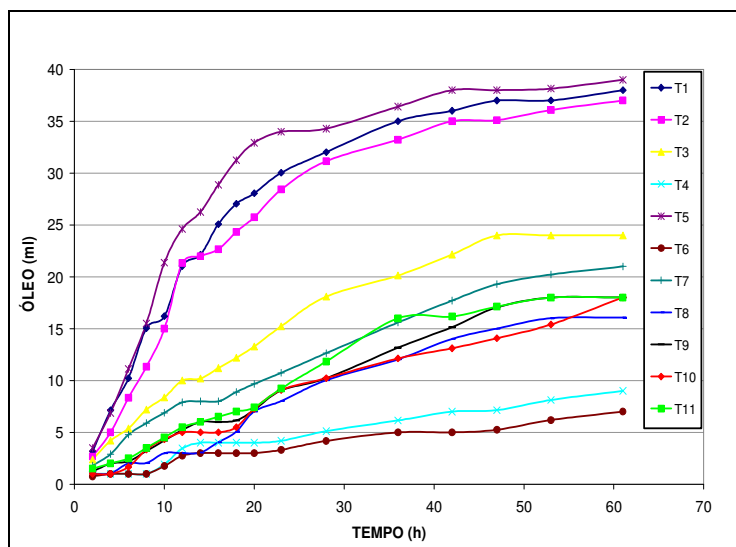


FIGURA 21 – Teste de estabilidade das emulsões a $50 \pm 3^\circ\text{C}$ – Separação de óleo após 61 horas

TABELA 7 - Dosagem de emulsificantes – Matriz do planejamento experimental com a variável resposta

Ensaios	Variáveis independentes				Variável resposta	
	Valores codificados		Valores reais (%)		mL/100 mL emulsão	
	Monoglicerídeo.	PGPR	Monoglicerídeo.	PGPR	mL água	mL óleo
1	-1	-1	0,5	0,2	25,0	38,0
2	+1	-1	0,9	0,2	35,0	37,0
3	-1	+1	0,5	0,4	0,0	24,0
4	+1	+1	0,9	0,4	1,0	9,0
5	0	-1,41	0,7	0,16	38,0	39,0
6	0	1,41	0,7	0,44	1,0	7,0
7	-1,41	0	0,42	0,3	2,0	21,0
8	1,41	0	0,98	0,3	13,0	16,1
9	0	0	0,7	0,3	3,0	18,0
10	0	0	0,7	0,3	4,0	18,0
11	0	0	0,7	0,3	4,0	18,0

Para análise dos resultados obtidos, foi utilizado o Programa de computador MINITAB, visando à obtenção dos coeficientes de regressão, análises de variância (ANOVA), equação do modelo, superfície de resposta e curvas de contorno.

Na TABELA 8 são apresentados os cálculos dos efeitos e dos coeficientes de regressão do modelo, onde se verifica que todos os efeitos e interações são significativos ($P < 0,05$).

TABELA 8 - coeficientes de regressão do modelo codificado

	Coeficientes	Erro padrão	T	P
Média	3,667	0,9985	3,672	0,014
Monoglicerídeos	3,320	0,6114	5,429	0,003
PGPR	-13,916	0,6114	-22,759	0,000
Monoglicerídeos X Monoglicerídeos	2,354	0,7278	3,235	0,023
PGPR X PGPR	8,354	0,7278	11,479	0,000
Monoglicerídeos X PGPR	-2,250	0,8647	-2,602	0,048

Os valores obtidos para $R^2 = 99,3\%$ e R^2 ajustado = $98,6\%$ indicam que o modelo está bem ajustado. A TABELA 9 apresenta os resultados da análise de variância do modelo codificado. Com base nos coeficientes de regressão do modelo codificado, a equação do modelo pode ser expressa como segue:

$$Y = 3,667 + 3,320 X_1 - 13,916 X_2 + 2,354 X_1^2 + 8,354 X_2^2 - 2,250 X_1 X_2$$

Onde:

Y= mL de água separada, por 100 mL de emulsão

X_1 = % de Monoglicerídeo dosado (valores codificados)

X_2 = % de PGPR dosado (valores codificados)

A partir dos resultados da análise de variância verifica-se que a regressão é significativa ($p = 0,000$) e que a falta de ajuste ($p = 0,066$) não é significativa ao nível de 5% de significância indicando que o modelo está bem ajustado e se aplica adequadamente aos valores obtidos.

TABELA 9 - Análise de variância do modelo codificado

Fonte de variação	G. lib.	S. Q.	M. Q.	F	P
Regressão	5	2051,77	410,355	137,20	0,000
Linear	2	1637,34	818,669	273,72	0,000
Quadrático	2	394,19	197,093	65,90	0,000
Interação	1	20,25	20,250	6,77	0,048
Erro residual	5	14,95	2,991		
Falta de ajuste	3	14,29	4,763	14,29	0,066
Erro puro	2	0,67	0,333		
Total	10	2066,73			

A FIGURA 22 apresenta um gráfico comparativo entre os valores observados e os valores estimados pelo modelo, permitindo verificar que a dispersão dos valores é muito pequena, indicando que o modelo está bem ajustado.

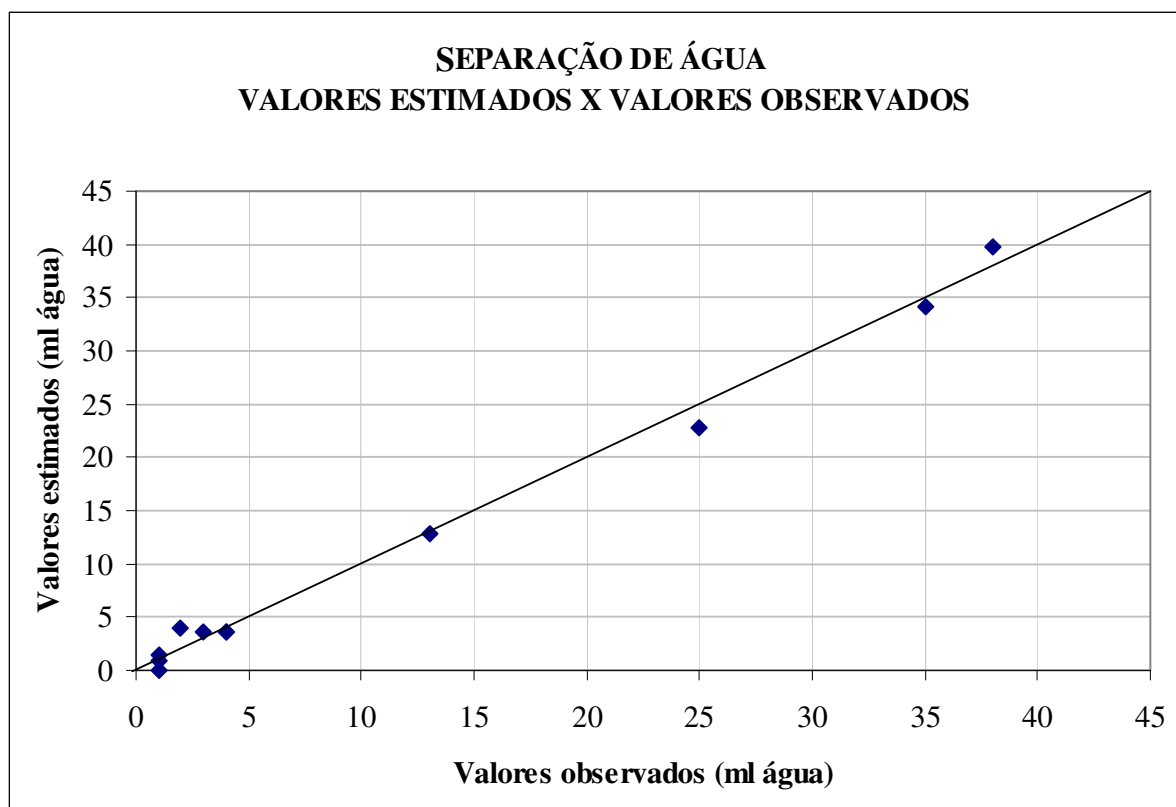


FIGURA 22 – Gráfico comparativo entre os valores observados e os valores estimados pelo modelo

