



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO



PEDRO HENRIQUE DE MORAIS LUZ

PRODUÇÃO DE MARGARINAS

Descrição de Processo, Características e Performance de Produto

UBERLÂNDIA – MG

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO



PEDRO HENRIQUE DE MORAIS LUZ

PRODUÇÃO DE MARGARINAS

Descrição de Processo, Características e Performance de Produto

Monografia de graduação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química. Orientadora: Prof. Dr^a. Marina Seixas Pereira.

UBERLÂNDIA – MG

2019

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE PEDRO HENRIQUE DE MORAIS LUZ APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM XX DE JANEIRO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dra. Marina Seixas Pereira
Orientadora – PPGEQ/FEQUI/UFU

Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
PPGEQ/FEQUI/UFU

Prof. Dr. Cláudio Roberto Duarte
PPGEQ/FEQUI/UFU

Dedico este trabalho a Deus e a minha família.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho representa para mim o fim de um ciclo de muito aprendizado, reflexões e evolução, e graças a Deus não percorri essa trajetória sozinho, por isso, agradeço a todos que de alguma forma me fortaleceram e possibilitaram essa realização.

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por me abençoar com saúde, força, resiliência, sabedoria e calma para que eu pudesse concluir este trabalho e todo o curso de graduação.

À minha mãe, Raquel, minha irmã, Fernanda, meu pai, José Max e minha avó, Jesuína, por todo o amor, por tornarem meu sonho possível todos os dias, por me apoiarem incondicionalmente e por toda a motivação, sem vocês e Deus nada disso seria possível.

A todos meus amigos da UFU, da vida e da BRF, por tornarem meus momentos de descontração os melhores possíveis e por serem meus companheiros nessa jornada. Em especial à Ana Carolina Troiano, Alessandra Saldanha, Carina Miranda, Daniela Aparecida, Gabriela Aparecida, Gabriela Gil, Gabriel Pires, Larissa Salustiano, Maryane Fagundes, Rafael Piva, Sophia Santos, Taoana Batista, Viner Araújo, Vinícius Neves e Washington Rafael.

À BRF S.A., por me proporcionar um ano incrível de aprendizado e desafios, que me provocaram a realizar este trabalho.

À ConsultEQ – Empresa Júnior de Soluções em Engenharia Química e ao MEJ – Movimento Empresa Júnior, por expandir minha visão sobre carreira, aprendizado, princípios e propósito de vida.

À Profª Drª Marina Seixas Pereira por toda paciência, entendimento e orientação para a realização deste trabalho, com certeza seu suporte e motivação foram essenciais.

À Faculdade de Engenharia Química, seus professores e técnicos, por proporcionarem uma mudança na minha vida e moldarem a pessoa e profissional que sou hoje, muito obrigado. Um agradecimento em especial aos professores Cláudio R. Duarte, Humberto Molinar Henrique, Kleber Del-Claro (Diretor de Pesquisa), Marcos Antônio de Souza Barrozo e Rubens Gedraite, por serem excelentes profissionais e professores que me inspiram a me tornar cada vez melhor.

À Universidade Federal de Uberlândia, por todo suporte e possibilidade de desenvolvimento que foram providos a mim durante toda a graduação.

“Try one, two, three times and if possible try the fourth, fifth, and as many times as necessary. Just do not give up on the first attempts, persistence is a friend of conquest. If you want to get where most do not go, do what most do not.”

William Henry Gates III (Bill Gates)

RESUMO

O grão de soja, geralmente Glycinemax (L.) Merrill, é um importante insumo na balança comercial brasileira, representando mais de US\$ 31 bilhões em exportações em 2017. Parte desta soja é destinada ao setor alimentar, onde o seu óleo é extraído e assim se obtém, dentre outros diversos alimentos, as margarinas. A primeira versão de margarina foi criada em 1869 como um substituto da manteiga para as tropas de Napoleão III e desde então este alimento vem sendo melhorado com o uso tecnologia aplicada. A rota para produção de margarinas passa pela hidrogenação do óleo vegetal, o que gera os chamados isômeros *trans*, conhecidos pelos seus danos à saúde. A interesterificação surgiu como uma solução na produção de gorduras de qualidade com maior apelo à saudabilidade. Este trabalho tem como objetivo se tornar um material de referência para quem deseja saber mais sobre o a indústria de margarinas e os conceitos que se fazem necessários para seu completo entendimento, para isso, este trabalho trata desde os princípios químicos básicos até os processos dessa indústria e a avaliação da performance do produto acabado. Para isso, faz-se a definição de óleos e gorduras, composição química glicerídea, composição química não glicerídea (fosfatídeos, tocoferóis e tocotrienóis, esteróis, pigmentos, pesticidas e traços de metais). Os processos de hidrogenação e de interesterificação também são dissertados, bem como seus mecanismos. Os tipos de emulsões O/W e W/O, os variantes de emulsificantes, a importância do entendimento das redes cristalinas presentes em produtos gordurosos (cristais α , β e β'). São tratadas também as etapas de preparação de fase aquosa e fase oleosa, a realização da emulsificação em si e os processos de resfriamento, cristalização e plastificação, além do envase e maturação. Por fim, este trabalho trata das características essenciais para margarinas acabadas, também se discute a performance comparada, com foco em saudabilidade, entre margarinas e manteigas e uma análise dos fatores que afetam o *shelf life* de margarinas.

Palavras-chave: Margarinas; Óleos e gorduras; Cristalização.

ABSTRACT

Soybeans, generally *Glycinemax* (L.) Merrill, are an important input into the Brazilian trade balance, accounting for more than US \$ 31 billion in exports in 2017. Part of this soy is destined to the food sector, where its oil is extracted and thus obtaining, among other diverse foods, margarines. The first version of margarine was created in 1869 as a butter substitute for the troops of Napoleon III and since then this food has been improved with the use of applied technology. The route for the production of margarine passes through the hydrogenation of vegetable oil, which generates so-called trans isomers, known for their health damage. The interesterification emerged as a solution in the production of quality fats with greater appeal to health. This work aims to become a reference material for those who want to know more about the margarine industry and the concepts that are necessary for their complete understanding, for this reason, this work deals since the basic chemical principles until the processes of this industry and the performance evaluation of the finished product. For this, the definition of oils and fats, chemical composition glyceride, non-glyceride chemical composition (phosphatides, tocopherols and tocotrienols, sterols, pigments, pesticides and traces of metals) is made. The processes of hydrogenation and interesterification are also discussed, as well as their mechanisms. The O/W and W/O emulsion types, the emulsifier variants, the importance of the understanding of the crystalline networks present in fatty products (crystals α , β and β'). Also is discussed the steps of preparing the aqueous phase and oil phase, the emulsification itself and the processes of cooling, crystallization and plastification, in addition to packaging and maturation. Finally, this paper deals with the essential characteristics of finished margarines, the comparative performance, with a focus on health, between margarines and butters, and an analysis of the factors that affect margarine shelf life.

Keywords: Margarines; Oils and fats; Crystallization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de soja no Brasil ao longo das safras, em mil toneladas.....	12
Figura 2 - Reação de formação dos triglicerídeos.....	15
Figura 3 - Processo de hidrogenação de óleos vegetais refinados utilizando catalisadores de níquel.....	18
Figura 4 - Reação de interesterificação de uma mistura binária, em quantidades iguais de trioleína e tristearina.....	20
Figura 5 - Estrutura de Emulsificante Mono-diglicerídeo.....	22
Figura 6 - Dinâmica de transformação de cristais α , β e β'	24
Figura 7 - Empacotamento dos cristais α , β e β' , respectivamente.....	24
Figura 8 - Mecanismo esquemático para etapa de nucleação de triglicerídeos.....	26
Figura 9 - Dinâmica de cristalização.....	26
Figura 10 - Polimorfos β' normal (a) e β arenoso (b) na cristalização de óleo de girassol.....	27
Figura 11 - Diagrama de blocos simplificado do Processo de Produção de Margarinas.....	27
Figura 12 - Representação do interior do trocador de calor de superfície raspada.....	29
Figura 13 - Vista interna de um batedor de pinos.....	30
Figura 14 - Comparação Tabelas Nutricionais Margarina X Manteiga.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas dos polimorfos da triestearina.....	24
Tabela 2 - Característica de cristalização de diferentes óleos e gorduras.....	25
Tabela 3 - Etapas de cristalização em um SSHE.....	30

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIOVE - Associação Brasileira de Óleos Vegetais;

AGT - Ácidos Graxos *Trans*;

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

B2B - *Business to business*;

EDTA - *Ethylenediamine tetraacetic acid*;

HLB - *Hydrophilic/Lipophilic Balance*;

LDL - Low Density Lipoproteins;

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento;

PGE - Ésteres de poliglicerol de ácidos graxos;

PGPR - Poliglicerol polirricinoleato;

RDC - Resolução da Diretoria Colegiada;

SSHE - *Scraped Surface Heat Exchanger*;

STS - Triestearato de sorbitana.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	12
1.1 – Motivações e Objetivo Geral.....	14
CAPÍTULO 2 – QUÍMICA DE ÓLEOS, GORDURAS E DERIVADOS	14
2.1 – Princípios	14
2.2 – Hidrogenação	17
2.3 – Interesterificação	19
2.3.1 – Interesterificação Enzimática.....	20
2.3.2 – Interesterificação Química Randômica.....	20
2.3.3 – Interesterificação Química Dirigida	21
2.4 – Emulsões	21
2.5 – Cristalização	23
CAPÍTULO 3 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MARGARINAS	27
3.1 – Preparação das fases oleosas e aquosas	28
3.1.1 – Fase oleosa.....	28
3.1.2 – Fase aquosa	28
3.2 – Emulsificação	28
3.3 – Resfriamento, cristalização e plastificação	29
3.4 – Envase	31
3.5 – Maturação.....	31
CAPÍTULO 4 – AVALIAÇÃO DE PERFORMANCE	32
4.1 – Características importantes	32
4.2 – Margarina <i>versus</i> Manteiga	32
4.3 – <i>Shelf life</i>	34

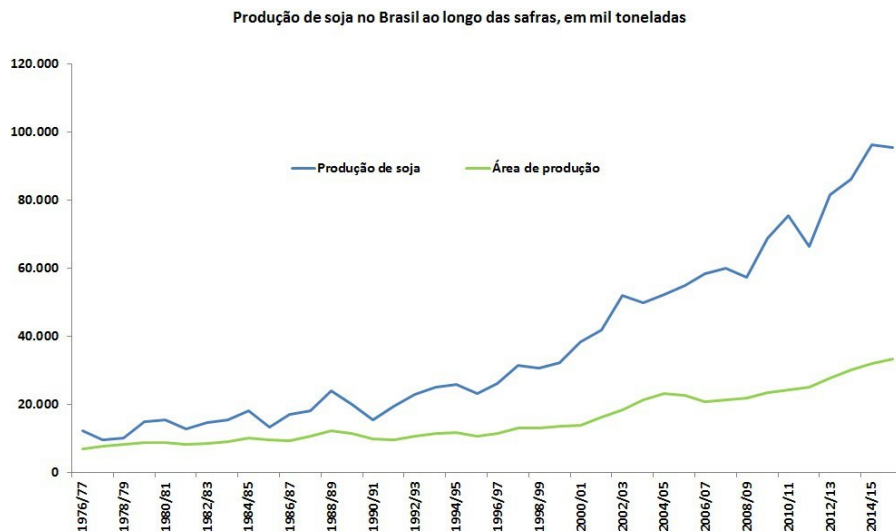
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A soja é um grão que pertence à família das Leguminosas e ao gênero *Glycine*. Dentre as diversas espécies que se enquadram nesse gênero, a *Glycinemax* (L.) Merrill é a espécie que é amplamente comercializada no mundo (BRASIL, 2007; BORRMANN, 2009).

