

**JULIANA FRANCISCO DE ANGELO**

**APLICAÇÃO DE PROJETO EXPERIMENTAL ÓTIMO À REAÇÃO DE  
INTERESTERIFICAÇÃO DE ESTEARINA DE PALMA COM ÓLEO DE  
LINHAÇA**

São Paulo  
2007

**JULIANA FRANCISCO DE ANGELO**

**APLICAÇÃO DE PROJETO EXPERIMENTAL ÓTIMO À REAÇÃO DE  
INTERESTERIFICAÇÃO DE ESTEARINA DE PALMA COM ÓLEO DE  
LINHAÇA**

**Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para a obtenção do  
título de Mestre em Engenharia**

São Paulo  
2007

**JULIANA FRANCISCO DE ANGELO**

**APLICAÇÃO DE PROJETO EXPERIMENTAL ÓTIMO À REAÇÃO DE  
INTERESTERIFICAÇÃO DE ESTEARINA DE PALMA COM ÓLEO DE  
LINHAÇA**

**Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para a obtenção do  
título de Mestre em Engenharia**

**Área de Concentração:  
Engenharia Química**

**Orientador:  
Prof. Dr. Galo Antonio Carrillo Le  
Roux**

São Paulo  
2007

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**São Paulo,      de julho de 2007.**

**Assinatura do autor** \_\_\_\_\_

**Assinatura do orientador** \_\_\_\_\_

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Angelo, Juliana Francisco de**

**Aplicação de projeto experimental ótimo à reação de interesterificação de estearina de palma com óleo de linhaça / J.F. de Angelo. -- ed.rev. -- São Paulo, 2007.**

**100 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1. Óleos e gorduras vegetais 2. Esterificação 3. Modelagem matemática 4. Otimização matemática I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.**

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Doutor Galo Antonio Carrillo Le Roux, pela orientação e pelo constante estímulo transmitido durante todo o trabalho.

Ao departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela bolsa concedida.

Às empresas Agropalma S.A. e Industrial e Comercial de Óleos Vegetais Schaffer Ltda. pelo fornecimento de material para a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Simulação e Controle de Processos, pela boa convivência e amizade. Ao professor Doutor Luis Antonio Gioielli pelos conselhos e ajudas para a realização do trabalho.

Aos amigos Aluísio, Ivan, Patrícia, Verônica, Daniella, Antônio Carlos, Rita, Elsa e Marcelo pela convivência, amizade e momentos de descontração.

Aos meus pais e irmão pela amizade, compreensão e incentivo.

Aos colegas e amigos Denise, Chiu e Ricardo pela amizade, apoio e incentivo.

Aos amigos e colegas de trabalho Daniela, Isabella, Guilherme, Andréa, Karina, Ligia, Adilson, Marco Antonio, Ana Maria, Denis, Marcela, Eduardo e Telmo pela convivência, amizade e incentivo.

E a todos que colaboraram direta ou indiretamente, na execução deste trabalho.

## RESUMO

A rapidez da passagem do estágio da bancada para a produção industrial, a rentabilidade econômica do projeto e o custo de investimento da implantação do projeto proposto são medidas da eficiência no desenvolvimento de processos químicos. Com o projeto de experimentos obtém-se uma redução de custo na etapa da experimentação, pela redução no número de experimentos, além de permitir um projeto de um produto com custo e qualidade otimizados.

Neste trabalho, o projeto experimental ótimo é aplicado a dados experimentais da reação de interesterificação química da estearina de palma com óleo de linhaça. A gordura obtida pela reação de interesterificação é uma gordura isenta de gorduras trans e possui características nutricionais interessantes devido ao óleo de linhaça, que é a maior fonte do ácido graxo alfa-linolênico, um ácido graxo da família ômega-3.

Os dados experimentais são utilizados para desenvolver modelos matemáticos aos quais é aplicada a otimização. Com isto, são previstos pontos ótimos, que são testados. Novos experimentos são realizados na vizinhança dos pontos ótimos. São aplicados os critérios de projeto experimental ótimo D-ótimo e G-ótimo para propor novas condições para a realização de experimentos. Uma vez obtidos estes pontos eles são adicionados aos modelos iniciais para a obtenção de novos parâmetros e é aplicada uma nova etapa de otimização.

Nesta metodologia, a cada etapa são desenvolvidos e otimizados modelos matemáticos a partir dos dados experimentais, feita a verificação do ponto ótimo pela realização de experimentos e se esta não é confirmada, são aplicados os critérios de projeto experimental ótimo para a geração de novos pontos que trazem a melhor informação para ser adicionada aos modelos matemáticos. Este procedimento é repetido até a validação do ótimo. Neste trabalho são feitas duas iterações da metodologia onde pode ser observado a melhora de resultados obtidos a cada iteração.

**Palavras-chave:** Óleos e gorduras vegetais. Interesterificação. Modelagem matemática. Otimização matemática.

## ABSTRACT

The speed at which a process goes from laboratory to industrial scale, the economic rentability of the final project and the investment cost of the proposed project are measures of the efficiency in the development of chemical processes. With the experimental design a reduction of cost in the stage of the experimentation is obtained, by the reduction in the number of experiments, leading to the project of a product with optimum cost and quality.

In this work, the application of optimal experimental design to data of the chemical interesterification reaction of palm stearin with linseed oil is presented. The fat produced by the interesterification reaction is free of trans fatty acid and has interesting nutritional characteristics due to the linseed oil, which is the most important source of alpha-linolenic fatty acid, a omega-3 family fatty acid.

The experimental data are used in order to develop mathematical models to which optimization is applied. New experiments, in the vicinity of the predicted optima, are performed and experimental optimal design, D-optimal and G-optimal, is applied in order to generate new conditions for experiments. Once these points are obtained, they are added to the initial models in order to obtain new parameters to which a new stage of optimization is applied.

In this methodology, at each stage, mathematical models are developed and optimized from the experimental data and the optima are verified experimentally, and if they are not confirmed, the criteria of optimal experimental design is applied for the generation of new points that bring the best information to be added to the mathematical models. This procedure is repeated until the validation of the optimum. In this work two iterations of the methodology are implemented and the improvement of the results can be observed at each iteration.

**Keywords:** Vegetable oils and fats. Interesterification. Mathematical modeling. Mathematical optimization.

# SUMÁRIO

CAPÍTULO 1- Introdução e objetivo .....	1
1.1. Introdução.....	1
1.2. Objetivo.....	2
CAPÍTULO 2- Aplicação.....	3
2.1. Lipídios .....	3
2.2. Ácidos Graxos e Triacilgliceróis.....	3
2.3. Óleos e Gorduras .....	6
2.4. Processos de Modificação de Óleos e Gorduras.....	7
2.4.1. Hidrogenação .....	7
2.4.2. Interesterificação .....	9
2.5. Matérias- Primas.....	13
2.5.1. Óleo de Palma .....	13
2.5.2. Óleo de Linhaça .....	20
CAPÍTULO 3- Projeto Experimental Ótimo.....	23
3.1. Introdução.....	23
3.2. Projeto Experimental.....	23
3.3. Projeto Experimental ótimo.....	24
3.3.1. Teoria de Projeto Experimental Ótimo para Modelos Lineares .....	25
CAPÍTULO 4- Materiais e Métodos .....	30
4.1. Parte Experimental .....	30
4.1.1. Misturas.....	30



4.1.2. Reações de Interesterificação Química.....	31
4.1.3. Análises.....	33
4.2. Projeto Experimental Ótimo .....	38
4.2.1. Modelos Matemáticos .....	39
4.2.2. Otimização .....	42
4.2.3. Projeto Experimental Ótimo .....	44
CAPÍTULO 5- Resultados e discussões.....	45
5.1. Iteração Inicial.....	45
5.1.1. Parte Experimental.....	45
5.1.2. Modelos Matemáticos .....	59
5.1.3. Otimização .....	70
5.1.4. Aplicação dos critérios de projeto experimental ótimo .....	78
5.2. Nova Iteração .....	79
5.2.1. Novos Modelos.....	81
CAPÍTULO 6- Conclusões.....	94

## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1. Foto do equipamento utilizado na reação de interesterificação química.....	33
Figura 4.2. Desenho de aparelhagem utilizada para as análises de ponto de amolecimento e ponto de fusão .....	35
Figura 4.3. Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho.....	38
Figura 5.1. Composição de ácidos graxos das misturas de estearina de palma e óleo de linhaça.....	46
Figura 5.2. Resultados de ponto de amolecimento e ponto de fusão para reações no ponto central .....	48
Figura 5.3. Resultados de Ponto de Fusão para reações a 60°C .....	49
Figura 5.4. Resultados de ponto de amolecimento para reações a 60°C.....	50
Figura 5.5. Resultados de ponto de fusão para reações a 80°C.....	50
Figura 5.6. Resultados de ponto de amolecimento para reações a 80°C.....	51
Figura 5.7. Resultados de ponto de fusão para reações a 95°C.....	51
Figura 5.8. Resultados de ponto de amolecimento para reações a 95°C.....	52
Figura 5.9. Consistência dos Experimentos realizados nos pontos centrais.....	54
Figura 5.10. Consistência das misturas antes da interesterificação.....	54
Figura 5.11. Consistência das amostras com 25% de óleo de linhaça nas reações com 20 minutos.....	55
Figura 5.12. Consistência das amostras com 25% de óleo de linhaça nas reações com 60 minutos.....	55
Figura 5.13. Consistência das amostras com 50% de óleo de linhaça nas reações com 20 minutos.....	56
Figura 5.14. Consistência das amostras com 50% óleo de linhaça nas reações com 60 minutos.....	56
Figura 5.15. Consistência das amostras com 75% óleo de linhaça nas reações com 20 minutos .....	57
Figura 5.16. Consistência das amostras com 75% óleo de linhaça nas reações.....	57
Figura 5.17. Gráficos de Paridade do Modelo 1.....	61

Figura 5.18. Gráficos de Resíduos “Studentizados” do Modelo 1.....	61
Figura 5.19. Gráficos de Paridade do Modelo 2.....	62
Figura 5.20. Gráficos de Resíduos “Studentizados” do Modelo 2 .....	63
Figura 5.21. Gráficos para a escolha de variáveis latentes para o Modelo 3.....	64
Figura 5.22. Gráficos de Paridade do Modelo 3.....	65
Figura 5.23. Gráficos dos resíduos "studentizados" do Modelo 3.....	65
Figura 5.24. Gráficos para a escolha de variáveis latentes para o Modelo 4.....	67
Figura 5.25. Gráficos de Paridade do Modelo 4.....	67
Figura 5.26. Gráficos dos resíduos "studentizados" do Modelo 4.....	68
Figura 5.27. Gráficos de Paridade do Modelo 2.....	82
Figura 5.28. Gráficos de Resíduos “Studentizados” do Modelo 2.....	83
Figura 5.29. Gráficos para a escolha de variáveis latentes para o Modelo 3.....	84
Figura 5.30. Gráficos de Paridade do Modelo 3.....	85
Figura 5.31. Gráficos dos resíduos "studentizados" do Modelo 3.....	86
Figura 5.32. Gráficos para a escolha de variáveis latentes para o Modelo 4.....	87
Figura 5.33. Gráficos de Paridade do Modelo 4.....	88
Figura 5.34. Gráficos dos resíduos "studentizados" do Modelo 4.....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Principais Ácidos Graxos Insaturados .....	4
Tabela 2.2. Principais Ácidos Graxos Saturados .....	4
Tabela 2.3. Principais Fontes de Ácidos Graxos .....	5
Tabela 2.4. Catalisadores utilizados para a reação de interesterificação química.....	11
Tabela 2.5. Composição de ácidos graxos das frações do óleo de palma brasileiro....	15
Tabela 2.6. Produtos alimentícios produzidos com óleo de palma e afins.....	16
Tabela 2.7. Composições de ácidos graxos do óleo de palma e suas frações.....	18
Tabela 2.8. Índices de iodo e pontos de fusão do óleo de palma e suas frações.....	19
Tabela 3.1- Alguns dos critérios de projeto experimental ótimo .....	27
Tabela 4.1. Misturas preparadas com estearina de palma e óleo de linhaça.....	30
Tabela 4.2. Planejamento Experimental Inicial.....	32
Tabela 5.1. Resultados de índice de acidez para as matérias-primas utilizadas.....	45
Tabela 5.2. Resultados de Consistência.....	58
Tabela 5.3. Modelos matemáticos iniciais .....	59
Tabela 5.4. Coeficientes de Regressão dos modelos.....	68
Tabela 5.5. Parâmetros dos Modelos.....	69
Tabela 5.6. Resultados para as variáveis independentes obtidos pela otimização.....	73
Tabela 5.7 Resultados para as variáveis dependentes obtidos pela otimização.....	73
Tabela 5.8. Resultados experimentais dos pontos ótimos.....	74
Tabela 5.9- Pontos experimentais gerados a partir do resultado da otimização.....	75
Tabela 5.10 - Resultados de ponto de amolecimento e ponto de fusão dos experimentos 26 a 45.....	76
Tabela 5.11 - Resultados de consistência dos experimentos 26 a 45.....	77
Tabela 5.12. Resultados da aplicação do critério D-Ótimo.....	78
Tabela 5.13. Resultados da aplicação do critério G-Ótimo.....	78
Tabela 5.14. Experimentos gerados pelo projeto experimental ótimo.....	79
Tabela 5.15. Resultados de ponto de amolecimento e ponto de fusão para os experimentos gerados pelo projeto experimental ótimo.....	80

Tabela 5.16. Resultados de consistência para os experimentos gerados pelo projeto experimental ótimo.....	80
Tabela 5.17. Coeficientes de Regressão dos modelos.....	89
Tabela 5.18. Parâmetros dos Modelos.....	89
Tabela 5.19. Resultados para as variáveis independentes obtidos pela otimização.....	91
Tabela 5.20. Resultados para as variáveis dependentes obtidos pela otimização.....	91

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ácido linolênico (18:3)- Indica que o ácido linolênico possui 18 carbonos com 3 duplas ligações

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

det- determinante

DHA- Ácido docosahexanóico

DPA- Ácido docosapentanóico

EPA- Ácido eicosapentanóico

fmincon- Função de otimização do MatLab

GC- Cromatografia gasosa

HDL- Lipoproteína de alta densidade

HPLC- Cromatografia líquida de alto desempenho

LDL- Lipoproteína de baixa densidade

LV- Variáveis latentes

max- Maximização

min- Minimização

NBPO - Óleo de palma neutralizado e clarificado

NDBPO - Óleo de palma neutralizado, clarificado e desodorizado

NPO - Óleo de palma neutralizado

RBDO - Óleo de palma refinado,clarificado e desodorizado

PCA- Método dos componentes principais

PLS- Método dos mínimos quadrados Parciais

PMF - Fração intermediária de estearina

PO st - Estearinas de Palma

PO o - Oleínas de Palma

PRESS- Soma dos desvios quadrados para os valores estimados

SQP- Programação quadrática sucessiva

SUFRAMA- Superintendência da Zona Franca de Manaus

tr- Traço

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\beta$  - Parâmetros de modelo  
C- Consistência  
cm- Centímetros  
 $d(x, \varepsilon)$ - Variância padronizada  
 $\varepsilon_N$  - Matriz de pontos candidatos  
 $\varepsilon_n$  - Submatriz de pontos candidatos  
f - Função  
g- Gramas  
°C- Graus Celsius  
h - Hora  
kg - Quilograma  
kgf- Quilograma força  
kg/ha- Quilograma /hectare  
 $\lambda$ - Autovalor  
matriz X- Matriz do modelo  
min - Minutos  
mL- Mililitro  
mm- Milímetros  
 $\mu\text{m}$ -Micrômetro  
N- Normal  
n°- Número  
% - Porcentagem  
s - Segundos  
Sn - Posição na molécula triacilglicerol  
T- Temperatura  
t- Tempo  
ton- Toneladas  
US\$ - Dólar  
V- Variáveis de modelo

$V(a,b)$ - Elemento da matriz na linha  $a$  e coluna  $b$

$x$ - Variável independente

$X_1$ - Composição do óleo de linhaça

$X_2$ - Composição estearina de palma

$X^T$ - Matriz  $X$  transposta

$X^{-1}$ - Matriz  $X$  inversa

$y$ - Variável dependente

$Y_1$ - Dados obtidos para ponto de amolecimento

$Y_2$ - Dados obtidos para ponto de fusão

$Y_3$ - Dados obtidos para a consistência a  $5^\circ\text{C}$

$Y_4$ - Dados obtidos para consistência a  $25^\circ\text{C}$



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1. Introdução

A rapidez da passagem do estágio da bancada para a produção industrial, a rentabilidade econômica do projeto e o custo de investimento da implantação do projeto proposto são medidas da eficiência no desenvolvimento de processos químicos. Com o projeto de experimentos obtém-se uma redução de custo na etapa da experimentação, pela redução no número de experimentos, além de permitir um projeto de um produto com custo e qualidade ideais.