A FIGURA 23 apresenta o gráfico da superfície de resposta do modelo codificado para a separação de água, o qual permite concluir que, entre os dois emulsificantes dosados, o PGPR é muito mais eficiente na estabilização da emulsão, quanto à separação de água, pois a superfície de resposta indica uma menor separação na medida em que aumenta a dosagem de PGPR. Verifica-se que a variação da dosagem do Monoglicerídeo pouco afetou a separação de água, podendo se destacar até que para dosagens acima do ponto médio a separação de água aumentou levemente.

Essa mesma conclusão pode ser tirada da avaliação da equação que descreve o modelo, onde os coeficientes de X_2 e X_1X_2 são negativos, significando que quanto maior a dosagem de X_2 (PGPR) menor será a separação de água. Por outro lado como os coeficientes de X_1 e X_1^2 são positivos, quanto maior a dosagem de X_1 (Monoglicerídeo), maior será a separação de água.

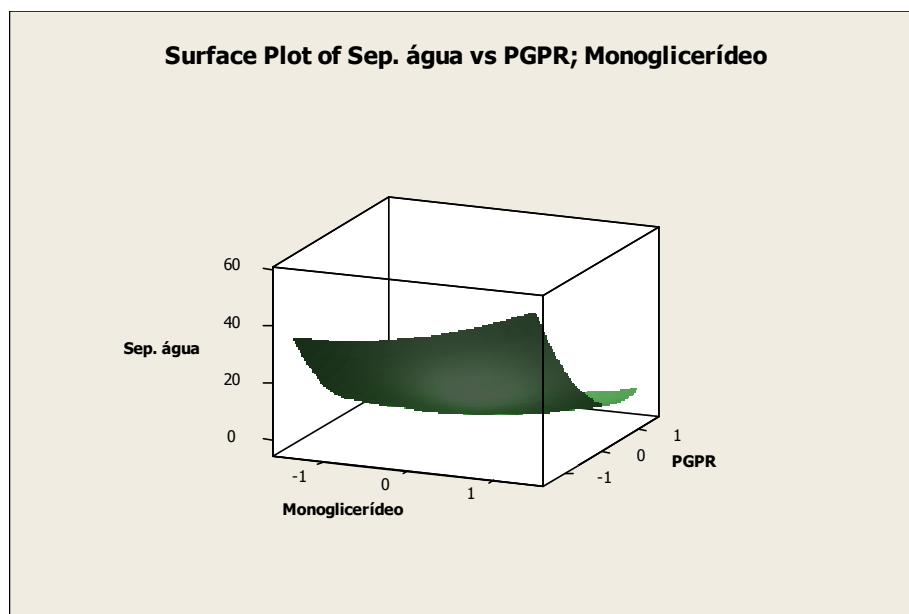


FIGURA 23 – Superfície de resposta do modelo codificado para a separação de água após 61 horas a 50 ± 3 °C

A FIGURA 24 apresenta as curvas de contorno da superfície de resposta, as quais também permitem concluir sobre a eficiência do PGPR na estabilização das emulsões testadas.

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que a dosagem ótima dos emulsificantes é de aproximadamente 0,62% de Monoglicerídeo e 0,33% de PGPR para separação de água igual a zero.

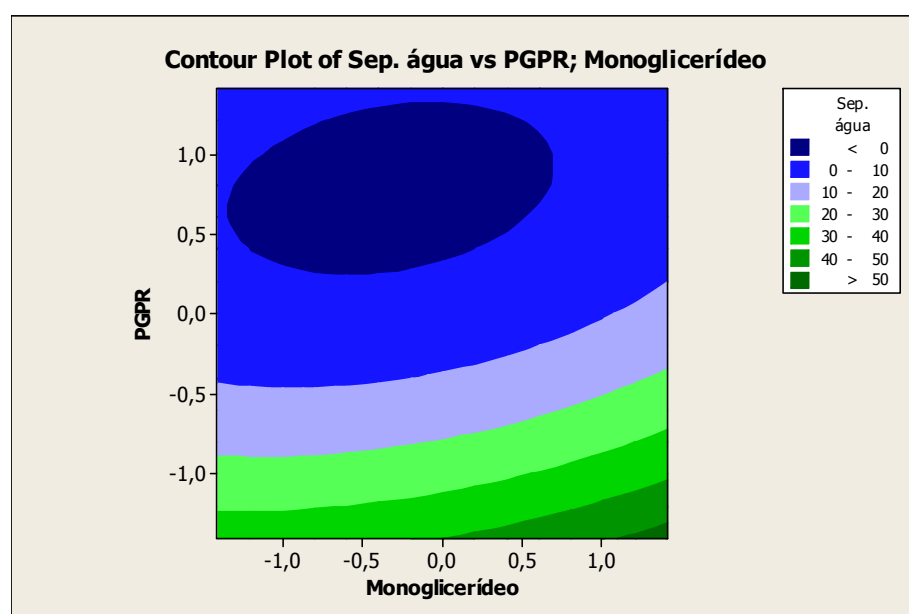


FIGURA 24 – Curvas de contorno do modelo codificado para a separação de água após 61 horas a 50 ± 3 °C

Os resultados obtidos evidenciaram a eficiência do PGPR na estabilização de emulsões do tipo água em óleo. Esse fato foi verificado por GARTI, BINYAMIN e ASERIN (1998) em estudo de estabilização de emulsões do tipo água em óleo, utilizando triestearina totalmente hidrogenada e PGPR, concluíram que o papel do PGPR é principalmente prevenir a agregação dos cristais α ou β' na fase oleosa do que controlar a formação da forma cristalina adequada. O PGPR é conhecido por estabilizar estéricamente as emulsões do tipo água em óleo. Também, que é essencial ter suficiente quantidade de emulsificante na fase oleosa de uma emulsão para garantir uma superfície de adsorção para as partículas de gordura, de modo a reduzir a floculação e os processos de crescimento de cristais e por consequência estabilizar a emulsão.

Em outro estudo, similar ao anterior, GARTI *et al* (1999) concluíram que o PGPR faz uma ponte entre cristais de gordura e água e facilita a ancoragem das partículas de gordura na fase oleosa. O PGPR é um modificador de estrutura de cristais e também inibe o crescimento de cristais de gordura na fase oleosa. ROUSSEAU *et al* (2005), em estudo com cristalização de óleo de algodão totalmente hidrogenado, diluído em óleo de canola, concluiu que o PGPR retardou a transição da forma cristalina dos cristais de gordura de $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$, estabilizando a emulsão.

A importância do PGPR como estabilizante de emulsões, em margarinas de baixo teor de lipídios, fica também evidenciada pela sua presença na lista de ingredientes da maioria dos produtos com teor de lipídios menor que 50%.