Segundo a página da ABIOVE (2018) – Associação Brasileira de Óleos Vegetais, o Brasil é responsável por 32% da produção mundial de soja, com previsão que a produção de soja em 2018 atinja um recorde de 117,4 milhões de toneladas e supere as quase 114 milhões do ano de 2017. O país é o 2º maior produtor e exportador mundial de soja em grão, farelo e óleo de soja.

O Complexo Soja reúne a cadeia produtiva de soja em grão, farelo e óleo. Atualmente, é um dos principais itens da Balança Comercial Brasileira e exportou US\$ 31,7 bilhões em 2017, com preço médio de 377 dólares por tonelada de grão, segundo a Revista EXAME (EXAME, 2018). Como podemos observar na Figura 1, a produção de soja no país apresenta ritmo de crescimento desde os anos 1970, tendência essa que se mantém até hoje.

Figura 1 - Produção de soja no Brasil ao longo das safras, em mil toneladas



Fonte: CONAB (2017)

Conforme Müller (1982), citado por CARMO (1996), o complexo agroindustrial da soja é formado pelos seguintes setores: a) agrário, onde a produção é obtida com base “tecnocômica industrial moderna” em um mercado de oligopólio competitivo; b) agroalimentar, no qual são realizados a extração e o refino de óleo e gordura para fins alimentícios; c) agro insumos, responsável pela produção de tortas, farelos e rações, além de outros derivados para a indústria; d) máquinas e insumos industriais; e f) financiamento e de circulação dos produtos.

Dentre esses setores, temos em destaque o agroalimentar, com enfoque na extração e refino de óleos alimentícios para produção de margarinas, produto esse que já alcançou uma fatia de R\$ 1,4 bilhão no varejo alimentar em 2015, segundo dados da Nielsen publicados pela Bunge (SUPERMERCADO MODERNO, 2015).

A margarina foi inventada em 1869 pelo químico francês Hippolyte Mège Mouriès em um concurso oferecido por Napoleão III que buscava um substituto adequado da manteiga para suas tropas (ALPHEN, 1969; OLIVER & MCGILL, 1987). Desde a década de setenta a margarina já era considerada um produto de alta tecnologia, com características próprias e muitas variações (GIOIELLI, 1997).

Segundo a Portaria 372 do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), entende-se por margarina, o produto obtido por processo de hidrogenação de óleos vegetais em emulsão estável com leite ou seus constituintes ou derivados, e outros ingredientes, destinado a alimentação humana com cheiro e sabor característicos. A gordura láctea, quando presente, não deverá exceder 3% m/m do teor de gordura total que não pode ser superior a 95% (BRASIL, 1997).

Já os cremes vegetais, produto comumente comercializado juntamente às margarinas e com características muito semelhantes, de acordo com a Portaria 193 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), é definido como o alimento em forma de emulsão plástica, cremoso ou líquido, do tipo água/óleo, produzido a partir de óleos e/ou gorduras vegetais comestíveis, água e outros ingredientes, contendo, no máximo, 95% (m/m) e, no mínimo, 10% (m/m) de lipídios totais (BRASIL, 1999).

Margarinas e cremes vegetais possuem matérias primas e processos produtivos muito semelhantes, se diferenciando apenas na porcentagem de gorduras totais em sua formulação e o uso de alguns aditivos. Na maioria dos casos, o creme vegetal possui apelo maior à saudabilidade relacionada à redução da ingestão de gorduras totais, porém as margarinas se destacam pelo sabor e indicação para uso culinário.

A rota de produção desses produtos conta com uma etapa de hidrogenação de óleos a fim de conferir maior consistência e estabilidade, porém, ao longo dos anos, segundo GAGLIARDI (2009) a ingestão excessiva de ácidos graxos trans acarreta malefícios à saúde, principalmente devido à alteração dos níveis de colesterol. Ainda, segundo GAGLIARDI (2009), as gorduras trans ou ácidos graxos trans são produzidos durante os processos industriais de hidrogenação parcial de óleos devido à isomerização dos ácidos graxos *cis*, que são mais comuns na natureza.

Produtos de origem gordurosa, como as margarinas e creme vegetais, que compõem a dieta do brasileiro (MONDINI e MONTEIRO, 1995), são exemplos de alimentos cujo conteúdo de ácidos graxos trans tem se adaptado às novas legislações. Uma alternativa interessante parece ser o uso de gorduras interesterificadas na sua formulação. O processo de interesterificação possibilita a produção de gorduras livres, ou com teor muito baixo de ácidos graxos trans, a partir do rearranjo dos ácidos graxos nas ligações éster do glicerol e a consequente modificação do ponto de fusão e de cristalização da gordura (D'AGOSTINI, 2001), tendo como produto final uma matéria-prima com funcionalidades semelhantes, mas quimicamente diferentes das gorduras hidrogenadas. As gorduras interesterificadas representam alternativas para substituição das hidrogenadas, porém há a preocupação em relação ao aumento no consumo de ácidos graxos saturados a partir desses produtos (FARMANI, HAMEDÍ e SAFARI, 2008; LOPEZ-HERNANDEZ et al., 2007).

Três grandes grupos de margarinas são comercializados atualmente, as margarinas de mesa, para uso culinário e as margarinas do tipo *food-service*, que são destinadas ao comércio B2B (DA SILVA, 2009).

A margarina, igualmente ao creme vegetal, é uma emulsão contínua do tipo água em óleo, resultante da adição de 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).

O processo de fabricação pode ser resumido em 5 etapas:

- Preparação das fases oleosas e aquosas;
- Emulsificação;
- Resfriamento, cristalização e plastificação;
- Envase;
- Maturação.

1.1 – Motivações e Objetivo Geral

Visto então a relevância social, econômica e tecnológica da cadeia de produção de margarinas, considerando também a importância da difusão do conhecimento e pesquisa acerca de óleos, gorduras e margarinas. Reforçando a inerente participação do engenheiro químico nesses processos, este trabalho visa permear as bases teóricas por trás dos fenômenos dessa indústria, esclarecendo as etapas dos processos produtivos, equipamentos, transformações e principais características do produto acabado.

Devido à ampla gama dos temas tratados neste trabalho, bem como sua disponibilidade e clareza no trato dos tópicos aqui discutidos, este trabalho visa também se tornar um material de referência e introdução para futuros pesquisadores, alunos, operadores, estagiários e demais funcionários das indústrias de óleos e gorduras comestíveis e derivados.

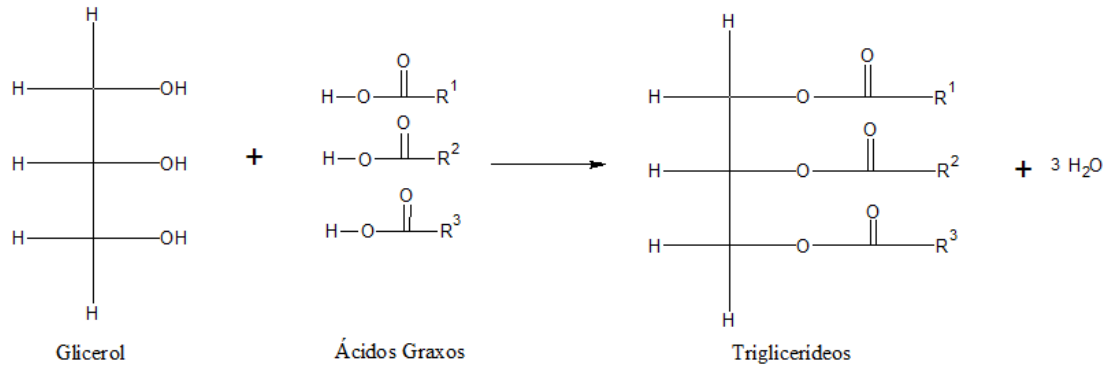
CAPÍTULO 2 – QUÍMICA DE ÓLEOS, GORDURAS E DERIVADOS

2.1 – Princípios

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana. Os óleos apresentam propriedades líquidas a temperatura ambiente enquanto as gorduras se apresentam sólidas nas mesmas condições, geralmente define-se a temperatura de 20 °C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras e temperaturas inferiores a esta para o ponto de fusão dos óleos.

Quimicamente, todos os óleos e gorduras são tri-ésteres resultantes da combinação de gliceróis (tri-álcoois) com até três ácidos graxos, formando assim os triglicerídeos. De acordo com O'BRIEN (2009), todos os triglicerídeos têm a mesma estrutura de glicerina, fazendo com que o ácido graxo que contribua com as diferentes propriedades das moléculas. Os componentes dos ácidos graxos são distinguidos em três maneiras: comprimento da cadeia, número e posição das ligações duplas e a posição do ácido graxo dentro da molécula de triglicerídeo. As variações nessas características são responsáveis pelas diferenças físicas e químicas observadas em óleos e gorduras comestíveis. A reação de formação dos triglicerídeos é demonstrada na Figura 2.

Figura 2 - Reação de formação dos triglicerídeos



Fonte: Próprio autor

O comprimento das cadeias carbônicas de ácidos graxos varia entre 4 e 24 átomos de carbono com até 6 ligações duplas. Os ácidos graxos saturados mais predominantes em óleos e gorduras são o láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16) e esteárico (C18). Os ácidos palmítico e esteárico ocorrem praticamente em todos os óleos e gorduras, já os ácidos láurico e mirístico estão presentes em largas proporções (45-50%) e (15-18%), respectivamente, nos óleos de babaçu e de amêndoa de palma. No azeite de dendê, o ácido palmítico alcança níveis de 48% da composição, enquanto o ácido esteárico aparece em proporções menores. Ácidos com cadeia curtas, entre C4-C10, são encontrados ao lado de ácidos mais longos na gordura do leite. Ácidos graxos saturados com cadeia superiores a 24 átomos de carbono, dificilmente são encontrados em óleos comestíveis, contudo são encontrados em ceras (MORETTO e FETT, 1989).

Os ácidos insaturados predominam principalmente em plantas e animais que vivem à baixas temperaturas, segundo O'BRIEN (2009), os ácidos monoinsaturados mais importantes são os ácidos oleico (C18:1) e erúcido (C22:1), e os ácidos graxos poli-insaturados mais relevantes são o linolénico (C18:3), linoléico (C18:2), EPA (C20:5) e DHA (C22:6).

É de conhecimento que as insaturações tem relação direta com o ponto de fusão da substância, moléculas que possuem muitas insaturações são líquidas a temperatura ambiente. Em contrapartida, moléculas que apresentam poucas ou nenhuma ligação dupla (insaturação) possuem maior ponto de fusão, se apresentando sólidas a temperatura ambiente. Podemos concluir então que óleos são ricos em ácidos graxos insaturados e gorduras são compostas majoritariamente por ácidos graxos saturados.

Ainda segundo O'BRIEN (2009), os triglicerídeos podem ser formados por três ácidos graxos idênticos ou por misturas de diferentes ácidos graxos, suas composições variam significativamente dependendo da espécie da planta, condições climáticas, tipo de solo, maturação da planta, condições microbiológicas e variações genéticas.

Óleos e gorduras são quase sempre uma mistura de triglicerídeos mistos e outros 5% de outros constituintes. A ocorrência de monoglicerídeos, diglicerídeos e de ácidos graxos livres é muito pequena (MORETTO e FETT, 1989).