Neste trabalho, apresenta-se uma aplicação do projeto experimental ótimo à reação de interesterificação química da estearina de palma com óleo de linhaça. A reação de interesterificação é uma alternativa à reação de hidrogenação, que é a mais utilizada para modificação de óleos e gorduras. A maioria dos produtos alimentícios disponíveis no mercado que utilizam gorduras modificadas como matéria-prima, contém em sua composição as gorduras trans, resultado da hidrogenação pela isomerização das ligações insaturadas. As gorduras trans vêm sendo muito estudadas devido a tendências de riscos à saúde humana pelo consumo de alimentos que contém este tipo de gordura. Utilizando a reação de interesterificação, pode-se obter uma gordura isenta de gorduras trans, a isomerização das ligações insaturadas não ocorre nesta reação.

A metodologia de projeto experimental ótimo é aplicada ao desenvolvimento do produto ótimo. Neste estudo, os critérios de projeto experimental ótimo utilizados são os conhecidos como D-ótimo e G-ótimo, que minimizam a incerteza dos parâmetros e das predições do modelo respectivamente. A aplicação destes critérios auxilia na verificação dos pontos experimentais que contém as melhores informações a serem utilizadas no

modelo matemático, reduzindo a etapa de experimentação e gerando um projeto de melhor qualidade.

## 1.2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de maneira ótima de uma gordura pela reação de interesterificação química a partir de estearina de palma e óleo de linhaça, utilizando os critérios de projeto experimental D-ótimo e G-ótimo. As características principais avaliadas da gordura são propriedades físicas.

A estearina de palma é uma gordura dura pois contém alto teor de ácidos graxos saturados, ao contrário do óleo de linhaça que possui elevado teor de ácidos graxos insaturados, Pode-se controlar as propriedades físicas da gordura através da composição de misturas de estearina de palma e óleo de linhaça, seguida pela reação de interesterificação.

O óleo de linhaça contribui para uma gordura com um excelente valor nutricional (alimentos que trazem benefícios à saúde), por ser a maior fonte do ácido graxo  $\alpha$ -linolênico, que não é produzido pelo organismo. Este ácido graxo pertence à família ômega-3 e traz alguns benefícios quando ingerido, onde o mais importante é a redução do nível de colesterol do sangue (PRASAD,1997 e PRASAD, 1998).

## CAPÍTULO 2

### APLICAÇÃO

#### 2.1. Lipídios

O grupo dos lipídios é um dos três principais grupos encontrados em alimentos juntamente com proteínas e carboidratos. Os lipídios desempenham diversas funções no organismo como reserva de energia, combustível celular, componente estrutural das membranas biológicas e isolamento e proteção de órgãos.

Diferente de outros grupos orgânicos, a caracterização de um lipídio não é feita por um grupo funcional comum, mas sim pela sua alta solubilidade em solventes orgânicos e baixa solubilidade em água. O grupo dos lipídios é representado por ácidos graxos, triacilgliceróis, fosfolipídios, glicolipídios, terpenos e esteróides (SOLOMONS, 1983).

Como os lipídios são insolúveis em água, juntam-se a determinadas proteínas afim de serem transportados pelo sangue, formando as lipoproteínas hidrossolúveis. (MORETTO & FETT, 1998).

#### 2.2. Ácidos Graxos e Triacilgliceróis

Ácidos graxos são ácidos orgânicos com cadeias insaturadas ou saturadas devido à existência ou não de duplas ligações respectivamente. Os ácidos graxos insaturados de maior interesse estão listados na Tabela 2.1 (INSTITUTE OF SHORTENING AND EDIBLE, 1999; MORETTO & FETT, 1998) e os ácidos graxos saturados na Tabela 2.2 (INSTITUTE OF SHORTENING AND EDIBLE, 1999; MORETTO & FETT, 1998). A Tabela 2.3 mostra as fontes de obtenção dos principais

ácidos graxos (INSTITUTE OF SHORTENING AND EDIBLE, 1999; MORETTO & FETT, 1998; SHAHIDI, 2005).

Tabela 2.1. Principais Ácidos Graxos Insaturados

Nome Sistemático	Nome Usual	Duplas Ligações	Átomos de Carbono	Ponto de Fusão (°C)
9-Decenóico	Caproleico	1	10	--
9-Dodecenóico	Lauroleico	1	12	--
9-Tetradecenóico	Miristoleico	1	14	18,5
9-Hexadecenóico	Palmitoleico	1	16	--
9-Octadecenóico	Oléico	1	18	16,3
9-Octadecenóico*	Elaídico	1	18	43,7
11-Octadecenóico*	Vaccênico	1	18	44
9,12-Octadecadienóico	Linoleico	2	18	-6,5
9,12,15-Octadecatrienóico	Linolênico	3	18	-12,8
9-Eicosenóico	Gadoleico	1	20	--
5,8,11,14-Eicosatetraenóico	Araquidônico	4	20	-49,5
5,8,11,14,17-Eicosapentaenóico	---	5	20	--
13-Docosenóico	Erúsico	1	22	33,4
4,7,10,13,16,19-Docosahexaenóico	---	6	22	--

Fonte: Institute of Shortening and edible, 1999; Moretto & Fett, 1998.

\*Isômero de Configuração Trans

Tabela 2.2. Principais Ácidos Graxos Saturados

Nome Sistemático	Nome Usual	Nº de Átomos de Carbono	Ponto de Fusão (°C)
Butanóico	Butírico	4	-7,9
Hexanóico	Capróico	6	-3,4
Octanóico	Caprílico	8	16,7
Decanóico	Cáprico	10	31,6
Dodecanóico	Láurico	12	44,2
Tetradecanóico	Mirístico	14	54,4
Hexadecanóico	Palmítico	16	62,9

Octadecanóico	Esteárico	18	69,6
Eicosanóico	Araquídico	20	75,4
Docosanóico	Behênico	22	80,0

Fonte: Institute of Shortening and edible, 1999; Moretto & Fett, 1998.

Tabela 2.3. Principais Fontes de Ácidos Graxos

Ácido Graxo	Fonte
Caproleico	Manteiga
Lauroleico	Manteiga
Miristoleico	Manteiga
Palmitoleico	Alguns óleos de peixe
Oléico	Óleo de oliva, gordura animal
Elaídico	Óleos parcialmente hidrogenados
Vacênico	Manteiga
Linoleico	Óleos produzidos das sementes de açafrão, girassol, soja, óleo de canola
Linolênico	Óleo de linhaça, óleo de canola e óleo de peixe
Gadoleico	Alguns óleos de peixe
Araquidônico	Gordura animal (pequenas quantidades)
5,8,11,14,17-Eicosapentaenóico	Alguns óleos de peixe
Erúsico	Óleo de colza
4,7,10,13,16,19-Docosahexaenóico	Alguns óleos de peixe
Butírico	Manteiga
Capróico	Manteiga
Caprílico	Óleo de Coco
Cáprico	Óleo de Coco
Láurico	Óleo de Coco, óleo de babaçu
Mirístico	Óleo de Coco, gordura do leite
Palmítico	Óleo de Palma, banha, gordura do leite
Esteárico	Banha, gordura do leite, manteiga de cacau
Araquídico	Óleo de amendoim
Behênico	Óleo de amendoim

Fonte: Institute of Shortening and edible, 1999; Moretto & Fett, 1998 e Shahidi, 2005.

Triacilgliceróis são lipídios formados pela ligação de três moléculas de ácidos graxos com o glicerol. São os principais componentes dos óleos e gorduras.

Os ácidos graxos ligados à molécula de triacilgliceróis são geralmente diferentes entre si, podendo existir diferentes triacilgliceróis pela combinação de alguns ácidos graxos. Shahidi (2005) afirma que com apenas dois ácidos graxos é possível obter-se oito triacilgliceróis diferentes, variando-se as posições dos ácidos graxos. O número de isômeros é o cubo do número de ácidos graxos.