4.3 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DE ESTABILIDADE DAS AMOSTRAS

Como já apresentado anteriormente (TABELA 4), os Conjuntos 1 e 2, de amostras produzidas em planta piloto para os testes de estabilidade, tiveram como principais matérias primas oleosas: óleo de soja líquido, óleo de soja totalmente hidrogenado, gordura interesterificada de palma e óleo de palma. A TABELA 10 apresenta o perfil de gordura sólida da Gordura interesterificada de palma e do óleo de palma. Verifica-se que a diferença de perfil entre as duas gorduras é relativamente pequena podendo se destacar que o perfil da gordura interesterificada é de uma gordura mais dura do que a do óleo de palma, embora apresente um teor de gordura sólida de 0% a 45 °C enquanto que o óleo de palma apresenta 1,1% na mesma

temperatura. Provavelmente, isto se deva ao fato que na gordura interesterificada, devido ao processo de interesterificação, os ácidos graxos tenham sido bem distribuídos reduzindo-se a presença de moléculas trisaturadas, diferentemente do óleo de palma, o qual consiste basicamente da mistura de oleína de palma e estearina de palma. O óleo de soja totalmente hidrogenado, cujo perfil já foi apresentado na TABELA 5, é uma gordura extremamente dura devido ser quase que totalmente saturada em virtude do processo de hidrogenação a que foi submetido.

TABELA 10 – Perfil das gorduras utilizadas nos conjuntos de amostras 1 e 2

GORDURAS VEGETAIS	Ponto de Gota Mettler °C	CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA (SFC)					
		10 °C	21,1 °C	26,7 °C	33,3 °C	37,8 °C	45 °C
		%	%	%	%	%	%
Gordura interesterificada de palma	42,5	59,0	32,3	19,5	11,0	7,5	0
Óleo de palma	40,9	51,5	30,9	18,7	10,3	7,4	1,1

A TABELA 11 apresenta a composição em ácidos graxos das principais matérias primas que foram utilizadas, bem como das fases oleosas dos Conjuntos 1 e 2 de margarinas preparadas para os testes de estabilidade. Pela composição de ácidos graxos verifica-se que as matérias primas utilizadas apresentaram, individualmente, um teor de ácidos graxos trans inferior a 1,5%, por essa razão a fase oleosa do Conjunto de amostras 1 apresentou um teor de ácidos graxos trans de 0,84% representando 0,034 g por porção de 10 g de margarina e o Conjunto de amostras 2 apresentou um teor de ácidos graxos trans de 0,90% representando 0,036 g por porção de 10 g de margarina. Os dois conjuntos podem ser denominados como zero trans conforme a portaria (MS) RDC nº 360 de 23/12/2003, que estabelece o teor máximo de 0,2 g de gorduras trans, por porção de 10 g de margarina para que a mesma possa ser denominada de zero trans.

Com base na composição de ácidos graxos da Gordura interesterificada de palma pode-se deduzir que a mesma foi produzida pela interesterificação de óleo de palmiste (ácidos graxos 8:0, 10:0, e 12:0) com óleo de palma e estearina de palma (ácidos graxos 16:0, 18:0 e 18:1).

Foram feitas avaliações visuais das amostras de margarinas, durante todo o período de testes, não tendo sido verificado evidências de quebra de emulsão com a separação de água e/ou óleo e alteração de cor.

TABELA 11 – Composição em ácidos graxos das matérias primas e das fases oleosas

Ácidos Graxos	Óleo de Soja %	Óleo de Palma %	Óleo de Soja Totalmente Hidrogenado %	Gordura Interesterificada de palma %	Fase oleosa Conjunto de amostras 1 %	Fase oleosa Conjunto de amostras 2 %
8:0				0,04	0,03	0,05
10:0				0,04	0,04	0,04
12:0		0,16	0,01	0,75	0,28	0,29
14:0	0,08	1,04	0,08	1,00	0,62	0,57
16:0	11,30	45,14	11,29	41,98	25,68	25,62
16:1	0,08	0,14		0,11	0,11	0,12
17:0		0,08	0,19	0,38	0,07	0,07
17:1						
18:0	3,36	4,36	86,96	6,58	6,34	6,88
18:1	24,36	39,52	0,24	37,94	30,59	30,41
18:1 <i>Trans</i>			0,77	0,96	0,24	0,26
18:2	54,25	9,56		9,23	32,2	31,92
18:2 <i>Trans</i>	0,32			0,38	0,32	0,41
18:3	5,55			0,11	2,85	2,83
18:3 <i>Trans</i>	0,21			0,07	0,28	0,23
20:0	0,49		0,46	0,35	0,30	0,24
22:0				0,08	0,05	0,06

4.3.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

A fase aquosa utilizada no preparo das margarinas apresentou os seguintes resultados de análises: Teor de cloretos de sódio 4,3%; Índice de acidez 0,65 mg KOH/g e pH 4,75. Foram feitas análises das amostras de margarinas (produto acabado) e também foi feita a quebra da emulsão para análise da fração oleosa das mesmas. Verificou-se que:

- **PRODUTO ACABADO:** Pelos resultados de análises de índice de acidez, teor de cloreto de sódio e umidade/voláteis, tanto no Conjunto de amostras C1, quanto no Conjunto de amostras C2, não foi possível detectar qualquer alteração que pudesse ser causada pelas condições e/ou pelo tempo de armazenamento. A TABELA 12 apresenta os resultados das análises do produto acabado e da fase aquosa após quebra da emulsão.

TABELA 12 – Análises físico-químicas – Produto acabado

CONJUNTO DE AMOSTRAS DE MARGARINAS	PRODUTO ACABADO		
	Índice de acidez	Cloreto de sódio	Umidade e voláteis
	mg KOH/g	%	%
Armazenamento na geladeira			
C1 – inicial	0,36 ± 0,02	2,3 ± 0,1	57,5 ± 0,1
C1 – após 75 dias	0,36 ± 0,02	2,4 ± 0,1	57,4 ± 0,1
C2 – inicial	0,40 ± 0,02	2,4 ± 0,1	57,5 ± 0,1
C2 – após 75 dias	0,38 ± 0,02	2,4 ± 0,1	57,6 ± 0,1
Armazenamento na estufa			
C1 – após 75 dias	0,36 ± 0,02	2,4 ± 0,1	57,5 ± 0,1
C2 – após 75 dias	0,36 ± 0,02	2,4 ± 0,1	57,6 ± 0,2

NOTA: Resultados referentes a análises efetuadas em triplicata

➤ FASE OLEOSA

A TABELA 13 apresenta os resultados das análises de ponto de gota Mettler, conteúdo de gordura sólida e acidez livre, efetuadas na fase oleosa, separada das amostras, tanto das armazenadas na geladeira quanto das armazenadas na estufa. Não se verificou qualquer alteração significativa nessas análises. Como não houve alteração na acidez livre pode-se afirmar que não ocorreu hidrólise de moléculas de triacilgliceróis da fração oleosa das margarinas durante o período de armazenagem. Este resultado concorda com o que foi verificado por ZHANG *et al* (2006), em estudo de estabilidade de margarinas, com 82,4% de lipídios, produzidas por interesterificação enzimática e por interesterificação química, com duração de 12 semanas, com armazenamento a 5 °C e 25 °C.

