UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MAYARA RIBEIRO ROCHA

Avaliação das propriedades sensoriais dos produtos da interesterificação da gordura do leite com óleos vegetais

Lorena
2016

MAYARA RIBEIRO ROCHA

Avaliação das propriedades sensoriais dos produtos da interesterificação da gordura do leite com óleos vegetais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos.

Orientador: Dr. Domingos Sávio Giordani

Versão Original

Lorena
2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Rocha, Mayara Ribeiro
Avaliação das propriedades sensoriais dos produtos da interesterificação da gordura do leite com óleos vegetais / Mayara Ribeiro Rocha; orientador Domingos Sávio Giordani - Versão Original. - Lorena, 2016.
73 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2016
Orientador: Domingos Sávio Giordani

1. Nariz eletrônico. 2. Gordura do leite. 3. Análise sensorial. 4. Interesterificação. 5. Óleos vegetais. I. Título. II. Giordani, Domingos Sávio , orient.

Dedicatória

Aos meus pais que, ao longo desta vida, foram meus maiores professores, dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ser a razão do meu existir;

Aos meus pais pela oportunidade, por estarem sempre ao meu lado, e por me fazerem acreditar que todo esforço é válido quando se tem vontade de vencer;

Ao Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química por me proporcionar tamanho orgulho em me tornar mestre em Ciências;

Ao professor Domingos Sávio Giordani por se dispor a me orientar neste grande desafio;

À professora Heizir Ferreira de Castro e ao professor Júlio Cesar dos Santos que em todas as minhas atividades desenvolvidas estiveram presentes, auxiliando e ajudando-me no que fosse preciso;

À minha família, em especial aos meus avós (Vilma, José Galvão e Tereza) e tias (Tedy, Anjinha e Dorinha), por sempre estarem prontos a ajudar;

Aos meus irmãos Guto e Giovana por me proporcionarem momentos de grande felicidade;

Aos meus amigos (em especial Lud, Bruna e Dona Ju) por me proporcionarem uma família longe de casa, pelos momentos de alegrias e pelas emoções compartilhadas!

À tia Lúcia pelo carinho, amizade e paciência;

Ao Gustavo (titio), pela amizade de sempre e por me levar diversas noites a Lorena.

Ao pessoal do laboratório de biocatálise (em especial ao Lucas, Ana Karine, Manu e Pedro) por me ensinarem diversos procedimentos;

Aos membros titulares e suplentes desta banca de mestrado (Ariela, Adriano, Pedro), por fazerem parte desse momento tão especial da minha vida.

A CAPES e CNPq por proporcionarem as condições necessárias para o desenvolvimento deste trabalho;

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho. Muito obrigada!

RESUMO

ROCHA, M. R. **Avaliação das propriedades sensoriais dos produtos da interesterificação da gordura do leite com óleos vegetais.** 2016. 73p. Dissertação (Mestrado em ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2016.

A procura dos consumidores por produtos mais saudáveis, combinada às descobertas científicas sobre os efeitos na saúde humana de diversos alimentos, gerou a busca por processos adequados à produção de alimentos. Neste contexto, óleos e gorduras modificados têm ganhado atenção especial. Uma opção industrial para modificar as propriedades dos óleos e gordura é por meio de reações de interesterificação catalisadas por agentes químicos ou bioquímicos. O presente trabalho teve como objetivo, verificar a influência do tipo de catalisador (metóxido de sódio e lipase de *Rhizopus oryzae* imobilizada em silica-PVA) nas propriedades sensoriais dos produtos obtidos por interesterificação da gordura do leite anidra e dois óleos vegetais (soja e canola). A avaliação sensorial feita através de um nariz eletrônico e um texturômetro, utilizando matérias-primas que estavam de acordo com as normas brasileiras e adequadas para as duas rotas de interesterificação. As reações de interesterificação química foram realizadas em rotaevaporador de baixa pressão contendo 320g da mistura (65% de gordura do leite e 35% de óleo vegetal) e 0,75% de metóxido de sódio a 60°C por 60min. As reações de interesterificação enzimática foram realizadas em reatores cilíndricos encamisados, carregados com 70g de meio (65% de gordura do leite e 35% de óleo vegetal) incubadas com derivado imobilizado na proporção fixa de 500 unidades de atividade por grama de meio (500U/g). As reações foram conduzidas por 6 horas, com agitação magnética, em atmosfera inerte (N_2), ao abrigo da luz, a 45°C. Os resultados mostraram que os sensores do nariz eletrônico discriminaram as amostras satisfatoriamente e que o tipo de catalisador influenciou de forma marcante no aroma dos produtos interesterificados, independentemente do tipo de óleo usado. Este fato pode ser atribuído à especificidade do catalisador enzimático (enzima 1,3 específica) que atua nos carbonos 1,3 do glicerol enquanto na interesterificação química a distribuição dos triacilgliceróis ocorre ao acaso, imprimindo no painel dos componentes principais do aroma posições opostas. Especificamente, verificou-se que os aromas dos produtos interesterificados pela rota enzimática ficaram localizados em posição mais próxima à dos óleos vegetais, enquanto pela rota química os produtos obtidos ficaram mais próximos aos componentes dos aromas da gordura de leite e das misturas gordura e óleos vegetais. Apesar desta metodologia não permitir identificar que tipo de aroma poderia ser mais agradável ao consumidor, é possível afirmar que o catalisador tem uma influência importante no aroma de produtos obtidos por interesterificação. Com relação à textura, ambas as rotas geraram produtos com consistências adequadas ao critério estabelecido por Haigton.

Palavras-chave: Nariz eletrônico, Gordura do leite, Análise sensorial, Interesterificação, Óleos vegetais.

ABSTRACT

ROCHA, M. R. **Assessing the sensorial properties of products obtained in the interesterification of milk fat with vegetable oils.**2016. 73p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2016.

Consumers' demand for healthier products, combined with scientific discoveries about the effects of different foods on human health, has generated the search for suitable processes for the production of food. In this context, oils and modified fats have gained special attention. Reactions catalysed by chemical or biochemical agents are an industrial option to modify the properties of the oils and fat by means of its interesterification. This study aimed to verify the influence of the type of catalyst (sodium methylate and *Rhizopus oryzae* imobilizada on silica PVA) on the sensory properties of the products obtained by interesterification anhydrous fat milk and two vegetable oils (soybean and canola). Sensory evaluation was made through an electronic nose and texturometer, using raw materials that were in accordance with Brazilian rules and appropriate standards for the two routes of interesterification. The chemical interesterification reactions were performed at low pressure rotaevaporator, the mixture containing 320g (65% milk fat and 35% vegetable oil) and 0.75% sodium methoxide at 60° C for 60min. The enzymatic interesterification reactions were carried out in cylindrical jacketed reactors loaded with 70g of medium (65% milk fat and 35% vegetable oil) incubated with immobilized derivative in a fixed proportion of 500 activity units per gram of reaction medium (500U / g). The reactions were conducted for 6 hours, with magnetic stirring under inert atmosphere (N_2), protected from light, at 45 ° C. The results showed that the sensors of the electronic nose discriminated samples satisfactorily and that the type of catalyst influenced markedly in the aroma of interesterified products regardless of the type of oil used. This fact can be attributed to the specificity of the enzyme catalyst (1.3-specific enzyme) that acts on the 1,3 carbons of the glycerol as chemical interesterification of triacylglycerols distribution occurs randomly, printing on the panel of the components of the aroma opposite positions. Specifically, it was found that the scent of interesterified product by enzymatic route were located in the nearest position to the vegetable oil, while by the chemical route the products obtained were closest to the components of milk fat flavors and mixtures fat and vegetable oils . Although this methodology cannot identify what kind of aroma could be more pleasant to the consumer, it is clear that the catalyst has an important influence on product aroma obtained by interesterification. Regarding the texture, both routes generated products with suitable consistency to the criteria established by Haigton.

Keywords: Electronic nose, Milk fat, Sensorial analysis, Interesterification , Vegetable oils.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação da estrutura de uma molécula de: ácido graxo, glicerol e triglicerídeo..... 17

Figura 2.2 - Teor de saturação de óleos, azeite e manteiga 21

Figura 2.3 - Estrutura química de um ácido graxo insaturado e um ácido graxo saturado 26

Figura 2.4 - Exemplo de um isômero trans e um isômero cis. 26

Figura 2.5 - Reações catalisadas por lipases..... 30

Figura 2.6 - Mecanismo de uma acilação e desacilação que ocorre no sítio ativo de uma lipase durante a interesterificação enzimática. 32

Figura 2.7- Principais parâmetros que interferem na interesterificação da gordura de leite pela rota enzimática. 33

Figura 2.8 - Rotas químicas e enzimáticas para interesterificação de gordura do leite e óleos vegetais 34

Figura 5.1-Perfil do aromados componentes principais das matérias-primas e misturas binárias..... 53

Figura 5.2 -Interesterificação química do óleo de soja..... 55

Figura 5.3-Interesterificação enzimática do óleo de soja 56

Figura 5.4 - Comparação do perfil dos aromas dos produtos interesterificados pela rota química e enzimática. 57

Figura 5.5 - Interesterificação química do óleo de canola..... 59

Figura 5.6 - Interesterificação enzimática da gordura do leite com óleo de canola 60

Figura 5.7- Interesterificação química e enzimática do óleo de canola..... 61

Figura 5.8 - Interesterificação química e enzimática dos óleos de soja e de canola..... 62

Figura 5.9 - Comparação entre manteiga, margarinas e reações de interesterificações de misturas binárias 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição típica de ácidos graxos (% em massa) presentes na gordura do leite 19

Tabela 2.2- Composição dos ácidos graxos (% em massa) do óleo de soja. 22

Tabela 2.3- Composição dos ácidos graxos (% em massa) do óleo de canola 24

Tabela 4.1- Equipamentos utilizados 43

Tabela 4.2 - Avaliação das consistências segundo Haigton (1959). 47

Tabela 5.1 - Índices de acidez, saponificação, iodo e peróxido das matérias-primas utilizadas comparadas aos valores estabelecidos pela legislação brasileira. 49

Tabela 5.2 - Teor de água das amostras 51

Tabela 5.3 – Umidade, atividade hidrolítica e rendimento de imobilização obtidos para a lipase de R. oryzae imobilizada em SiO2-PVA por adsorção física.....51

Tabela 5.4 Valores de consistência das matérias-primas e misturas.....52

Tabela 5.5 - Valores de consistência dos produtos interesterificados em comparação com amostras de margarina adquiridas comercialmente 54

Tabela 5.6 Valores de consistência dos produtos interesterificados em comparação com amostras de margarina adquiridas comercialmente 58

SUMÁRIO

1INTRODUÇÃO..... 15
2 REVISÃO DE LITERATURA..... 17
2.1 Óleos e gorduras 17
2.2Gordura do leite 18
2.3 Óleos vegetais 20
2.4 Óleo de soja 22
2.5 Óleo de canola 23
2.6 Métodos de modificação da gordura do leite 24
2.6.1 Métodos físicos 24
2.6.2 Métodos químicos 25
2.6.3 Métodos enzimáticos 30
2.7 Análise sensorial 34
2.7.1 Nariz eletrônico..... 35
2.8 Textura 39
3 OBJETIVO..... 41
4 MATERIAL E MÉTODOS.....42
4.1 Materiais 42
4.1.1 Matérias-primas 42
4.1.2 Catalisadores 42
4.1.3 Outros reagentes 42
4.2 Equipamentos..... 43
4.3 Procedimento Experimental..... 43
4.3.1 Síntese do suporte híbrido e imobilização da lipase 43
4.3.2 Separação da gordura do leite 44
4.3.3 Interesterificação enzimática 45
4.3.4 Interesterificação química..... 45
4.4 Métodos de análise..... 45
4.4.1 Umidade..... 45
4.4.2 Índices de acidez, saponificação, iodo e peróxido..... 45
4.4.3 Atividade hidrolítica do biocatalisador..... 46
4.4.3.1 Rendimento de imobilização 46

4.4.4 Análise sensorial 47
4.4.4.1 Texturômetro 47
4.4.4.2 Nariz eletrônico 48
5.1 Caracterização das matérias-primas quanto aos índices de acidez, saponificação, iodo e peróxido. 49
5.2 Teor de água das matérias-primas 51
5.3 Determinação da atividade hidrolítica e rendimento do biocatalisador 51
5.4 Análise sensorial das matérias-primas e misturas binárias 52
5.5 Avaliação sensorial dos produtos interesterificadoscom óleo de soja 53
5.6 Avaliação sensorial dos produtos interesterificadoscom óleo de canola 58
5.7 Comparação dos aromas da interesterificação química e enzimática da gordura do leite com o óleo de soja e com o óleo de canola. 62
5.8 Comparação dos aromas da interesterificação química e enzimática da gordura do leite com o óleo de soja e com o óleo de canola com margarinas e manteiga comerciais. 63
6 CONCLUSÕES 65
REFERÊNCIAS 67

1 INTRODUÇÃO

A procura dos consumidores por produtos mais saudáveis, combinada às descobertas científicas sobre os efeitos na saúde humana de diversos alimentos, tradicionais ou desenvolvidos pela indústria, tem gerado a busca por processos adequados à produção de alimentos com características nutricionais específicas. Dentre os quais, os óleos e gorduras modificados têm ganhado atenção especial, graças à necessidade do seu consumo adequado na dieta, buscando, sobretudo, a promoção e manutenção da saúde. Destaque pode ser dado aos novos conhecimentos sobre os efeitos metabólicos das gorduras saturadas e dos isômeros *trans* presentes em manteigas e margarinas.

Estudos mostram que os ácidos graxos *trans,* comumente conhecidos como gordura *trans*, estão mais relacionados com problemas de saúde que a gordura saturada. Estes isômeros *trans,* que são assim denominados por apresentarem os átomos de hidrogênios ligados em lados opostos à cadeia de hidrocarbonetos, estão sendo responsabilizados pela elevação dos níveis de colesterol no sangue e, consequentemente, pelo aumento do risco das doenças cardiovasculares.

Neste contexto de exigências dos consumidores por gorduras saudáveis, palatáveis e com boas propriedades de textura, pesquisas têm sido desenvolvidas para a modificação da gordura do leite visando à melhoria de suas propriedades físicas e nutricionais.

Uma opção industrial para atingir a modificação da gordura do leite é o processo de interesterificação química e/ou enzimática. Tais processos envolvem a redistribuição dos triacilgliceróis, isto é, induzem a uma troca de posição dos ácidos graxos nos triacilgliceróis. Quando comparado com a mistura de gordura simples, a interesterificação dá origem a novos produtos com a composição original, porém com as propriedades físicas consequentemente modificadas. Na interesterificação química usa-se para tanto um catalisador químico ao passo que para interesterificação enzimática é utilizado a enzima lipase (EC3.1.1.3).

As matérias-primas utilizadas para promover a interesterificação com a gordura de leite devem ser selecionadas considerando-se aspectos como: disponibilidade, custo, composição, valor nutricional, qualidades físico-químicas e microbiológicas. Dentre os óleos existentes destaque pode ser dado aos óleos de canola e soja que apresentam quantidades significativas dos ácidos graxos essenciais, linoleico e linolênico e outros ácidos graxos insaturados, os quais têm sido associados com o decréscimo no nível de colesterol, diminuindo assim as chances de doenças coronárias.

Desta forma, a interesterificação é uma opção para agregar à manteiga boa espalhabilidade na temperatura de refrigeração, bem como melhorar suas qualidades nutricionais, visando à obtenção de produtos com o sabor desta matéria-prima lipídica e características físicas e de composição (menor teor de gordura saturada, presença de ácidos graxos essenciais) desejáveis para o consumidor.

Entretanto, é sempre importante ressaltar que, em se tratando de alimentos, modificações que levam a melhorias nas propriedades nutricionais devem sempre tentar garantir que as propriedades sensoriais não sejam alteradas para níveis intoleráveis aos consumidores. Dentre as principais propriedades sensoriais, estão o odor e a textura.

Odor é a propriedade sensorial perceptível pelo órgão olfativo quando certas substâncias voláteis são aspiradas. Essas substâncias, em diferentes concentrações, estimulam diferentes receptores que são ou não reconhecidas pela memória olfativa.

Textura é o conjunto de todas as propriedades estruturais (geométricas e de superfície) de um alimento, perceptíveis pelos receptores mecânicos táteis e eventualmente pelos receptores visuais e auditivos, que se manifesta quando o alimento sofre uma deformação.

Este trabalho dá sequência aos estudos anteriormente realizados (PAULA, 2011; NUNES, 2011) dando ênfase na avaliação sensorial para análise dos produtos da interesterificação enzimática e da interesterificação química da gordura do leite com óleo de canola e da gordura do leite com óleo de soja, usando, para tanto, um nariz eletrônico contendo 32 sensores, em que suas medições se baseiam numa alteração da resistência elétrica de cada sensor químico quando expostos a certo tipo de vapor.

2 REVISÃO DE LITERATURA

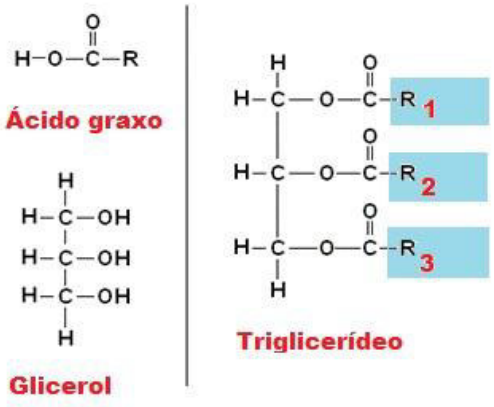
2.1Óleos e gorduras

Óleos e gorduras comestíveis são nutrientes essenciais da dieta humana já que apresentam papel vital mediante ao fornecimento dos ácidos graxos essenciais e energia. Quimicamente óleos e gorduras são compostos predominantemente por triglicerídeos: ésteres resultantes da ligação do glicerol com ácidos graxos (RIBEIRO et al.,2007).

A distinção entre óleos e gorduras está no estado físico destes compostos. Quando na temperatura ambiente, os óleos encontram-se em sua forma líquida já que suas moléculas possuem um alto número de insaturações, ao passo que na mesma temperatura, as gorduras são sólidas por serem constituídas principalmente de moléculas saturadas (GAUTO; ROSA, 2013).