Os constituintes não glicerídeos estão presentes em todos os óleos e gorduras, eles podem afetar diversas características das gorduras, como a ação pró ou antioxidante, odor, sabor e coloração. Dentre os diversos não glicerídeos existentes, 6 grupos se destacam, são

eles: os fosfatídeos, os tocoferóis e tocotrienóis, os esteróis, os pigmentos, os pesticidas e os traços de metais. Outras quantidades de resinas, carboidratos, gomas e proteínas também são encontradas em óleos e gorduras não refinados, porém em quantidades ainda menores (MORETTO e FETT, 1989; O'BRIEN, 2009).

Os fosfatídeos são emulsificantes que dificultam a separação entre óleo e água no processo de refinamento químico, interferem no branqueamento efetivo, envenenam catalisadores, diminuem o *shelf life* e entopem equipamentos. São constituídos de poli álcoois esterificados com ácidos graxos e ácido fosfórico. Os fosfatídeos são divididos em duas categorias, os hidratáveis, que são aqueles que podem ser separados da fase oleosa com o uso de água, e os não hidratáveis. Entretanto, pré-tratamentos com ácido fosfórico ou ácido cítrico são amplamente eficazes na remoção de ambos fosfatídeos hidratáveis ou não hidratáveis, reduzindo níveis de fósforo a até 20-30 ppm (O'BRIEN, 2009).

A vitamina E, termo genérico para designar diversas conformações dos tocoferóis e tocotrienóis, são antioxidantes naturais encontrados em proporções variáveis em plantas, sendo que as fontes principais são óleos vegetais, germe de trigo, sementes oleaginosas, vegetais folhosos verde-escuros e alimentos de origem animal, principalmente gema de ovo e fígado (GUINAZI, 2009). Podem existir em quatro isômeros de tocoferol e quatro isômeros de tocotrienol, denominados alfa (α), beta (β), gamma (γ) e delta (δ). Estes antioxidantes inibem a oxidação dos lipídeos estabilizando peróxidos e outros radicais livres que possuem efeito no sabor dos óleos. O isômero δ do tocoferol é o que possui a maior atividade antioxidante, enquanto tocotrienóis são menos efetivos (DIJKSTRA, 1992). A estabilidade de diversos óleos vegetais com respeito a “rancidez oxidativa” tem sido creditada a presença de tocoferóis e tocotrienóis, entretanto, níveis muito altos de tocoferóis aumentam a oxidação de ácidos graxos insaturados (CARR, 1978).

As concentrações naturais de tocoferóis e tocotrienóis diminuem durante o processamento dos óleos e gorduras, as maiores reduções ocorrem durante o refinamento químico (10 – 20%) e a desodorização (30 – 60%). Os antioxidantes naturais lipossolúveis apresentam coloração amarela ou incolor, mas adquirem coloração avermelhada quando oxidados (KING, 1941).

Os esteróis são álcoois cristalinos com elevado ponto de fusão, incolores e com estrutura bastante complexa (MORETTO e FETT, 1989). O principal esterol de origem animal é o colesterol, os esteróis de origem vegetal são denominados fitoesteróis. Os fitoesteróis compõe a maior parte da matéria insaponificável – material constituído principalmente de esteróis, hidrocarbonetos, ácidos graxos, tocoferóis e pigmentos. Campesterol, stigmasterol e sitosterol são os fitoesteróis mais conhecidos.

Segundo O'BRIEN (2009), os esteróis ganharam notoriedade nos últimos anos devido a sua capacidade de reduzir os níveis de colesterol LDL (*low density lipoproteins*) – mais conhecido como colesterol ruim, concentrações elevadas de LDL podem lentamente se depositar nas camadas internas da parede arterial. Junto com outras substâncias presentes no sangue formam a placa aterosclerótica, que é um depósito espesso e firme responsável pela obstrução das artérias (SOCESP, 2010). Em indivíduos com altos índices de colesterol, como parte de uma dieta saudável, é cientificamente comprovado que esse tipo de produto reduz o colesterol LDL em aproximadamente 10-15%, porém, devido à sua natureza cristalina e baixa solubilidade em água, o uso de fitoesteróis havia sido limitado a suplementos ou

medicamentos. Uma grande descoberta ocorreu quando cientistas do Raisio Group, na Finlândia, descobriram que os fitoesteróis, quando refinados, hidrogenados e posteriormente interesterificados, poderiam ser facilmente incorporados à alimentos gordurosos, como as margarinas.

Diversos pigmentos presentes nos óleos e gorduras são responsáveis por suas colorações, carotenos imprimem coloração amarelada e vermelha aos óleos, clorofilas aparentam um tom esverdeado, proteínas degradadas e carboidratos possuem um tom amarronzado. Segundo BARAUNA (2006), os principais pigmentos presentes no óleo de soja são a clorofila e o betacaroteno, as reações fotoquímicas que ocorrem nos óleos em que estão presentes clorofila e betacaroteno sujeitos à iluminação por tempos diferentes, proporciona a degradação muito mais baixa do betacaroteno do que a da clorofila, ou seja, a maioria das foto-reações ocorrem com a participação de moléculas excitadas da clorofila.

Pesticidas são amplamente utilizados na agricultura em todo o mundo. Estudos vem demonstrando que pesticidas aplicados no solo podem ser transportados para as sementes de plantas oleaginosas. Os atuais processos de extração e de branqueamento não reduzem os níveis de pesticidas em óleos, entretanto, o processo de desodorização é eficaz na remoção dos pesticidas (O'BRIEN, 2009).

Ainda segundo O'BRIEN (2009), os vegetais absorvem quantidade infinitesimais de metais durante seu crescimento, a maioria deles são venenos à qualidade do produto, à eficiência dos processos e à saúde humana. Metais como cobre, ferro, manganês e níquel reduzem a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, enquanto cálcio, sódio e magnésio reduzem a eficiência do refinamento, degomagem, branqueamento e hidrogenação. Uma estratégia para a redução dos efeitos dos metais é o uso de agentes quelantes – geralmente aminoácidos, peptídeos ou polissacarídeos capazes de “sequestrar” íons metálicos, como o ácido cítrico e ácido fosfórico.

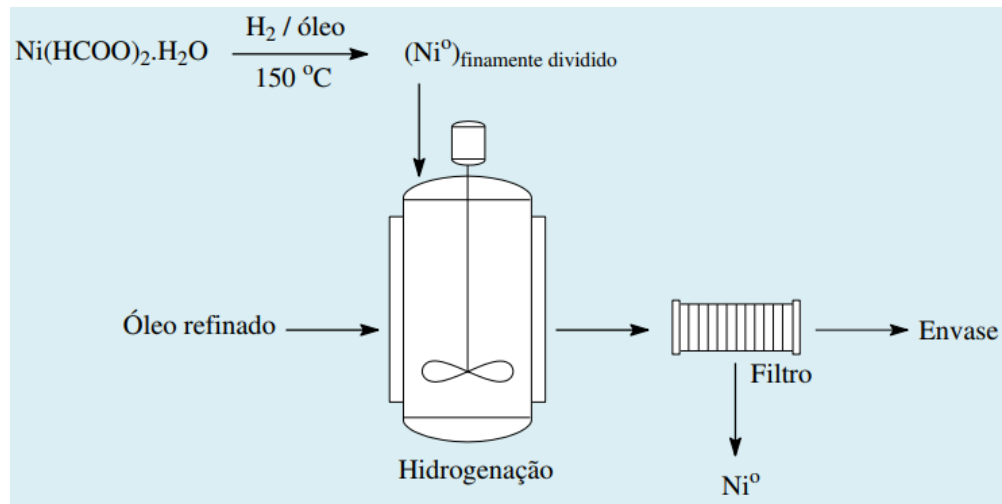
2.2 – Hidrogenação

A fabricação de um número bastante elevado de produtos comerciais como, por exemplo, combustíveis, alimentos, fármacos, polímeros, entre outros, envolve em pelo menos uma das etapas do processo, a reação de hidrogenação (PINHO, 2013). A margarina foi um dos produtos criados com o advento da hidrogenação, com o intuito de substituir a manteiga (VALENZUELA; MORGADO, 1999).

Poucos processos químicos causaram tanto impacto econômico como o processo de hidrogenação, descoberto pelo britânico Wilhelm Norman em 1903, a hidrogenação em fase líquida de óleos vegetais permitiu a criação de gorduras plásticas, com melhor estabilidade e menor custo que as gorduras animais. A hidrogenação de óleos vegetais é realizada com dois objetivos, o primeiro é modificar a consistência dos óleos, a fim de se obter propriedades como a de cremes e estabilidade para fritura, e o segundo objetivo é o aumento da estabilidade oxidativa, propriedade necessária para prolongar a aceitabilidade dos produtos após longos períodos (O'BRIEN, 2009). O aumento da estabilidade oxidativa se deve à redução das insaturações, que representam um sítio ativo para reação com oxigênio do ar, formando então os chamados hidroperóxidos, que se decompõe formando uma variedade de aldeídos, álcoois e cetonas, responsáveis pelo sabor e odor indesejáveis.

A partir de um sistema contendo o óleo a ser hidrogenado, gás hidrogênio e catalizador, sobre pressão (geralmente 15 atm), agitação e temperatura controlados (entre 150 °C e 220°C), a hidrogenação tem como objetivo a saturação das ligações duplas dos ácidos graxos insaturados através da adição de átomos de hidrogênio. Na Figura 3 podemos observar o processo de hidrogenação de óleos vegetais.

Figura 3 - Processo de hidrogenação de óleos vegetais refinados utilizando catalisadores de níquel



Fonte: PINHO (2003)

Os catalisadores mais recomendados são a platina e o paládio, mas devido ao elevado preço desses metais, o pó de níquel é o preferido para uso industrial (MORETTO e FETT, 1989).

As principais fontes de hidrogênio são o hidrogênio elementar e os hidretos metálicos, segundo PINHO (2003), do ponto de vista termodinâmico a reação de hidrogenação utilizando H_2 é extremamente favorável, uma vez que tanto a Energia Livre de Gibbs quanto a constante de equilíbrio da reação nos indicam uma reação espontânea e fortemente deslocada no sentido da geração de produtos, por exemplo, a reação do eteno com hidrogênio molecular para formação do etano possui um $\Delta G^\circ = -101 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $K_p = 5,16 \times 10^{17} \text{ atm}^{-1}$. No entanto o uso de hidrogênio molecular sempre exige a aplicação de catalisadores, porque, apesar de a reação ser favorecida, sem a sua presença a hidrogenação somente ocorre em condições muito drásticas de temperatura e pressão.

As reações de hidrogenação seguem o seguinte mecanismo:

1 – As moléculas de gás hidrogênio (H_2) se adsorvem na superfície do catalisador, reagindo com as moléculas do metal catalisador, formando hidretos;

2 – As moléculas orgânicas também reagem com a superfície do catalisador, as ligações π das ligações insaturadas entre carbonos são substituídas por novas ligações carbono – metal;

3 – Um átomo de hidrogênio adsorvido se liga a um dos carbonos que era da ligação insaturada entre carbonos;

4 – O outro átomo de hidrogênio se liga ao outro carbono que fazia parte da ligação insaturada entre carbonos;

5 – A molécula saturada obtida é desorvida da superfície do catalisador, deixando livre a superfície para outras moléculas insaturadas repetirem o mecanismo.

Quando a hidrogenação é realizada a alta pressão, baixa temperatura, agitação intensa e baixo nível de catalisador, a superfície do catalisador é coberta com hidrogênio e a isomeria geométrica e posicional é pequena. A seletividade da reação é baixa, assim como a insaturação *trans*. Entretanto, altas temperaturas, agitação lenta, baixa pressão e altos teores de catalisador resultam na cobertura incompleta da superfície do catalisador com hidrogênio, de modo que as isomerizações posicional e geométrica sejam altas, assim como a seletividade da reação e o teor de isômeros *trans* (ALLEN, 1981).