- As análises de índice de peróxidos, da fase oleosa, nas amostras armazenadas na geladeira apresentaram uma pequena alteração durante os 75 dias de armazenamento. No conjunto 1 aumentou de 0,7 para 1,7 mEq O₂/kg e no conjunto 2 aumentou de 0,8 para 2,1 mEq O₂/kg. As amostras armazenadas na estufa apresentaram um aumento muito significativo depois de 30 dias de armazenamento. O conjunto 1 passou de 2,6 para 8,2 mEq O₂/kg no final de 45 dias e para 20,3 mEq O₂/kg no final de 60 dias e no final dos 75 dias apresentou uma redução de velocidade ficando em 22,5 mEq O₂/kg. O conjunto 2 passou de 2,4 para 10,3 mEq O₂/kg no final de 45 dias e para 22,5 mEq O₂/kg no final de 60

dias e no final dos 75 dias apresentou uma redução de velocidade ficando em 25,6. A TABELA 14 apresenta os resultados de análises de índice de peróxidos das margarinas armazenadas na geladeira e na estufa.

TABELA 13 – Análises físico-químicas – Fase oleosa

CONJUNTO DE AMOSTRAS DE MARGARINAS	FASE OLEOSA							
	Ponto de gota Mettler °C	CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA (SFC)						*Acidez livre %
		10 °C	21,1 °C	26,7 °C	33,3 °C	37,8 °C	45 °C	
		%	%	%	%	%	%	
Armazenamento na geladeira								
C1 – inicial	38,4	22,0	7,9	5,3	4,1	2,5	0,0	0,29 ± 0,02
C1 – após 75 dias	38,1	22,3	8,3	5,5	4,1	2,4	0,0	0,28 ± 0,02
C2 – inicial	40,1	24,0	11,4	7,1	6,2	4,2	1,0	0,29 ± 0,02
C2 – após 75 dias	39,8	23,9	11,6	8,1	6,4	4,7	1,1	0,29 ± 0,02
Armazenamento na estufa								
C1 – após 75 dias	38,5	22,5	8,7	5,7	4,3	1,6	0,0	0,28 ± 0,02
C2 – após 75 dias	39,3	24,1	11,9	9,0	6,5	4,6	0,8	0,29 ± 0,02

NOTA: *Acidez livre: expressa como % de ácido oléico – análises realizadas em triplicata

TABELA 14 – Análises químicas – Fase oleosa – Índice de peróxidos

CONJUNTO DE AMOSTRAS DE MARGARINAS	ÍNDICE DE PERÓXIDOS						
	Armaz. geladeira			Armazenado na estufa			
	Inicial	75 dias	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias	75 dias
	mEq O ₂ /kg	mEq O ₂ /kg	mEq O ₂ /kg	mEq O ₂ /kg	mEq O ₂ /kg	mEq O ₂ /kg	mEq O ₂ /kg
Conjunto 1	0,7	1,7 ± 0,3	1,5	2,6	8,2	20,3	22,5 ± 0,4
Conjunto 2	0,8	2,1 ± 0,5	2,4	4,1	10,3	22,5	25,6 ± 0,4

NOTA: Análises ao final dos 75 dias, realizadas em triplicata

O resultado obtido concorda com os resultados de índice de peróxidos verificados ZHANG *et al* (2006), na margarina em que foi utilizada gordura interesterificada pelo processo químico, a qual também apresentou um aumento com características exponenciais até a 10^a semana de armazenamento alcançando 25,2 mEqO₂/kg e reduzindo-se para um valor menor que 10 mEq O₂/kg ao final da 12^a semana. Também verificaram uma pequena redução do teor de tocoferóis na fração oleosa das margarinas, durante o armazenamento.

É possível que a baixa velocidade de aumento do índice de peróxidos, nos primeiros dias de armazenamento, se deva a ação dos antioxidantes naturais, como os tocoferóis, e também dos antioxidantes adicionados na margarina, como por exemplo, o TBHQ.

4.3.2 DETERMINAÇÃO DE CONSISTÊNCIA (*YIELD VALUE*)

A TABELA 15 apresenta os resultados de consistência (*Yield Value*) observados nas amostras armazenadas na geladeira a 5 ± 2 °C, em comparação com os resultados observados nas amostras armazenadas na estufa à temperatura de 30 ± 1 °C.

Observou-se que as amostras armazenadas na geladeira praticamente não sofreram alteração no valor de consistência (*Yield Value*), tendo $0,57 \times 10^3$ gf/cm² como valor inicial e $0,56 \times 10^3$ gf/cm² ao final de 75 dias para o Conjunto 1 e tendo $0,60 \times 10^3$ gf/cm² como valor inicial e $0,57 \times 10^3$ gf/cm² ao final de 75 dias para o Conjunto 2. Diferentemente, as amostras armazenadas na estufa, após o primeiro período de 15 dias de armazenamento praticamente dobraram os valores de consistência (*Yield Value*), sendo que o Conjunto 1 passou do valor inicial de $0,57 \times 10^3$ gf/cm² para $1,15 \times 10^3$ gf/cm² e o Conjunto 2 passou de $0,60 \times 10^3$ gf/cm² para $1,07 \times 10^3$ gf/cm². Após o primeiro período de 15 dias de estufa, até completar os 75 dias os valores de (*Yield Value*) praticamente permaneceram inalterados, sendo que o Conjunto 1 de amostras apresentou o valor de $1,06 \times 10^3$ gf/cm² no final de 75 dias e o Conjunto 2 de amostras, $1,08 \times 10^3$ gf/cm².

TABELA 15 – Determinação de consistência (*yield value*) - Resultados

CONJUNTO DE AMOSTRAS DE MARGARINAS	CONSISTÊNCIA (<i>YIELD VALUE</i>) A 10 °C						
	Armazenado na Geladeira		Armazenado na Estufa				
	Inicial	75 dias	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias	75 dias
	10 ³ gf/cm ²	10 ³ gf/cm ²	10 ³ gf/cm ²	10 ³ gf/cm ²	10 ³ gf/cm ²	10 ³ gf/cm ²	10 ³ gf/cm ²
Conjunto 1	0,57 ± 0,03	0,56 ± 0,04	1,15 ± 0,06	1,12 ± 0,05	1,15 ± 0,06	1,01 ± 0,04	1,06 ± 0,03
Conjunto 2	0,60 ± 0,03	0,57 ± 0,03	1,07 ± 0,07	1,24 ± 0,06	1,12 ± 0,03	0,97 ± 0,08	1,08 ± 0,08

O processo de produção de margarinas promove a cristalização, das gorduras presentes, na forma β' , em virtude do rápido resfriamento e plastificação a que o produto é submetido. Dependendo das condições de armazenamento, do hábito de cristalização das gorduras, a

transição de cristais da forma β' para a forma β ocorre de forma mais lenta ou rápida, implicando em alterações das propriedades reológicas da margarina com piora do derretimento, aparecimento de arenosidade, perda de cremosidade e até quebra de emulsão.

O armazenamento das margarinas testadas à temperatura de 30 °C promoveu a fusão da maior parte da sua gordura cristalizada presente, pois conforme apresentado na TABELA 15 as amostras de margarina do Conjunto 1 (inicial), por exemplo, apresentou um conteúdo de gordura sólida de 22% a 10 °C, de 5,% a 26,7 °C e de 4,1% a 33 °C, portanto o conteúdo de gordura sólida devia estar entre 4 e 5% a 30 °C o que implica no derretimento de aproximadamente 80% da gordura cristalizada presente na margarina a 10 °C.

Depois de retiradas da estufa as amostras foram armazenadas na geladeira, permitindo que as gorduras fundidas voltassem a cristalizar lentamente, provavelmente favorecendo a formação de cristais na forma β , alterando a textura do produto e implicando no aumento verificado na duplicação do valor de *Yield Value* após os primeiros 15 dias de armazenamento. Verificou-se, visualmente, que as amostras retiradas da estufa, após a primeira quinzena de armazenamento, depois de passar 24 horas na geladeira já apresentavam uma significativa redução do seu brilho comparado com as amostras que sempre foram mantidas sob refrigeração.