A Figura 2.1 representa a estrutura de um ácido graxo, um glicerol e um triglicerídeo. Os grupos R, R_1, R_2 e R_3 representam as diferentes cadeias de hidrocarbonetos ligadas aos ácidos graxos.

Figura 2.1-Representação da estrutura de uma molécula de: ácido graxo, glicerol e triglicerídeo.



Fonte: Própria

Os ácidos graxos diferem entre si pelo comprimento da cadeia de hidrocarbonetos (4 a 24 átomos de carbono) e posição de suas duplas ligações. Desta forma, as propriedades físicas, químicas e nutricionais dos óleos e das gorduras dependem da

composição, estrutura e distribuição dos ácidos graxos, que são os principais componentes dos triglicerídeos (HUPPERTZ; KELLY; FOX, 2009).

2.2 Gordura do leite

Por ser um alimento natural e apresentar elevado teor de nutrientes biodisponíveis, o leite tem sido considerado um alimento próximo da perfeição, sendo por isso uma importante base para alimentação de recém-nascidos e crianças durante os estágios de crescimento e desenvolvimento (NUNES et al., 2010; PARODI, 2009).

Dentre os nutrientes do leite que incluem: proteínas, açúcares, gorduras, minerais e vitaminas, destacam-se a importância de sua gordura, uma vez que esta é a terceira maior fonte de lipídeos para nutrição humana e é constituída por mais de 400 diferentes ácidos graxos, presentes principalmente na forma de triglicerídeos (FIRESTONE, 2006, KONTKANEN et al.,2011).

A gordura do leite bovino tem uma das composições mais complexas de todas as gorduras naturais; os triglicerídeos (triésteres de ácido graxo e glicerol) representam 98% da gordura do leite e influenciam diretamente nas propriedades deste produto, pela distribuição e composição de ácidos graxos (LOPEZ et al., 2006).

Geralmente esta gordura contém ácidos graxos de cadeia curta (C4 – C8: 8,3%), cadeia média (C10 – C12: 6,6%) e cadeia longa (C14 – C18: 81,9%).Adicionalmente, possui uma quantidade relativamente elevada de ácidos graxos saturados, aproximadamente 70%, sendo o restante de ácidos graxos insaturados (LOPEZ et al., 2006; KONTKANEN et al.,2011).A Tabela 2.1 mostra a composição típica de ácidos graxos presentes na gordura do leite.

Essa composição tão variada mostrada na Tabela 2.1é responsável pelas propriedades sensoriais, físicas e nutricionais exclusivas, visto que este alimento é uma mistura de fases sólidas e líquidas e apresenta-se completamente sólido a -40 °C e completamente líquido a 38 °C (NUNES et al., 2010).

Frações de gordura do leite são amplamente utilizadas numa variedade de produtos alimentícios devido às várias propriedades físicas, químicas e nutricionais favoráveis deste produto. As pessoas consomem a gordura do leite principalmente em diferentes formas de produtos lácteos tradicionais, como o leite líquido, creme de leite, manteiga, queijo e sorvete (KONTKANEN et al., 2011).

Tabela 2.1 - Composição típica de ácidos graxos (% em massa) presentes na gordura do leite

Ácido Graxo	Gordura do leite
Butírico C4:0	2,8-4
Capróico C6:0	1,4-3,0
Caprílico C8:0	0,5-1,7
Cáprico C10:0	1,7-3,2
Láurico C12:0	2,2-4,5
Mirístico C14:0	5,4-14,6
Miristoleico C14:1	0,6-1,6
Palmítico C16:0	25,0-41,0
Palmitoleico C16:1	2,0-6,0
Esteárico C18:0	6,0-11,0
Oleico C18:1	18,7-33,4
Linoleico C18:2	0,9-3,7
Linolênico C18:3	0,5

Fonte: (FIRESTONE, 2006)

A manteiga é um dos principais produtos da gordura do leite e é obtida pela batedura do creme de leite. De acordo com a portaria nº146 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 1996), a gordura do leite deve ser a única gordura presente na manteiga, o que corresponde a 85% de sua composição sendo o restante formado pelo soro e sólidos não gordurosos.

Na maioria dos países industrializados, o consumo de manteiga e outros produtos lácteos ricos em gordura têm diminuído nos últimos anos, devido a uma imagem nutricional negativa da gordura do leite. Durante algum tempo a gordura do leite, principal constituinte da manteiga, foi relacionado com o aumento de doenças cardiovasculares, isto devido à presença de quantidades razoáveis de ácidos graxos saturados e colesterol, sendo este, na época, um fator relevante para a substituição da manteiga por outros produtos de igual função. Associa-se o efeito de aumento de colesterol da gordura do leite na nutrição humana principalmente aos ácidos láurico, mirístico e palmítico (BALCÃO; MALCATA, 1998; KONTKANEN et al., 2011).

Em contrapartida, ressaltam-se os efeitos benéficos advindos dessa gordura que apresenta em sua composição os ácidos graxos essenciais, elementos estes que, diferentemente dos ácidos graxos naturais, não podem ser sintetizados pelo organismo,

devendo ser ingeridos, já que são indispensáveis na regulação de vários processos metabólicos de transporte e excreção. Além disso, vale lembrar que a gordura em questão também contém vitaminas lipossolúveis responsáveis por uma série de funções no organismo (RONNE et al., 2005).

O mais importante componente bioativo presente nessa gordura é o ácido linoleico conjugado ("*Conjugated Linoleic Acid*"- CLA) (COLLOMB et al., 2006; PARODI, 2009). Este grupo de ácidos graxos contribui beneficamente para saúde, incluindo o combate à diabetes e à obesidade, bem como na modulação do sistema imunológico e do crescimento ósseo. Também há relatos de sua ação anticarcinogênica, principalmente no que diz respeito ao câncer de mama (COLLOMB et al., 2006; LOCK; BAUMAN, 2004; PARODI, 2006; PARODI, 2009).

Além das características nutricionais, outro aspecto fundamental para aceitabilidade de alimentos em geral são as propriedades físicas e as características sensoriais. A manteiga, cujo principal ingrediente é a gordura do leite, apresenta uma faixa de plasticidade limitada, comportando-se de maneira pouco espalhável na temperatura de refrigeração (0 a 10 °C), enquanto na temperatura ambiente (20 a 25 °C) ocorre à separação do óleo de exsudação. Desta forma, a margarina, seu principal substituto, apresenta características mais agradáveis ao consumidor nestes aspectos (MARANGONI; ROSSEAU 1998; RONNE; JACOBSEN; XU, 2006; LUBARY; HOFLAND; TER HORST, 2011).

2.3 Óleos vegetais

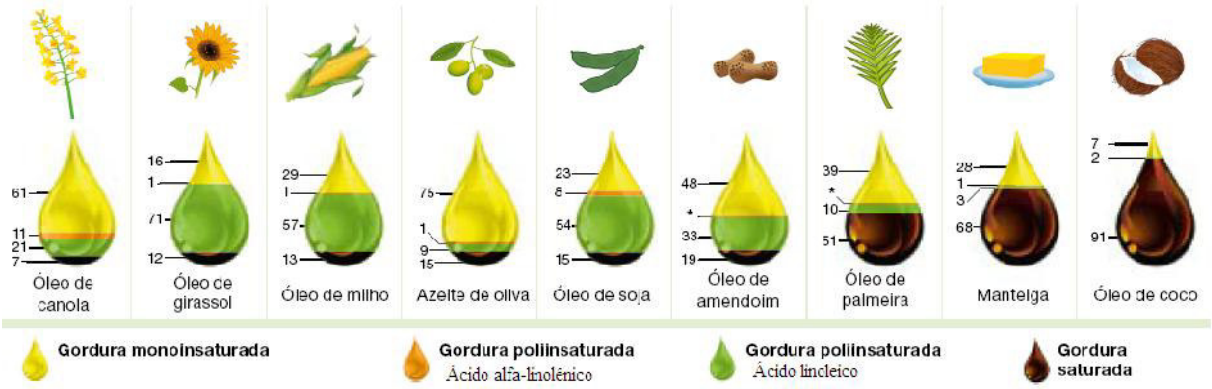
Os óleos, assim como as gorduras, são substâncias indispensáveis na dieta humana. Representam um grupo diversificado de matérias-primas usadas na produção de alimentos e com um amplo leque de aplicações industriais. São responsáveis por vários processos no organismo humano, visto que são fontes de energia, fosfolipídeos e esteróis; apresentam em suas composições os ácidos graxos essenciais, ajudam no transporte e absorção de algumas vitaminas lipossolúveis e ainda atribuem sabores agradáveis a diversos alimentos (AUED-PIMENTEL et al, 2003; MORETTO, FETT, 1998).

Os óleos podem ser de origem vegetal ou animal; os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas da atualidade e cerca de dois terços são utilizados para a produção de gêneros alimentícios. São constituídos principalmente de triacilgliceróis (mais de 95%) e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis (LEHNINGER et al.,1995).

A obtenção do óleo vegetal bruto é feita a partir de métodos físicos e químicos sobre as sementes de oleaginosas, usando-se um solvente como extrator e o processo de prensagem. O produto resultante deste processo contém impurezas e substâncias que são prejudiciais à sua qualidade e à sua estabilidade. Assim, são necessários outros procedimentos, como refino incluindo etapas de degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização (GAUTO; ROSA, 2013).

Diversos tipos de óleos vegetais são encontrados atualmente. Estes óleos diferem entre si pelas propriedades físicas, nutricionais e sensoriais. A Figura 2.2 mostra alguns tipos de óleos e gorduras disponíveis atualmente no mercado, bem como faz uma comparação entre os teores de insaturação/saturação destes produtos destacando a presença dos ácidos graxos essenciais em alguns tipos de gordura.

Figura 2.2- Teor de saturação de óleos, azeite e manteiga



Fonte: (GREEN, 2008)

Analisando a Figura 2.2, observa-se os óleos de canola, girassol, milho, soja e amendoim bem como o azeite de oliva apresentam em suas composições menos de 20% de gordura saturada. O óleo de canola se destaca pelo teor de gordura monoinsaturada que ajuda a reduzir os níveis de colesterol; o óleo de soja apresenta uma quantidade significativa de gordura poliinsaturada em sua composição, da qual aproxidamente50% é referente ao ácido graxo essencial linoleico, que não é produzido pelo organismo, sendo necessária sua ingestão (GREEN, 2008).

2.4 Óleo de soja

A soja é uma planta leguminosa da subfamília *papilionoideae.* É originária da China e o início de sua utilização ocorreu no século XV A.C. No Brasil, a produção de soja teve início na década de 50, no Rio Grande do Sul. Entre os países produtores deste cereal, destacam-se: Brasil, Estados Unidos e Argentina (ITO, 2007).

O óleo de soja é bastante abundante no Brasil devido ao cultivo disseminado da soja. O mercado da soja brasileira é caracterizado pela forte concentração do cultivo (90% na região centro-sul) e da comercialização. Os estados brasileiros que apresentam maior produção deste grão são: Mato Grosso, Paraná e Rio Grande do Sul, respectivamente. (CONAB 2014).Na Tabela 2.2 é apresentada a composição em ácidos graxos presentes no óleo de soja.

Tabela 2.2-Composição dos ácidos graxos (% em massa) do óleo de soja.

Ácido Graxo	**Óleo de Soja (%)**
Laurico C12:0	0-0,1
Mirístico C14:0	0-0,2
Palmítico C16:0	9,7-13,3
Palmitoleico C:16	0-0,2
Esteárico C18:0	3-5,4
Oleico C18:1	17,7-28,5
Linoleico C18:2	49,8-57,1
Linolênico C18:3	5,5-9,5
Araquídico C20:0	0,1-0,6
Gadoleico C20:1	0-0,3
Eicosadienoico C20:2	0-0,1
Behênico C22:0	0,3-0,7
Erúcico C22:1	0-0,3
Lignocérico C24:0	0-0,4

Fonte: (FIRESTONE, 2006).

2.5 Óleo de canola

A canola foi desenvolvida no Canadá a partir do melhoramento genético da semente de colza (*Brassica Campestris e Brassica Napus),* semente esta que apresentava em sua composição substâncias que inviabilizavam seu uso no ramo alimentício (SANTOS et al.*;*2009, MORETTO; FETT, 1998).

Os principais países produtores de canola do mundo são: China, Canadá, Índia, Alemanha e França (GALLO NETTO, 2007). Canola é um termo genérico internacional, que descreve um óleo cuja composição deve apresentar menos de 2% de ácido erúcico e no máximo de 30 micromoles de glucosinolatos (MORETTO; FETT, 1998).

No Brasil, as pesquisas e o cultivo de canola iniciaram em 1974 no Rio Grande do Sul, e nos anos 80, no Paraná. É uma cultura de inverno que se adapta bem ao clima das regiões sul e centro-oeste (MOREIRA, 2008). Dos grãos de canola, além do óleo (em torno de 38%), extrai-se também o farelo que participa da formulação de rações para bovinos, suínos, ovinos e aves, por ser um excelente suplemento protéico, apresentando de 34 a 38% de proteínas em sua composição (TOMM, 2005; MOURAD, 2006).

O óleo de canola é um dos mais importantes óleos produzidos em diferentes partes do mundo. Nos últimos anos, devido a grande adaptação da canola em diferentes condições climáticas, sua produção tem recebido maior atenção por parte dos produtores (OMIDI et al.,2010).

Configura um dos óleos mais saudáveis por possuir elevada concentração de ácidos graxos ômega-3 que auxiliam na redução de triacilgliceróis e no controle da arterosclerose. Além disso, possui o menor teor de gordura saturada de todos os óleos vegetais, contendo vitamina E (antioxidante que reduz radicais livres) e gorduras monoinsaturadas. Por esses motivos, o óleo de canola é considerado por médicos e nutricionistas um óleo de composição equilibrada em ácidos graxos, indicado para integrar uma dieta saudável (GREEN; 2008; KIM et al.,2008).

De acordo com Kim (2005), o óleo de canola é apropriado para a produção de margarinas e/ou cremes vegetais, devido ao seu alto conteúdo de ácidos graxos benéficos que favorecem as propriedades de aroma do produto e possuem efeito neutro sobre o colesterol plasmático.Na Tabela 2.3 é mostrada a composição de ácidos graxos especificados pela legislação brasileira.

Tabela 2.3-Composição dos ácidos graxos (% em massa) do óleo de canola

Ácido Graxo	**Óleo de Canola**
Ácido mirístico C14:0	< 0,2
Ácido Palmítico C16:0	2,5 - 6,5
Ácido Palmitoleico C16:1	< 0,6
Ácido Esteárico C18:0	0,8 - 3,0
Ácido Oleico C18:1	53,0 - 70,0
Ácido Linoleico C18:2	15,0 - 30,0
Ácido Linolênico C18:3	5,0 - 13,0
Ácido Araquídico C20:0	0,1 - 1,2
Ácido Eicosenoico C20:1	0,1 - 4,3
Ácido Behênico C22:0	< 0,6
Ácido Erúcico C22:1	< 2,0
Ácido Lignocérico C24:0	< 0,2
Ácido Tetracosenoico C24:1	< 0,2

Fonte: (BRASIL, 1999)

2.6 Métodos de modificação da gordura do leite

Diferentes tecnologias podem ser usadas para modificar as propriedades nutricionais, físicas e sensoriais da gordura do leite, sendo os principais os métodos físicos, químicos e enzimáticos (NUNES et al., 2011; RIBEIRO et al., 2007; GAUTO; ROSA, 2011; AUGUSTIN; VERTEEG, 2006).

2.6.1 Métodos físicos

Os métodos físicos consistem principalmente no fracionamento da gordura ou na mistura da gordura em blendas com outros componentes (AUGUSTIN; VERTEEG, 2006).

O fracionamento é apenas uma série de técnicas de separação que está baseada principalmente na capacidade dos óleos e gorduras de formar cristais. Consiste no aquecimento da gordura acima de seu ponto de fusão seguido pelo resfriamento, podendo, desta forma, a gordura ser separada pela cristalização fracionada. Este processo, também denominado de fracionamento a seco (existem outros tipos de fracionamento), é o mais utilizado pelo seu baixo custo e pela facilidade de aplicação. Possibilita a separação da

gordura ou óleo em duas ou mais frações. No processo simples obtém-se uma fração dura (estearina) e uma fração líquida (oleína) (GROMPONE et al.;1994; GIOELLI; 1997).

Ao contrário dos processos, tais como a hidrogenação, a interesterificação e o fracionamento por solvente ou detergente, o fracionamento a seco não utiliza composto químico adicional. Ele consiste simplesmente na cristalização controlada da gordura fundida, conduzida de acordo com um resfriamento específico. A gordura cristalizada é, então, filtrada, dando origem às frações (TIMMS, 2005; ARNAUD et al.,2004; GIBON, TIRTIAUX, 2002).

O segundo método citado incide na simples mistura física de gorduras comestíveis com óleos vegetais ou até mesmo com lipídeos secundários (monoacilgliceróis, diacilgliceróis, ácidos graxos livres e fosfolipídeos) para obtenção de produtos funcionais desejáveis (AUGUSTIN; VERTEEG, 2006).

2.6.2Métodos químicos

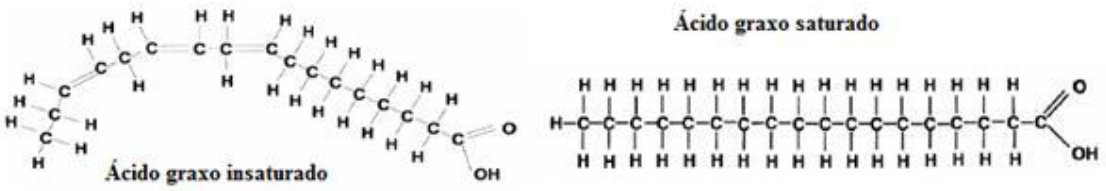
As modificações químicas descritas pela literatura são: a modificação por hidrogenação e a modificação por interesterificação ou transesterificação (AUGUSTIN; VERTEEG, 2006).

A hidrogenação é um processo químico que consiste na adição de átomos de hidrogênio a ligações insaturadas entre carbonos formadores de cadeias de ácidos graxos. As reações são conduzidas na presença de um catalisador sob altas temperaturas e resultam na obtenção de cadeias de ácidos graxos saturados, que, por sua vez, possuem um ponto de fusão mais elevado, o que diversifica as possibilidades de aplicações na área industrial (SEMMA; 2002).