2.3 – Interesterificação

Nas últimas décadas o uso da hidrogenação para se produzir gorduras vegetais na indústria de alimentos tem sido cada vez mais questionada. O problema associado à hidrogenação é que nas condições de reação, ocorre a reação paralela de isomerização de ligações duplas, ou seja, parte dos isômeros *cis* é convertida em isômeros *trans*. Esta reação acontece porque, termodinamicamente, os isômeros *trans* são mais estáveis (CUNHA, 2003).

Os isômeros *trans* são raramente produzidos na natureza, e quando provenientes da ingestão de alimentos industrializados, a gordura *trans* aumenta os níveis de colesterol total e, conseqüentemente, eleva os níveis de LDL. Parte do LDL é metabolizado no fígado e seu excedente é oxidado, depositando nas paredes do sistema circulatório, causando as doenças cardiovasculares. Segundo BARRERA-ARELLANO & BLOCK (1993), os teores médios de isômeros *trans* em produtos gordurosos disponíveis no mercado brasileiro já chegou a ser 20,7% em margarinas cremosas, 32,2% em margarinas duras, 23,1% em cremes vegetais e 39,7% em gorduras hidrogenadas. Vem daí então a necessidade da obtenção de gorduras reduzidas, ou até isentas, de gorduras saturadas *trans*.

Após a decisão da Anvisa RDC (Resolução da Diretoria Colegiada) – 360 (BRASIL, 2003) que tornou obrigatória a divulgação dos teores de gorduras nos rótulos dos alimentos, hoje é possível encontrar margarinas e outros produtos com teores baixíssimos de gorduras *trans*. Essa redução dos níveis de gorduras *trans* nas gorduras vegetais é advinda do processo de interesterificação.

A interesterificação é um processo de modificação de óleos e gorduras, na qual os ácidos graxos permanecem inalterados e são redistribuídos na molécula de glicerol, resultando em modificações nas propriedades físico-químicas tais como ponto de fusão e comportamento de recristalização, sem alteração na estabilidade (ROZENALL, 1992). Para O'BRIEN (2009), a reação de interesterificação, também chamada indistintamente como transesterificação, pode ser entendida como a quebra de um triglicerídeo específico com remoção de um ácido graxo ao acaso, embaralhamento deste com o restante dos ácidos graxos e sua substituição ao acaso por outro ácido graxo, podendo ocorrer intra ou inter moléculas de triglicerídeos, criando assim novas estruturas, sem a formação de isômeros *trans* durante o processo.

O processo de interesterificação é utilizado em muitas aplicações na indústria de óleos e gorduras, existem três tipos de interesterificação: enzimática, química randômica e química dirigida (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995).

2.3.1 – Interesterificação Enzimática

No processo enzimático, biocatalisadores, tais como lipases microbianas, são utilizados para promover a migração acila ($R-C=O$) nas moléculas de triglicerídeos (RIBEIRO et al, 2007).

Segundo O'BRIEN (2009), enzimas vem sido usadas há vários anos para modificar a estrutura e composição de alimentos, dentre elas as lipases vem mostrando algumas vantagens comparadas aos catalisadores químicos comuns, por exemplo:

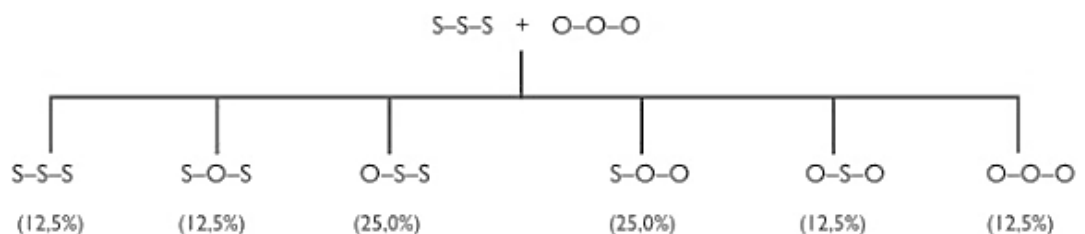
- Enzimas se comportam bem sob condições reacionais moderadas de temperatura e pressão que minimizam a geração de subprodutos;
- Reação catalisadas por enzimas são mais eficientes e mais fáceis de controlar;
- Especificidades únicas das lipases permitem a seleção de uma lipase em particular para cada aplicação desejada.

Ainda segundo o autor, certos *blends* de óleos e gorduras que não são obtidos pelas interesterificações químicas, são possíveis explorando a especificidade das lipases. Nas reações com triglicerídeos, as lipases são capazes de remover ou até alterar os grupos de ácidos graxos ligados à molécula de glicerol.

2.3.2 – Interesterificação Química Randômica

Durante a síntese de óleos e gorduras nas plantas adultas e animais, enzimas atacam os ácidos graxos do triglicerídeo em uma ordem específica (ERICKSON, 1995). A interesterificação muda esta distribuição ordenada para uma distribuição randômica, influenciada pela temperatura da reação acima da temperatura de fusão do óleo (GRIMALDI, 1999). A Figura 4 mostra a randomização resultante da reação de interesterificação entre dois triglicerídeos simples.

Figura 4 - Reação de interesterificação de uma mistura binária, em quantidades iguais de trioleína e tristearina



Fonte: ADITIVOS & INGREDIENTES (2006)

O mecanismo de reação de interesterificação que usa metóxido de sódio como catalisador, é um processo de dois estágios. Primeiro, o catalisador combina com o glicerídeo em um dos pontos de localização da carbonila ($C=O$). Então, o ânion do catalisador e o grupo alcóxido ($R-O$) do éster são trocados. O catalisador muda, mas permanece ativo. No término

da reação, permanece uma quantidade de ésteres metílicos de ácidos graxos equivalente a quantidade de catalisador metóxido de sódio usada. A reação de randomização continua até que o equilíbrio seja alcançado. A reação finaliza com a destruição do catalisador pela adição de água ou ácido orgânico, que convertem os ésteres metílicos de ácidos graxos em ácido graxo livre. A reação é tanto intramolecular como intermolecular. O rearranjo intramolecular ocorre a uma taxa mais rápida do que a randomização geral. A interesterificação pode ocorrer sem o uso de catalisador, a altas temperaturas (300°C ou mais). Porém, este processo é lento e várias outras reações ocorrem, como a polimerização e a isomerização. Normalmente, o processo é efetuado a temperaturas de aproximadamente 100°C ou abaixo disso (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2006).

2.3.3 – Interesterificação Química Dirigida

A interesterificação dirigida é uma modificação do processo randômico. A reação de interesterificação é composta de várias reações em equilíbrio e pela alteração das condições da reação de uma forma pré-determinada e controlada, sendo possível alterar a concentrações do equilíbrio (ALLEN, 1996).

Nesse processo, triglicerídeos tri-saturados, com os maiores pontos de fusão, são levados à cristalização e então separados da mistura reacional através do resfriamento do sistema até o seu ponto de fusão. Essa cristalização seletiva perturba o equilíbrio, e a reação tenderá a produzir mais triglicerídeos tri-saturados a fim de restabelecer o equilíbrio. Teoricamente, esse processo continuará até que todos os ácidos graxos saturados sejam convertidos em triglicerídeos tri-saturados e separados da reação. Como essa reação produz um determinado tipo de triglicerídeo, ela é comumente chamada de interesterificação dirigida (O'BRIEN, 2009).

2.4 – Emulsões

Dentro do processo produtivo de margarinas e cremes vegetais, a junção sob temperatura, composição e agitação controladas das misturas chamadas de fase aquosa e fase oleosa, é chamada de emulsão. É a partir da obtenção das emulsões que são realizados os procedimentos de resfriamento e batimento a fim de se obter a textura e consistência desejadas no produto final.

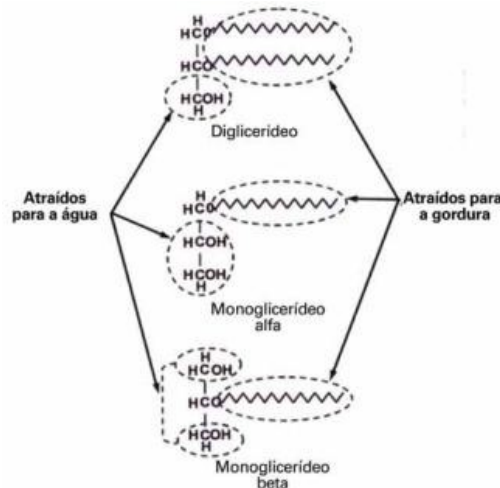
Basicamente, é denominado emulsão qualquer dispersão coloidal de um líquido em outro. Emulsões onde a fase em maior volume é a fase aquosa, são denominadas O/W (oil in water) e são utilizadas na fabricação de maioneses, por exemplo. Já as emulsões em que a fase oleosa é majoritária, as chamadas W/O (water in oil), são as utilizadas na produção de margarinas.

Como esperado, é necessária a adição de agentes que mantenham as emulsões estáveis e sem separar fases. Esse é o papel dos emulsificantes, ou surfactantes, substâncias que estabilizam as interfaces entre as duas partes não miscíveis e reduzem a tensão superficial evitando a separação das mesmas.

Os emulsificantes são moléculas compostas de duas porções, sendo uma hidrofílica e outra hidrofóbica, como é mostrado na Figura 5. 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. Geralmente são produzidos a partir

dos óleos de palma, colza, girassol, soja, algodão e banha (LEME, 2006). Algumas proteínas e polissacarídeos também podem funcionar como estabilizantes para emulsões (DICKINSON, 1993).

Figura 5 - Estrutura de Emulsificante Mono-diglicerídeo



Fonte: INSUMOS (2012)

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. Outro ponto de atenção é em relação a dosagem, emulsificantes podem atuar como antiespumantes, estabilizantes, agentes de textura ou agentes de aeração em um mesmo sistema, variando apenas suas dosagens (DA SILVA, 2009).

A classificação dos emulsificantes é feita, de forma geral, pelo seu valor de HLB (*Hydrophilic/Lipophilic Balance*). Os valores de HLB variam de 0 a 20 e indicam a sua tendência de solubilidade, quanto mais no início da escala, o emulsificante é muito mais solúvel em óleo que em água, e quanto mais ao final da escala, o emulsificante é muito mais solúvel em água que em óleo (STAUFFER, 1996). Emulsificantes com HLB entre 7 e 9 não possuem preferência nem por óleos nem por água, sendo considerados ótimos agentes umectantes.

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, Ésteres lactatos, Lecitina e derivados, Ésteres diversos (HOLSTBORG, 2005). Os mais comuns para fabricação de margarinas são: Monoglicerídeo destilado, Poliglicerol polirricinoleato (PGPR), Lecitina, Ésteres de ácido cítrico de monoglicerídeos (CITREM), Ésteres de poliglicerol de ácidos graxos (PGE) e Triestearato de sorbitana (STS) (BUCHMET, 2005).

De acordo com O'BRIEN (2009), lecitina de soja é geralmente usada como emulsificante porque garante uma reação estável quando aquecida (*antispattering*) e os mono e diglicerídeos evitam a ocorrência de exsudação.

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 μm , são necessários 140 milhões de moléculas de monoglicerídeos para cobri-la totalmente. Uma grama de monoglicerídeos 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).

2.5 – Cristalização

Para o completo entendimento da reologia de gorduras plásticas, faz-se necessária a caracterização de sua microestrutura, já que gorduras plásticas consistem de uma rede cristalina em uma matriz oleosa contínua (GHOTRA et al, 2002).