### 2.3. Óleos e Gorduras

Óleos e gorduras são formados principalmente por triacilgliceróis com diferentes combinações de ácidos graxos. A diferença entre óleos e gorduras está no estado físico à temperatura ambiente: óleos são líquidos e gorduras são sólidas. Esta diferença está relacionada com o tamanho das cadeias, o índice de insaturação e a distribuição dos ácidos graxos presentes na molécula de triacilglicerol. O ponto de fusão de um óleo ou gordura aumenta com a diminuição do grau de insaturação dos ácidos graxos e com o aumento do tamanho da cadeia dos ácidos graxos (SHAHIDI, 2005).

Na alimentação, óleos e gorduras fornecem a maior fonte de energia, são fontes dos ácidos graxos essenciais, contribuem para a sensação de saciedade depois de comer e fazem com que alimentos tenham maior palatabilidade (INSTITUTE OF SHORTENING AND EDIBLE, 1999). Além disso, desempenham papel fundamental, pois agem como veículo para as vitaminas lipossolúveis como A, D, E e K (CASTRO, MENDES & SANTOS, 2004).

## 2.4. Processos de Modificação de Óleos e Gorduras

Cerca de 80% dos óleos e gorduras produzidos mundialmente são utilizados para o consumo humano (GUNSTONE, 1998). Os lipídios obtidos por fontes animais ou vegetais nem sempre se encontram nas formas ideais para serem utilizadas na fabricação de alimentos, como por exemplo na fabricação de margarinas, que óleos são impróprios por serem líquidos e gorduras saturadas também são impróprias por serem muito sólidas (GHOTRA, DYAL & NARINE, 2002).

As indústrias alimentícias utilizam métodos de modificação de óleos e gorduras para a obtenção de produtos com características físicas e nutricionais desejadas. Os principais processos de modificação utilizados são:

- fracionamento: separa um óleo ou gordura em uma fração líquida e uma sólida;

- a hidrogenação: transforma um óleo vegetal em uma gordura semi-sólida;

- interesterificação: altera a ordem original da distribuição dos ácidos graxos na molécula de triacilglicerol produzindo gorduras com características diferentes da original (SREENIVASAN, 1978 ).

### 2.4.1. Hidrogenação

A hidrogenação é um processo que transforma um óleo vegetal em uma gordura sólida. Além de ser um processo utilizado para mudança das propriedades de um óleo vegetal, tem a finalidade também de aumentar sua estabilidade, diminuindo a insaturação das cadeias e reduzindo o risco de oxidação.

Gás Hidrogênio é reagido com o óleo em temperatura e pressão elevadas na presença de um catalisador heterogêneo, geralmente de níquel, que é removido por completo após a reação. O hidrogênio reage diretamente nas duplas ligações dos

ácidos graxos tornando-as ligações simples e obtendo um ácido graxo saturado (INSTITUTE OF SHORTENING AND EDIBLE OILS, 1999).

Como a reação de hidrogenação pode ser encerrada em qualquer instante desejado, na maioria das vezes é feita a hidrogenação parcial cuja reação é mantida até a obtenção de uma gordura semi-sólida, com características pré-estabelecidas para cada produto final, e somente parte das duplas ligações reagem com o hidrogênio. Nesta reação são formados os isômeros trans pela interação da dupla ligação, do catalisador e do hidrogênio (GUNSTONE, 1998).

#### 2.4.1.1. Ácidos Graxos Trans

Como descrito anteriormente, os ácidos graxos trans resultam da interação entre as duplas ligações dos ácidos graxos, o hidrogênio e o catalisador nas reações de hidrogenação parcial. Quando a reação de hidrogenação parcial ocorre, obtemos como resultado isômeros nas formas cis e trans, que se diferem pela distribuição espacial. Este tipo de isomeria ocorre somente quando não são hidrogenadas todas as duplas ligações da cadeia.

Segundo List (2004), a *Food and Drug Administration* estabeleceu nos Estados Unidos recentemente regras em que os produtos alimentícios que contenham ácidos graxos trans apresentem em seus rótulos a quantidade existente, devido à descoberta de que os ácidos graxos trans estão relacionados com doenças cardiovasculares.

As doenças cardiovasculares são a causa do maior número de mortes em diversos países, inclusive no Brasil, em que representa 34% do total de mortes. Os estudos da relação de ácidos graxos saturados com as doenças cardiovasculares já são antigos e recentemente estão sendo feitos estudos da relação dos ácidos graxos trans com estas doenças (MARTIN et al, 2005).



Mensink e Katan (1990) testaram três dietas idênticas em nutrientes e a variação das dietas foi feita pela utilização de ácido graxo insaturado, ácido graxo trans e ácido graxo saturado em cada uma delas. Foi observado que a dieta com ácido graxo saturado aumentou o nível de LDL-colesterol (colesterol ruim) no sangue, enquanto que a dieta com ácidos graxos trans além de aumentar o nível de LDL-colesterol, diminuiu o nível de HDL-colesterol (colesterol bom). Este resultado foi igualmente obtido pela pesquisa de Zock e Katan (1997), que levantaram diversos estudos feitos sobre a relação dos ácidos graxos com as doenças cardiovasculares. O aumento do LDL-colesterol leva ao desenvolvimento da aterosclerose (SEMMA, 2002).

Outros efeitos causados pelos ácidos graxos trans é o aumento do nível total de triglicérides no plasma sanguíneo, que também contribui para as doenças cardiovasculares e a competição dos ácidos graxos trans com os ácidos graxos essenciais para a utilização das enzimas que realizam as reações de transformação metabólica (MARTIN et al., 2005 e SEMMA, 2002).

#### 2.4.2. Interesterificação

A reação de interesterificação é um método de modificação de óleos e gorduras que se baseia na remoção dos ácidos graxos presentes na molécula de triacilglicerol, com posterior rearranjo destes ácidos graxos dentro desta mesma molécula e entre as outras moléculas presentes no óleo ou gordura, resultando na alteração das propriedades físicas do produto se comparado com a mistura apenas.

A grande importância desta reação é que não existe alteração da composição de ácidos graxos da mistura de triacilgliceróis, já que eles são apenas redistribuídos nas ligações éster do glicerol. Também não ocorre a isomerização como na hidrogenação, obtendo produtos isentos de ácidos graxos trans.

Para a indústria alimentícia a reação de interesterificação é uma excelente alternativa para a produção de gorduras com características funcionais e propriedades físicas desejadas para a fabricação de alimentos (OSBORN & AKOH, 2002). Os produtos obtidos por interesterificação podem ser controlados pelas matérias-primas utilizadas e pelos parâmetros de processo para a obtenção de gorduras para diversas aplicações. Como por exemplo, a produção de margarinas isentas de gorduras trans pelo processo de interesterificação pode ser realizada a partir de uma variedade de óleos, principalmente os que contenham alto teor de ácido palmítico, pois resultam em um produto com características de fusão e cristalização favoráveis (ZEITON et al., 1993).

Existem dois tipos de interesterificação, que se diferenciam pelo tipo de catalisador utilizado: a química e a enzimática. Na interesterificação química são utilizados compostos de metais alcalinos e alquilatos de metais alcalinos como catalisadores e na interesterificação enzimática são utilizadas lipases (D'AGOSTINI, 2001).

A interesterificação química fornece uma distribuição aleatória dos ácidos graxos, enquanto a interesterificação enzimática possui uma distribuição específica devido a lipase ser sn-1 e sn-3 específica ou sn-2 específica, no qual sn indica a posição na molécula de triacilglicerol em que a lipase atuará retirando e redistribuindo os ácidos graxos (D'AGOSTINI, 2001 e MARANGONI & ROUSSEAU, 1995).

#### 2.4.2.1. Interesterificação Química

A interesterificação química é o processo de interesterificação mais empregado na indústria, devido ao seu menor custo em relação à interesterificação enzimática (US\$ 2-4/kg contra US\$ 300-1000/kg) e a maior facilidade de aumento de escala (KELLENS, 2000 e D'AGOSTINI, 2001).

O rearranjo dos ácidos graxos na reação de interesterificação química é feita de forma aleatória, portanto não existe controle de a qual ligação da molécula do

triacilglicerol os ácidos graxos irão se juntar, mas a mudança de características físicas e nutricionais são encontradas neste tipo de reação (YOUNG, 1985 e D'AGOSTINI, 2001).

As reações são realizadas em temperaturas acima da temperatura de fusão da mistura (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995). A reação sem a presença de catalisador deve ser realizada a aproximadamente 300°C, necessita de um longo tempo de reação e é acompanhada por decomposição e polimerização. Devido a este problema torna-se necessário a utilização de um catalisador visando à diminuição do tempo e de temperatura de reação, eliminando-se também os subprodutos indesejáveis (SCREENIVASAN, 1978 e GOING, 1967).