O processo de hidrogenação usado pelas indústrias é geralmente o processo de hidrogenação parcial, o qual promove uma saturação incompleta das cadeias de ácidos graxos. Desta forma, algumas duplas ligações e isomerizações são mantidas e algumas são alteradas, o que pode resultar no aparecimento das ligações *trans,* ou isômeros *trans*(SEMMA, 2002).

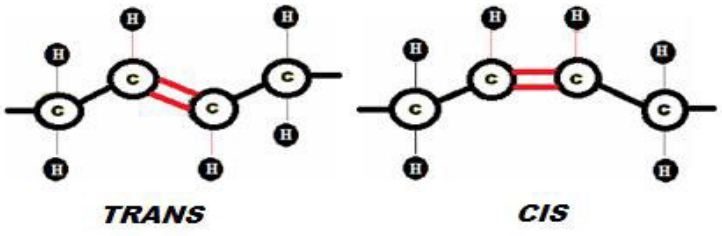
Exemplos de uma cadeia de ácidos graxos saturados e uma cadeia de ácidos graxos insaturados, bem como isômero *cis* e isômero *trans* são mostrados nas Figuras 2.3 e 2.4, respectivamente.

Figura 2.3-Estrutura química de um ácido graxo insaturado e um ácido graxo saturado



Fonte: (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

Figura 2.4- Exemplo de um isômero trans e um isômero *cis*.



Fonte: Própria

Os ácidos graxos podem ser classificados, quanto ao tipo de ligações encontradas nas cadeias carboxílicas, em saturados (apenas ligações simples) e insaturadas (ligações simples e ligações duplas). No caso dos ácidos graxos insaturados, eles ainda podem ser classificados quanto à isomeria geométrica em *cis* ou *trans,* dependendo da configuração dos átomos de hidrogênio anexado às duplas ligações de carbonos. Quando os hidrogênios da dupla ligação se encontram do mesmo lado do plano, são chamados de isômeros *cis*; quando estão de lados opostos do plano são chamados isômeros *trans* (SOLOMONS; FRYHLE, 2005).

O processo de hidrogenação de óleos oferece possibilidades importantes para a indústria de alimentos, já que promove a remoção parcial ou total das duplas ligações, o que aumenta a vida de prateleira[1] de alimentos por diminuir suas chances de oxidação. Além disso, as gorduras resultantes possuem propriedades sensoriais específicas e mais interessantes para este segmento (KORVER; KATAN, 2006).

---

[1]*Vida de prateleira: tempo em que o alimento mantém suas características organolépticas, nutricionais e microbiológicas dentro dos padrões estabelecidos (prazo de validade).*

Vale lembrar que a hidrogenação não é exclusivamente um processo industrial - ela também acontece de forma natural no rúmen de alguns animais, onde se forma, principalmente, o ácido *trans* vacêmico (STENDER; DYERBERG, 2004).

Muitas pesquisas desenvolvidas apontam que os ácidos graxos *trans* são tão ou mais prejudiciais à saúde que os ácidos graxos saturados, tendo em vista que os ácidos graxos *trans* estão relacionados com a elevação dos níveis de colesterol no sangue e, por consequência, com o aumento do risco de doenças do coração (AUED-PIMENTEL et al.,2003).

O colesterol é uma lipoproteína que representa um dos compostos mais importantes para o bom funcionamento do organismo e ele pode ser de dois tipos: LDL (*Low Density Lipoprotein*- Lipoproteína de baixa densidade) ou HDL (*Hight Density Lipoprotein*- Lipoproteína de alta densidade). O primeiro é considerado o colesterol ruim, uma vez que se acumula nas artérias quando se encontra em excesso. O segundo é denominado colesterol bom, pois ele auxilia na remoção das gorduras encontradas nas paredes das artérias (BERTOLINO et al., 2006). Uma ingestão de ácidos graxos *trans* maior ou igual a 4% da energia total ingerida é suficiente para causar um aumento do LDL (colesterol ruim) e níveis de 5 a 6% são suficientes para provocar a redução do bom colesterol (HDL) (HUNTER, 2006).

Barrera-Arelano (2006) fez uma comparação entre a razão LDL/HDL de colesterol no sangue por meio da ingestão de três tipos de gordura: gordura saturada, gordura monoinsaturada e gordura *trans*. Os resultados mostraram uma razão LDL/HDL maior para a gordura *trans,* seguida pela razão da gordura saturada e, por fim, pela gordura monoinsaturada, sugerindo que a ingestão de gordura *trans* é mais prejudicial em comparação aos outros dois tipos de gordura avaliados.

Em dezembro de 2003 a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) estabeleceu no Brasil a RDC (Resolução de Diretoria Colegiada) nº 360, determinando que os alimentos embalados devam informar, no rótulo, o teor de gordura *trans* por porção. A resolução considera ainda que 0,2g de ácidos graxos *trans,* por porção, podem ser considerados "*zero trans*", podendo aparecer na rotulagem "zero", "0" ou "não contém" (BRASIL, 2003).

Neste contexto, muitas pesquisas têm sido direcionadas na busca da substituição do processo de hidrogenação por vias de produção que não apresente como resultado os isômeros *trans.* Uma alternativa encontrada na literatura é o processo de interesterificação (RIBEIRO et al.,2007; NUNES et al., 2010).

A interesterificação abrange a remoção e a redistribuição dos ácidos graxos entre os triacilgliceróis podendo ocorrer dentro da mesma molécula (intramolecular) ou entre moléculas diferentes (intermolecular). O produto interesterificado apresenta a mesma composição em ácidos graxos do material inicial, mas a composição em triacilgliceróis e as propriedades físicas, como ponto de fusão, curva de sólidos, espalhabilidade e estrutura cristalina são alteradas (DE GREYT; KELLENS, 2001).

Ao contrário do que ocorre na hidrogenação, a interesterificação não promove a isomerização dos ácidos graxos de *cis* para *trans,* pois os ácidos graxos não são modificados, mas sim rearranjados, criando novas estruturas (LIU; LAMPERT, 1999). Distingue-se também do fracionamento que promove a modificação dos triacilgliceróis de partida, que só então podem ser separados em duas ou mais frações (RAMAMURTHI; MCCURDY, 1995).

A interesterificação química pode ocorrer de forma natural em elevadas temperaturas (300 ºC ou superiores); contudo, requer um longo tempo e normalmente promove a decomposição e a polimerização de algumas substâncias. Uma forma de diminuir a temperatura do processo e acelerar a reação é usando catalisadores (GIOELLI, 2000). Dentre os catalisadores químicos, o mais comumente utilizado é o metóxido de sódio; já entre os catalisadores enzimáticos, utilizam-se as lipases regioespecíficas (MARANGONI; ROSSEAU, 1995).

A interesterificação química pode ser feita de duas maneiras: ao acaso e direcionada. As reações de interesterificações realizadas em temperaturas acima do ponto de fusão dos triacilgliceróis, de fusão mais elevada, resultam em uma completa redistribuição ao acaso dos ácidos graxos em todos os triacilgliceróis. Neste contexto a interesterificação tende a produzir uma composição de equilíbrio de triacilgliceróis. Porém, se durante a reação houver o resfriamento para temperaturas inferiores ao ponto de fusão dos triacilgliceróis presentes na mistura, estes começarão a cristalizar, separando-se da reação. Essa cristalização seletiva desloca o equilíbrio termodinâmico da reação e faz com que ela comece novamente a produzir mais triacilgliceróis com estas características para que o equilíbrio volte a se estabelecer. Por esse direcionamento da reação em produzir um tipo específico de triacilglicerol, ela passa nessas condições a ser chamada de interesterificação dirigida. Podendo ser considerada como uma combinação de interesterificação e fracionamento (MARANGONI; ROSSEAU, 1995).

O uso de catalisadores compostos de metais alcalinos e alquilatos de metais alcalinos geralmente reduz a temperatura necessária para que a interesterificação ocorra

entre 50 e 100°C, além de diminuir o tempo de reação. Os catalisadores mais utilizados são: alquilatos metálicos (metóxido de sódio), metais sódio, liga sódio-potássio e hidróxidos de sódio ou potássio em combinação com o glicerol (GIOIELLI, 1998). O emprego do metóxido de sódio apresenta vantagens como: fácil manuseio, baixas temperaturas, menor tempo de reação e pode ser inativado após a reação com o uso de água (RIBEIRO, 2007).

O mecanismo da interesterificação química inicia-se com a formação de um ânion diglicerinato, em função da ação do catalisador metóxido de sódio. Devido à polaridade, o ânion diglicerinato se aproxima da carbonila de uma ligação éster de um triacilglicerol, o que dá origem a um complexo instável com cinco ácidos graxos. Ao regenerar o tracilglicerol e o ânion diglicerinato, este complexo pode promover a troca ao acaso dos radicais acil presentes, provocando, então, a interesterificação química (MARANGONI; ROSSEAU, 1995).

Rodrigues e colaboradores (2003) relataram a interesterificação química de diferentes misturas compostas de gordura do leite e óleo de milho, visando a avaliar as propriedades físicas do produto interesterificado. As condições reacionais foram: pressão reduzida, agitação constante, temperatura de 65 a 70°C, tendo 1 hora de duração. O catalisador utilizado foi o metóxido de sódio na proporção de 0,5% (m/m). Sob estas condições, concluíram que a interesterificação química auxiliou na incorporação de ácidos graxos polinsaturados ômega-6, o que agregou características nutricionais ao produto, já que este é um ácido graxo essencial, bem como melhorou as características sensoriais do produto (consistência).

Ract e Gioielli (2008) estudaram as modificações nas propriedades físicas da gordura do leite causadas pela adição de óleo de girassol e de ésteres de fitosteróis antes e depois de uma interesterificação química. Para tanto, a reação de interesterificação foi realizada sob agitação constante, pressão reduzida a 65-70 °C em balão de três bocas por 1 h. O catalisador utilizado foi o metóxido de sódio numa proporção de 0,5% (m/m). Os resultados mostraram que o grau de saturação da gordura do leite pôde ser diminuído pela adição de óleos vegetais e ésteres de fitosteróis. Com relação à consistência, após a interesterificação química, os pesquisadores notaram que houve uma redução deste parâmetro a baixas temperaturas e um aumento deste parâmetro em temperaturas mais próximas a ambiente.

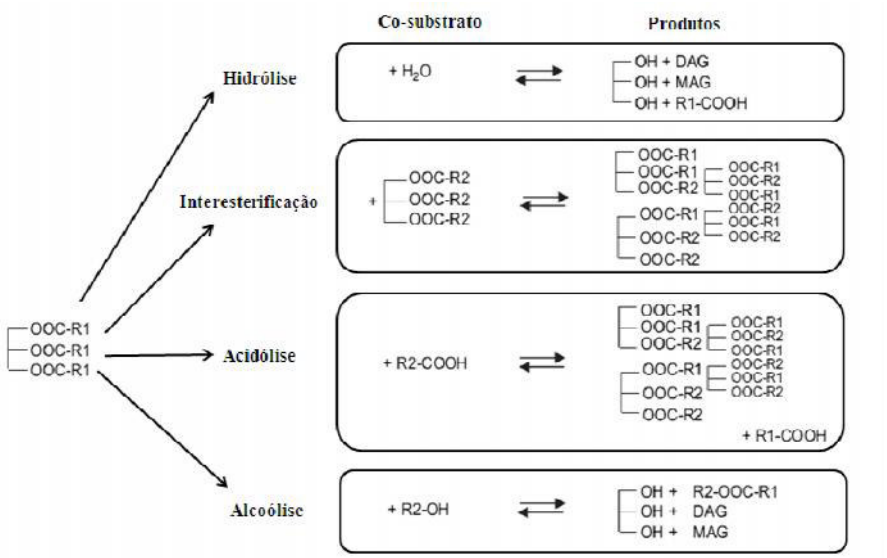
Grimald e colaboradores (2005) otimizaram as condições da reação de interesterificação química (tempo de reação e concentração de catalisador) em pequena

escala, utilizando óleo de palma desodorizado. Os resultados mostraram que fatores como qualidade da matéria-prima e catalisador, agitação, temperatura e tempo de reação são passíveis de interferências na qualidade do óleo final. Neste trabalho, a condição escolhida como ótima foi com 0,4% de metóxido de sódio e 20 min de reação a 100 °C.

2.6.3 Métodos enzimáticos

A gordura pode também ser modificada por métodos enzimáticos, como a hidrólise e a interesterificação enzimática. Para tanto, usam-se como catalisadores as lipases. As lipases atuam na interface óleo/água de emulsões. O sítio ativo é composto por três aminoácidos: serina, histidina e ácido aspártico ou glutâmico. São ativos inclusive em meios de baixo teor de umidade e em solventes orgânicos. São enzimas classificadas como hidrolítica que atuam catalisando a hidrólise de triacilgliceróis em ácidos graxos e glicerol em meio aquoso, ou a reação reversa em meio orgânico. Podem ser encontradas na natureza, obtidas a partir de fontes animais, vegetais ou microbianas. Industrialmente as mais utilizadas são provenientes de microrganismos, visto que são mais estáveis e apresentam um procedimento mais simples para isolamento (DE CASTRO et al.,2004; KOVAC et al.,2000). A Figura 2.5ilustra as reações catalisadas por lipases.

Figura 2.5 - Reações catalisadas por lipases



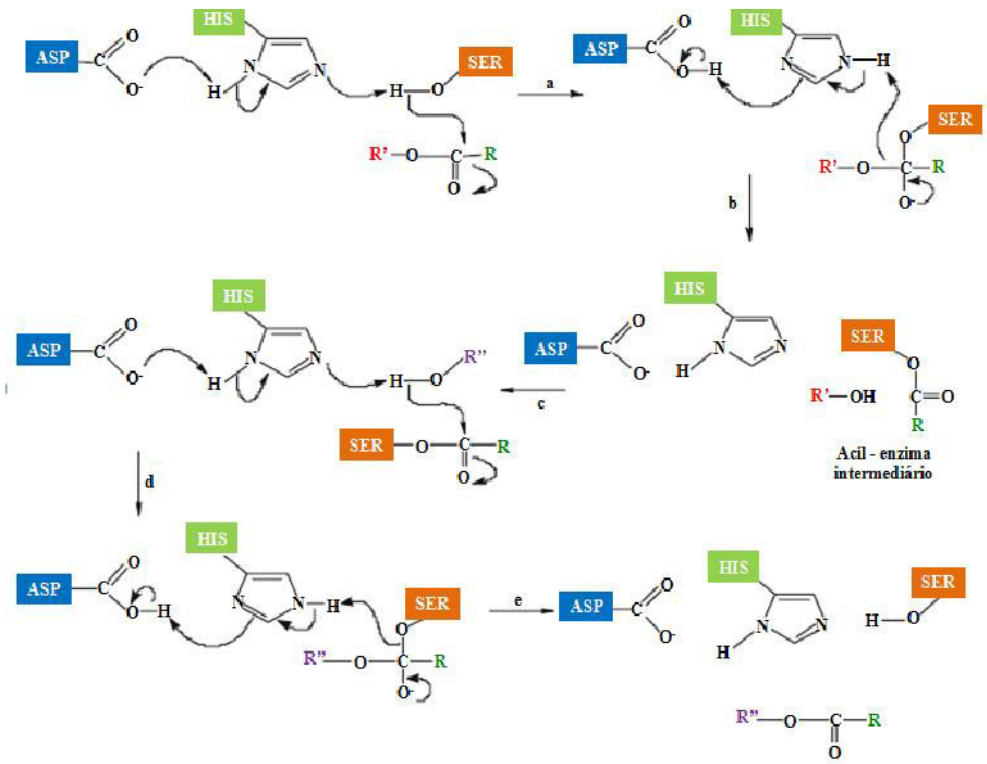
Fonte: (DE PAULA, 2011).

A reação de hidrólise consiste na clivagem das ligações dos ésteres dos triacilgliceróis em presença de água, resultando na formação de monoacilgliceróis, diacilgliceróis e ácidos graxos livres (DE CASTRO et al., 2004).

Na interesterificação enzimática a reação se processa por meio de uma sucessão de reações de hidrólise e re-síntese de triacilgliceróis. A água deve estar presente em quantidade suficiente na estrutura protéica, visto que, se houver excesso de água, a interesterificação será desfavorecida em benefício da hidrólise e, caso haja ausência de água, a proteína não conseguirá se hidratar podendo, desta forma, mudar sua conformação e comprometer sua atividade (GRAILLE; 1999; WONG et al., 2000).

A interesterificação enzimática segue um mecanismo de acilação e desacilação no sítio ativo das lipases, conforme mostrado na Figura 6 (WILLIS; MARANGONI, 1998; PAULA et al, 2010).

Figura 2.6 - Mecanismo de uma acilação e desacilação que ocorre no sítio ativo de uma lipase durante a interesterificação enzimática.



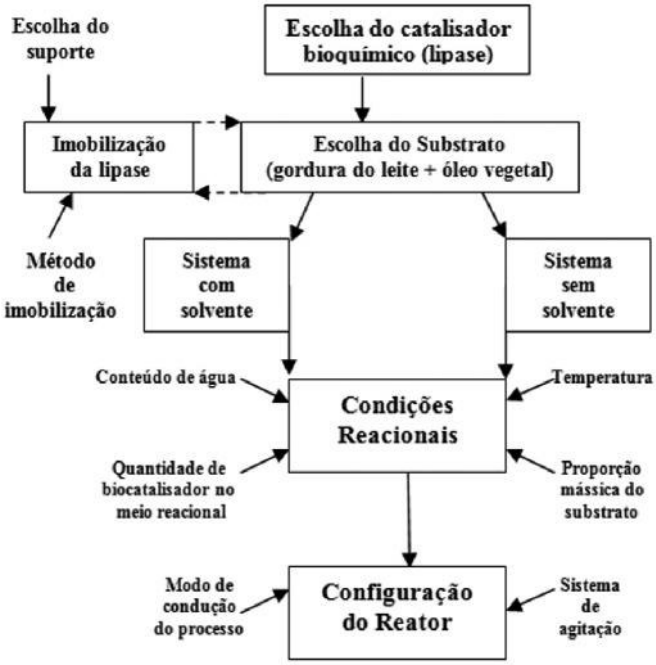
Fonte: (PAULA et. al., 2010)

Um complexo acil-enzima de natureza covalente é formado durante a acilação pelo ataque nucleofílico da Serina à carbonila do substrato. O agente nucleofílico é a Serina, cujo poder de atuação se potencializa pela presença de resíduos de Histidina e Ácido aspártico. Durante o processo, os grupamentos acilgliceróis associam-se à tríade catalítica do sítio ativo por meio de ligações covalentes.