Os resultados obtidos neste trabalho concordam com o que foi verificado por ZHANG; JACOBSEN; ADLER-NISSEN (2005), em estudo de estabilidade de margarinas, com 82,4 % de lipídios, produzidas por interesterificação enzimática e por interesterificação química, com duração de 12 semanas com armazenamento a 5 °C e 25 °C, com foco somente nas propriedades físicas, verificaram que:

- A transformação de cristais da forma β' para a forma β é acelerada com o armazenamento a alta temperatura. Margarinas armazenadas a 5 °C que tinham 100% de cristais na forma β' , no final de 12 semanas apresentavam 50%. As margarinas armazenadas a 25 °C que também tinham 100% no início após 1 semana apresentavam 58% e ao final da semana 12 apresentavam 20%.
- A dureza das margarinas aumentou com o tempo de armazenagem.

As margarinas enquanto armazenadas somente na geladeira, apresentaram um valor de consistência (*Yield Value*) a 10 °C variando entre 0,56 e $0,60 \times 10^3$ gf/cm², permitindo sua classificação como espalhável a essa temperatura. Entretanto, as amostras que foram armazenadas na estufa, após a primeira quinzena apresentaram valores de consistência (*Yield Value*) superiores $1,0 \times 10^3$ gf/cm², sendo portanto classificadas como duras a 10 °C.

Foram feitas determinações de consistência (*yield value*) a 15 °C nas amostras sendo verificados os seguintes resultados: o Conjunto 1 apresentou o valor de $0,25 \times 10^3$ gf/cm² para as amostras armazenadas na geladeira e o valor de $0,32 \times 10^3$ gf/cm², para as amostras armazenadas na estufa; o conjunto 2 apresentou o valor de $0,27 \times 10^3$ gf/cm² para as amostras armazenadas na geladeira e o valor de $0,49 \times 10^3$ gf/cm² para as amostras armazenadas na estufa. Assim sendo a 15 °C as margarinas armazenadas na estufa podem ser classificadas como espalháveis.

4.3.3 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS

Todas as análises microbiológicas de Contagem Padrão em Placas, Bolors e Leveduras e de Coliformes Totais, realizadas quinzenalmente nas margarinas armazenadas na geladeira e na estufa, apresentaram resultados negativos. Portanto, de acordo com o limite de detecção dos métodos utilizados, os resultados podem ser expressos como <10 UFC/g.

Conforme DELAMARRE e BATT (1999), fatores intrínsecos das margarinas, tais como, tamanho das gotículas da fase aquosa, adição de sal, adição de conservantes e “Boas Práticas de Fabricação” limitam o crescimento da maioria dos microrganismos, incluindo os patogênicos.

Em caso de contaminação de microrganismos, pode ocorrer redução ou mesmo eliminação dependendo das condições de armazenamento conforme o verificado por HOLLIDAY; BEUCHAT (2003), em estudo de inoculação de *salmonella*, *Escherichia coli* O157:H7, e *Listeria monocytogenes*, em margarinas e similares com teores de lipídios variando de 29,6 a 81,6%, verificaram após incubação a 4,4 °C , 10 °C e 21 °C por 94 dias que: Todos os patógenos foram reduzidos mais rapidamente a 21 °C do que a 4,4 °C ou 10 °C. O tempo para eliminação dos patógenos variou de um modo geral de 3 a 5 dias a >94 dias. Concluíram que margarinas não são alimentos potencialmente perigosos, pois não favorecem o crescimento dos patógenos citados. A inibição do crescimento foi atribuída a fatores tais como pH ácido, teor de sal, presença de preservativos, características da emulsão e falta de nutrientes.

4.3.4 ANÁLISE SENSORIAL

4.3.4.1 Análise Sensorial Discriminativa – Teste triangular

O principal objetivo deste teste foi indicar quando as alterações sofridas pelas amostras de margarinas, durante sua armazenagem na estufa, pudessem ser percebidas de modo significativo por consumidores habituais de margarinas. A TABELA 16 apresenta os resultados dos testes realizados quinzenalmente nos Conjuntos 1 e 2. Verificou-se que as amostras do Conjunto 1 com 60 dias de armazenamento a 30 ± 1 °C foram percebidas pelos provadores como diferentes, ao nível de 5% de significância, visto que 9 entre 16 provadores a apontaram como diferente. Como 5 dos 9 provadores indicaram que fizeram a escolha por “boa qualidade” e considerando-se que o Conjunto 2 no mesmo período de armazenamento na estufa apresentou um resultado de acertos de 8 provadores em 16 com acertos escolhidos por “boa qualidade”, optou-se por encerrar o teste ao final da quinzena seguinte, ou seja, com 75 dias. Ao final dos 75 dias de armazenamento na estufa o Conjunto 1 apresentou um resultado de acertos de 8 provadores em 23 com apenas 2 escolhas por “boa qualidade” e o conjunto 2 apresentou um resultado de acertos de 10 provadores em 23 com apenas 1 “escolha por boa qualidade”.

TABELA 16 – Teste triangular - Resultados

CONJUNTO DE AMOSTRAS DE MARGARINAS	ANÁLISE SENSORIAL – TESTE TRIANGULAR				
	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias	75 dias
	nº	nº	nº	nº	nº
CONJUNTO 1					
Provadores não treinados	10	11	14	16	23
Acertos (indicação de boa qualidade)	0	1	3	5	2
Acertos (indicação de má qualidade)	2	2	3	4	6
Total de acertos	2	3	6	9	8
Nº acertos p/ 5% de significância	7	7	9	9	12
CONJUNTO 2					
Provadores não treinados	12	11	14	16	23
Acertos (indicação de boa qualidade)	5	3	2	5	1
Acertos (indicação de qualidade ruim)	2	2	6	3	9
Total de acertos	7	5	8	8	10
Nº acertos p/ 5% de significância	8	7	9	9	12

4.3.4.2 Análise Sensorial Afetiva – Teste de Aceitabilidade

Foi submetido ao teste somente as margarinas do Conjunto 1, tendo como finalidade, uma avaliação estatisticamente mais significativa da percepção do consumidor de margarina quanto às alterações sensoriais, de paladar, da margarina armazenada à temperatura de 30 ± 1 °C em comparação com a que foi armazenada sob refrigeração a 5 ± 2 °C.

Considerando-se a escala hedônica de 9 pontos (1 a 9 pontos) utilizada, a TABELA 17 apresenta um resumo dos resultados das respostas dos 75 provadores. A margarina armazenada na geladeira obteve um total de 543 pontos (80,4% dos 675 pontos possíveis), correspondendo a uma média de 7 pontos, com uma variância de 1 ponto. A margarina armazenada na estufa obteve um total de 486 pontos (72% dos 675 pontos possíveis), correspondendo a uma média de 6 pontos, com uma variância de 2 pontos.

Para a margarina armazenada em geladeira, a opinião média dos provadores correspondeu a “gostei regularmente” da escala hedônica. Para a margarina armazenada em estufa, a opinião média dos provadores correspondeu a “gostei ligeiramente”, da escala hedônica.

TABELA 17 – Teste de aceitabilidade – Resumo dos resultados

RESUMO	Respostas	Soma	Média	Variância
GELADEIRA	75	543	7	1
ESTUFA	75	486	6	2

A TABELA 18 apresenta o resumo da Análise de variância (ANOVA) das respostas do teste de aceitabilidade. Pode-se concluir que a amostra armazenada em geladeira foi significativamente ($p \leq 0,05$) mais preferida que a amostra armazenada em estufa (30 °C - 75 dias).