Os catalisadores mais utilizados são os alquilatos metálicos, metais alcalinos e hidróxidos alcalinos em combinação com glicerol (Tabela 2.4).

Tabela 2.4. Catalisadores utilizados para a reação de interesterificação química

Catalisadores	(%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Alquilatos metálicos (metóxido de sódio)	0,2 – 2,0	50 – 120	5 – 120
Metais Alcalinos (Na, K, liga Na/K)	0,1 – 1,0	25 – 270	3 -120
Hidróxidos alcalinos +	0,05 – 0,1	60 - 160	30 – 45
Glicerol	0,1 – 0,2		

Fonte: D'Agostini, 2001.

Alguns cuidados devem ser tomados com relação ao uso das matérias-primas com os catalisadores escolhidos. Quando utilizado um catalisador alcalino, deve-se tomar cuidado com a presença de água, ácidos graxos livres e peróxidos, pois esses compostos inativam o catalisador (KELLENS, 2000).

Os métodos que podem ser utilizados para a análise da ocorrência da reação são (SCREENIVASAN, 1978):

- Método visual: A primeira forma de detectar a ocorrência da reação é no momento da mesma, quando a gordura passa de um tom amarelado para um tom amarronzado. Geralmente, a reação é mantida por mais 0,5-1h depois desta mudança de cor.

- Ponto de fusão: é feita pela medida dos pontos de fusão antes e depois da interesterificação, verificando as diferenças existentes.

- Conteúdo de gordura sólida: São observadas as relações sólido- líquido existente na mistura em determinadas temperaturas antes e depois da reação. É utilizada a técnica da Ressonância Magnética Nuclear.

- Composição de triacilgliceróis: São feitas análises da mistura antes e depois da interesterificação, para observar a mudança da composição de triacilgliceróis. O equipamento utilizado é o HPLC.

A interesterificação química é empregada em indústrias alimentícias para a fabricação de margarinas, substitutos da manteiga de cacau e outras gorduras para a utilização na fabricação de alimentos. Devido ao alto custo da manteiga de cacau, tem se desenvolvido uma gordura interesterificada a partir de gorduras láuricas (D`AGOSTINI, 2001). Screenivasan (1978) cita a produção de margarinas por interesterificação química de uma mistura contendo gordura de algodão totalmente hidrogenada (isenta de ácidos graxos trans) com o óleo de soja, que contém alto teor de ácidos graxos poliinsaturados. O produto final, além de possuir boas características como sabor e estabilidade oxidativa, tem função nutricional, devido aos ácidos graxos poliinsaturados.

#### 2.2.2.2. Lipídios Estruturados

Lipídios Estruturados são lipídios obtidos pela modificação da mistura de triacilgliceróis por métodos químicos ou enzimáticos, para atingir um objetivo pré-determinado como a mudança das propriedades físicas e/ou nutricionais dos óleos e gorduras.

Estes lipídios vêm sendo cada vez mais utilizados por indústrias alimentícias e para tratamentos e prevenção de doenças, devido ao conhecimento dos efeitos dos ácidos graxos sobre o metabolismo, em relação ao comprimento de cadeia, insaturação e distribuição estereoespecífica (D'AGOSTINI, 2001).

Para a obtenção de lipídios estruturados com propriedades nutricionais são muito utilizados os ácidos graxos poliinsaturados, como os ácidos graxos da família ômega-3 e triacilgliceróis formados por ácidos graxos de cadeia média, que são fontes de energia de metabolismo rápido (STUHLÍK & ZÁC, 2002 e OSBORN & AKOH, 2002).

A importância das propriedades nutricionais é encontrada em fórmulas para alimentos infantis, alimentos funcionais, gorduras com calorias reduzidas, suplementos alimentares e em formulações para o tratamento de doenças. As propriedades físicas são importantes em gorduras plásticas, emulsões, cremes vegetais, gorduras para cozimento e fritura (D'AGOSTINI, 2001 e OSBORN & AKOH, 2002).

### 2.5. Matérias- Primas

#### 2.5.1. Óleo de Palma

A partir dos frutos da palma (*Elaeis guineensis*) são obtidos o óleo de palma do mesocarpo ou polpa do fruto. A produtividade do óleo de palma é maior que outros

produtos sendo de 3.500 a 6.000 kg/ha, enquanto que o óleo de soja produz de 400 a 600 kg/ha, o óleo de canola 1.100 kg/ha e o óleo de girassol de 600 a 1.000 kg/ha. O Brasil ocupa o 13º lugar na produção mundial de óleo de palma e o 3º lugar na produção da América Latina, depois da Colômbia e Equador (SUFRAMA, 2003).

O óleo de palma é o segundo óleo mais consumido no mundo, com uma produção de 21,1 milhões de toneladas em 2002, depois do óleo de soja com 25,2 milhões de toneladas e provavelmente entre 2008/2012 será o mais consumido (SUFRAMA, 2003). A razão para esta estatística é o baixo custo do óleo devido à elevada produtividade e sua grande funcionalidade como matéria-prima para alimentos.

A maior produção do óleo de palma está no sudeste asiático, sendo que a produção da Malásia corresponde a 51% da produção mundial de óleo de palma (GUNSTONE, 2002).

O Brasil ocupa o 13º lugar na produção mundial de óleo de palma e o 3º lugar na produção da América Latina, depois da Colômbia e Equador (SUFRAMA, 2003). A participação do Brasil ainda é muito pequena na produção mundial, mas possui grande potencial. Somente o estado do Pará, que hoje produz 85% do óleo de palma brasileiro, dispõe de cerca de 5 milhões de terras aptas para a cultura, que é o dobro do espaço utilizado hoje pela Malásia (CONAB, 2004).

Além do óleo de palma bruto são encontradas no mercado formas submetidas a um estágio inicial de processamento, chamados de óleo de palma processados. Os mais comuns são: Óleo de palma neutralizado (NPO), óleo de palma neutralizado e clarificado (NBPO), óleo de palma neutralizado, clarificado e desodorizado (NBD PO), óleo de palma refinado, clarificado e desodorizado (RBD PO), estearinas de palma de diversos tipos (PO st), oleínas de palma de diversos tipos (PO o) e fração intermediária de estearina (PMF).

Devido à composição do óleo de palma (50% de ácidos graxos saturados e 50% de ácidos graxos insaturados), ele pode ser fracionado naturalmente, sem o uso de produtos químicos, envolvendo o resfriamento em condições controladas para formar cristais. A separação por filtração separa os cristais (estearina de palma) da fase líquida (oleína de palma). Desta separação obtém-se 70-80% de oleína de palma e 20-30% de estearina de palma. As condições controladas podem ser modificadas para obter-se diferentes tipos de estearinas e oleínas (RITTNER, 1996). Em Lago e Hartman (1986) é encontrada a composição de ácidos graxos de estearina de palma e oleína de palma de origens brasileiras, indicando uma composição para a oleína de palma de 13% de ácidos graxos saturados e 87% de ácidos graxos insaturados e para a estearina de palma a composição 76% de ácidos graxos saturados e 24% de ácidos graxos insaturados (tabela 2.5)

Tabela 2.5. Composição de ácidos graxos das frações do óleo de palma brasileiro.

Ácidos Graxos	Estearina de Palma (% ácidos graxos)	Oleína de Palma (% ácidos graxos)
Ácido Láurico (12:0)	0,04	0,06
Ácido Mirístico (14:0)	0,97	0,52
Ácido Palmítico (16:0)	65,40	9,88
Ácido Palmitoleico (16:1)	0,04	0,06
Ácido Esteárico (18:0)	8,43	1,42
Ácido Oleico (18:1)	18,52	63,15
Ácido Linoleico (18:2)	5,31	23,89
Ácido Linolênico(18:3)	0,12	0,25
Ácido Araquídico (20:0)	0,46	0,03

Fonte: LAGO e HARTMAN, 1986.

Por causa do seu estado semi-sólido, o óleo de palma possui grande aplicação na indústria alimentícia. Sua consistência é favorável para a produção de alimentos

gordurosos sólidos. Por apresentar grande quantidade de ácidos graxos saturados, é um produto que não necessita de um custoso processo de hidrogenação, reduzindo os custos de produção e eliminando a formação de ácidos graxos trans, formados durante a hidrogenação parcial. Não apresenta colesterol e é facilmente digerido e transformado em fonte energética, como qualquer outro óleo vegetal. Além disso, apresenta alto teor de antioxidantes naturais e estabilidade em altas temperaturas, que o transformam em uma boa alternativa para frituras e trazendo aos alimentos uma vida de prateleira mais longa.