O sucesso da reação de interesterificação enzimática depende de fatores considerados cruciais os quais influenciarão na velocidade de reação, rendimento do processo, bem como na obtenção de produtos desejados. Desta forma, é preciso levar em consideração fatores como a escolha da fonte de lipase, o método de imobilização, o suporte de imobilização da lipase, as condições de reação (temperatura, pH, teor de umidade) e as características do processo (contínuo ou descontínuo) e a configuração do biorreator (NUNES et al., 2010; ROUSSEAU; MARANGONI, 1998).

A Figura 2.7 mostra um esquema que ilustra os principais parâmetros que interferem na interesterificação da gordura de leite pela rota enzimática.

Figura 2.7-Principais parâmetros que interferem na interesterificação da gordura de leite pelarota enzimática.



Fonte: (NUNES et. al., 2010).

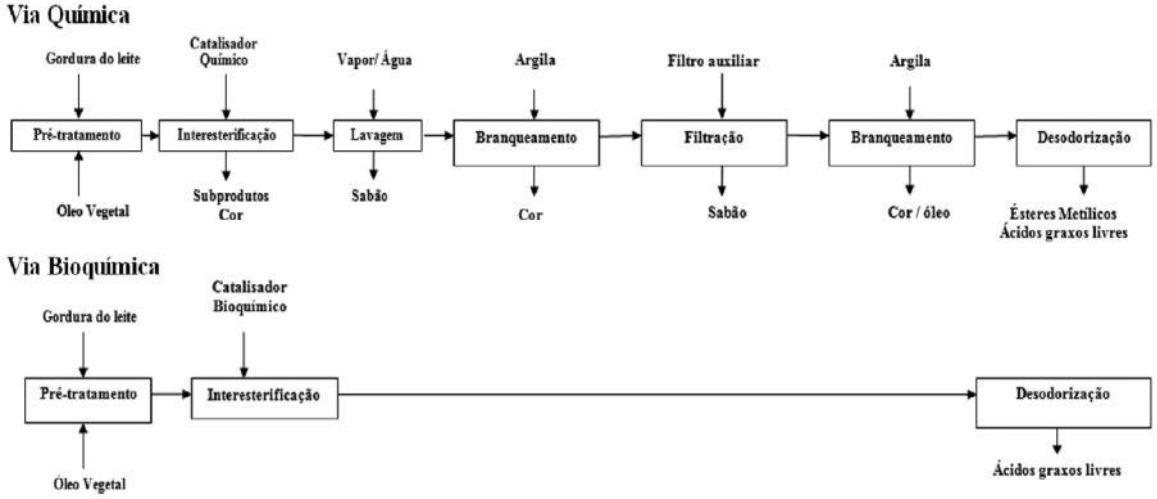
Aguedo e colaboradores (2008) realizaram estudos visando estabelecer as condições de interesterificação enzimática de misturas binárias de gorduras do leite e óleo de linhaça e misturas ternárias de gordura do leite com óleos de linhaça e óleo de colza. Para tanto foi utilizado um reator provido de agitação (tipo hélice), temperatura de 70°C em atmosfera inerte (nitrogênio gasoso), empregando como catalisador Lipozyme TL IM. Os resultados mostraram que a reação binária (gordura do leite e óleo de linhaça) atingiu o equilíbrio entre 4 a 6h. Observaram ainda que houve decréscimo no conteúdo de gordura sólida nos produtos interesterificados e foram obtidas propriedades plásticas satisfatória para os produtos das misturas binárias contendo 70:30 e 60:40de gordura do leite e óleo de linhaça, respectivamente. A boa espalhabilidade foi confirmada pelos resultados da textura. Para a mistura ternária, os autores reportaram que os produtos também forneceram propriedades reológicas e oxidativas satisfatórias.

Shin e colaboradores (2009) estudaram a interesterificação enzimática da gordura do leite com óleo de linhaça e estearina de palma na produção de uma gordura com baixo teor de ácidos graxos *trans*. Para tanto compararam o desempenho da reação utilizando duas preparações comercias de lipase imobilizada: Lipozyme RM IM e Novozym SP435.

A reação foi realizada em reator com agitação operando em regime descontínuo a 60°C. Os pesquisadores variaram a quantidade em massa dos substratos e analisaram os resultados nos tempos 1, 2, 3, 6 e 24 horas. Os resultados encontrados mostraram que a enzima Lipozyme RM IM, após 6 h de reação, já havia atingido elevado grau de interesterificação, enquanto que para a enzima Novozym SP 435 este mesmo grau só foi atingido após 24 h de reação. Relataram ainda que foi alcançado um teor acima de 15,5% de ácido -linolênico nas misturas 8:6:6, 6:6:8, 6:6:9 e 4:6:10 (gordura do leite, estearina de palma e óleo de linhaça, respectivamente) e a quantidade de ácidos graxos *trans*em todas as misturas não foi superior a 2%.

O custo e a aplicação em larga escala favorecem a interesterificação química em comparação à interesterificação enzimática. Entretanto, sob a perspectiva de produzir lipídeos com composições específicas para aplicações funcionais e medicinais, os métodos de interesterificação enzimática se mostram mais atrativos (RIBEIRO et al., 2009; WILLIS et al.,1998).Além disso, a interesterificação enzimática reduz o número de etapas intermediárias, conforme pode ser observado no esquema simplificado mostrado na Figura 2.8, que compara as rotas química e enzimática para uma reação de interesterificação.

Figura 2.8 - Rotas químicas e enzimáticas para interesterificação de gordura do leite e óleos vegetais



Fonte: (NUNES et al.,2010).

2.7 Análise sensorial

A análise sensorial é definida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2014) como o método científico usado para evocar, medir, analisar e interpretar

reações das características dos alimentos e materiais e como estas reações são percebidas pelos sentidos da visão, olfato, gosto, tato e audição.

Normalmente análise sensorial é realizada por uma equipe montada para determinar as características sensoriais de um produto para um determinado fim, podendo ser avaliado seleção da matéria-prima a ser utilizada em um novo produto, o efeito do processamento, a qualidade da textura, o sabor, a estabilidade de armazenamento, a aceitação do consumidor, dentre outros.

Segundo a ABNT, odor é a propriedade sensorial perceptível pelo órgão olfativo quando certas substâncias voláteis são aspiradas (ABNT, 2014). Essas substâncias, em diferentes concentrações, estimulam diferentes receptores de acordo com seus valores de limiar específicos. Muitas substâncias possuem notas características; os alimentos podem ser compostos por várias dessas notas e reconhecidos pela memória olfativa.

Ainda de acordo com a ABNT, textura é o conjunto de todas as propriedades reológicas e estruturais (geométricas e de superfície) de um alimento, perceptíveis pelos receptores mecânicos, táteis e, eventualmente, pelos receptores visuais e auditivos, que se manifesta quando o alimento sofre uma deformação (quando é mordido, prensado, cortado, etc); é por meio dessa interferência na integridade do alimento que se pode ter noção da resistência, coesividade, fibrosidade, granulosidade, entre outras (TEIXEIRA, 2009).

Este trabalho objetiva a análise sensorial dos produtos interesterificados por meio da utilização de um nariz eletrônico e de um texturômetro não utilizando, portanto, equipes treinadas - medindo apenas as propriedades de aroma e textura dos produtos obtidos.

2.7.1 Nariz eletrônico

A resposta humana ao odor/aroma é muito complexa. Odores são detectados como voláteis nas vias nasais, os quais são identificados pelo nervo olfativo e interpretados pelo cérebro. O sistema olfativo humano é composto por centenas de células receptoras que processam tipos específicos de substâncias odorantes e repassam para o cérebro, órgão que contém a memória olfativa e reconhece ou não o aroma enviado (KILCAST, 1999; BATISTA et al.,2010).

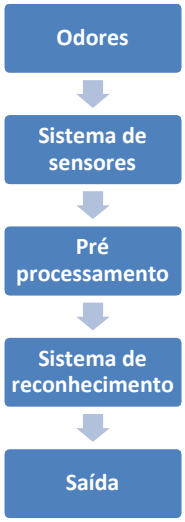
O nariz eletrônico é formado por duas partes principais: um sistema de sensor e um sistema de reconhecimento de padrões. Cada substância exposta aos sensores do equipamento determina um padrão característico, denominado perfil olfativo. Este padrão é enviado ao sistema de reconhecimento de padrões que só consegue reconhecer a substância

se já tiver sido previamente treinado para isso (BATISTA et al.,2010). A Figura 2.9mostra um fluxograma do funcionamento da estrutura básica do nariz eletrônico.

O equipamento utilizado neste trabalho foi o Cyranose 320™ da marca Smiths Detection. É um modelo portátil, possui um conjunto de 32 sensores à base de compósitos de polímeros condutores e nanopartículas de carbono (Figura 2.10).

O funcionamento do equipamento utilizado baseia-se na medida da resistência elétrica dos sensores que, ao serem expostos a um determinado odor, geram uma dilatação do polímero, aumentando as distâncias entres as nanopartículas de carbono o que consequentemente altera a resistência elétrica do sensor. Cada sensor responde com um padrão de resistência em função do tempo.

Figura 2.9 -Estrutura básica de um nariz artificial.



Fonte: Própria

Figura 2.10 -Cyranose 320TM, fabricado por CyranoSciences INC (E.U.A.)

Fonte: Própria

Assim como o nariz humano reconhece odores pelo conjunto de substâncias e não apenas por uma substância isolada, o nariz eletrônico é capaz de traçar um padrão de reconhecimento com seu conjunto de sensores, englobando todos os componentes presentes na substância, resultando em uma espécie de assinatura digital do substrato em questão, que muitas vezes é chamado de impressão olfativa da substância. O conjunto de sinais adquiridos é armazenado como um arquivo de saída, podendo ser lido por qualquer programa que se deseja utilizar para a interpretação dos dados.

Os sinais adquiridos na forma de variação da resistência em função do tempo são pré- processados usando técnicas binomiais de cálculo de média e normalização para redução de dados irrelevantes.

Os dados são convertidos para o máximo de variação de resistência causada pela exposição dos vapores aos sensores. A variação relativa para cada sensor é calculada usando a equação 1.

$$\frac{\Delta R}{Ro} = \frac{(Rmax - Ro)}{Ro} \qquad (1)$$

Em que:

R_{max} é a resistência máxima obtida;

R_0 é a resistência no instante em que se inicia a leitura dos sensores com a sucção de ar para a formação da linha de base;

ΔR é a variação relativa das distâncias.

A etapa seguinte de pós-processamento e normalização engloba técnicas de escalonamento que são usadas para a padronização dos dados. Desta forma, o conjunto de 32 sensores forma a impressão olfativa da substância analisada.

A utilização do nariz eletrônico como um sensor inteligente foi iniciada em 1982, com a divulgação do trabalho realizado por Persaud e Dodd, com repercussões que incentivaram a muitos grupos de pesquisadores o desenvolvimento e aplicação dos sensores (VLASOV et al., 2002).

Como primeiro sistema de multissensores designado para análise de aromas, o "nariz eletrônico" foi introduzido no começo da década de 80 e desenvolvido na década seguinte. O "nariz" foi desenvolvido baseado em algumas similaridades com o sistema biológico olfatório, compreendendo receptores não específicos (sensores) e uma rede neural para processamento dos dados (LEGIN et al., 2002).

Contudo, os equipamentos narizes eletrônicos medem somente compostos químicos voláteis os quais constituem o odor das amostras. A percepção sensorial humana não envolve somente o odor e o aroma; ela inclui também gosto, cor, textura e som (TAN et al., 2001).

Com relação ao uso de análise sensorial na área deste trabalho, Rosseau e Marangoni (1999) investigaram as mudanças promovidas pela interesterificação enzimática no aroma da gordura do leite, comparando o produto resultante do processo anterior com o produto resultante da interesterificação, por via química, usando para tanto um painel de análise sensorial. Os resultados mostraram que ambas as vias obtiveram a redução do aroma da manteiga, sendo que a via enzimática demonstrou maior diminuição desta propriedade.

Ronne, Jacobsen e Xu (2006) estudaram a influência da interesterificação sobre as propriedades sensoriais da gordura do leite e de suas misturas com o óleo de colza analisando os efeitos de diferentes práticas de desodorização, temperatura e pressão sobre o aroma do produto final, com o objetivo de obter melhores condições de refino do produto para remoção dos odores formados.

Os narizes eletrônicos oferecem vantagens significativas na análise de compostos voláteis como, por exemplo, na classificação instrumental com base em análises sensoriais hedônicas ou potencialmente automatizadas e no monitoramento on-line de materiais voláteis, sem serem limitados por fatores humanos, tais como fadiga. Podem inclusive atuar em áreas de risco para a saúde, associados à toxidade de certas substâncias que podem ser prejudiciais ao olfato humano (GARDNER; BARTLETT, 1994).

Tradicionalmente, nas indústrias de transformação, a análise dos produtos em termos de qualidade e controle de processos de produção é realizada por meio de medições físico-químicas que incluem, valor de pH, concentração de cor, espectroscopias entre outras. São gastos milhares de reais em equipamentos e reagentes devido à falta de conhecimento das potencialidades do nariz eletrônico como ferramenta de análise, podendo este ser usado como um indicador de qualidade e em conformidade com diversos tipos do produto (BARNETT, 1999). Existem numerosas aplicações dos narizes eletrônicos em inúmeros campos de produção industrial e atividades humanas, incluindo diagnósticos médicos, monitoramento do meio ambiente e controle de qualidade de produtos alimentícios. Tem sido usado, inclusive, em sistemas de segurança e na luta contra o terrorismo (OUELLETTE, 1999).

2.8 Textura

Nem sempre as características nutricionais são suficientes para a aceitabilidade de um produto, sendo, desta forma, fundamental que sejam considerados também aspectos como propriedades físicas e sensoriais do alimento. Ao contrário da margarina, a manteiga tem faixa de plasticidade limitada, comportando-se como um sólido pouco espalhável à temperatura de refrigeração (0-10 °C), enquanto que à temperatura ambiente (20-25 °C) há separação do óleo e exsudação. Sua espalhabilidade ideal ocorre em torno de 15 °C, temperatura na qual seu conteúdo de gordura sólida está em torno de 30% (RODRIGUES et al., 2003; NUNES et al., 2010).

A consistência em termos de impressões sensoriais pode ser esclarecida como o conjunto de sensações resultantes do estímulo dos receptores mecânicos e táteis, especialmente na região da boca (BOURNER, 2002).

No presente trabalho, a propriedade de textura foi avaliada a partir da consistência, cujo valor apresenta relação inversa com a espalhabilidade. No primeiro momento foi feita

a avaliação das matérias-primas e em seguida, foram também avaliados os produtos interesterificados.

Rosseau e Marangoni (1998) estudaram a interesterificação enzimática da mistura de leite e óleo de canola para avaliar o potencial da lipase de *Rhizopus arrhizus* como agente modificador da textura da manteiga; concluíram que este processo é viável para modificar as propriedades de textura deste produto, resultando na diminuição da dureza e solidez da gordura do leite.

Nunes (2011) avaliou o efeito da interesterificação enzimática da gordura deleite com óleos de canola e castanha-do-pará. Nas propriedades do produto alimentício obtido, empregando lipase de *Rhizopus oryzae* imobilizada em sílica-álcool polivinílico (SiO_2-PVA),como catalisador, pôde concluir que o processo de interesterificação foi eficaz para a modulação das características de plasticidade dos produtos obtidos, empregado tanto para misturas binárias quanto para misturas ternárias. O produto obtido apresentou-se com característica de consistência favorável.

3 OBJETIVO

Na revisão bibliográfica buscou-se enfatizar a importância na produção de alimentos saudáveis, bem como a importância da avaliação sensorial destes produtos para aceitação dos consumidores.

Poucos trabalhos utilizam para tal avaliação um nariz eletrônico, a maioria dos trabalhos desenvolvidos na área de análise sensorial faz uso de um painel de pessoas treinadas.

Assim, o presente trabalho de mestrado teve como meta analisar o perfil sensorial de amostras obtidas por interesterificação enzimática e química de misturas binárias (gordura do leite e óleo de soja e gordura do leite e óleo de canola) visando identificar a influência do tipo de catalisador no aroma (através do nariz eletrônico) e textura das amostras interesterificadas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Matérias-primas

A gordura do leite foi obtida através da fusão completa de uma manteiga comercial (marca *Qualitá*, adquirida em supermercado local) à temperatura de 50 a 60ºC em forno micro-ondas.

O óleo de soja e o óleo de canola (marca *Qualitá*, adquiridos em supermercado local) foram utilizados sem nenhum tratamento adicional. Amostras de margarina comerciais (*Doriana* e *Qualy*) adquiridas no mercado local, foram usadas como parâmetro de comparação das propriedades dos produtos obtidos por interesterificação química e enzimática.

4.1.2 Catalisadores

Nas reações de interesterificação química foi utilizado como catalisador metóxido de sódio em pó (Merck, Alemanha).

Os experimentos de interesterificação enzimática foram efetuados com a lipase de grau alimentício de *Rhizopus oryzae* (L036P, Biocatalysts, Cardiff, England), adquirida em sua forma livre e posteriormente imobilizada em suporte não comercial SiO_2-PVA. Esta fonte de lipase foi previamente selecionada em trabalho anteriormente desenvolvido para catalisar reações de interesterificação (PAULA et al., 2010a).

4.1.3 Outros reagentes

Azeite de oliva comercial (Carbonell, baixa acidez) foi utilizado para determinação da atividade hidrolítica.

O suporte foi preparado pela técnica sol-gel, empregando como precursor Tetraetilortossilicato (TEOS) adquirido da Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Chemical, St. Louis, EUA). Os outros reagentes utilizados foram: Heptanop.a. e Hexano p.a. (Reagen Chemical Co, São Paulo, Brasil); Acetona p.a. (Merck, Darmstadt, Alemanha); Etanol comercial; goma arábica em pó pura e Polietilenoglicol – PEG-1500 ambos da marca Synth, metaperiodato de sódio p.a. (Nuclear, Brasil). Os demais materiais e reagentes foram adquiridos comercialmente em grau analítico.