TABELA 18 – Teste de aceitabilidade – Análise de variância - ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Amostras	21,66	1	21,66	11,3805737	0,001184	3,970229
Provadores	149,56	74	2,021081081	1,061914229	0,398399	1,469451
Resíduo	140,84	74	1,903243243			
Total	312,06	149				

Quanto à intenção de compra dos provadores, a margarina armazenada na geladeira recebeu 71% de “compraria” e 21% de “talvez compraria” e a margarina armazenada na estufa recebeu 43% de “compraria” e 38% de “talvez compraria”. A FIGURA 25 apresenta o gráfico com a opinião dos provadores, de forma estratificada. A FIGURA 26 apresenta os gráficos com a manifestação de intenção de compra dos provadores.

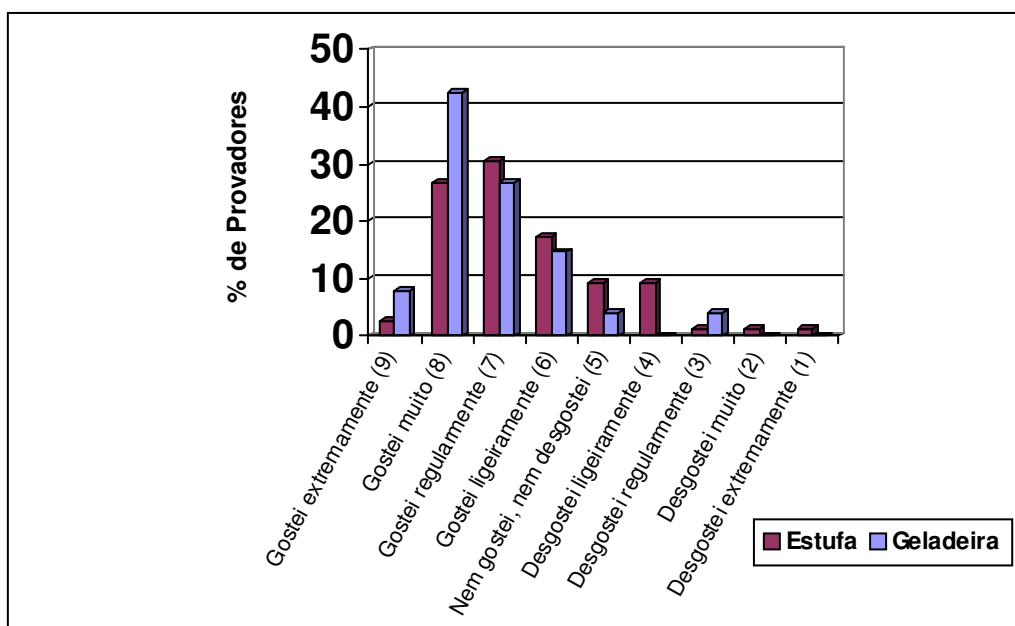


FIGURA 25 – Teste de aceitabilidade – Respostas estratificadas

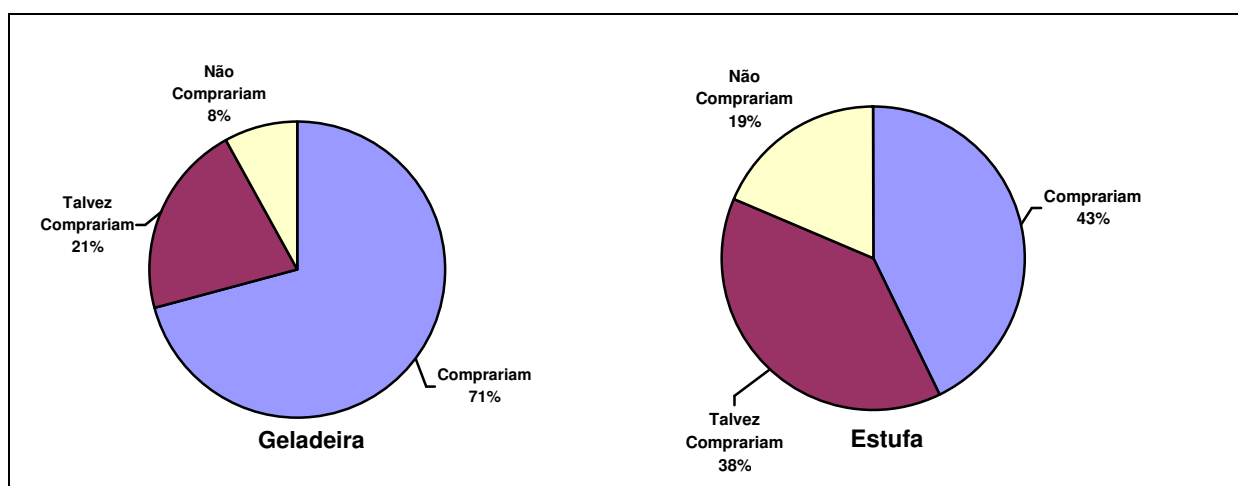


FIGURA 26 – Teste de aceitabilidade – Intenção de compra

O nível de aceitabilidade obtido pela margarina que foi armazenada na geladeira, “gostei

regularmente” pode ser considerado adequado uma vez que se trata de um produto com baixo teor de lipídios (40%), fato não comunicado aos provadores, o qual em virtude do seu alto teor de umidade e conseqüente alta dosagem de emulsificantes, apresenta qualidades de derretimento e liberação de sabor bastante inferiores ao das margarinas com teor de lipídios mais altos (acima de 50%).

Quanto à margarina armazenada na estufa a 30 °C, o nível de aceitabilidade de “gostei ligeiramente” indica que seria aceitável pela maioria dos consumidores, apesar de já estar manifestando sensorialmente o nível de oxidação que sofreu.

É importante ressaltar que na formulação das margarinas foi utilizado óleo de soja líquido, o qual devido sua alta composição em ácidos graxos poliinsaturados, sendo 54,3% de Linoléico e 5,6% de Linolênico, conforme apresentado na TABELA 11, é um dos óleos mais susceptíveis a autooxidação. A TABELA 19 apresenta a velocidade de autooxidação relativa dos ácidos graxos Esteárico, Oléico, Linoléico e Linolênico.

TABELA 19 – Autooxidação relativa de ácidos graxos

ÁCIDOS GRAXOS		VELOCIDADE DE AUTOXIDAÇÃO RELATIVA
Esteárico	18:0	1
Oléico	18:1	10
Linoléico	18:2	100
Linolênico	18:3	150

FONTE: BECKMANN (1983)

As condições em que foi conduzido o armazenamento na estufa, além da temperatura de 30 °C, favoreceram a aceleração da oxidação da margarina pelas seguintes razões:

- O espaço de aproximadamente 3 a 5 mm que foi deixado entre a tampa e o pote, em que foram acondicionadas as margarinas para teste, com o objetivo de criar espaço para a dilatação do produto, favoreceram o contato do produto com o ar contido no *head space* formado. A colocação de um *cover leaf* (folha cobrindo a superfície do produto) teria dado uma boa proteção.
- A armazenagem foi feita em uma estufa com circulação de ar forçada, permitindo uma maior uniformidade de temperatura no espaço de armazenagem, mas também favorecendo uma eventual renovação na camada de ar do *head space* dos potes, visto que a tampa não faz um fechamento hermético.