As propriedades das redes cristalinas são fundamentais para produtos, como pasta de amendoim, *spread*, sorvete, margarina, manteiga e chocolate, pois estão relacionadas a muitos atributos sensoriais desejáveis, como espalhabilidade, *snap* (em chocolates), brilho, textura, dentre outros (NARINE & MARANGONI, 1999; HARTEL, 2013).

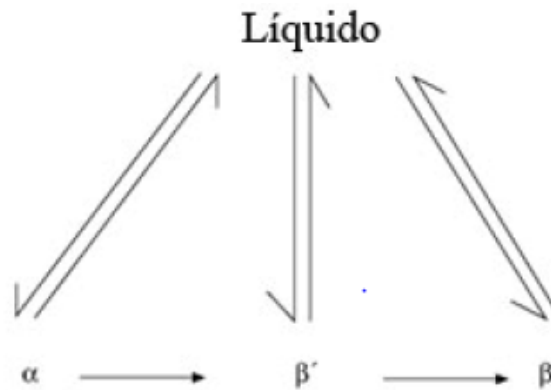
Segundo DOMINGUES (2004):

Problemas na formação dos cristais das gorduras interferem diretamente na produção dos alimentos, causando, por exemplo, a exsudação de óleo em biscoitos recheados. Durante a estocagem e transporte, pode ocorrer perda de óleo do recheio para o biscoito, prejudicando a textura e aparência do produto. Isto é um problema de cristalização. A gordura não consegue ficar estável, dependendo de como ela foi produzida e de qual matéria-prima está ali. Isto também pode acontecer em margarinas e chocolates. A cristalização de lipídios ou gorduras figura como um dos problemas crônicos da indústria de alimentos atual. A dificuldade está atrelada aos processos industriais, às diferenças climáticas do país e às condições de transporte e estocagem, impostas por longas distâncias entre regiões produtoras e distribuição final. (p. 04)

Compostos de cadeia longa, com os ácidos graxos e seus ésteres, podem ocorrer em diversas formas cristalinas, chamadas de polimorfismo. As formas polimórficas diferem entre si em muitas propriedades, incluindo ponto de fusão, solubilidade, calor específico, constante dielétrica e estabilidade (D'SOUZA et al, 1990).

A atual nomenclatura polimórfica dos cristais, segundo ROUSSEAU et al (1996), consiste de três principais formas: α (alfa), β (beta) e β' (beta prima). A forma α é metaestável e, portanto, irá se transformar em formas mais estáveis, a Figura 6 sumariza a dinâmica da cristalização e recristalização de gorduras em termos de polimorfismo de estado sólido (MADSEN, 1999).

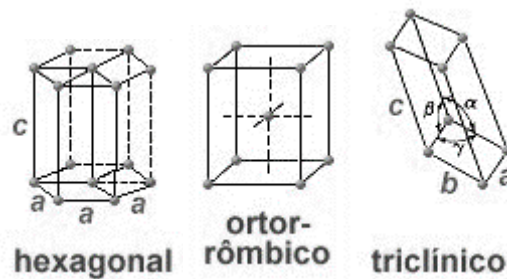
Figura 6 - Dinâmica de transformação de cristais α , β e β'



Fonte: MADSEN (1999)

Qualquer cristal pode ser classificado dentre os sete sistemas estruturais conhecidos, na Figura 7 é possível observar o empacotamento de cada cadeia, α (hexagonal), β (ortorrômbica) e β' (triclínica).

Figura 7 - Empacotamento dos cristais α , β e β' , respectivamente



Fonte: CIMM

As formas cristalinas diferem-se entre si, proporcionando diferentes empacotamentos, que modificam algumas propriedades físicas (GRIMALDI, 1999). A Tabela 1 mostra algumas propriedades físicas de diferentes formas polimórficas da triestearina (SHUKLA, 1995). A Tabela 2 mostra os hábitos de cristalização inerentes à diferentes óleos e gorduras (WOERFEL, 1995).

Tabela 1 - Propriedades físicas dos polimorfos da triestearina

Propriedade	Polimorfo		
	α	β	β'
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	55	63	73
Solubilidade na fusão (% a 40 $^{\circ}\text{C}$)	7,9	2,0	0,1
Calor de cristalização (cal/g)	38,9	40,0	52,7

Fonte: SHUKLA (1995)

Tabela 2 - Característica de cristalização de diferentes óleos e gorduras

Cristal tipo β	Cristal tipo β'
Soja	Algodão
Girassol	Palma
Milho	Sebo animal
Manteiga de cacau	Gordura do leite
Oliva	Óleo de baleia
Palmiste	
Banha	
Canola	

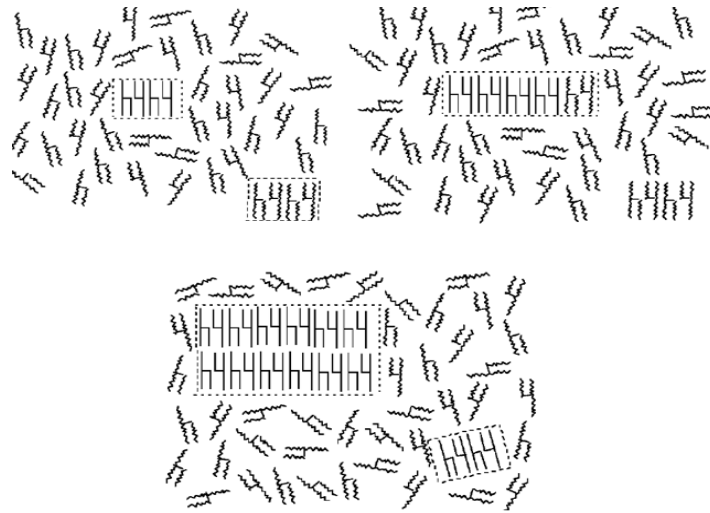
Fonte: WOERFEL (1995)

Segundo BERG (1976) e BREITSCHUH & WINDHAB (1998), as etapas da cristalização podem ser concentradas em três processos característicos: supersaturação, nucleação e crescimento dos cristais. As três etapas podem ser resumidas da seguinte maneira:

- Supersaturação: a solução deve ser supersaturada ou super-resfriada, de modo que a solução contenha maior quantidade de soluto do que irá dissolver sob condições de equilíbrio. A supersaturação é a força impulsora da nucleação e do crescimento dos cristais;
- Nucleação: etapa necessária para formação de núcleos de cristais. Certo grau de super-resfriamento é necessário, mas um resfriamento em excesso pode inibir os núcleos devido ao aumento da viscosidade. Nessa etapa, agitação e temperatura são dois fatores essenciais. Na Figura 8 é possível observar um mecanismo esquemático proposto por BAILEY (1945) para a etapa de nucleação;
- Crescimento dos cristais: etapa que se realiza tão logo haja formação dos núcleos. Sob condições constantes, a agitação colabora para o aumento dos cristais, não podendo ser muito intensa. A taxa de crescimento é determinada por inúmeros fatores, incluindo geometria molecular, temperatura e viscosidade.

De acordo com DEFENSE (1987), os fatores que afetam a formação e o crescimento dos cristais são a composição do óleo, polimorfismo, velocidade de resfriamento (velocidade de agitação e gradiente de temperaturas) e intersolubilidade. Por exemplo, segundo WRIGHT et al (2001), a velocidade de nucleação aumenta de forma exponencial com o aumento da supersaturação, enquanto a velocidade de crescimento é linearmente proporcional à supersaturação, o número de cristais aumenta e o tamanho do cristal diminui quando a cristalização ocorre a baixas temperaturas, como é mostrado na Figura 9. O resfriamento rápido a baixa temperatura, seguido de agitação intensa leva à formação de cristais pequenos, como os encontrados nas margarinas.

Figura 8 – Mecanismo esquemático para etapa de nucleação de triglicerídeos

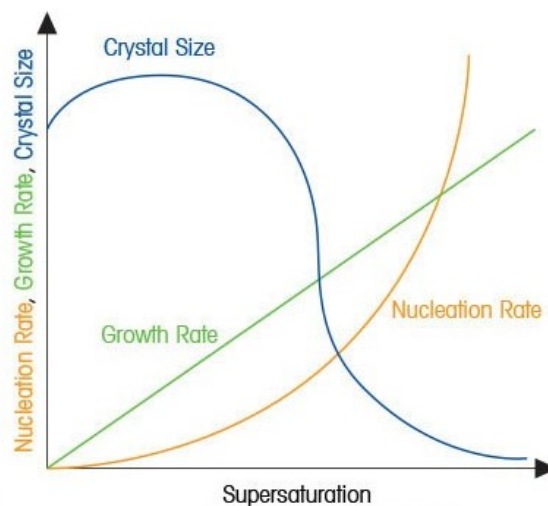


Fonte: BAILEY (1945)

Os hábitos de cristalização dos óleos e gorduras, segundo O'BRIEN (1995), dependem de 4 fatores:

- Conteúdo de ácido palmítico;
- Distribuição e posição dos ácidos palmítico e esteárico na molécula do triglicerídeo;
- Grau de hidrogenação;
- Grau de randomização do ácido graxo na molécula do triglicerídeo.

Figura 9 - Dinâmica de cristalização

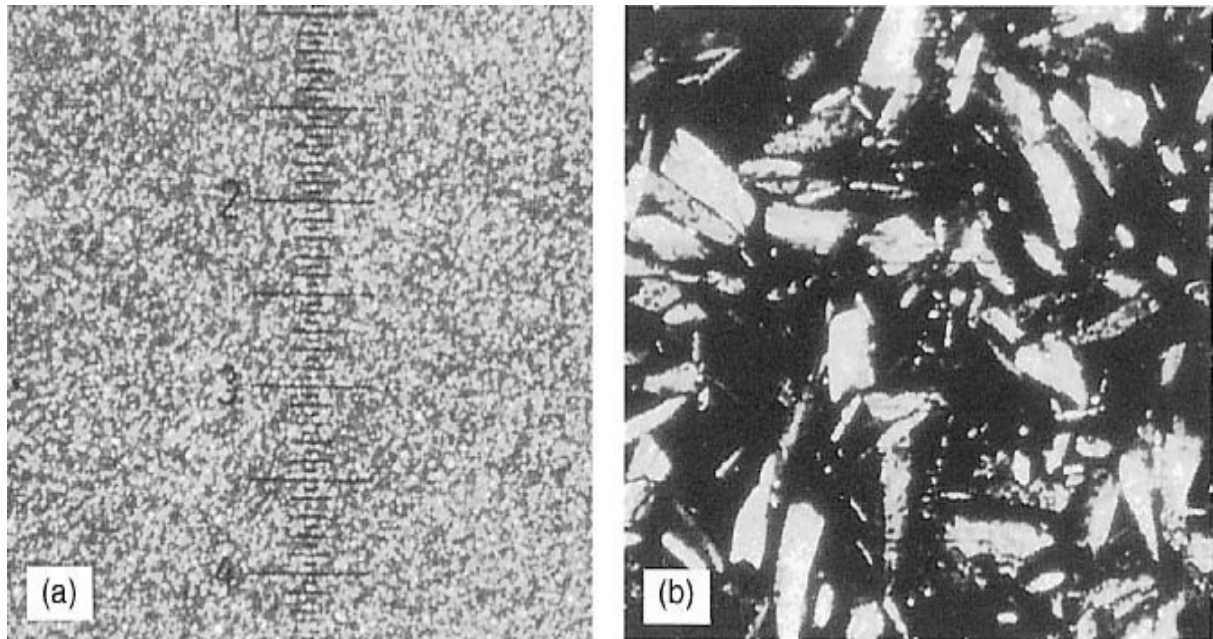


Fonte: METTLER TOLEDO (2018)

Os tipos de cristais de fase gordurosa das margarinas são frequentemente classificados como β ou β' , sendo β' a forma mais desejada. As características do produto final são, em parte, ditadas pela estrutura cristalina da fase oleosa (LIST et al, 1977).