4.2 Equipamentos

A Tabela 4.1 apresenta os equipamentos utilizados para o desenvolvimento dos experimentos descritos.

Tabela 4.1- Equipamentos utilizados

Tipo de análise e/ou ensaio	Equipamento	Modelo/ fabricante
Medida de pH	pHmetro	Modelo TEC 2 (TECNAL, Piracicaba, SP, Brasil
Atividade hidrolítica	Titulador automático	Modelo 794 BASIC TIRINO, Metrohm (MetrohmPensalab Instrumentação Analítica Ltda São Paulo, SP, Brasil)
Teor de umidade	Balança analítica	ID 50, Marte (Marte Balanças e Aparelhos de Precisão Ltda, Santa Rita do Sapucaí, MG, Brasil)
Agitação	Agitador Magnético	Modelo 735, FISATON (FISATON Equipamentos Científicos Ltda)
Separação da gordura do leite	Centrífuga	Excelsa II Modelo 206 BL, FNEM (FANEM Ltda, São Paulo, Brasil
Condicionamento das amostras para análise de textura	Estufa de temperatura controlada	Tipo BDO (Adamo Ltda, Piracicaba, SP, Brasil
Textura (consistência)	Analisador de textura	Modelo QTS-25 Brookfield (Brookfield Engineering Laboratories, Inc, Middleboro, MA, USA) Cientifica, Porto, Portugal)
Aroma	Nariz eletrônico	Cyranose 320^{TM}, marca SmithsDetection, Fabricado por CyranoSciences INC (E.U.A.)

Fonte: Própria

4.3 Procedimento Experimental

4.3.1 Síntese do suporte híbrido e imobilização da lipase

O suporte híbrido (SiO_2-PVA) foi sintetizado pela mistura de 5 mL de TEOS, 5mL de etanol e 6mL de uma solução de álcool polivinílico (PVA) 2% (m/v). Essa mistura foi aquecida a 60ºC, sob agitação, com adição de 0,1 mL de HCl concentrado.Após um

período de incubação de 40 min, a preparação foi mantida em temperatura ambiente por 48 h até a completa solidificação (formação da rede interpenetrada SiO_2-PVA). O suporte obtido foi então triturado e peneirado até que passasse em peneira padrão série Tyler de 42 MESH e ficasse retido em peneira de 60 MESH.

Em seguida o suporte foi neutralizado por meio da adição de uma solução aquosa 0,1 M de hidróxido de potássio e em seguida filtrado sob vácuo e lavado com tampão fosfato (pH 7,0) e água destilada, medindo-se o pH da água de lavagem até pH neutro. Após a lavagem, o sólido foi levado à estufa (60ºC) por 24 h.

O suporte neutralizado foi embebido em hexano (1 g:10 mL), sendo mantido sob agitação em temperatura ambiente durante 2h. Após este período, o sólido foi decantado e o excesso de hexano descartado. Ao suporte, misturou-se uma solução aquosa de PEG 1500 (5mg/ mL) e lipase na proporção de 250 mg de enzima: 1g suporte: 150 Lde solução de PEG. O sistema ficou mantido em geladeira a 4ºC, por 24h.

A lipase imobilizada foi recuperada por filtração a vácuo, com posterior lavagem com hexano. Na sequência, os derivados imobilizados foram submetidos à condição de alto vácuo, em um dessecador, sob a presença de pentóxido de fósforo, com o objetivo de reduzir a umidade para valores próximos a 10%.

4.3.2 Separação da gordura do leite

Para separação da gordura do leite, seguiu-se a metodologia descrita por PAULA (2011) e NUNES (2011): a manteiga comercial foi fundida em forno micro-ondas (50 a 60ºC). Durante a fusão a amostra foi homogeneizada a cada 10s de aquecimento e sua temperatura foi medida com um termômetro para que não ultrapassasse a faixa desejada. Em seguida, o béquer, com a amostra, foi mantida em banho de glicerina (50 °C) para que houvesse a decantação da fase aquosa (parte inferior branca). A amostra foi então centrifugada por 10 min numa velocidade de 3200 rpm e,assim, separada em duas fases com o auxílio de uma pipeta: fase gordurosa (parte superior amarela) e fase aquosa (parte inferior branca). A gordura do leite obtida foi armazenada em frascos de vidro com tampa, à temperatura de menos 18ºC, para posterior utilização.

4.3.3 Interesterificação enzimática

As reações de interesterificação enzimática foram realizadas em regime descontínuo em reatores cilíndricos encamisados, carregados com 70g de meio, contendo 65% de gordura do leite anidra e 35% de óleo de canola ou óleo de soja. Os meios reacionais foram incubados coma lipase imobilizada na proporção fixa de 500 unidades de atividade por grama de meio (500U/g). As reações foram conduzidas por 6 horas, com agitação magnética, em atmosfera inerte (N_2), ao abrigo da luz, a 45°C.

4.3.4 Interesterificação química

As reações de interesterificação química foram realizadas em rotaevaporador de baixa pressão à temperatura entre 60 a 65°C. Inicialmente preparou-se a mistura de óleo de canola e gordura do leite, óleo de soja e gordura do leite na proporção 320g de meio com 65% de gordura do leite e 35% do respectivo óleo. As amostras então foram secas em rotaevaporador durante 30 min, à temperatura de 90 a 95°C.

Em seguida,foi adicionado 0,75% do catalisador metóxido de sódio. A reação de interesterificação química foi efetuada sob pressão reduzida, à temperatura de 60 a 65°C durante 60 min, sob agitação.

Ao final da reação foram adicionados 3 mL de água destilada com o propósito de inativar o catalisador. Em seguida adicionou-se sulfato de sódio para que o excesso de água fosse retirado. Filtrou-se a mistura à quente para remover sabões e os compostos escuros formados.

4.4 Métodos de análise

4.4.1 Umidade

O teor de umidade presentes nas matérias-primas, gordura de leite e dos óleos vegetais foram determinados por Karl Fisher, segundo método oficial Ca 2e-84 da *American Oil Chemist's Society* (AOCS, 2004).

4.4.2 Índices de acidez, saponificação, iodo e peróxido

Os índices de acidez, saponificação, iodo e peróxido das matérias-primas foram determinados segundo normas recomendadas pelo American Oil Chemist's Society

(AOCS, 2004). O índice de acidez e o teor de ácidos graxos livres foram determinados de acordo com método Ca 5a-40.O índice de saponificação foi determinado de acordo com método Cd 3–25. O índice de iodo foi determinado de acordo com método Cd 1b-85. O índice de peróxido foi determinado de acordo com o método Cd 8b-90.

4.4.3 Atividade hidrolítica do biocatalisador

Foram misturados 5 mL de uma emulsão de azeite de oliva (50% azeite: água) e 4 mL de pH tampão fosfato (pH 7,0; 0,1 M). A fim de garantir a homogeneização do meio, o sistema reacional foi mantido sob agitação prévia, a 37ºC por 10 minutos, em banho termostatizado com agitação (150 rpm). Em seguida, adicionou-se 1 mL da solução enzimática (0,5 mg/mL, preparada em solução tampão pH 7,0) ou 0,05 g do derivado imobilizado, mantendo-se o sistema reacional sob agitação a 37 ºC, por 5 min. Após o período de incubação, foram adicionados 20 mL de uma mistura de etanol e acetona (1:1) e 20 mL de uma solução de KOH 0,05 Mol/L. O excesso de KOH foi titulado com HCl 0,05N até pH 10, utilizando-se um titulador automático. A atividade enzimática foi calculada de acordo com a equação 3.3. Uma unidade de atividade (U) foi definida como a quantidade de enzima que libera 1 µmol de ácido graxo por minuto, nas condições do ensaio.

$$A\ \frac{U}{g} = \frac{(V_b - V_a) * C_{HCl} * 10^6}{t * m} \qquad (2)$$

Em que: V_b = volume do branco (L); V_a = volume da amostra (L); M = molaridade da solução de HCl; t = tempo de incubação (min); m = massa de biocatalisador adicionado (g).

4.4.3.1 Rendimento de imobilização

O rendimento de imobilização da lipase no suporte foi calculado usando-se a equação 3.

$$n(\%) = \frac{U * 100}{U_0} \qquad (3)$$

4.4.4 Análise sensorial

4.4.4.1Texturômetro

O texturômetro QTS-25 (Brookfield) controlado pelo programa TexturePro foi utilizado para determinar a consistência das amostras. As amostras foram inicialmente aquecidas em forno micro-ondas (50-60ºC) para fusão completa dos cristais e em seguida transferidas para formas cúbicas de silicone, com arestas de 25 mm. O condicionamento foi efetuado por 48 horas em estufa com temperatura controlada, a 10ºC, para recristalização da gordura. Foi utilizada a sonda TA15, correspondente a um cone acrílico com ponta não truncada e ângulo de 45º. Os testes foram conduzidos nas seguintes condições: retorno ao início, distância: 10 mm, velocidade: 120 mm/min, tempo 5s, determinação da força em compressão (gf – grama força) duplicada.

As amostras foram analisadas quanto ao "*yield value*", calculado por meio da equação 4, proposta por Haighton (1959).

$$C = K.\frac{W}{p^{1,6}} \qquad (4)$$

Em que: C = "yield value" (gf/cm^2); K = fator dependente do ângulo do cone (para 45º, 4700); W = força máxima em compressão (gf), para tempo de 5s; p = profundidade de penetração (0,1mm).

Haighton (1959) propôs uma comparação entre consistências, por meio da qual é possível comparar a propriedade subjetiva de espalhabilidade. Na Tabela 4.2 são mostrados os critérios estabelecidos pelo citado autor.

Tabela 4.2- Avaliação das consistências segundo Haigton (1959).

Consistência (gf/cm2)	Avaliação
< 50	Muito macia,
50 – 100	Muito macia, não espalhável
100 – 200	Macia, mas já espalhável
200 – 800	Satisfatória plasticidade e espalhabilidade
800 – 1000	Dura, mas satisfatoriamente espalhável
1000 – 1500	Muito dura, limite de espalhabilidade
> 1500	Muito dura

Fonte: (HAIGTON, 1959)

4.4.4.2 Nariz eletrônico

A coleta de dados feita pelo nariz eletrônico se baseia na sucção do *headspace* da amostra e gravação dos resultados produzidos pelos sensores. É necessária uma prospecção das melhores condições de análise para ajustar os parâmetros, tais como: velocidade de sucção de ar, tempo de sucção para a formação da linha de base e sucção do *headspace* para estabilização dos sensores. Às vezes, faz-se necessária, ainda, a eliminação seletiva de sensores que não atingem o estado estacionário, por não alcançar a estabilização da resistência, aumentando-a continuamente desta forma e ficando o seu valor máximo em função do tempo de exposição, o que leva a erros de interpretação. Na maioria dos casos isso ocorre devido à hipersensibilidade de alguns sensores a alguns dos componentes do substrato utilizado. Uma vez encontrados os parâmetros ideais, inicia-se a coleta de dados.

Para a caracterização das matérias-primas estudadas, utilizou-se a vazão de 180cm^3/min para a sucção de ar e de 50 cm^3/ min para o *headspace,* com tempos de 10 se 60s, respectivamente. Os sensores 5, 6, 23 e 31 foram desativados por não atingirem estado estacionário.

Foram acondicionados 5 mL de amostra de cada óleo e da gordura do leite em dez recipientes para a leitura do nariz. Analisou-se também, nas mesmas quantidades acima, as misturas que serão usadas na interesterificação na segunda etapa deste trabalho que são: gordura do leite (65%) e óleo de soja (35%) e gordura do leite (65%) e óleo de canola (35%).

O programa utilizado para estabelecer as condições de análise foi o PCnose. O método estatístico adotado para análise dos resultados foi o PCA (*Principal Componentes Analysis*- em português - Análise dos Componentes Principais), um método que reduz a quantidade de variáveis sem perder suas características principais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das matérias-primas quanto aos índices de acidez, saponificação, iodo e peróxido.

Os resultados obtidos quanto aos índices de acidez, saponificação, iodo e peróxido da gordura do leite, óleo de soja e canola são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 -Índices de acidez, saponificação, iodo e peróxido das matérias-primas utilizadas comparadas aos valores estabelecidos pela legislação brasileira.

Matéria-prima	Legislação/ Observado	Índice de acidez (mgKOH/g)	Saponificação (mgKOH/g)	Iodo (gI_2/100g)	Peróxido (meq/kg)
Óleo de soja	Observado	0,16	189	116	0,94
	Legislação (Brasil, 2006)	≤0,20	189 - 195	124- 139	≤ 2,5
Óleo de canola	Observado	0,13	191	104	1.2
	Legislação (Brasil, 2006)	≤0,20	182- 193	105- 126	≤2.5
Gordura do leite	Observado	1,6*	231	32	0.67
	Legislação (Brasil, 1996)	máx 3*	218- 325	28- 38	máx 1

Fonte: Própria *mmol/100g

Para os óleos vegetais analisados, os índices de acidez encontrados foram de 0,16 e 0,13 mgKOH/g para os óleos de soja e canola, respectivamente. Comparando os índices de acidez encontrados com o proposto pela legislação brasileira, nota-se que ambos os óleos apresentaram o valor abaixo do estabelecido que é o de menor ou igual a 0,20 mgKOH/g.

A gordura do leite apresentou como índice de acidez o valor de 1,6 mmol/100g, valor este que se enquadra na legislação brasileira que determina, como limite, o valor de 3mmol/100g.

A saponificação é uma reação entre um óleo ou gordura, com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio à temperatura controlada (95 °C), que determina a formação do glicerol e de sais alcalinos de ácidos graxos (sabões) (MORETTO; FETT 1998).

A AOCS (2004) define o índice de saponificação como sendo a quantidade de álcali necessária para saponificar certa quantidade de amostra, ou seja, número de miligramas de hidróxido de sódio ou potássio usado para saponificar um grama de amostra.

Os óleos vegetais analisados neste trabalho se enquadraram na legislação também para o índice de saponificação, bem como a gordura do leite. O óleo de soja apresentou o

valor de 189 mgKOH/g sendo o intervalo estabelecido pela legislação o de 189 a 195 mgKOH/g; o óleo de canola teve como resultado o valor de 191mgKOH/g e o intervalo estabelecido pela legislação é de 182 a 193 mgKOH/g; com relação à gordura do leite, esta teve como resultado do índice de saponificação o valor de 231mgKOH/g, sendo o intervalo estabelecido pela legislação o de 218 a 325 mgKOH/g.

O índice de iodo é definido como a quantidade em gramas de iodo absorvido por 100g de gordura ou óleo. O iodo pode ser introduzido, em determinadas condições, nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados dos triglicerídeos. Desta forma, o índice de iodo revela indiretamente a quantidade de ácidos graxos insaturados presentes nos triglicerídeos, ou seja, quanto maior o índice de iodo, maior a quantidade de ácidos graxos insaturados presentes na amostra analisada (CECCHI, 2003).

As amostras de óleos vegetais analisadas apresentaram valores inferior aos estabelecido pela legislação, o que pode ter acontecido, neste caso, devido à diferença de métodos utilizados, uma vez que, neste trabalho, utilizou-se o método Hubl e a legislação utiliza o método Wijs.

O valor encontrado para o óleo de soja foi de 116 gI_2/100g enquanto o estabelecido pela legislação é um valor contido no intervalo de 124 a 139 gI_2/100g. O mesmo aconteceu para o óleo de canola que mostrou, com o resultado do índice de iodo, o valor de 104 gI_2/100g enquanto o intervalo estabelecido pela legislação é o de 105 a 126gI_2/100g.

O índice de iodo para a gordura do leite se enquadrou no intervalo proposto pela legislação que é o de 28 a 38 gI_2/100g, sendo encontrado na amostra analisada o valor de 32 gI_2/100g.

Um dos métodos mais utilizados para se medir a oxidação de óleos e gorduras é o índice de peróxido, pois os peróxidos são os primeiros componentes a se formar na deterioração da gordura. Desta forma sua medida está relacionada com a estabilidade oxidativa dos produtos analisados (CECCHI, 2003).

Os óleos vegetais analisados apresentaram valores dentro dos limites estabelecidos pela legislação. O óleo de soja mostrou um índice de peróxido de 0,94mEq/1000g e o limite imposto pela legislação é de 2,5 mEq/1000g. O óleo de canola apresentou como índice de peróxido o valor de 1,2mEq/1000g, sendo o máximo estabelecido pela legislação também o valor de 2,5 mEq/1000g.

O índice de peróxido da gordura do leite na amostra analisada foi de 0,67mEq/1000g e o estabelecido pela legislação é, no máximo, até 1 mEq/1000g. Desta maneira, a gordura do leite também mostrou-se dentro dos padrões de qualidade.

5.2 Teor de água das matérias-primas

A Tabela 5.2 mostra os teores de água encontrados nas matérias-primas em estudo.

Tabela 5.2 - Teor de água das amostras

Matéria-prima	Teor de água (%)
Óleo de soja	0.04
Óleo de canola	0,04
Gordura do leite	0,11

Fonte: Própria

O teor de água representa a porcentagem em massa de água presente nas matérias-primas. A gordura do leite, dentre as três matérias-primas estudadas, foi a que apresentou maior valor (0,11%); ainda assim se enquadra na classificação de gordura anidra, pois a legislação estabelece, para tal, o valor de 0,2%.

5.3 Determinação da atividade hidrolítica e rendimento do biocatalisador

A lipase *R. oryzae* foi imobilizada na matriz SiO_2-PVA por adsorção física e os resultados obtidos com relação a atividade hidrolítica, umidade e rendimento de imobilização estão descritos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3- Umidade, atividade hidrolítica e rendimento de imobilização obtidos para a lipase de *R. oryzae* imobilizada em SiO_2-PVA por adsorção física.

	Adsorção física
Umidade (%)	7,56
Atividade Hidrolítica (U/g)	3466,6
Rendimento (%)	28.36

Fonte: Própria

5.4 Análise sensorial das matérias-primas e misturas binárias

Inicialmente foi feita análise sensorial das matérias-primas (gordura do leite, óleo de soja e óleo de canola), bem como das misturas binárias contendo 65% de gordura do leite e 35% do óleo de soja ou óleo de canola.