Dependendo da característica da gordura e do custo de fabricação desejados, pode-se optar pela utilização das frações do óleo de palma (oleínas e estearinas de palma) ou modificações do próprio óleo e suas frações (hidrogenação, interesterificação, etc.).

O óleo de palma, a estearina e a oleína são muito utilizados em frituras e na fabricação de manteigas, margarinas e vanaspati (produto gorduroso alternativo à manteiga animal usado em países asiáticos). Cerca de 90% do óleo produzido no mundo é utilizado na fabricação de alimentos (RITTNER, 1996). A tabela 2.6 mostra aplicações do óleo de palma pela indústria alimentícia (RITTNER, 1996).

Tabela 2.6. Produtos alimentícios produzidos com óleo de palma e afins

Produto	Derivado Utilizado	Processamento	Utilização
Óleo líquido límpido	Oleína de palma RBD	Refinação Fracionamento	Domiciliar como óleo de mesa e cozinha
Gorduras (shortenings)	Óleo de palma RBD Estearina de palma Oleína de palma	Refinação Fracionamento Hidrogenação	Gorduras industriais para panificação, recheios, sorvetes,



		Interesterificação	etc.
Margarinas	Óleo de palma RBD	Refinação	Domiciliar em mesa e
Cremes vegetais	Estearina de palma	Fracionamento	cozinha
	Oleína de palma	Hidrogenação	Indústria de
		Interesterificação	alimentos
Óleos para fritura	Óleo de palma RBD	Refinação	Compostos para
	Estearina de palma	Fracionamento	fritura industrial leve
	Oleína de palma	Hidrogenação	e profunda
Manteigas Duras (hard butters)	Fração intermediária PMF	Refinação	Indústria de
		Fracionamento	confeitos, coberturas
		Refracionamento	e substituição de
			manteiga de cacau
Super-oleína Lmo= low melting olein	Oleína de palma	Fracionamento em solvente	Óleos dietéticos de assimilação rápida
Estearina dura HMS= high melting stearine	Óleo de palma Estearina de palma	Fracionamento Refracionamento	Iniciadores de cristalização Shortenings Margarinas Mono e diglicerídeos
Mono glicerídeos Diglicerídeos Ésteres	Óleo de palma RBD Oleína de palma Estearina de palma	Refinação Glicerínólise	Emulsificantes para cremes vegetais e produtos alimentícios

Fonte: RITTNER, 1996.

Outras indústrias utilizam derivados do óleo de palma obtidos por diferentes processamentos para a produção de produtos de limpeza e higiene, intermediários para sínteses químicas, combustíveis para motores, aditivos e substitutos para o diesel,

aditivos para lubrificantes, obtenção de proteínas para ração animal, substituição das n-parafinas de petróleo, resinas alquídicas, óleos epoxidados, cosméticos, emulsificantes diversos, graxas, ceras sintéticas, detergentes sintéticos, sabões, etc. (RITTNER, 1996).

#### 2.5.1.1. Propriedades Físico- Químicas

O óleo de palma se diferencia dos demais óleos vegetais por apresentar um alto teor de ácidos graxos saturados na posição central (sn-2) dos triacilgliceróis presentes (RITTNER, 1996). A composição de ácidos graxos do óleo de palma pode variar em função da origem geográfica, estado de maturação dos frutos, variedades da palmeira, processamento e refino (GEORGE & ARUMUMUGHAN, 1993). A tabela 2.7 descreve composições típicas de ácidos graxos do óleo de palma e suas frações e a tabela 2.8 descreve típicos valores do índice de iodo (grau de insaturação) e do ponto de fusão do óleo de palma e suas frações (RITTNER, 1996; GUNSTONE, 2002).

Tabela 2.7. Composições de ácidos graxos do óleo de palma e suas frações.

Ácidos Graxos	Óleo de Palma (%)	Estearina de Palma (%)	Oleína de Palma (%)
Ácido Láurico	0 - 0,1	0,1 - 0,6	0,1 - 1,1
Ácido Mirístico	0,9 - 1,1	1,1 - 1,9	0,9 - 1,4
Ácido Palmítico	43,1 - 45,3	47,2 - 73,8	37,9 - 41,7
Ácido Palmitoleico	0,1 - 0,3	0,05 - 0,2	0,1 - 0,4
Ácido Esteárico	4,0 - 4,8	4,4 - 5,6	4,0 - 4,8
Ácido Oléico	38,4 - 40,8	15,6 - 37,0	40,7 - 43,9
Ácido Linoleico	9,4 - 11,1	3,2 - 9,8	10,4 - 13,4
Ácido Linolênico	0,1 - 0,4	0,1 - 0,6	0,1 - 0,6
Ácido Araquídico	0,1 - 0,4	0,1 - 0,6	0,2 - 0,5

Fonte: RITTNER, 1996 e GUNSTONE, 2002.

Tabela 2.8. Índices de iodo e pontos de fusão do óleo de palma e suas frações.

Propriedades	Óleo de Palma	Estearina de Palma	Oleína de Palma
Índice de Iodo	51,1 – 53,5	21,6 – 49,4	56,1 – 60,6
Ponto de Fusão (°C)	32,0 – 40	44,5 – 56,2	19,4 – 23,5

Fonte: RITTNER, 1996 e GUNSTONE, 2002.

### 2.5.1.2. Estearina de Palma

A Estearina de palma é um produto mais barato em relação ao óleo de palma e a oleína de palma por ser considerado um sub-produto do processo de fracionamento.

O alto teor de saturação faz da estearina de palma uma excelente fonte natural de gorduras pesadas, utilizadas na fabricação de produtos como margarinas. É devido a esta característica que se torna difícil a utilização da estearina de palma para a fabricação de produtos que exigem uma baixa plasticidade no produto final, limitando a sua utilização.

LAI et al. (2000a) e LAI et al. (2000b) citam pesquisas com gorduras obtidas por interesterificação de misturas de estearina de palma com óleos vegetais líquidos (linhaça, mostarda, algodão e girassol). Com estas misturas é possível obter gorduras com características físicas e nutricionais desejadas para diversos alimentos, controladas pela seleção do óleo vegetal que será utilizado. Além disso, é possível obter menores custos de produção devido ao menor custo da estearina de palma e de não necessitar do processo de hidrogenação.

Outra vantagem da utilização de misturas de estearina de palma com óleos vegetais líquidos é a formação de uma gordura que não contém gordura trans, por não ter necessidade de passar pelo processo de hidrogenação (CHU et al., 2002).

### 2.5.2. Óleo de Linhaça

O óleo de linhaça é extraído da semente do linho ou sementes de linhaça (*Linum usitatissimum*). A quantidade de óleo encontrado na semente varia de 40 – 44% (GUNSTONE, 2002).

Mundialmente, são produzidos de 2.200.000 a 2.500.000 ton/ano de semente de linhaça. O Canadá é o maior produtor, com cerca de 700.000 ton/ano e a Argentina é o maior produtor da América do Sul, com 80 ton/ano. O Brasil tem pequena contribuição, produzindo 21 ton/ano (GÓMEZ, 2003 e AGRICULTURE AND AGRI-FOOD CANADA, 2002).

A extração do óleo da semente de linhaça é feita por extração com solvente antes da prensagem a quente, quando o óleo tem aplicações industriais. Para o consumo humano, é feito com a prensagem a frio (AGRICULTURE AND AGRI-FOOD CANADA, 2002). Devido a sua grande insaturação, o óleo de linhaça é muito sensível à oxidação e por isso deve ser processado em condições controladas (a frio, sem luz e sem oxigênio), embalado com nitrogênio em garrafas escuras e transportado e armazenado sob refrigeração.

O óleo de linhaça é classificado como um alimento funcional por ser a mais rica fonte de ácidos graxos ômega-3 (PRASAD, 1997). Em sua composição encontram-se 51-55% de ácido  $\alpha$ -linolênico e 15-18% de ácido linoléico, ácidos graxos da família ômega-3 e ômega-6, respectivamente (PRASAD, 1998 e VISENTAINER et al., 2003).