É importante ressaltar que existe a tendência da formação de cristais β' após o processo de hidrogenação parcial (ERICKSON, 1995). Também é sabido que gorduras exibindo cristais na forma β' (cristais pequenos, cerca de 1 μm , em formato agulha) são mais macias, fornecem boa aeração, possuem excelentes propriedades de cremosidade e possuem cristalização lenta. Por outro lado, a forma polimórfica β tende a produzir cristais granulares largos, gerando produtos arenosos, com baixa propriedade de aeração e cristalização rápida (O'BRIEN, 1995). Na Figura 10 podemos observar uma microscopia de cristais β e β' .

Figura 10 - Polimorfos β' normal (a) e β arenoso (b) na cristalização de óleo de girassol

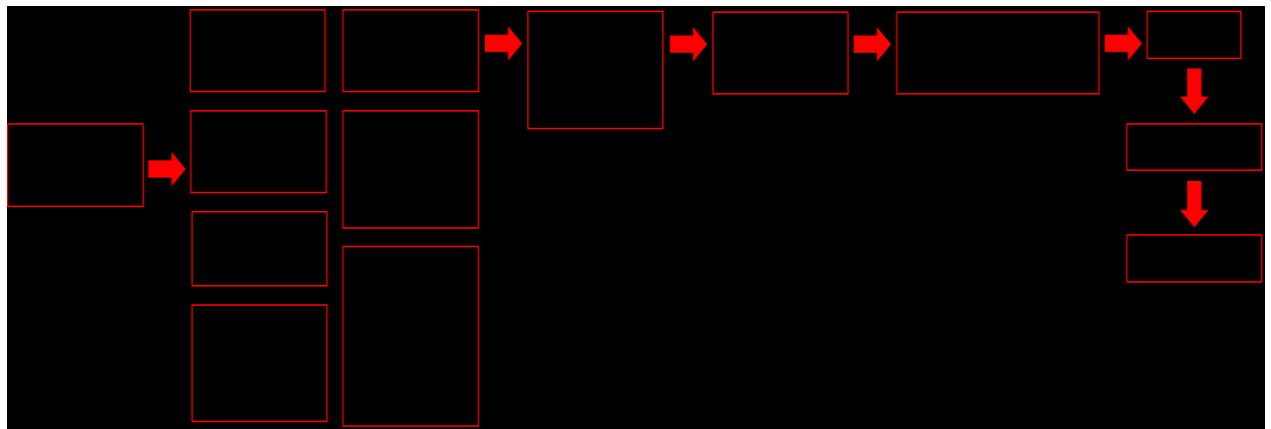


Fonte: BAILEY (1945)

CAPÍTULO 3 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MARGARINAS

O processo de produção de margarinas segue, na grande maioria das indústrias nacionais, uma mesma rota, como é demonstrada na Figura 11.

Figura 11 - Diagrama de blocos simplificado do Processo de Produção de Margarinas



Fonte: Próprio autor.

3.1 – Preparação das fases oleosas e aquosas

3.1.1 – Fase oleosa

Ambas as fases oleosas e aquosas são preparadas de forma descontínua, em batelada, onde os respectivos ingredientes são adicionados para que as fases sejam unidas posteriormente. Esse método, bem como a preparação das emulsões também em batelada, confere mais flexibilidade, controle e rastreabilidade ao processo.

A fase oleosa é composta, basicamente, de todos os componentes lipossolúveis da fórmula do produto, como o óleo de soja refinado, *blend* de gorduras – que possui grande influência nas características finais do produto; corantes – como betacaroteno, urucum e cúrcuma; emulsificantes, vitaminas – A (obrigatória nos Estados Unidos e adequada no Brasil), D e E; e os aromas específicos para cada margarina (PEDERSEN, 1994).

3.1.2 – Fase aquosa

Na fase aquosa são misturados os ingredientes hidrossolúveis, como sal (NaCl) – proveniente de uma dissolução em salmoura prévia; água, solução diluída de leite – que constitui de leite reconstruído pasteurizado; KCl – algumas marcas utilizam o cloreto de potássio na busca por redução do teor de sódio em suas formulações; reguladores de pH, conservantes e estabilizantes – como EDTA, ácido clorídrico, sorbato de potássio e benzoato de sódio; e em alguns casos, alguns aromas e emulsificantes podem ter mais afinidade com a fase aquosa, o que é desejado em margarinas *low fat* (PEDERSEN, 1994).

O cloreto de sódio presente na maioria das margarinas, entre 1,5 e 3,0%, funciona bem como conservante, porém o benzoato de sódio é adicionado a fim de se impedir ação bacteriana, enquanto o sorbato de potássio possui excelente efeito contra fungos e mofo. O EDTA atua como antioxidante e retarda possíveis reações dos carotenoides que podem alterar a coloração das margarinas com o tempo (O'BRIEN, 2009).

A adição do leite é feita pois confere sabor e inibe a reação de Maillard que gera o escurecimento durante aquecimento. Leite zero lactose ou *whey protein* também podem ser utilizados para controlar o escurecimento durante aquecimento sem qualquer perda de sabor ao produto acabado. Soluções lácteas também atuam como agentes sequestrantes de metais oxidantes, aumentando a conservação do produto final (BAILEY, 1945).

3.2 – Emulsificação

Nesta etapa, as fases oleosa e aquosa previamente preparadas são misturadas e emulsionadas. Neste trabalho trataremos exclusivamente dos sistemas de emulsificação descontínuos, ou seja, em batelada.

Variando de acordo com o tipo de produto desejado e o maquinário disponível, ambas as fases são adicionadas a um tanque sob agitação e temperatura controladas. A temperatura deve ser suficientemente alta para impedir que a cristalização dos componentes com maior ponto de fusão ocorra (MACHADO et al, 2004).

PEDERSEN (1994) cita o exemplo da emulsificação de uma emulsão do tipo água em óleo, onde a fase aquosa encontra-se a 50 °C e a fase oleosa é adicionada lentamente, sob

agitação constante e à temperatura de 50 °C, para se obter uma emulsão uniforme e relativamente estável.

A emulsão segue então para o sistema de resfriamento, cristalização e plastificação. O transporte é feito por bombas de alta pressão positiva, normalmente do tipo pistão.

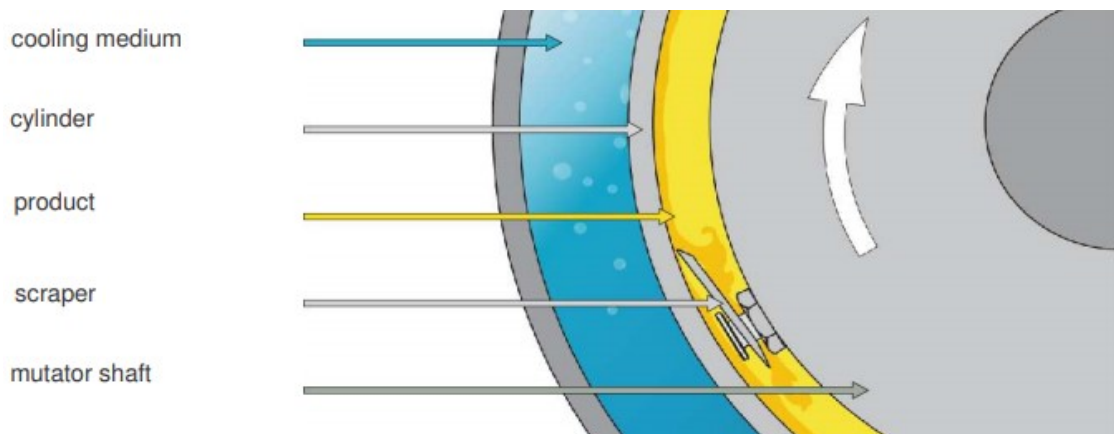
3.3 – Resfriamento, cristalização e plastificação

Uma vez que a emulsão é bombeada continuamente dos tanques de emulsificação ela entra num sistema composto por combinações de trocadores de calor de superfície raspada, ou SSHE (*Scraped Surface Heat Exchanger*), e batedores de pinos, onde a emulsão é rapidamente resfriada, cristalizada e plastificada a fim de se obter o produto final com a coloração, textura, brilho e temperatura desejados.

Os trocadores de calor de superfície raspada são equipamentos tubulares, formados por um eixo de aço giratório, equipado com lâminas raspadoras, dentro de um tubo resfriado externamente por amônia líquida. O produto reside no espaço anular entre o eixo giratório e a parede interna do tubo. As lâminas raspadoras em alta velocidade de rotação, são pressionadas contra a parede interna do tubo pela força centrífuga (MACHADO et al., 2004), como pode ser observado na Figura 12.

Exemplos de trocadores de calor de superfície raspada são: Votator (Cherry-Burrell, Estados Unidos), Chemetator (Crown Chemtech Limited, Reino Unido), Perfector (Gerstenberg and Agger, Dinamarca) e o Kombinator (Shroeder, Alemanha) (BAILEY, 2005).

Figura 12 - Representação do interior do trocador de calor de superfície raspada



Fonte: GERSTENBERG SCHRÖDER (2005)

Ainda segundo MACHADO et. al (2004), o tempo de residência no trocador de calor é pequeno, entre 5 e 10 s, quando ocorre o super-resfriamento da gordura, de cerca de 40°C até aproximadamente 10°C, permanecendo no estado líquido ou apenas iniciando a cristalização. O espaço anular entre o eixo giratório e o tubo de resfriamento é de 5-10mm, o eixo tem de 2 a 6 fileiras de lâminas raspadoras, a velocidade de rotação é de 300-800 rpm e a capacidade do equipamento fica em torno de 1.600-2.000 kg/m²h.

Na Tabela 3 temos o efeito de cada etapa de cristalização dentro de um SSHE.

Tabela 3 - Etapas de cristalização em um SSHE

Nucleação	Se inicia por choque térmico no cilindro de resfriamento.
Tamanho do cristal	Depende do salto térmico na etapa de resfriamento. Deve-se reduzir entre 45 °C e 55 °C em 30-90 segundos.
Grau de reação ao polimorfismo	Reduzido pelo adequado trabalho mecânico transmitido pelo eixo do cilindro resfriador e as facas durante a cristalização.
Formação de redes cristalinas apropriadas	Tempo de residência adequado na unidade de cristalização.
Modificação de cristais (Maturação)	Deve ser controlado, dando um tempo de residência a temperatura controlada até cristalização completa pós envase (mínimo de 48 h).

Fonte: GERSTENBERG SCHRÖDER (2005)

A função do SSHE é garantir a solidificação da emulsão através do choque térmico e influenciar a cinética de cristalização e dispersão das gotículas de água através do trabalho mecânico das facas (GERSTENBERG SCHRÖDER, 2005).

Em conjunto ao SSHE, temos os batedores de pinos, equipamentos responsáveis por garantir plasticidade as margarinas. No caso da produção de margarinas duras, a cristalização é feita em sistema estático (MACHADO et al., 2004). Podemos observar na Figura 13 o interior de um batedor de pinos.

Figura 13 - Vista interna de um batedor de pinos



Fonte: GERSTENBERG SCHRÖDER (2005)

Quando a margarina sai dos tubos do SSHE, ela está apenas parcialmente cristalizada, em diversos processos, ela é então direcionada a unidade de batedor de pinos (BAILEY, 1945).