Os resultados da consistência são mostrados na Tabela 5.4 juntamente com a avaliação do grau de espalhabilidadede de acordo com o critério estabelecido por Haigton (mostrada na Tabela 4.2). O perfil dos componentes principais quantificado pelo nariz eletrônico é apresentado na Figura 5.1.

Tabela 5.4 -Valores de consistência das matérias-primas e misturas

Componentes	Consistência gf/cm^2	Redução* (%)	Classificação Haighton
Gordura do leite	2785±83	-	Muito dura
Mistura gordura do leite e óleo de soja	1159± 169	58	Muito dura, limite de espalhabilidade
Mistura da gordura do leite e óleo de canola	1260±176	55	Muito dura, limite de espalhabilidade
Manteiga comercial	2002±70	-	Muito dura

Fonte: Própria * Calculado em relação a consistência da Gordura do leite (2785± 83)

Fazendo uma analogia entre os resultados obtidos no presente trabalho e os critérios estabelecidos por Haighton (1959), observa-se que a gordura do leite apresentou uma consistência de 2785gf/cm^2 que se enquadraria na avaliação de "muito dura"; que é similar a consistência da manteiga da ordem 2002 gf/cm^2.

Verifica-se ainda que a adição dos óleos vegetais na gordura do leite na proporção de 35% reduziu a consistência das misturas em 58% (gordura do leite e óleo de soja) e 55% (gordura do leite e óleo de canola), melhorando o grau de espalhabilidade, contudo mantendo a classificação de muito dura.

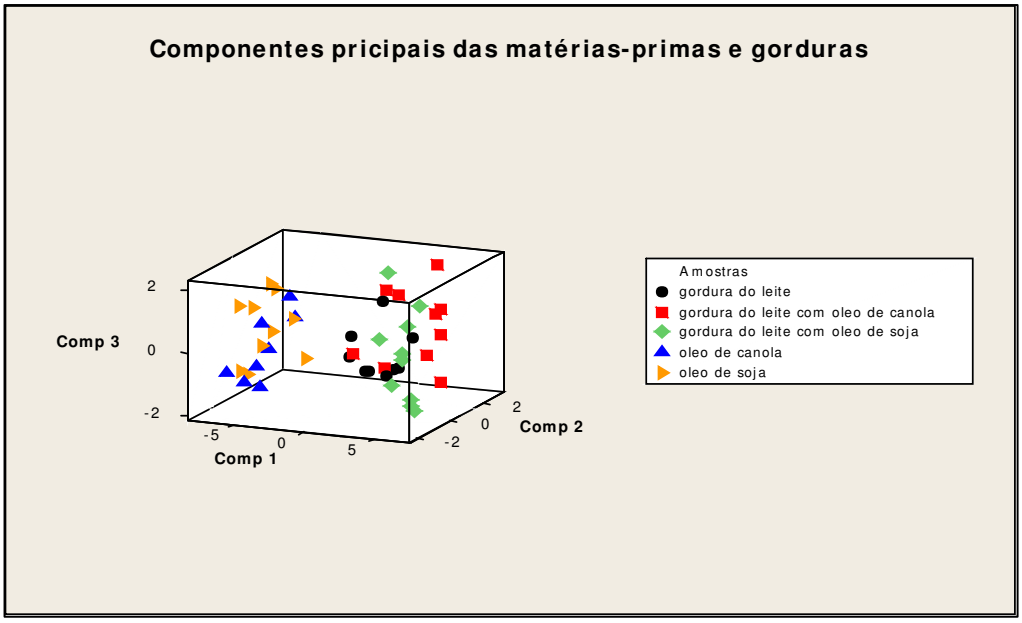
Com relação ao perfil olfativo do aroma mostrado na Figura 5.1, nota-se que os óleos isoladamente apresentam aromas bem semelhantes; ambos se concentraram do lado esquerdo da figura (óleo de soja em azul e óleo de canola em amarelo). Em contrapartida, a

gordura do leite isolada (vermelho) se concentrou do lado direito da figura, mostrando que seu aroma difere das outras matérias-primas.

Nas misturas prevaleceu o aroma da gordura do leite, pois esta estava em maior quantidade, fazendo com que estes pontos se concentrassem mais próximos desta matéria-prima.

Os componentes principais 1, 2 e 3 explicam juntos 86,25% das variações ocorridas entre as amostras, isso demonstra que os sensores empregados discriminam satisfatoriamente as amostras analisadas.

Figura 5.1-Perfil do aromados componentes principais das matérias-primas e misturas binárias.



Fonte: Própria

5.5 Avaliação sensorial dos produtos interesterificados com óleo de soja

Os produtos interesterificados por rota química e enzimática foram avaliados quanto à consistência (Tabela 5.5) e os valores comparados com os obtidos por margarinas comerciais.

Verifica-se que ambas as rotas forneceram produtos interesterificados com valores de consistência adequados que permitem classifica-los de acordo com critério de Haighton, como “satisfatória plasticidade e espalhabilidade”. A rota química gerou amostra com

consistência menor que o produto obtido pela rota enzimática, provavelmente em função das diferentes condições reacionais empregadas, por exemplo, temperatura mais elevada.

Observa-se ainda que a rota química reduziu em 53% a consistência, enquanto que a rota enzimática reduziu em 43% a consistência se comparados ao valor de consistência obtido da mistura binária de gordura do leite e óleo de soja.

Em comparação com as margarinas disponíveis comercialmente o produto obtido pela rota química apresentou consistência mais próxima da margarina Doriana, enquanto o produto obtido pela rota enzimática apresentou consistência mais próxima da margarina Qualy.

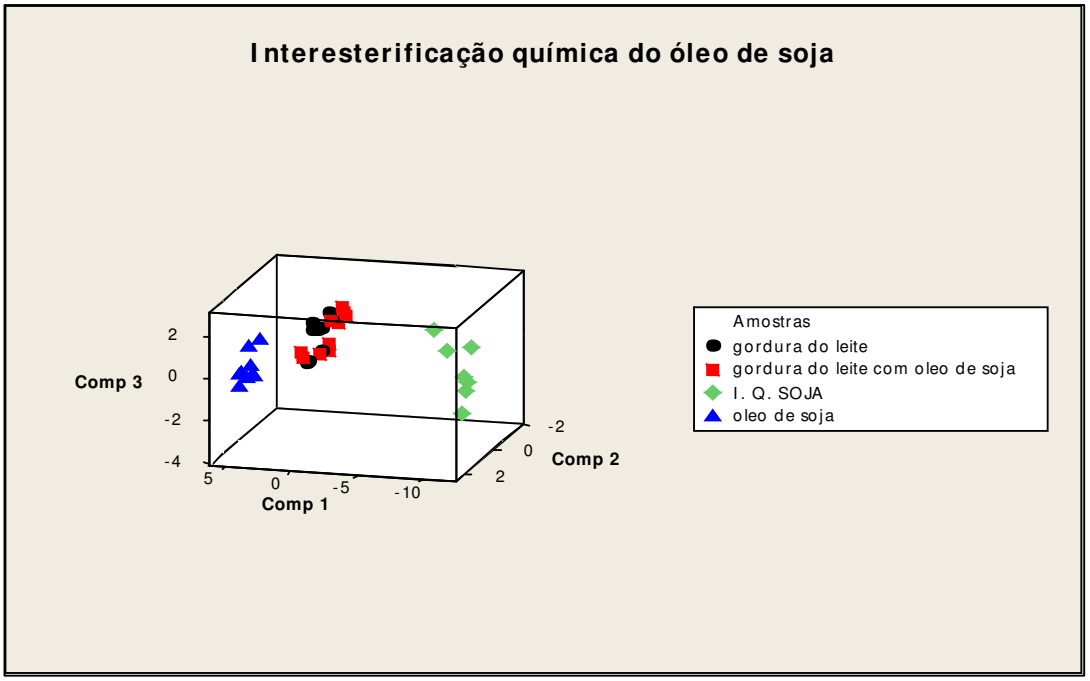
Tabela 5.5 - Valores de consistência dos produtos interesterificados em comparação com amostras de margarina adquiridas comercialmente

Produto	**Consistência** (gf/cm^2)	**Redução da consistência*** **(%)**	**Classificação**
Rota química	545±3,2	53	Satisfatória plasticidade e espalhabilidade
Rota enzimática	658± 10,9	43	Satisfatória plasticidade e espalhabilidade
Margarina Doriana	573±12,4	-	Satisfatória plasticidade e espalhabilidade
Margarina Qualy	648± 15,2	-	Satisfatória plasticidade e espalhabilidade

Fonte: Própria * Calculado em relação à consistência da mistura binária (1159± 169 gf/cm^2)

A Figura 5.2 apresenta o perfil sensorial do aroma antes e depois da reação de interesterificação química da gordura do leite com óleo de soja.

Figura 5.2 -Interesterificação química do óleo de soja



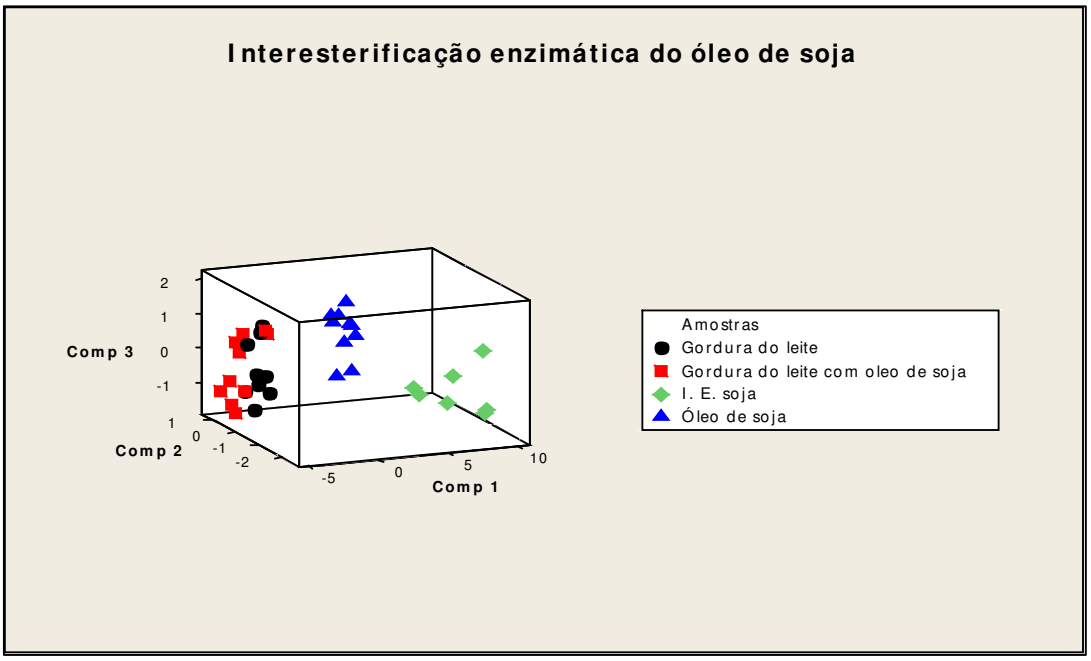
Fonte: Própria

Interpretando a Figura 5.2 verifica-se que o óleo de soja aparece sozinho em azul, à esquerda, a mistura binária (óleo de soja com gordura do leite), bem como a gordura do leite pura encontram-se no centro do gráfico (em vermelho e preto respectivamente), e mais para direita, em verde, temos o perfil sensorial com relação ao aroma do produto interesterificado pela rota química.

Desta forma pode-se afirmar que ocorrem mudanças de aroma na reação de interesterificação química, quando comparamos o perfil de seus componentes principais. Os componentes principais 1, 2 e 3 explicam juntos 97,18% das variações ocorridas entre as amostras, isso demonstra que os sensores discriminaram as amostras satisfatoriamente.

A comparação entre os componentes principais da gordura do leite, óleo de soja, mistura binária (na proporção 65% de gordura do leite e 35% de óleo de soja) e produto interesterificado pela rota enzimática é mostrada na Figura 5.3

Figura 5.3-Interesterificação enzimática do óleo de soja



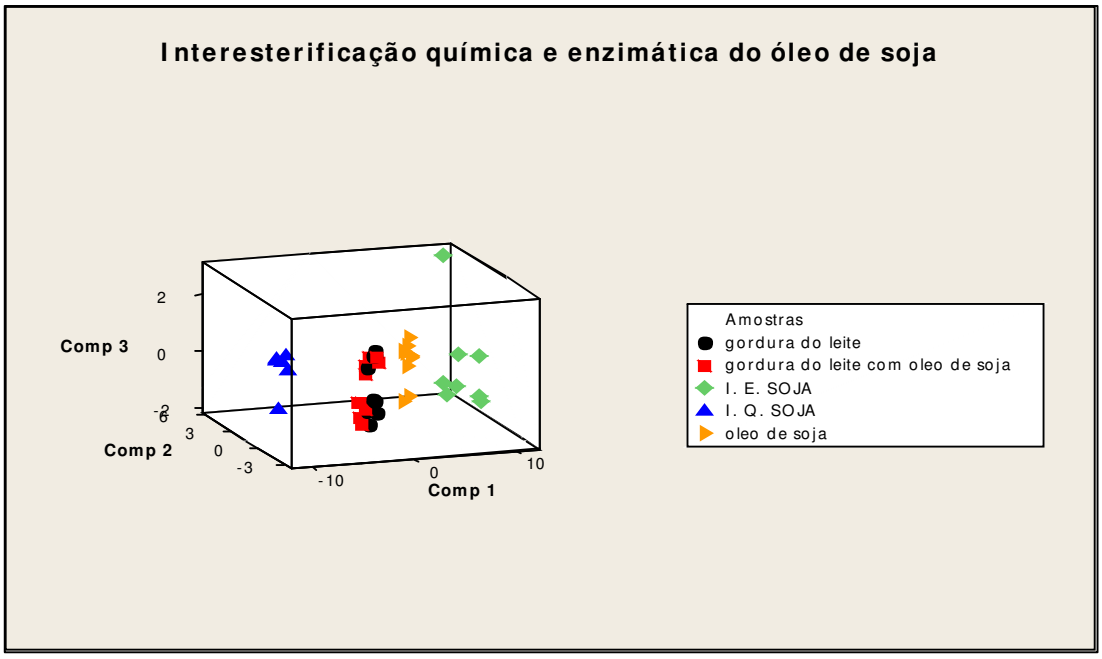
Fonte: Própria

No perfil apresentado na Figura 5.3 nota-se que a gordura do leite e a mistura binária (gordura do leite com óleo de soja) apresentam aromas semelhantes, já que os pontos se encontram próximos (gordura do leite em preto, mistura binária em vermelho), o óleo de soja aparece com seu aroma singular em azul no centro do gráfico, enquanto o produto interesterificado pela rota enzimática aparece no canto direito em verde. Assim, pode-se afirmar que há mudanças no perfil sensorial em relação ao aroma das matérias-primas, misturas e reação de interesterificação enzimática.

Os componentes 1, 2 e 3 mostrados na Figura 5.3 representam 94,98% das variações ocorridas entre as amostras, isso demonstra que os sensores discriminaram as amostras satisfatoriamente.

A Figura 5.4 apresenta do perfil dos aromas dos produtos interesterificados pelas rotas química e enzimática para facilitar a visualização das diferenças anteriormente descritas.

Figura 5.4 - Comparação do perfil dos aromas dos produtos interesterificados pela rota química e enzimática.



Fonte: Própria

O perfil apresentado na Figura 5.4 confirma que cada produto interesterificado apresenta um aroma singular, que difere das matérias-primas e misturas. O produto interesterificado pela rota química aparece em azul, no canto esquerdo da figura, enquanto o produto interesterificado pela rota enzimática aprece no canto direito da figura em verde. A gordura do leite, o óleo de soja e a mistura de gordura do leite com óleo de soja aparecem em preto, vermelho e amarelo respectivamente, no centro da figura 5.4.

Os componentes principais 1, 2 e 3 explicam juntos 95,49% das variações ocorridas entre as amostras, isso demonstra que os sensores discriminaram as amostras satisfatoriamente.

Fazendo uma analogia geral das interesterificações do óleo de soja percebe-se que ambas as rotas utilizadas, química e/ou enzimática, modificam a consistência bem como o aroma das misturas binárias. Em ambas as interesterificações a consistência é reduzida e passa a se enquadrar na faixa classificatória desejada de acordo com Haigton, entretanto o aroma dos produtos obtidos pode ser discriminado pelo tipo de interesterificação se utilizado um nariz eletrônico, ou seja, o tipo de interesterificação interfere no aroma do produto obtido.

5.6 Avaliação sensorial dos produtos interesterificados com óleo de canola

Os produtos interesterificados da gordura do leite com óleo de canola pela rota química e enzimática foram avaliados quanto a consistência (Tabela 5.6) e os valores comparados com os obtidos por margarinas comerciais.