Os ácidos graxos das famílias ômega-3 e ômega-6, também chamados ácidos graxos essenciais, são ácidos graxos poliinsaturados não sintetizados pelo organismo e que devem portanto ser ingeridos na alimentação. Através do metabolismo, os ácidos graxos  $\alpha$ -linolênico e linoléico se tornam precursores de outros ácidos graxos essenciais como o eicosapentanóico (EPA) (20:5w-3), o docosahexanóico (DHA) (22:6w-3) e o docosapentanóico (DPA) (22:5w-3) (PACHECO, 2005). Lee e Lip (2003)

sugerem o consumo de sementes e óleos vegetais que contenham o ácido  $\alpha$ -linolênico, como a semente ou o óleo da linhaça, se os ácidos EPA, DHA e DPA, não estiverem presentes na alimentação.

Mantzioris et al. (1994) e Mantzioris et al. (1995) testaram dietas a base de óleo de linhaça e observaram o aumento do ácido graxo EPA, que tem mostrado ser bom para o tratamento de doenças cardiovasculares, hipertensão e doenças inflamatórias. Dwivedi, Natarajan e Matthees (2005) estudaram o câncer de cólon em ratos e verificaram que o óleo de linhaça retarda o crescimento dos tumores. Prasad (1997) cita a prevenção e redução de arteriosclerose relacionada ao consumo de semente de linhaça, devido à presença de ligninas e do ácido  $\alpha$ -linolênico, presente nas sementes.

Outros estudos indicam que o consumo de ômega-3 reduz a taxa de colesterol no sangue, aumenta as lipoproteínas de alta densidade (HDL), reduz o teor de triglicérides, previne o câncer de próstata (LEE e LIP, 2003), ajuda no tratamento de acne, eczema, psoríase e artrite reumática (VISENTAINER et al., 2003 e METCALF et al., 2003), reduz a ocorrência de arritmias e atua como antitrombótico (SHAHIDI e FINLEY, 2001).

A relação ideal ômega-6/ ômega-3 consumida na alimentação deve ser igual a um, podendo chegar até 4:1, porém com hábitos alimentares atuais esta relação varia de 10:1 a 20-25:1, indicando uma dieta alimentar deficiente em ômega-3 (SIMOPOULOS, 1991 e PITA, 2003). Esta deficiência acarreta uma competição entre os ácidos linoléico e  $\alpha$ -linolênico nas reações de síntese de outros ácidos graxos essenciais, limitando a formação dos ácidos graxos da família ômega-3. Os ácidos graxos ômega-6 são adquiridos com maior facilidade em dietas, pois se encontra em óleos que fazem parte do hábito alimentar como o de milho, girassol e soja entre outros, já o ômega-3 encontra-se no óleo de linhaça, peixes de água fria e em pequenas quantidade no óleo de canola.

Nas reações de interesterificação o óleo de linhaça é utilizado para incorporar os ácidos graxos  $\alpha$ -linolênico e linoleico aos triacilgliceróis resultantes da reação.

(SRIDHAR, LAKSHMINARAYANA & KAIMAL, 1991). Estes triacilgliceróis interesterificados com óleo de linhaça possuem os benefícios trazidos pelos ácidos graxos essenciais e por isso é interessante a utilização deste tipo de gordura em alimentos funcionais.

## CAPÍTULO 3

### PROJETO EXPERIMENTAL ÓTIMO

#### 3.1. Introdução

A rapidez da passagem do estágio de bancada para a produção industrial, a rentabilidade econômica do projeto e o custo de investimento da implantação do projeto proposto são medidas da eficiência no desenvolvimento de processos químicos. Com o projeto de experimentos obtém-se uma redução de custo na etapa da experimentação além de permitir um projeto de um produto com custo e qualidade ideais.

Os experimentos são muito importantes para explicar o comportamento do sistema pelo ajuste de um modelo matemático, que permite uma representação gráfica das relações investigadas entre as variáveis de interesse (ATKINSON, 1992). Modelos matemáticos são utilizados para simular e otimizar processos e para projetar novos processos ou equipamentos. Além disto, para engenheiros, são muito importantes para a tomada de decisões (PINTO, 1998).

O objetivo da aplicação do projeto experimental é desenvolver um produto ou um processo com um número mínimo de experimentos. Para isto são analisados os efeitos das variáveis e suas interações e desenvolvidos modelos matemáticos, utilizando-se um número mínimo de experimentos (LIANG, FANG & XU, 2001).

#### 3.2. Projeto Experimental

Um experimento é composto de variáveis de entrada (variáveis independentes) e variáveis de saída (variáveis dependentes). As variáveis independentes são denominadas  $x$  e as variáveis dependentes  $y$ :

$$y=f(x_1, x_2, x_3, \dots x_n) \quad (3.1)$$

Onde  $n$  é o número de variáveis independentes.

A faixa em que as variáveis independentes podem variar é chamada de domínio do experimento ou região experimental e as variações escolhidas para cada uma delas são chamados de níveis.

Liang, Fang e Xu (2001) citam como fatores importantes para a aplicação de projetos experimentais:

- a escolha apropriada das variáveis independentes, cujo número deve ser minimizado, de acordo com a sua importância para o processo;
- o domínio experimental não deve ser restrito demais, para uma melhor observação de resultados perante as variações;
- definição de variáveis qualitativas e quantitativas;
- a diferença entre dois níveis escolhidos para variáveis quantitativas deve ser significativamente maior que os erros.

### 3.3. Projeto Experimental ótimo

A metodologia de projeto experimental ótimo utiliza recursos matemáticos para a construção de matrizes e projetos experimentais para se alcançar os objetivos pré-definidos com eficiência e baixo custo. As técnicas mais usuais utilizadas para o desenvolvimento do projeto de experimentos ótimos são chamadas de “otimização alfabética”. Estas técnicas são baseadas na minimização de um critério geral  $\psi$ , que define cada tipo de método, cada um representado por uma letra do alfabeto. Os



projetos são utilizados para maximizar a eficiência do planejamento experimental (ATKINSON & DONEV, 1998).

### 3.3.1. Teoria de Projeto Experimental Ótimo para Modelos Lineares

Este item mostra as etapas e conceitos fundamentais para o desenvolvimento de um projeto experimental ótimo. É necessária a utilização das matrizes apresentadas a seguir para a aplicação dos critérios alfabéticos:

a) Matriz de pontos candidatos ( $\xi_N$ ): representa a matriz de todos os experimentos dentro da região experimental. É uma matriz onde cada linha representa um experimento e cada coluna representa uma variável.

$$\xi_N = \begin{bmatrix} V_{(1,1)} & V_{(1,2)} & \cdots & V_{(1,v)} \\ V_{(2,1)} & V_{(2,2)} & \cdots & V_{(2,v)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ V_{(N,1)} & V_{(N,1)} & \cdots & V_{(N,v)} \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

onde  $v$  é o número de variáveis e  $N$  é o número de experimentos.

b) Submatriz de pontos candidatos ( $\xi_n$ ): é gerada a partir da matriz de pontos candidatos onde são descritos apenas os pontos selecionados da matriz de pontos candidatos ( $\xi_N$ ). Os pontos de início são escolhidos arbitrariamente, sua escolha não é tão importante (ATKINSON & DONEV, 1988).

$$\xi_n = \begin{bmatrix} V_{(1,1)} & V_{(1,2)} & \cdots & V_{(1,v)} \\ V_{(2,1)} & V_{(2,2)} & \cdots & V_{(2,v)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ V_{(n,1)} & V_{(n,1)} & \cdots & V_{(n,v)} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

onde  $v$  é o número de variáveis e  $n$  é o número de experimentos selecionados da matriz de pontos candidatos ( $\xi_N$ ).

c) Matriz do Modelo ( $X$ ): É uma matriz gerada a partir dos termos do modelo matemático descrito para os dados de aplicação. Os pontos participantes desta matriz são os apresentados na matriz ( $\xi_n$ ). Por exemplo, seja um modelo matemático (AGUIAR et al., 1995):

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 V_1 + \beta_2 V_2^2 \quad (3.4)$$

onde  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  e  $\beta_2$  são os parâmetros do modelo e  $V_1$  e  $V_2$  as variáveis.

A matriz do modelo para o exemplo é descrita por:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & V_{1(1)} & V_{2(1)}^2 \\ 1 & V_{1(2)} & V_{2(2)}^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & V_{1(n)} & V_{2(n)}^2 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

onde  $n$  é o número de experimentos selecionados da matriz de pontos candidatos.