De acordo com MACHADO et al. (2004), neste equipamento o produto é trabalhado mecanicamente à medida que atravessa a unidade, através de pinos presentes na parede interna do tubo de cristalização e no eixo giratório. A agitação evita que a estrutura cristalina cresça formando uma rede firme, obtendo assim um produto com maior plasticidade (margarinas cremosas). O volume do trocador de calor varia de 50 a 100 L, permitindo o tempo de cristalização de 7 a 10 minutos, enquanto a emulsão está sendo constantemente trabalhada. A velocidade de rotação do eixo varia de 20 a 300 rpm e a capacidade do equipamento varia entre 1 e 5 ton/h. Durante o processo, o calor latente de cristalização é liberado, fazendo com que a temperatura do processo aumente cerca de 2°C.

Também chamado de plastificador, ou ainda, de *pin machine*, o batedor de pinos tem o papel de fornecer uma cristalização adicional e eliminar os aglomerados de cristais devido ao constante tratamento mecânico.

A velocidade de cristalização é um fator importante na fabricação de margarina. Se o processo for muito lento, a gordura continuará a cristalizar na embalagem. Esta cristalização posterior, na ausência de agitação, favorece a formação de forte rede cristalina, chamada de pós-endurecimento. Este problema é típico de margarinas produzidas com gorduras que cristalizam lentamente, como o óleo de palma. Caso aconteça o contrário, ou seja, uma cristalização muito rápida, a margarina será muito macia, por falta de corpo suficiente (MACHADO et al., 2004).

3.4 – Envase

As margarinas de mesa são, tipicamente, envasadas em potes de polipropileno, as margarinas de uso culinário são envasadas também em potes como em tabletes embrulhados em papel e as margarinas de uso institucional ou industrial são envasadas em baldes ou em sacos plásticos dentro de caixas de papelão (ALEXANDERSEN, 1996).

Normalmente os sistemas de envase de margarinas são atrelados a sistemas de refusão, sistemas estes que “derretem” volume de produto não envasado em caso de parada de máquina (como manutenção, alimentação de tampas, potes e selos, por exemplo), para o tanque de emulsão. Com isso, evita-se a perda de produto e a cristalização indesejada da emulsão.

3.5 – Maturação

As margarinas de mesa levam cerca de 30 dias para completa maturação, porém os dois primeiros dias após a fabricação são considerados críticos para o consumo. É importante que durante o período crítico de maturação o produto não seja exposto a grandes flutuações de temperatura e a agitação brusca.

CAPÍTULO 4 – AVALIAÇÃO DE PERFORMANCE

4.1 – Características importantes

Alguns aspectos funcionais são essenciais para os consumidores de margarina de mesa, além do sabor, das propriedades nutricionais agregadas e da performance no uso culinário, segundo CHRYSAM (1996), fatores como espalhabilidade, estabilidade da emulsão e propriedades de derretimento são extremamente valorizadas pelos consumidores.

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). Diversos fatores podem afetar a espalhabilidade de uma margarina, desde erros na sua formulação, pouco tempo de residência no SSHE ou falta de batimento.

A quebra de emulsão ocorre quando a matriz de cristais finos, que constituem a rede cristalina, não tem tamanho suficiente para prender toda água e óleo presentes na margarina (CHRYSAM, 1996).

Segundo BAILEY (1945), uma margarina de mesa de alta qualidade derrete rapidamente deixando uma sensação de resfriamento no paladar. Sal e aroma devem ser imediatamente perceptíveis e não deve haver nenhum sabor de gordura ou cera. Os principais fatores que influenciam nesses parâmetros são a curva de sólidos da gordura utilizada no *blend*, o “fechamento” da emulsão e as condições de armazenamento do produto acabado. Para que uma margarina derreta a temperatura corporal, sem que apresente textura pegajosa ou rançosa, deve conter menos de 3,5% de sólidos não solúveis a 33,3 °C.

O “fechamento” da emulsão, ou sua efetividade na união das duas fases, é função de seu processamento, dos emulsificantes utilizados e da formulação da fase aquosa. Se as gotículas de fase aquosa forem uniformemente pequenas ou muito carregadas por emulsificantes, o aroma e sal serão retardados ao paladar. Uma margarina em que 95% das gotículas aquosas tem diâmetro entre 1 e 5 µm, 4% entre 5 e 10 µm e 1% entre 10 e 20 µm, é considerada uma margarina leve. O tamanho das gotículas também tem efeito na suscetibilidade microbológica do produto e na sua consistência BAILEY (1945).

Já as margarinas destinadas à *food-service*, ou B2B, funcionam basicamente como um meio de gordura para preparação de bolos, pães, biscoitos, massas, salgados, doces e frituras, então o consumidor valoriza principalmente sua alta porcentagem de gordura, seu sabor neutro e boa performance.

4.2 – Margarina versus Manteiga

Criada com intuito de substituir a manteiga, a margarina tem visto sua popularidade - sendo prejudicada ao longo dos últimos anos devido a sua saudabilidade. A raiz desta questão parece relacionar-se com o processo de hidrogenação de óleos, que quando feito parcialmente, tende a formar isômeros *trans* nas duplas ligações remanescentes (IBSCH et al., 2018).

Com os avanços na indústria de refino de óleos e gorduras, atualmente é possível a obtenção de *blends*, e conseqüentemente, de margarinas livres de ácidos graxos *trans*.

Segundo IBSCCH (2018), ao contrário das versões mais antigas, as novas opções de margarinas apresentam menores teores de gorduras saturadas, são isentas de isômero *trans*, possuem menor teor de lipídeos e, mais recentemente, menores teores de sódio. Já a manteiga, por ser rica em gorduras saturadas, permanece na lista de alimentos a serem usados com parcimônia. Além disso, segundo a IV Diretriz Brasileira sobre Dislipidemias e Prevenção da Aterosclerose, o consumo dos alimentos de origem animal, ricos em colesterol, deve ser reduzido. Deste modo, o consumo de margarinas livres de AGT (Ácidos Graxos *Trans*) é mais recomendável.

Na Figura 14 podemos observar a comparação entre as tabelas nutricionais de uma marca de margarina (80% lipídeos) e uma manteiga comum.

Figura 14 - Comparação Tabelas Nutricionais Margarina X Manteiga

COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL		
Porção: 1 colher de sopa (10g)	MARGARINA	MANTEIGA
Valor energético (Kcal)	72 Kcal (4%VD)	74 Kcal (4%VD)
Carboidratos	0g	0g
Proteínas	0g	0g
Gorduras totais	8g (15%VD)	8,3g (15%VD)
Gordura saturada	2g (9%VD)	4,8g (22%VD)
Gordura monoinsaturada	2g	2,0g
Gordura poli-insaturada	3,7g	0,1g
Gordura trans	0g	0g
Gordura interesterificada	?*	0g
Colesterol	0g	20mg**
Fibra alimentar	0g	0g
Sódio	60mg (3%VD)	90mg (4%VD)
Vitamina A	45mcg (8%VD)	92,4 (15,4%VD)

%VD: valores diários com base em uma dieta de 2.000Kcal.
 ?* Não é obrigatório especificar a quantidade de gordura interesterificada nos rótulos, mas a margarina contém esse tipo de gordura.
 ** O consumo do colesterol da dieta deve ser inferior a 300mg/dia.

Fonte: NEPA (2011)

Podemos observar então a redução do sódio na margarina, devido à utilização de cloreto de potássio, e que a manteiga possui mais vitamina A em sua composição, nutriente este que é adicionado artificialmente à margarina.

De acordo com O TEMPO (2014), a margarina é um produto artificial, resultante de diversas transformações químicas e aditivos, o que pode dificultar a metabolização do organismo, no entanto, a manteiga é rica em colesterol e gordura saturada, sendo que esta última possui uma grande discussão acerca dos seus malefícios e benefícios. Entretanto, a margarina apresenta quantidades maiores de gorduras insaturadas, as chamadas “gorduras do bem”. Pode-se concluir então que não há uma unanimidade sobre a saudabilidade, ou a falta dela, em relação ao consumo de margarinas zero *trans*.

4.3 – *Shelf life*

Segundo BAILEY (2005), a maioria das margarinas comerciais possuem validade dentre 6 e 12 meses a partir da data de fabricação. Alguns cremes vegetais possuem apenas 4 meses de durabilidade. Margarinas de mesa são geralmente comercializadas sob refrigeração, altas temperaturas podem causar exsudação, descoloração, rancidez, problemas de textura e mofo.

O mau armazenamento de margarinas pode causar recristalização de alguns triglicerídeos com ponto de fusão mais altos e assim aumentar o ponto de fusão do produto com um todo. Organolépticamente, esse processo resulta em uma sensação mais pesada ao paladar e demora na liberação do aroma e sal. Se a margarina foi formulada com óleos com tendência a formar cristais β , esse tipo de variação de temperatura no armazenamento acelerará o aparecimento de arenosidade (BAILEY, 2005).

A seleção e preservação da embalagem também representa uma parte importante na manutenção da qualidade do produto. Se a margarina é envasada em embalagens que permitem a entrada de luz, e armazenada sob luz fluorescente, um sabor distinto será percebido dentro de alguns dias. Outros produtos contendo óleo de soja, óleo de canola ou outros óleos ricos em ácido linoleico são particularmente suscetíveis a desenvolver um sabor semelhante ao de peixes (BAILEY, 2005).

REFERÊNCIAS

- ABIOVE. **A ABIOVE**. Disponível em:
<<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=historia&area=My0xLTU=>>>. Acesso em: 15 jun. 2018.
- ADITIVOS & INGREDIENTES. **Lipídios: Hidrogenação, Interesterificação e Fracionamento, 2006**. Disponível em:
<http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/86.pdf>. Acesso em: 08 set. 2018.
- ALEXANDERSEN, K. A. **Margarine processing plants and equipment**. In: Hui, YH. Editor. *Balley'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.
- ALLEN, D. A. Interesterification – a vital tool for the future? **Lipid Technology**. p. 11-18, 1996.
- ALLEN, R. R. Hydrogenation. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.58, n.3, p. 166-169, 1981.
- APLHEN, J. van. **Hippolyte Megè Mouriès**. In: STUYVENBERG, J.H van, ed. – *Margarine: na economic, social and scientific history 1869-1969*. Toronto: University of Toronto Press, p. 5-7, 1969.
- BAILEY, Alton E. **Industrial oil and fat products**. 1.ed. New York: Interscience Publishers, Inc.; 1945.
- BAILEY, Alton E. **Industrial oil and fat products**. 6.ed. New York: Interscience Publishers, Inc.; 2005.
- BARAUNA, O. S. et al. **Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectíticas ácido-ativadas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. p.13. 2006.
- BARRERA-ARELLANO, D.; BLOCK, J.M. Ácidos grasos *trans* em aceites hidrogenados: implicaciones técnicas y nutricionales. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.44, n.4-5, p-286-293, 1993.
- BERG, K. G. **Some theoretical and practical aspects of fractionation of palm oil**. American Oil Chemists' Society Annual Meeting. Chicago: Proceeding, 1979.
- BORRMANN, D. **Efeito do déficit hídrico em características químicas e bioquímicas da soja e na degradação da clorofila, com ênfase na formação de metabólitos incolores**. 125 f. Tese (Doutorado em Bromatologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 360, de 23 de dezembro de 2003**. Regulamento Técnico Sobre Rotulagem Nutricional De Alimentos Embalados. Disponível em:
<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/res0360_23_12_2003.pdf/5d4fc713-9c66-4512-b3c1-afee57e7d9bc>. Acesso em 01 set. 2018.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 85, de 13 de dezembro de 2004**. Regulamento Técnico para óleos e Gorduras Vegetais. Disponível em: <[http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[8994-1-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[8994-1-0].PDF)> . Acesso em 11 ago. 2018.