Tabela 5.6 -Valores de consistência dos produtos interesterificados em comparação com amostras de margarina adquiridas comercialmente

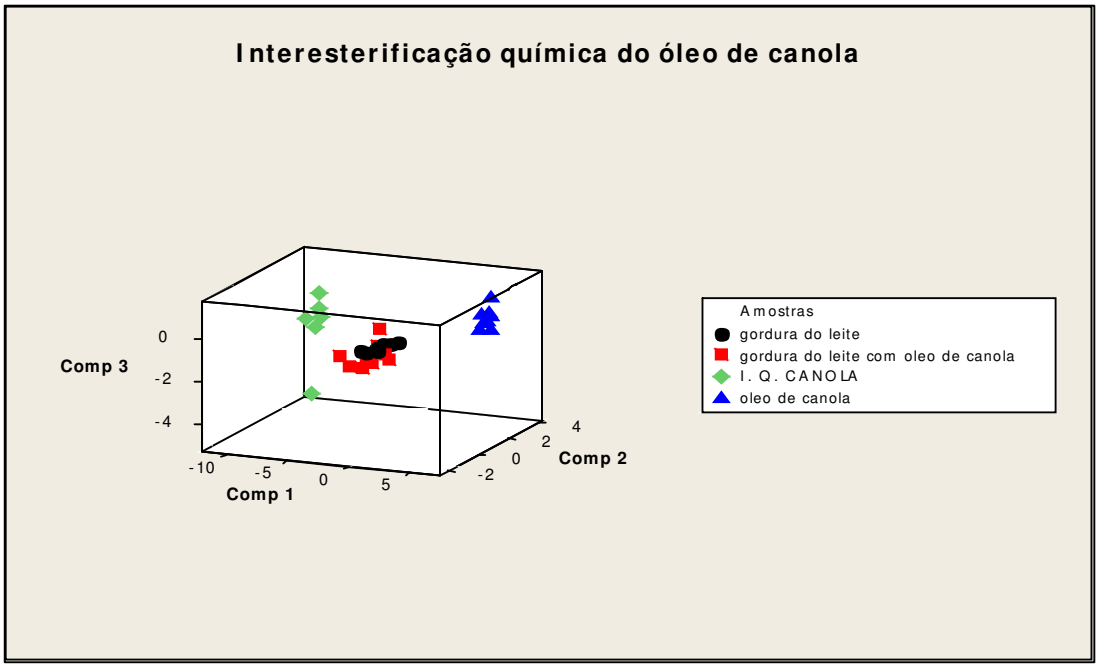
Produto	**Consistência** (gf/cm^2)	**Redução da consistência*** **(%)**	**Classificação**
Rota química	602± 4,7	52	Satisfatória plasticidade e espalhabilidade
Rota enzimática	658± 10,9	47	Satisfatória plasticidade e espalhabilidade
Margarina Doriana	573±12,4	-	Satisfatória plasticidade e espalhabilidade
Margarina Qualy	648± 15,2	-	Satisfatória plasticidade e espalhabilidade

Fonte: Própria * Calculado em relação a consistência da mistura binária (1260± 169 gf/cm^2)

Substituindo o óleo de soja por óleo de canola obteve-se o mesmo comportamento na redução da consistência dos produtos interesterificados em relação mistura binária. Verifica-se que ambas as rotas forneceram produtos interesterificados com valores de consistência adequados que permitem classificá-los de acordo com critério de Haighton, como satisfatória plasticidade e espalhabilidade. A rota química com uma redução de 52% gerou amostra com consistência menor que o produto obtido pela rota enzimática que reduziu em 47%. Em comparação com as margarinas disponíveis comercialmente o produto obtido pela rota química apresentou consistência mais próxima da margarina Doriana, enquanto o produto obtido pela rota enzimática apresentou consistência mais próxima da margarina Qualy.

A Figura 5.5 apresenta as mudanças ocorridas com relação ao aroma nos componentes principais na reação de interesterificação química do óleo de canola.

Figura 5.5 - Interesterificação química do óleo de canola



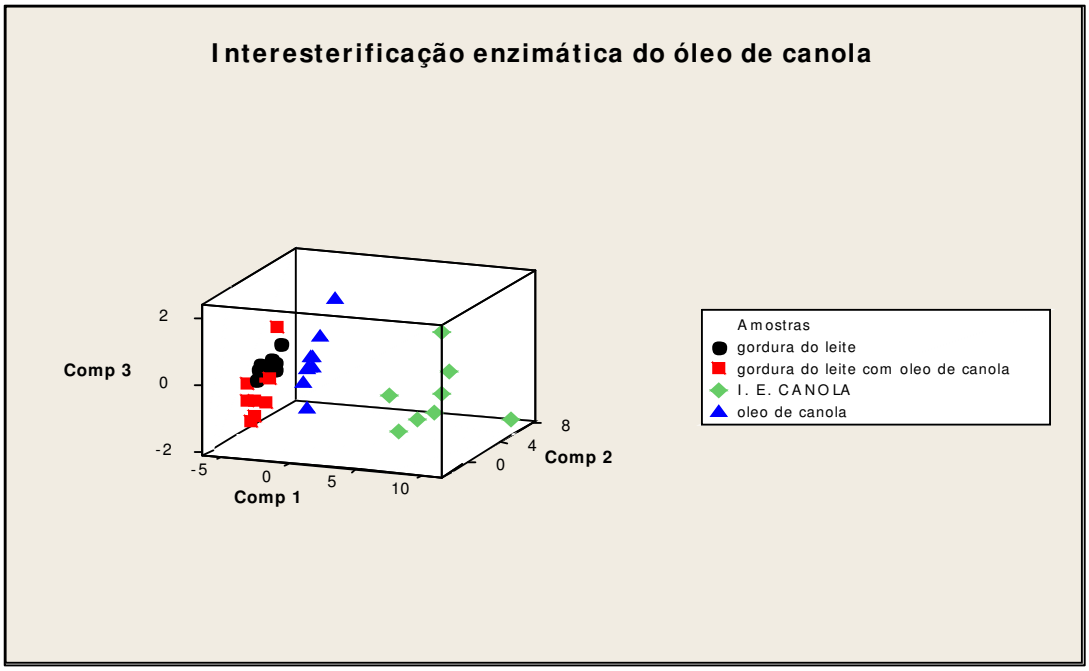
Fonte: Própria

O perfil sensorial apresentado pela Figura 5.5 mostra a mudança ocorrida nos componentes principais do aroma com a reação de interesterificação química do óleo de canola. Nota-se que há um deslocamento para o lado esquerdo. O óleo de canola aparece com seu aroma singular em azul no canto direito do gráfico, no centro do gráfico encontramos a gordura do leite (preto) e a mistura do óleo de canola com a gordura do leite (vermelho), e no canto esquerdo do gráfico tem-se os componentes principais após a reação de interesterificação química do óleo de canola.

Neste caso, interesterificação química do óleo de canola, os componentes principais 1, 2 e 3 explicam juntos 93,89% das variações ocorridas entre as amostras, isso demonstra que os sensores discriminaram as amostras satisfatoriamente.

A Figura 5.6 apresenta o perfil sensorial do aroma antes e depois da reação de interesterificação enzimática do óleo de canola.

Figura 5.6 - Interesterificação enzimática da gordura do leite com óleo de canola



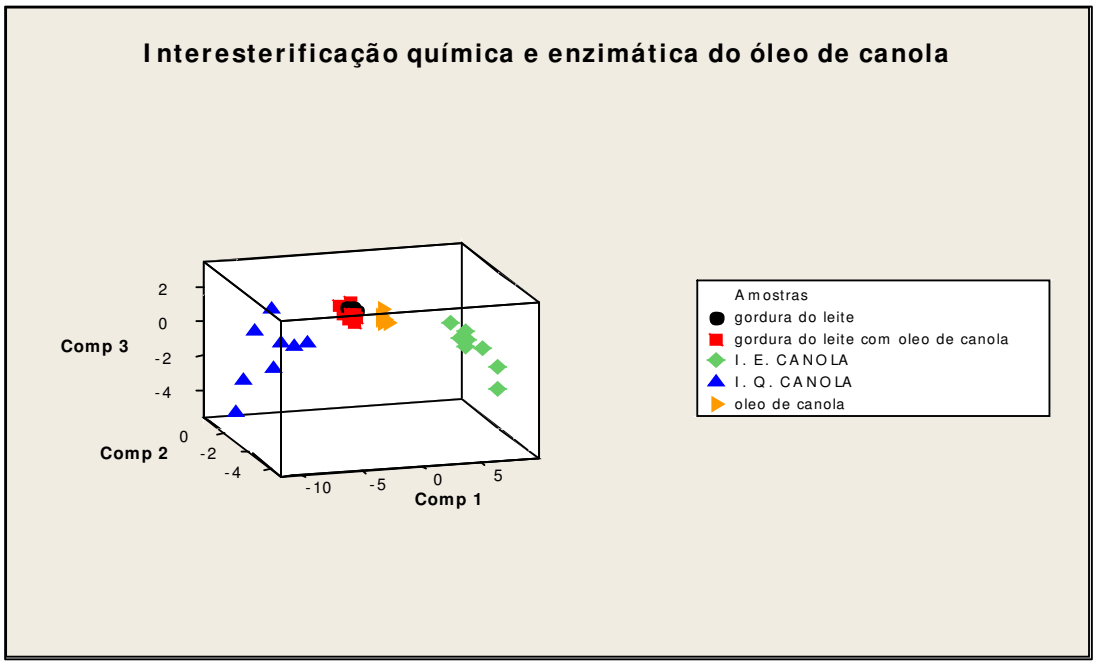
Fonte: Própria

Observando a Figura 5.6 nota-se que a gordura do leite (preto) e a mistura gordura do leite com óleo de canola (vermelho) apresentam aromas semelhantes se concentrando do lado esquerdo do gráfico, o óleo de canola (azul) aparece um pouco à direita desses pontos mostrando que há uma diferença entre os aromas dessas amostras. Mais para direita encontra-se em verde o aroma referente a interesterificação do óleo de canola com a gordura do leite. Assim, pode-se afirmar que ocorrem mudanças de aroma também na reação de interesterificação enzimática do óleo de canola, quando comparamos seus componentes principais.

Os componentes principais 1, 2 e 3 explicam juntos 95,00% das variações ocorridas entre as amostras, isso demonstra que os sensores discriminaram as amostras satisfatoriamente.

A Figura 5.7 compara o perfil sensorial das duas interesterificações, a interesterificação química e a interesterificação enzimática do óleo de canola.

Figura 5.7- Interesterificação química e enzimática do óleo de canola



Fonte: Própria

O perfil apresentado na Figura 5.7 permite a comparação do aroma entre as matérias-primas puras, a mistura e dos produtos interesterificados. Verifica-se que cada rota de interesterificação apresenta um aroma singular, que difere das matérias-primas e das misturas.

O produto interesterificado pela rota química da gordura do leite e do óleo de canola aparece na cor azul, no canto esquerdo do gráfico, ao seu lado tem-se a gordura do leite pura e a mistura de gordura do leite com óleo de canola, um pouco para direita. Verifica-se ainda em amarelo o óleo de canola e no canto direito do gráfico em verde tem-se o perfil para interesterificação enzimática do óleo de canola. Desta forma, é possível verificar que existem mudanças no aroma antes e após as reações de interesterificação.

Os componentes principais 1, 2 e 3 explicam juntos 95,86% das variações ocorridas entre as amostras, isso demonstra que os sensores discriminaram as amostras satisfatoriamente.

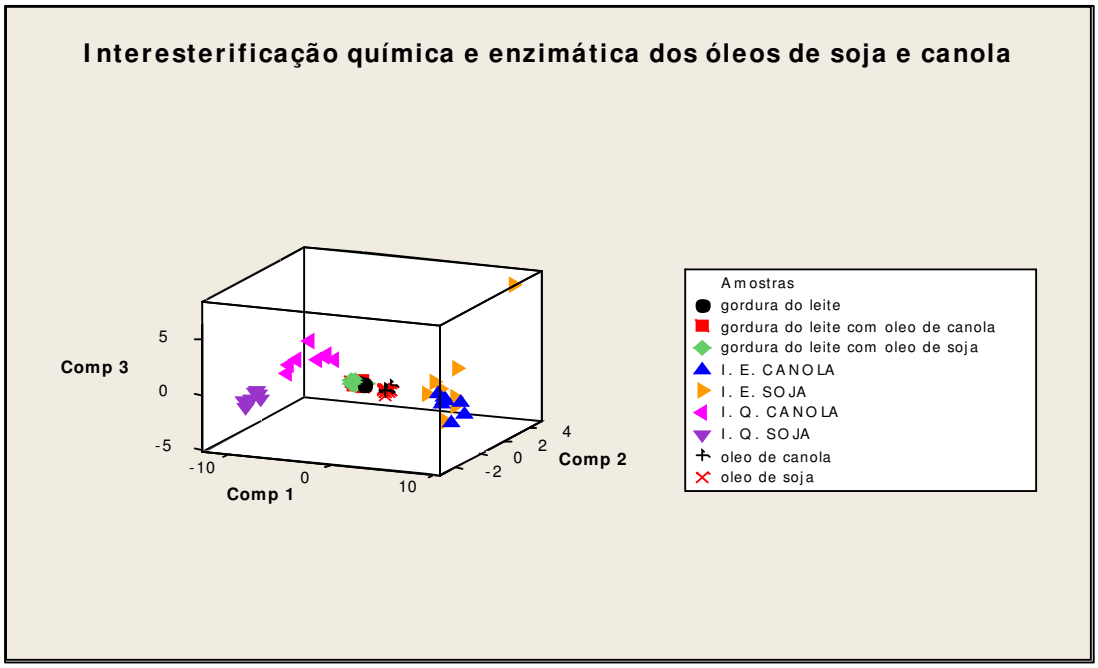
Assim como aconteceu nas interesterificações do óleo de soja, fazendo uma analogia geral das interesterificações do óleo de canola observa-se quem em ambas as rotas utilizadas, química e/ou enzimática, há também uma redução da consistência, que passa a se enquadrar na faixa classificatória desejada de acordo com Haigton. Verifica-se ainda um comportamento semelhante em relação ao aroma dos produtos, já que neste caso ele

também pode ser discriminado pelo tipo de interesterificação, ou seja, pode-se afirmar que o tipo de processo de interesterificação influencia no aroma do produto interesterificado.

5.7 Comparação dos aromas da interesterificação química e enzimática da gordura do leite com o óleo de soja e com o óleo de canola.

A Figura 5.8 mostra a interesterificação química e enzimática do óleo de soja e do óleo de canola.

Figura 5.8- Interesterificação química e enzimática dos óleos de soja e de canola



Fonte: Própria

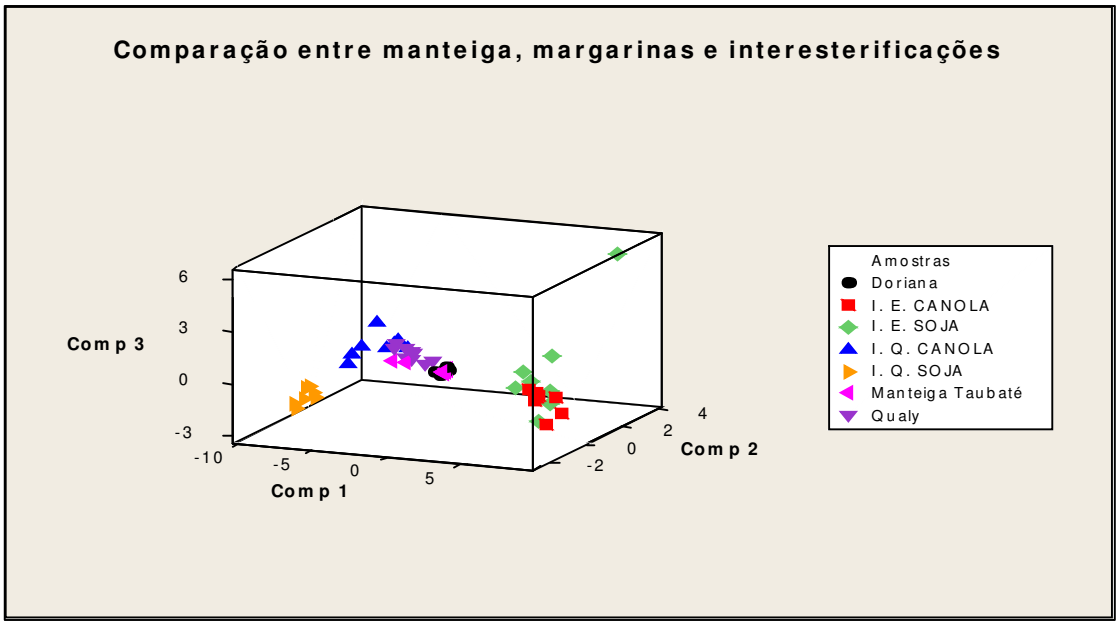
Analisando a Figura 5.8 observa-se nitidamente as diferenças e semelhanças no perfil sensorial dos componentes principais do aroma das matérias-primas, misturas e reação de interesterificação dos óleos de canola e soja. A interesterificação enzimática do óleo de soja (▶) e a interesterificação enzimática do óleo de canola (▲) apresentaram aromas semelhantes entre si, que diferem dos outros componentes analisados. Os óleos de canola (+) e soja (×) também apresentaram semelhanças com relação aos componentes principais do aroma, sendo diferentes das outras amostras analisadas. Nota-se ainda uma semelhança entre a gordura do leite (●) e as misturas de gordura do leite com óleo de soja (◆) e de gordura do leite com óleo de canola (■), assim como mostrado nas figuras anteriores.

Em relação às interesterificações, a Figura 5.8 mostra que a rota enzimática resultou em aromas semelhantes independente do óleo utilizado, enquanto que a rota química deu origem a aromas distintos conforme o óleo utilizado (estão realativamente distantes). De qualquer forma, nota-se que o tipo de catalisador influencia no aroma da reação. Uma possível explicação para tal fato seria a especificidade da rota enzimática, já que esta usa como catalisador uma enzima específica que age sempre nos mesmos triacilgliceróis, enquanto que na rota química o rearranjo dos triacilgliceróis é feito completamente ao acaso. Os componentes principais 1, 2 e 3 representam 94,71% das variações ocorridas entre as amostras, isso demonstra que os sensores discriminaram as amostras satisfatoriamente.

5.8 Comparação dos aromas da interesterificação química e enzimática da gordura do leite com o óleo de soja e com oóleo de canola com margarinas e manteiga comerciais.

A Figura 5.9 permite a visualização e comparação do perfil sensorial com relação ao aroma de uma manteiga comercial (manteiga Taubaté), duas margarinas comerciais (margarina Qualy e margarina Doriana) e as reações de interesterificações química e enzimática das duas misturas binárias.

Figura 5.9 - Comparação entre manteiga, margarinas e reações de interesterificações de misturas binárias (gordura do leite com óleo de soja, gordura do leite com óleo de canola)



Fonte: Própria

Interpretando a figura 5.9 verificam-se as diferenças e semelhanças entre os aromas estudados. A rota química gerou aromas diferentes para cada tipo de mistura binária (interesterificação química da gordura do leite com óleo de soja (▶); interesterificação química do óleo de canola (▲) o que pode ser explicado pela não especificidade da reação, que redistribui os triacilgliceróis ao acaso.

A rota enzimática gerou produtos interesterificados com aromas semelhantes independente do óleo utilizado. A manteiga Taubaté (◀) e as margarinas Qualy (▼) e Doriana (●) obtiveram como resultados aromas semelhantes não sendo possível discriminá-los utilizando o nariz eletrônico. Ainda observando a Figura 5.8 nota-se que o aroma da interesterificação química do óleo de canola foi o que mais se aproximou dos pontos referentes ao aroma das margarinas e manteigas comerciais.