Os resultados obtidos não concordaram com o que foi obtido por ZHANG *et al* (2006), que

não verificaram alteração de aroma e paladar, significativos, nas margarinas armazenadas tanto a 5 quanto a 25 °C durante a armazenagem de 12 semanas. Provavelmente, a principal razão do resultado diferente obtido neste trabalho se deve a temperatura de armazenamento de 30 °C, a qual é significativamente superior aos 25 °C utilizados pelos autores, visto que quanto maior a temperatura maior a velocidade de oxidação em alimentos à base de óleos e gorduras.

5 CONCLUSÕES

- Avaliação do óleo de soja totalmente hidrogenado como estabilizante de emulsão do tipo água em óleo: Concluiu-se que a melhor dosagem de óleo de soja totalmente hidrogenado deve ser um valor maior que 0,50 e menor ou igual a 0,75 %, com base no produto final.
- Avaliação da dosagem ótima dos emulsificantes: Concluiu-se que a dosagem ótima dos emulsificantes foi de 0,62 % de monoglicerídeo destilado e 0,33 % de PGPR. Também se verificou que o PGPR foi muito mais eficiente na estabilização da emulsão do que o monoglicerídeo.
- As amostras de margarinas, produzidas em planta piloto, armazenadas na estufa à temperatura de 30 ± 1 °C, apresentaram uma avaliação sensorial significativa ($p \leq 0,05$) de diferença aos 75 dias de armazenamento, em comparação com as amostras armazenadas na geladeira a 5 ± 2 °C . Portanto, o produto não se mostrou adequado, para armazenagem na temperatura de 30 °C, de modo a atender aos 6 meses de “vida de prateleira” usuais de mercado.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACNIELSEN. **Tendências 2006**: Cesta de alimentos perecíveis. São Paulo. 2007.

AOCS – AMERICAN OIL CHEMISTS’ SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist’s Society**. 4 ed., Champaign, 1992.

ALEXANDERSEN, K.A. Margarine processing plants and equipment. In: Hui, YH. editor. **Bailey’s industrial oil and fat products** – Edible oil & fat products: Processing technology. 5ª ed. New York: John Wiley & Sons, Inc; 1996. v. 4. p. 491 - 568.

BECKMANN, H. J. Hydrogenation practice. **JAACS**, v. 60, n.2., p. 282 – 290. fev. 1983.

BEN-ET. G.; TATARSKY. D. Application of NMR for the determination of HLB values of nonionic surfactants. **JAACS**, v. 49. p 499 – 500. 1972.

BOCKISCH, M. **Fats and oils handbook**. ChampaignYork: AOCS Press, 1998. 848 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Portaria nº 372 de 04/09/1997**. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de margarina. Disponível em <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=2851>>. Acesso em 29 abr. 2007.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 62 de 26/08/2003** – Anexo I – Métodos analíticos oficiais para análises microbiológicas para controle de produtos animais e água. Disponível em <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/servlet/VisualizarAnexo?id=5328>>. Acesso em 29 abr. 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análises de alimentos**. Brasília, DF: ANVISA-IAL, 2005. IV edição. 1017 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução RDC nº 270**. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Disponível em <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18829&word=#>>. Acesso em 30 jan. 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução RDC nº 360**. Regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados. Disponível em <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18829&word=#>>. Acesso em 30 jan. 2006.

BRAVERMAN, V. Productos comerciales de lecitina. **Aceites y Grasas**, Chacabuco, v. 34, n.1., p. 111 a 115. mar. 1999.

BROWN , L.C. Margarine production. **JAOCs**, v. 33, n. 10., p. 506 – 512. oct. 1956.

BRUNS, R. E.; SCARMINO, I. S.; NETO, B. B. **Planejamento e otimização de experimentos**. Editora da Unicamp, 2a ed., 1996.

BUCHMET, M. Emulsifiers for margarines. **Danisco training course, 2005**, Brabrand - Denmark. Anais... Brabrand-Denmark: Danisco, 2005.

CHARTERIS, W.P. Microbiological quality assurance of edible table spreads in new product development. **Journal of The Society- of Dairy Technology**, vol. 49, nº 3, p. 87 – 98. aug. 1996.

CHERRY, J. P., KRAMER, W. H. Plant sources of Lecithin. Szuhaj, BF. Editor. **Lecithins: sources, manufacture & uses**. Champaign: The American Oil Chemists' Society; 1989. p. 17 – 31.

CHRYSAM, M.M. Margarines and spreads. In: Hui, YH. editor. **Bailey's industrial oil and fat products – Edible oil & fat products: Products and application technology**. 5ª ed. New York: John Wiley & Sons, Inc; 1996. v. 3. p. 65 - 114.

DANISCO. Low fat spread. **Technical memorandum 1533-1e**. Revisão 02/2002. 10 p.

DANISCO. Dimodan UP/B Kosher. **Product description – PD 42-16.0EN**. Material nº 021555.

DAVOLI. F. Z. Emulsionantes. **Curso de treinamento en margarinas – Danisco Cultor Brasil, 2001**, Cotia-SP. Anais... Cotia-SP: Danisco, 2001.

DELAMARRE, S.; BATT, C.A. The microbiology and historical safety of margarine. **Food Microbiology**, vol. 16, p. 327 – 333. 1999.

DEMAN, J.M. Consistency of fats: A review. **JAOCs**, v. 60, n.1., p. 82 – 87. jan. 1983.

DICKINSON, E. Towards more natural emulsifiers. **Trends Food Science & Technology**, v. 4, p 330 – 334. oct. 1993.

DORSA, R. **Tecnologia de óleos vegetais**. Campinas – SP. Westfalia Separator Ltda, 2004. 463 p.

ELISABETTINI, P.; DESMEDT, A.; DURANT, F. Polymorphism of stabilized and nonstabilized tristearin, pure and in the presence of food emulsifiers. **JAOCS**, v. 73, n. 2., p 187 – 192. fev. 1996.

FARLANE, N.M. Methods of protection of products of increasing quality and value. In: Gunstone F.D. editor. **Structured and modified lipids**. CRC Press; 2001. pg. 37 - 74.

FLACK, E. Butter, margarine, spreads, and baking fats. In: Gunstone, FD., Padley, FB. Editors. **Lipid Technologies and Applications**. New York: Marcel Dekker, Inc; 1997. p. 305 – 327.

FRANKEL, E.N. Lipid oxidation: Mechanisms, products and biological significance. **JAOCS**, v. 61, n. 12., p 1908 – 1917. dez. 1984.

GARTI, N. *et al.* Double emulsions of water-in-oil-in-water stabilized by α -form fat microcrystals. Part 1: Selection of emulsifiers and fat microcrystalline particles. **JAOCS**, v. 75, n. 12., p 1825 – 1831. dez. 1998.

_____.; BINYAMIN, H.; ASERIN, A. Stabilization of water-in-oil emulsions by sumicrocrystalline α -form fat particles. **JAOCS**, v. 76, n. 3., p. 383 – 389. mar. 1999.

_____.; YANO, J. The roles of emulsifiers in fat crystallization. In: GARTI, N.; SATO, K. **Crystallization processes in fats and lipid systems**. New York – Basel: Marcel Dekker Inc, 2001. p. 211-250.

GERSTENBERG SCHRODER. **Crystallisation technology. Process technology**. Revisado em 04/05. 9 p.

GIRAUDO. M. *et al.* Integrantes de emulsiones alimenticias. Parte 1: Emulsionantes. **Aceites y Grasas**, Chacabuco, v. 69, tomo XVII, n.4., p. 724 a 735. 2007.