BRASIL. Leis, decretos, etc. **Portaria n.193 de 09 mar. 1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Aprova o regulamento técnico referente a creme vegetal constante do anexo desta portaria. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/193_99.htm>. Acesso em: 14 jun. 2018.

BRASIL. Ministério da Agropecuária, Pecuária e Abastecimento. **Portaria nº 372 de 04 de setembro de 1997**. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de margarina. Disponível em <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislação.do?operacao=visualizar@id=2815>>. Acesso em: 01 set. 2018.

BREITSCHUH, B.; WINDHAB, E.J. Parameters influencing crystallization and polymorphism in milk fat. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.75, p. 897-904, aug. 1998.

BUCHMET, M. Emulsifiers for margarines. **Danisco training course**, Brabrand – Denmark, 2005.

CARR, R.A. **Refining and Degumming systems for edible fats and oils**, JAOCS, p. 770, 1978.

CARMO, M. S. do. **(Re)estruturação do sistema agroalimentar no Brasil: a diversificação da demanda e a flexibilidade da oferta**. 256p. São Paulo: IEA, 1996.

CAVENDISH, T. A. et al. Composição de ácidos graxos de margarinas à base de gordura hidrogenada ou interesterificada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, 2010.

CHRYSAM, M. M. Margarines and spreads. In: Hui, YH. editor. *Balley'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.

CIMM. **Empacotamento Atômico dos Cristais – Introdução**. Disponível em: <https://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6414-empacotamento-atomico-dos-cristais-introducao#.W4sbqehKjIU>. Acesso em: 01 set. 2018.

CONAB. O Farmnews apresenta a evolução dos dados de produtividade da soja no Brasil nos últimos 40 anos. Disponível em: <<http://www.farmnews.com.br/pesquisa/produtividade-da-soja-no-brasil/>>. Acesso em: 20 dez. 2018.

CUNHA, S. Estabilidade relativa de alcenos: análise dos critérios encontrados nos livros textos de graduação e uma proposta de explicação operacional para alcenos dissubstituídos. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 948-951, 2003.

D'AGOSTINI, D. **Obtenção de lipídios estruturados por interesterificação de triacilgliceróis de cadeia média e longa**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, p. 167, 2001.

DA SILVA, J. R. **Avaliação da estabilidade de margarina de mesa armazenada à temperatura de 30 °C**. 2009. 94 p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Processos

Químicos) - Escola de Engenharia Mauá, Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2009. Disponível em:

<<https://maua.br/files/dissertacoes/avaliacao-da-estabilidade-de-margarina-de-mesa-armazenada-a-temperatura-de-30oc.pdf>>. Acesso em: 16 jun. 2018.

DAVOLI, F. Z, Emulsionantes. **Curso de treinamento em margarinas – Danisco Cultor Brasil**, São Paulo, 2001.

DEFENSE, E. Multi-step butter oil fractionation and spreadable butter. **Fat Science Technology**, Weinheim, n.13, p.3-8, 1987.

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**, p. 330-334, oct. 1993.

DIJKSTRA, A. J. Deguming, refining, washing and drying fats and oils, in **Proceedings of the World Conference on Oilseed Technology and Utilization**, Applewhite, T.H., Ed., AOCS Press, Champaign, IL, p. 138, 1992.

DOMINGUES, M. A. F. Aditivos controlam cristalização de gorduras em industrializados. *Jornal da Unicamp*, Campinas, p. 04, mar. 2004.

D'SOUZA, V.; DEMAN, J. M.; DEMAN, L. M. Short spacings and polymorphic forms of natural and comercial solid fats a review. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaing, v.67, n.11 p. 835-843, 1990.

ERICKSON, M. D. Hydrogenation and base stock formulation procedures. **Practical handbook of soyben processing and utilization**. Champaign: AOCS Press, p.277-296, 1995.

EXAME. **Brasil vê produção e exportação de soja recordes**. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/economia/brasil-ve-producao-e-exportacao-de-soja-recordes/>>. Acesso em: 15 jun. 2018.

FARMANI, J.; HAMED, M.; SAFARI, M. Production of zero trans Iranian vanaspati using chemical transesterification and blending techniques from palm olein, rapeseed and sunflower oils. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 43, n. 3, p. 393-399, 2008.

GAGLIARDI, Ana Carolina Moron et al. Perfil nutricional de alimentos com alegação de zero gordura trans. **Revista da Associação Médica Brasileira**, v. 55, n. 1, p. 50-53, 2009.

GERSTENBERG SCHRÖDER. Treinamento de Processamento de Margarinas e Gorduras. Luiz Felipe Leme, Practical Short Course on Edible Oil & Processing, 2005. Campinas. Disponível em: <<http://www.oleosegorduras.org.br/site/assets/arquivo/44576f3684a838a39b878b3a23df01aa.pdf>>. Acesso em: 27 dez. 2018.

GIOIELLI, L.A. Modificação industrial de óleos e gorduras. In: **Curso de Pós-Graduação em tecnologia bioquímico-farmacêutica**. Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, São Paulo, p. 253, 1997.

GHOTRA, B. S.; DYAL, S. D.; NARINE, S. S. Lipid shortenings: a review. **Food Research International**, v. 35, n. 10, p. 1015-1048, 2002.

- GRIMALDI, R. **Alternativas tecnológicas para produção de gorduras especiais**. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/254670/1/Grimaldi_Renato_D.pdf>. Acesso em: 01 set. 2018.
- GUINAZI, Michele et al. Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2098-2103, 2009.
- HARTEL, R. W. Advances in Crystallization in Foods. **Annual Review of Food Science and Technology**, v.4, p.277-292, 2013.
- HOLSTBORG, J. **Emulsifiers strategies for developing new functionalities**. Danisco training course, 2005, Brabrand – Denmark, p. 549-558, 2003.
- IBSCH, R. B. M.; SOUZA, C. K.; REITER, M. G. R. **Margarina X Manteiga: Qual a Melhor Opção**. **International Journal of Nutrology**. New York, v. n. 1 p. 24-327, nov. 2018.
- INSUMOS. **S&C (Sorvetes e Casquinhas)**. Emulsificantes, 2012. Disponível em: <http://insumos.com.br/sorvetes_e_casquinhas/edicoes/54/files/assets/seo/page12.html>. Acesso em: 24 set. 2018.
- KING, R. R. **Quality changes in the industrial storage of crude and refined cottonseed oil**. *Oil Soap*, p. 21, 1984.
- LEME, L. F. **Margarinas procesos y equipos**. Seminário de margarinas, VIII., São Paulo, 2006.
- LIST, G. R.; EMKEN, E. A.; KWOLEK, W. F.; SIMPSON, T. D. “Zero *trans*” margarines: preparation, structure, and properties of interesterified soybean oil-soy trisaturate blends. **Journal of American Oil Chemists’ Society**, Champaign, v.54, n.10, p. 408-413, oct. 1977.
- MACHADO, et al. **Produtos alimentícios vegetais – Margarina**. Site da disciplina de Processamento de Alimentos de Origem de Vegetal, UFGRS, 2004. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/alimentus1/feira/prlegum/margarina/emulsificacao.htm>>. Acesso em 27 dez. 2018.
- MADSEN, J. Fat crystallography – A review. **Technical Paper**, TP 1504-2e. Danisco, 1999.
- MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. Engineering triacylglycerols: the role of interesterification. **Trends in Food Science & Technology**, v. 6, p. 329-335, oct. 1995.
- METTLER TOLEDO. **Supersaturação e Desenvolvimento da Cristalização: A Força Impulsora do Crescimento e da Nucleação de Cristais**. Disponível em: <https://www.mt.com/br/pt/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_Crystallization/Supersaturation_Application.html>. Acesso em: 24 set. 2018.
- MONDINI, L.; MONTEIRO, C. A. Mudanças no padrão de alimentação. In: MONTEIRO, C. A. (org.). **Velhos e novos males da saúde no Brasil: a evolução do país e de suas doenças**. São Paulo: Editora Hucitec, p. 79-89, 1995.
- MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e Gorduras Vegetais: Processamento e Análises**. Santa Catarina: Editora da UFSC, 1989.

- NARINE, S.S.; MARANGONI, A.G. Relating structure of fat crystal networks to mechanical properties: a review. **Food Research International**, v.32, n.4, p.227-248, 1999.
- NEPA. NEPA – UNICAMP, 4ª ed. Campinas, p. 161, 2011.
- O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. New York: CRC Press, 2009.
- O'BRIEN, R. D. **Soybean oil products utilization: shortenings**. In: Practical handbook of soybean processing and utilization. Champaign: AOCS Press, 1995. p. 363-379.
- OLIVER, W.R.; MCGILL, D. C. Butter and margarine: their chemistry, their conflict. **Journal of Chemical Education**, v.64, n.7, p.596-598, 1987.
- O TEMPO. **Margarina ou manteiga: nutrólogo explica qual é a melhor para a saúde**. Disponível em: <<https://www.otempo.com.br/interessa/sa%C3%BAde-e-ci%C3%A2ncia/margarina-ou-manteiga-nutr%C3%B3logo-explica-qual-%C3%A9-a-melhor-para-a-sa%C3%BAde-1.856828>>. Acesso em: 27 dez. 2018.
- PEDERSEN, A. La fabricación de margarina. Tecnología y proceso; **Aceites y Grasas**, Chacabuco, v. 17, n. 1, mar. 1994.
- PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z.; A hidrogenação de óleos e gorduras e suas aplicações industriais. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 47-62, 2013.
- RIBEIRO, A. P.; MOURA, J. M. L. N.; GRIMALDI, R.; GUARALDO, L. A. **Interesterificação Química: Alternativa Para Obtenção De Gorduras Zero Trans**. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1295-1300, 2007.
- ROCAMORA, Y. et al. Las margarinas. **Alimentaria**. n. 2., p. 95 – 97. jun. 1995.
- ROUSSEAU, D.; HILL, A. R.; MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification microstructure and polymorphism. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.73, n. 8, p. 973-981, 1996.
- ROZENALL, A. Interesterification of oils and fats. **Inform**. Champaign, v.3, n.11, p.1232-1237, nov. 1992.
- SHUKLA, V. K. S. Confectionary fats. **Developments in oils and fats**. Black Academic & Professional, chap. 3, p. 66-94, 1995.
- STAUFFER, C. E. Emulsifiers for the food industry. Bailey's industrial oil and fats products – Edible oil & fat products: Processing technology. 5ª ed. New York, John Wiley & Sons, Inc, p.483-522, 1996.
- SOCESP. **Sociedade de Cardiologia do Estado de São Paulo: A Diferença entre LDL e HDL**. Disponível em: <<http://www.socesp.org.br/blogdocoracao/2012/03/19/a-diferenca-entre-ldl-e-hdl-colesterol/>>. Acesso em: 26 dez. 2018.
- SUPERMERCADO MODERNO. **Margarinas cresceram 27% em volume no ano passado**. Disponível em: <<https://www.sm.com.br/detalhe/margarinas-cresceram-27-em-volume-no-ano-passado>>. Acesso em: 15 jun. 2018.

VALENZUELA, A.; MORGADO, N. Trans fatty acid isomers in human health and in the food industry. **Biological Research**, v. 32, n. 4, p. 273-87, 1999.

WOERFEL, J. B. Formulation of soy oil products. **Grassas y Aceites**, Sevilla, v.46, n.6, p. 375-365, jun. 1995.