Wang, Xu e Sun (2010) estudaram a aplicação do nariz eletrônico para a identificação de diferentes aromas de leite e compararam os resultados com os de um painel sensorial de pessoas treinadas. Os resultados indicaram que os sensores do nariz eletrônico podem claramente e rapidamente distinguir os leites de aromas naturais os de aroma sintético bem como o do leite com a enzima induzida. Enquanto que para o painel de pessoas treinadas a discriminação dos aromas de leites naturais não foi bem-sucedida. No presente trabalho, esta conclusão é parcialmente corroborada, já que é perfeitamente possível distinguir, através do nariz eletrônico, o tipo de processo de interesterificação usado. Entretanto, como o painel humano não foi testado, não é possível afirmar se este tipo de painel seria capaz fazer tal distinção.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho analisou o perfil sensorial de amostras obtidas por interesterificação enzimática e química de misturas binárias (gordura do leite e óleo de soja e gordura do leite e óleo de canola) visando identificar a influência do tipo de catalisador no aroma e textura das amostras interesterificadas. Para tanto foram utilizados um nariz eletrônico e um texturômetro. Como catalisadores utilizou-se o metóxido de sódio (químico) e lipase de *Rhizopus oryzae* imobilizada em silica-PVA (enzimático). Os resultados obtidos foram promissores com relação à utilização do nariz eletrônico, já que mostraram que os sensores do nariz eletrônico discriminaram as amostras satisfatoriamente.

O tipo de catalisador influenciou de forma marcante no aroma dos produtos interesterificados, independentemente do tipo de óleo usado. Este fato pode ser atribuído à especificidade do catalisador enzimático (enzima 1,3 específica) que atua nos carbonos 1,3 do glicerol enquanto na interesterificação química a distribuição dos triacilgliceróis ocorre ao acaso, imprimindo no painel dos componentes principais do aroma posições opostas, de onde se pode inferir, odores distintos.

Especificamente, verificou-se que os aromas dos produtos interesterificados pela rota enzimática ficaram localizados em posição mais próxima a dos óleos vegetais, enquanto pela rota química os produtos obtidos ficaram mais próximos aos componentes dos aromas da gordura de leite e das misturas gordura e óleos vegetais.

Apesar desta metodologia não permitir identificar que tipo de aroma poderia ser mais agradável ao consumidor, é possível afirmar que o catalisador tem uma influência importante no aroma de produtos obtidos por interesterificação.

Com relação à textura, ambas as rotas geraram produtos com consistências adequadas ao critério estabelecido por Haigton.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Análise sensorial - vocabulário.** NBR ISO 5492. 25p, 2014.

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. 5th ed. AOCS Press, 2004.

AGUEDO, M.; HANON, E.; DANTHINE, S.; PAQUOT, M.; LOGNAY,G.; THOMAS, A.; VANDENBOL, M.; THORNART, P.; WATHELET, J.; BLECKER, C. Enrichment of anhydrous milk fat in polyunsaturated fatty acid residues from linseed and rapeseed oils through enzymatic interesterification. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n.5, p. 1757-1765, 2008.

ARNAUD, E.; RELKIN, P.; PINA, M.; COLLIGNAN, A. Characterization of chicken fat dry fractionation at the pilot scale. **European Journal of Science Technology**, v.106, n.9, p.591-598, 2004.

AUED-PIMENTEL, S.; CARUSO, M. S. F.; CRUZ, J. M. M.; KUMAGAI, E. E.; CORRÊA, D. U. O. **Revista Instituto Adolfo Lutz**,v.62, p. 131, 2003.

AUGUSTIN, M. A.; VERSTEEG, C. Milk fat: physical, chemical and enzymatic modification. In: FOX, P. F., McSWEENEY, P. L. H. **Advanced dairy chemistry**. New York: Springer Science, 2006. Cap. 8.

BALCÃO, V. M.; KEMPPINEM, A.; MALCATA, F. X.; KALO, P. J. Modification of butterfat by selective hydrolysis and interesterification by lipase: Process and product characterization. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 75, p. 1347-1358, 1998.

BARNETT, D. Probabilities and possibilities: on-line sensors for food processing, in: BELL, G. A.; WATSON, A. J. (Eds.). **Tastes and aromas, the chemical senses in Science and industry**, Sidney: UNSW Press, 1999.

BARRERA-ARELLANO, D. **Ácidos Graxos *Trans*.** Disponível em: http://www.simabesp.org.br/arquivos/Apresenta_UNICAMP.pdf. Acesso em: 19. jul. 2014.

BATISTA, A. L. S.; SCAMOTO, P.; NETO, S. S. S. **Utilização do nariz eletrônico na indústria de vinho.** 2010. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química)- Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

BERTOLINO, C. N.; CASTRO, T. G.; SARTORELLI, D. S.; FERREIRA, S. R. G. CARDOSO, M.A. Influência do consumo alimentar de ácidos graxos *trans* no perfil de lipídios séricos em nipo-brasileiros de Bauru. São Paulo, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, v.22, n.2, p.357-364, 2006.

BOURNER, M. **Food texture and viscosity, concept and measurement**.2 ed. San Diego: Academic Press, 2002, 427p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Aprovar os regulamentos técnicos de identidade e qualidade dos produtos lácteos. **Portaria nº 146**, de 07 de março de 1996. Disponível em: http://www.cda.sp.gov.br/www/legislacoes/index.php# Acesso em: 15. jul. 2014.

BRASIL. Instrução Normativa n° 49, 22 de dezembro de 2006. **Diário Oficial da União**, Brasília, 26 de dezembro de 2006.

BRASIL. Resolução-RDC n. 360, de 23 de dez. 2003. A Agência de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre a Rotulagem nutricional de alimentos embalados. **Diário Oficial da União**, Brasília, n.251, 26 de dez. 2003. Seção 1, p.33-34.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n.°482, de 23 de setembro de 1999. Regulamento técnico para fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras vegetais. **Diário Oficial da União**, Brasília-DF, v.196. 13 de out de 1999. Seção I, p.82-87.

CECCHI, H.M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2ed.rev. Campinas: Editora da Unicamp, 2003.

COLLOMB, M.; SCHMID, A.; SIEBER, R.; WECHSLER, D.; RYHÄNEN, E. Conjugated linoleic acids in milk fat: Variation and physiological effects. **International DairyJournal**, v.16, n. 11, p. 1347–1361, 2006.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. Safra 2013/14 **Acompanhamento da safra brasileira grãos.**. V.1. N. 10. Julho 2014. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_01_10_10_12_36_boletim_portugues_dezembro_2013.pdf> Acesso em 19. jul. 2014.

DE CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C.; AGUIAR, C. L. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v.27, n.1, p.146-156, 2004.

DE GREYT, W. F. J.; KELLENS, M. J. Improvement of the nutritional and physicochemical properties of milk fat. In: GUNSTONE, F. D. **Structured and modified lipids**. New York: Marcel Dekker, 2001. p.285-312.

FIRESTONE, D. **Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes**.2ed.Washington: AOCS PRESS, 2006. 237 p.

GALLO NETTO, C. Pesquisa fornece subsídios para o produtor otimizar germinação desementes de canola. **Jornal da Unicamp**, v. 383, 2007.

GARDNER, J. W.; BARTLETT, P. N.A brief history of electronic noses.**Sensors and Actuators,** v 18-19, p. 211-220, 1994.

GAUTO, M.; ROSA, G. **Quimica industrial**. Porto Alegre, Bookman 2013, 283p.

GAUTO, M.; ROSA, G.**Processos e operações unitárias da indústria química.** Rio de Janeiro: Editora Ciências Moderna Ltda., 2011.

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

GIBON, V.; TIRTIAUX, A. Latest trends in dry fractionation. **Lipid Technology**, v.14, n.2, p.33-36, 2002.

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

GIOELLI, L. A. **Modificação industrial de óleos e gorduras**. In: Apostila de Curso de Pós-Graduação em tecnologia bioquímico-famacêutica. São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, 2000. 253 p.

GRAILLE, J. Providing biocatalysts through customizing lipases by different processes.**Oleagineux Corps Gras Lipides**, v.6, n.5, p.365-372, 1999.

GREEN, S. **Brochura Corporativa 2007/2008 Reforçando as Colheitas**: contribuindo com a produtividade. Disponível em: <http://www.bayercropscience.com.br/ imprensa/publicacoes/pdf/ corportate_brochure.pdf.> Acesso em: 19. jul. 2014.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G.; ANDO, M.Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. **Química Nova,** v. 28, n. 4, 633-636, 2005.

GROMPONE, M. A.; GUERRA, J. F.; PAZOS, N. A.; MÉNDEZ, E.; LUCAS, E.; JACHMANIÁN, I.; COLLAZI, P. Fracionamiento térmico de aceite de pollo, **Grasas y aceites**,v. 45, n.6, p. 344-390, 1994.

HUNTER, J. E. Dietary *trans* fatty acids: Review of recent human studies and food industry responses. **Lipids**, v.41, p.976-992, 2006.

HUPPERTZ, T.; KELLY, A. L.; FOX, P. F. Milk Lipids: composition, origin and properties. In: TAMINE, A. Y. **Dairy Fats and Related Products**. United Kingdom: John Wiley and Sons, 2009, 344 p. ISBN 978-1-4051-5090-3.

ITO, V. M. **Concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do destilado desodorizado de óleos vegetais através do processo de destilação molecular.**. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2007.

KILCAST, D. Sensory techniques to study food texture. In: ROSENTHAL, A. J. **Food Texture:** measurement and perception. Gaithersburg, Md.: Aspen Publishers, 1999, p.30-60.

KIM, B. H.; LUMOR, S. E.; AKOH, C. C. Trans-free margarines prepared with canola oil/palm stearin/palm kernel oil-based structured lipids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v.56, p.8195-8205, 2008.

KIM, B. H.; SHEWFEL, R. L.; LEE, H.; AKOH, C. C. Sensory evaluation of butterfat-vegetable oil blend spread prepared with structured lipid containing canola oil and caprylic acid. **Journal of Food Science,** v.70, n.7, p. 406-412, 2005.

KONTKANEN H.; ROKKA S.; KEMPPINEN A.; MIETTINEN H.; HELLSTRÖM J.; KRUUS K.; MARNILA P.; ALATOSSAVA T.; KORHONEN H. Enzymatic and physical modification of milk fat: A review. **International Dairy Journal**, v. 21, p. 3-13 - 2011

KORVER, O.; KATAN, M. B. The elimination of *trans* fats from spreads: How science helped to turn an industry around. **Nutrition Reviews**, v.64, p. 275-279, 2006.

KOVAC, A. SHEIB, H., PLEISS, J. SCHMID, R. D., PALTAUF, F. Molecular basis of lipase stereo selectivity. **European Journal of Lipid Science Technology,** v.102, n.1, p.61-67, 2000.

LEGIN, A. Recognition of liquid and flesh food using an electronic tongue. **International Journal of Food Science & Technology**. v. 37, n. 4; p. 375 -385, 2002.

LEHNINGER A.; NIELSON, D. L.; COX, M. M. Biochemistry. 3 ed. New York Worth Publisher, 1995, p.1152.

LIU, L.; LAMPERT, D. Monitoring chemical interesterification. **Journal American Oil Chemist's Society**, v.76, n.7, p.783-787, 1999.

LOCK, A. L.; BAUMAN, D. E. Modifying milk fat composition of dairy cows to enhance fatty acids beneficial to human health. **Lipids**, v. 39, n. 12, 2004

LOPEZ, C.; BOURGAU, C.; LESIEUR, P.; RIAUBLAN, A.; OLLIVON, M. Milk fat and primary fractions obtained by dry fractionation 1. Chemical composition and crystallization properties. **Chemistry and Physics of Lipids**, v.144, n.1, p. 17–33, 2006.

LUBARY, M.; HOFLAND, G. W.; TER HORST, J. H.The potential of milk fat for the synthesis of valuable derivatives. **European Food Research and Technology**. v. 232, p. 1–8, 2011.

MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. Chemical and enzymatic modification of butterfat and butterfat-canola oil blends. **Food Research International**, v. 31, n. 8, p. 595-599, 1998.

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

MOREIRA, A. M. F. O. **Avaliação da aceitabilidade e digestabilidade de dietas para equinos com diferentes fontes de óleos vegetal**. 2008. Dissertação (Mestrado em Nutrição e Produção Animal). Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia. Universidade de São Paulo, Pirassununga.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. São Paulo, Varela, 1998, p.150.

MOURAD, A. L. **Principais culturas para obtenção de óleos vegetais combustíveis no Brasil.** In**:**Encontro de Energia no Meio Rural, 6., 2006.

NUNES, G. F. M.; PAULA, A. V.; DE CASTRO, H. F.; SANTOS, J. C. Compositional and texture properties of milk fat-soybean oil blends following enzymatic interesterification. **Food Chemistry**, v.125, p.133–138, 2011.

NUNES, G. F. M.; PAULA, A. V.; DE CASTRO, H. F.; SANTOS, J. C. Modificação bioquímica da gordura do leite. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 431- 437, 2010.

NUNES, G. F. **Avaliação da interesterificação enzimática de misturas binárias e ternárias de gordura de leite com óleos de canola e castanha-do-pará nas propriedades do produto obtido** Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial)- Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

OMIDI, H.; TAHMASEBI, Z.; NAGHDI BADI, H. A.; TORABI, H.; MIRANSARI, M. Fatty acid composition of canola *(Brassica napus*L.*)*, as affected by agronomical, genotypic and environmental parameters. **Comptes Rendus – Biologies**, v.333, n. 3, p.248-254, 2010.

OUELLET, J. 1999. Eletronic noses out new markets. The Industrial Physicist, 5(1): 26-29. Disponívelem:<http://www.aip.org/tip/INPHFA/vol-5/iss-1/p.26.pdf>Acesso em:19. jul. 2014.

PARODI, P. W. Milk fat nutrition. In: TAMIME, A. Y. **Dairy fats and related products**. United Kingdom: Wiley-Blackwell, 2009. Cap. 2.

PARODI, P. W. Nutritional significance of milk lipds. In: FOX, P. F., McSWEENEY, P. L. H. **Advanced dairy chemistry**. New York: Springer Science, 2006. Cap. 17.

PAULA, A. V.; NUNES, G. F.; SILVA, J. L.; DE CASTRO, H. F.; SANTOS, J. C. Screening of food grade lipases to be used in esterification and interesterification reactions of industrial interest**. Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 160, p. 1146–1156, 2010.

PAULA, A. V. **Reestruturação da gordura de leite por interesterificação enzimática empregando lipase imobilizada: otimização das condições reacionais e operacionais**. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial)- Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

RACT, J. N. R.; GIOIELLI, L. A. Lipídios modificados obtidos a partir de gordura do leite, óleo de girassol e ésteres de fitosteróis para aplicação em *spreads***. Química Nova**, v. 31, n. 8, 1960-1965, 2008.

RAMAMURTHI, S.; MCCURDY, A.R. Interesterification: Current status and future prospects. In: PRZYBYLSKI, B.; McDONALD, E.. **Development and processing of vegetable oils for human nutrition**.Washington: AOCS PRESS, 1995. p. 62-86. Cap.6

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

RIBEIRO, A. P. B.; BASSO, R. C.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L. A.; GONÇALVES, L. A. G. Effect of chemical interesterification on physicochemical properties and industrial applications of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. **Journal of Food Lipids**, v.16, p. 362–381, 2009.

RODRIGUES, J. N.; GIOIELLI, L. A. Chemical interesterification of milkfat and milkfatcorn oil blends.**Food Research International**, v. 36, p.149–159, 2003.

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

RONNE, T. H.; JACOBSEN, C.; XU, X. Deodorization of lipase-interesterified butterfat and rapeseed oil blends in a pilot deodorizer. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.108, p.182, 2006.

RONNE, T. H.; YANG, T.; MU, H.; JACOBSEN, C.; XU, X. Enzymatic interesterification of butterfat with rapeseed oil in a continuous packed bed reactor. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 5617-5624, 2005.

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

SANTOS, V. C.; EZEQUIEL, J. M. B.; PINHEIRO, R. S. B.; BARBOSA, J. C.; GALATI, R. L. Característiscas de carcaças de cordeiros alimentados com grãos e subprodutos da canola. **Acta Scientarum**, Maringá, v.31, n.4, p. 389-395, 2009.

SEMMA, M. *Trans* fatty acids: properties, benefits and risks. **Journal Health Sciences,** v.48, n.1, p. 7-13, 2002.

SHIN, J.; AKOH, C. C.; LEE, K. Production and physicochemical properties of functional-butterfat through enzymatic interesterification in a continuous reactor. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 57, n. 3, p.888-900, 2009.

SOLOMONS, T. W. G., E FRYHLE, C. **Química Orgânica**, 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC 2005. v. 1: p. 766. ISBN: 85-2161449-7.

STENDER S.; DYERBERG J. Influence of *trans* fatty acids on health. **Annual of Nutrition and Metabolism**, v. 48, p. 61-66, 2004.

TAN, T.; SCHMITT, V.; ISZ, S. Electronic tongue: a new dimension in sensory analysis. **Food Technology**, v. 55, n. 10, p. 44-50,2001.

TEIXEIRA, L. V. Análise sensorial na indústria de alimentos.**Revista do Instituto de Laticíneos "Cândido Tostes"**, v. 366, n. 64, p. 12-21, 2009.

TIMMS, R. E. Fractional crystallization: the fat modification process for the 21st century. **European Journalof Science and Technology,**v.107, n.1, p.48-57, 2005.

TOMM, G.O. Situação em 2005 e perspectivas da cultura de canola no Brasil e em países vizinhos. **Boletim de pesquisa e desenvolvimento** , Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2005, ISSN 1677-8901. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/bp/p_bp26.htm>. Acessado em: 19. jul. 2014.

VLASOV,Y.; LEGIN, A.; RUDNITSKAYA, A. Electronic tongues and their analytical application. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 373, n. 3, p. 136-146, 2002.

WILLIS, W. M., MARANGONI, A. G. Lipid modification strategies in the production of nutritionally functional fats and oils. **Critical Review on Food Science and Nutrition**, v.38, n.8, p.639-674, 1998.

WONG, W. C., BASRI, M., RAZAK, C. N. A., SALLEH, A. B. Synthesis of medium-chain glycerides using lipase from *Candida rugosa*. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v.77, n.5, p.463-475, 2000.