HAIGHTON, A.J. Blending, chilling, and tempering of margarines and shortenings. **JAOCS**, v. 53, n. 6., p. 397 – 399. jun. 1976.

_____. The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. **JAOCS**, v. 36, n. 8., p. 345 – 348. aug. 1959.

HASENHUETTL, G. L., HARTEL, R. W. **Food emulsifiers and their applications**. New York: Chapman & Hall, 1997. 338 p.

HODGE, S.M.; ROUSSEAU, D. M. Continuous-phase fat crystals strongly influence water-in-oil emulsion stability. **JAOCS**, v. 82, n. 3., p. 159 – 164. mar. 2005.

HOERR, C.W. Effect of processing on crystal structure. **JAOCS**, v. 44, n. 5., p. 202 – 238.

may 1967.

HOLLIDAY, S.L.; BEUCHAT L.R. Viability of *salmonella*, *escherichia coli* O157:H7, and *Listeria monocytogenes* in yellow fat spreads as affected by storage temperature. **Journal for Food Protection**, vol. 66, n. 4, p. 549 – 558. 2003.

HOLSTBORG, J. Emulsifiers strategies for developing new functionalities. **Danisco training course, 2005**, Brabrand - Denmark. Anais... Brabrand-Denmark: Danisco, 2005.

JOHANSSON, D.; BERGENSTAHL, B. Sintering of fat crystal networks in oil during post-crystallization processes. **JAOCS**, v. 72, n. 8., p 911 – 920. aug. 1995.

_____._____. Wetting of fat crystals by triglyceride oil and water. 2. Adhesion to the oil/water interface. **JAOCS**, v. 72, n. 8., p 921 – 931. aug. 1995.

_____._____.; LUNDGREN, E. Wetting of fat crystals by triglyceride oil and water. 1. the effect of additives **JAOCS**, v. 72, n. 8., p 921 – 931. aug. 1995.

JOYNER, N. T. The plasticizing of edible fats. **JAOCS**, v. 30, n. 11., p. 526 – 535. nov. 1953.

KINDERLERER, J. L. Degradation of the lauric acid oils. **International Biodeterioration & Biodegradation**. vol. 33, no4, pp. 345-354. 1994.

KIRKEBY, P.G. Low fat industrial margarina products. **XII Congresso latinoamericano de óleos e gorduras. Florianópolis**. Anais Eletrônicos... Florianópolis –SC: Sbog, 2007. CD-ROM.

LEME, L. F. Margarinas procesos y equipos. **Seminário de margarinas, VIII.**, 2006, Cotia-SP. Anais eletrônicos... Cotia-SP: Danisco, 2006. CD-ROM.

LIST, G. R. Giants of the past: Hippolyte Mège (1817 – 1880). **INFORM**, Champaign, v. 17, n.4, p. 264, apr. 2006.

MADSEN, J. Fat crystallography - A review. **Technical Paper**, TP 1504-2e. Danisco, 1999.

MARANGONI, A. G. **Fat crystal networks**. New York: Marcel Dekker, 2005. 854 p.

MYERSON, A.S.; GINDE,R. Crystals, crystal growth, and nucleation. In: Mierson, A.S. editor. **Handbook of industrial crystallization**. Butterworth-Heinemann. USA-MA. 1993. p. 33 - 63.

MIKSTA, S.C. Margarine: 100 years of technological and legal progress. **JAOCS**, v. 48, n. 4., p 169A – 172A. abr. 1971.

NASH, N. H.; BRICKMAN, L. M. Food emulsifiers – Science and art. **JAOCS**, v. 49, n. 8., p. 457 – 461. ago. 1972.

NIEUWENHUYZEN, W. Lecithin production and properties. **JAOCS**, v. 53, n. 6., p. 425 – 427. jun. 1976.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils**: formulating and processing for applications. CRC PRESS, 2003. 592 p.

PEDERSEN, A. La fabricación de margarina. Tecnología y proceso. **Aceites y Grasas**, Chacabuco, v.17, n.1., p. 44 a 49. mar. 1994.

ROBINSON, D. The history of margarine. **INFORM**, Champaign, v. 16, n.3., p. 135 – 138. mar. 2005.

ROCAMORA, Y. *et al.* Las margarinas. **Alimentaria**. n. 2., p. 95 – 97. jun. 1995

ROUSSEAU *et al.* Regulating the β' \rightarrow β . **JAOCS**, v. 82, n. 1., p 07 – 11. jan. 2005.

SATO, K.; UENO, S. Molecular interactions and phase behavior of polymorphic fats. In: GARTI, N.; SATO, K. **Crystallization processes in fats and lipid systems**. New York – Basel: Marcel Dekker Inc, 2001. p. 177-209.

SCHNEIDER, M. Fractionation and purification of lecithin. Szuhaj, BF. Editor. **Lecithins**: sources, manufacture & uses. Champaign: The American Oil Chemists' Society; 1989. p. 109 – 130.

SEGURA, J.A. HERRERA, M.L.; AÑÓN, M.C.; Margarinas: A rheological study. **JAOCS**, vol. 72, nº 3, p. 375 – 378. mar. 1995.

SILVA, N. *et al.* **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 2007. 3ª edição. 552 p.

SMITH, K. W. Crystallization of palm oil and its fractions. In: GARTI, N.; SATO, K. **Crystallization processes in fats and lipid systems**. New York – Basel: Marcel Dekker Inc, 2001. p. 357-380.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS. **Análise sensorial**: Testes discriminativos e afetivos. 1. ed. Campinas – SP, 2000. 127 p.

SOUTHWELL, K. HARRIS, R.; SWETMAN, T.; Métodos analíticos modernos para la medición de la estabilidad y calidad de los aceites e las grasas. **Aceites y Grasas**, Chacabuco, v.25, n.4., p. 547 a 552. dez. 1996.

STAUFFER, C.E. Emulsifiers for the food industry. In: Hui, YH. editor. **Bailey's industrial oil and fat products – Edible oil & fat products**: Processing technology. 5^a ed. New York: John Wiley & Sons, Inc; 1996. v. 3. p. 483 - 522.

TRIBOLI, E. P. D. R.; **Apresentação e editoração eletrônica de trabalhos acadêmicos**: Comentários sobre os elementos da NBR 14724 e suas construções com o auxílio do Word. São Caetano do Sul: Escola de Engenharia Mauá, 2007. 114 p.

VAISEY- GENSER, M.; VANE, B.K.; JOHNSON, S. Graininess, crystal size, and firmness of stored canola oil margarines. **Journal of Texture Studies**, vol. 20, p. 347 – 361. 1989.

ZHANG. H.; JACOBSEN. C.; ADLER-NISSEN. J. Storage stability study of margarines produced from enzymatically interesterified fats compared to margarines produced by conventional methods. I. Physical properties. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** v. 107., p. 530 – 539. 2005.

_____. et al. Storage stability study of margarines produced from enzymatically interesterified fats compared to margarines produced by conventional methods. Chemical properties. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** v. 108., p. 227 – 238. 2006.

WASSELL, P. Troubleshooting: Industrial margarine & spreads, descriptions and solutions. **Danisco training course**, 2005, Brabrand - Denmark. Anais... Brabrand-Denmark: Danisco, 2005.

WALSTRA, P.; KLOEK, W.; VLIET, T. Fat crystal networks. In: GARTI, N.; SATO, K. **Crystallization processes in fats and lipid systems**. New York – Basel: Marcel Dekker Inc, 2001. p. 289-328.

WIEDERMANN, L.H. Margarine and margarine oil, formulation and control. **JAACS**, v. 55, n. 11., p. 823 – 829. nov. 1978.