A partir da matriz do modelo, são geradas a matriz de informação ( $X^T X$ ) e a matriz de dispersão  $(X^T X)^{-1}$ . Os elementos da diagonal principal da matriz de dispersão estão intimamente ligados à variância dos coeficientes do modelo e os outros elementos à covariância.

A variância padronizada é um fator de grande importância, representada por  $d(x, \xi)$ , que leva em consideração a variância de predição e a variância dos ruídos (ATKINSON & DONEV, 1988).

$$d(x, \xi) = N \cdot f^T(x) \cdot (X^T X)^{-1} \cdot f(x) \quad (3.6)$$

onde  $N$  é o número de experimentos e  $f(x)$  são os termos do modelo.

A matriz  $\xi_n$  é apenas uma combinação de experimentos dentre inúmeras possíveis. Para selecionar a melhor combinação é necessário escolher um critério dentre as alternativas possíveis. A melhor combinação é chamada de matriz de projeto experimental ótimo. A tabela 3.1 mostra os principais critérios utilizados (ATKINSON & DONEV, 1988; HARDIN & SLOANE, 1993; JACQUEZ, 1998).

Tabela 3.1- Alguns dos critérios de projeto experimental ótimo

Critério	$\psi$
D	$\det (X^T X)^{-1}$
A	$\text{tr} (X^T X)^{-1}$
E	$\lambda_{\max} (X^T X)^{-1}$
G	$\bar{d} (\xi)$
I	$\text{tr}\{(X^T X) \cdot (X^T X)^{-1}\}$
C	$\text{tr}(C \cdot (X^T X)^{-1})$

O critério D-ótimo minimiza a variância das estimativas dos parâmetros do modelo, levando a uma matriz considerada ótima. Minimiza-se o determinante da matriz de dispersão ou equivalentemente maximiza o determinante da matriz de informação (AGUIAR et al., 1995; ATKINSON & DONEV, 1988).

$$\det(X^{*T} X^*)^{-1} = \min_{\xi_n \in \Xi_n} (\det(X^T X)^{-1}) = \max_{\xi_n \in \Xi_n} (\det(X^T X)) \quad (3.7)$$

onde  $\xi_n \in \Xi_n$  representa o grupo de todas as matrizes  $\xi_n$ , escolhidas de  $\xi_N$ .

Os erros experimentais que são transmitidos aos coeficientes do modelo são descritos geometricamente por elipsóides. Estas elipsóides representam a região de confiança para os coeficiente do modelo. Quanto menor o volume desta elipsóide, mais precisos são os coeficientes e conseqüentemente mais precisas são as predições. O volume da elipsóide é inversamente proporcional à raiz quadrada do determinante da matriz de informação ou diretamente proporcional ao determinante da matriz de dispersão. Com o critério D-ótimo, maximizar o determinante da matriz de informação ou minimizar o determinante da matriz de dispersão é o mesmo que minimizar o volume da elipsóide de confiança (AGUIAR et al., 1995).

O critério A-ótimo minimiza a dispersão média das estimativas dos parâmetros. Uma matriz do modelo é considerada A-ótima quando o traço da matriz de dispersão correspondente é mínima (CHOU, 2003).

$$\text{tr}(X^{*T} X^*)^{-1} = \min_{\xi_n \in \Xi_n} (\text{tr}(X^T X)^{-1}) \quad (3.8)$$

O critério E-ótimo minimiza o máximo autovalor da matriz de dispersão, que significa minimizar o comprimento do eixo principal da elipsóide de confiança no espaço dos parâmetros (JACQUEZ, 1998).

$$\lambda_{\max}(X^{*T} X^*)^{-1} = \min_{\xi_n \in \Xi_n} (\lambda_{\max}(X^T X)^{-1}) \quad (3.9)$$

Uma vantagem da utilização do projeto D-ótimo é que os projetos ótimos para fatores quantitativos não dependem da escala das variáveis. Portanto, transformações lineares não mudam o projeto D-ótimo, diferente do que acontece com os projetos A-ótimo e E-ótimo (ATKINSON & DONEV, 1988).

O critério G-ótimo minimiza a máxima variância padronizada. Isto significa minimizar as variâncias de predição e dos ruídos. Uma boa eficiência-G indica uma boa capacidade de predição já que minimiza a máxima variância de predição na região de interesse (ZAHHRAN et al., 2003).

$$\bar{d}(\xi) = \max_{x \in \mathcal{X}} d(x, \xi) \quad (3.10)$$

O projeto que minimiza  $\bar{d}(\xi)$  é chamado de G-ótimo.

## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1. Parte Experimental

##### 4.1.1. Misturas

São utilizadas a estearina de palma e o óleo de linhaça refinados, cedidos pelas empresas Agropalma S.A. e Industrial e Comercial de Óleos Vegetais Schaeffer Ltda, respectivamente. As misturas preparadas com estes produtos são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Misturas preparadas com estearina de palma e óleo de linhaça

Nº das amostras	Composição (%)	
	Óleo de Linhaça	Estearina de Palma
1	0	100
2	25	75
3	50	50
4	75	25
5	100	0

## 4.1.2. Reações de Interesterificação Química

### 4.1.2.1. Planejamento Experimental

As variáveis da reação são a composição da mistura, temperatura e tempo de reação (PETRAUSKAITÉ et al., 1998). Para a interesterificação, os componentes puros não são utilizados, apenas as misturas representadas pelas amostras nº 2, 3 e 4 da Tabela 4.1. As temperaturas utilizadas são 60°C, 80°C e 95°C e os tempos de reação de 20min e 60min. Em princípio, a temperatura máxima seria 100°C, mas o manuseio da reação torna-se complicado devido à ebulição da água no equipamento utilizado.

A concentração de catalisador (metóxido de sódio) é mantida constante em 0,4% seguindo o trabalho de Grimaldi (2000), em que foi estudada a otimização da quantidade de catalisador utilizada nas reações de interesterificação química.

O planejamento experimental utilizado é o projeto fatorial completo constituído por 18 experimentos ao qual são adicionados mais 2 experimentos no ponto central, representado por uma composição de 50% de estearina de palma, temperatura de 80°C e tempo de reação de 40 min. O planejamento experimental completo encontra-se na Tabela 4.2.

### 4.1.2.2. Reações

As amostras são fundidas completamente em forno de microondas, até obter uma aparência límpida. Em seguida, são adicionados 350g da amostra em um balão de três bocas. Para vedar o balão são necessárias três rolhas, sendo que em uma delas acoplada-se a bomba de vácuo e na outra um termômetro. Este sistema é submetido a aquecimento e agitação, como mostra a Figura 4.1. Após alcançar a temperatura da mistura desejada, é adicionado o catalisador (metóxido de sódio). A temperatura é

mantida constante durante todo o tempo de reação. A reação de interesterificação é efetuada sob pressão reduzida utilizando as temperaturas e tempos determinados anteriormente pelo planejamento experimental. Ao final da reação são adicionados 3 mL de água para a inativação do catalisador e posteriormente são adicionados kieselgur e sulfato de sódio, para retenção de impurezas e da água adicionada respectivamente. O procedimento se encerra com a filtração a quente das amostras para a retirada da umidade, sabões e compostos escuros formados.

Tabela 4.2. Planejamento Experimental Inicial

Nº da amostra	Composição de óleo de linhaça (%)	Composição de estearina de palma (%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
6	50	50	80	40
7	50	50	80	40
8	25	75	60	20
9	25	75	60	60
10	25	75	80	20
11	25	75	80	60
12	25	75	95	20
13	25	75	95	60
14	50	50	60	20
15	50	50	60	60
16	50	50	80	20
17	50	50	80	60
18	50	50	95	20
19	50	50	95	60
20	75	25	60	20
21	75	25	60	60
22	75	25	80	20
23	75	25	80	60
24	75	25	95	20
25	75	25	95	60





Figura 4.1. Foto do equipamento utilizado na reação de interesterificação química.

#### 4.1.3. Análises

A seguir são descritas as análises realizadas para a verificação das propriedades físicas das gorduras.

##### 4.1.3.1. Índice de Acidez

O índice de acidez é uma análise realizada para verificar a conservação dos óleos e gorduras utilizados. Esta análise é realizada antes do início dos experimentos. O índice de acidez é determinado por titulação com solução de hidróxido de sódio, segundo normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985). O resultado obtido é comparado com a especificação fornecida pelo fabricante.

#### 4.1.3.2. Composição de ácidos graxos

A análise de ácidos graxos permite obter a composição em ácidos graxos presentes das matérias-primas. No início desta análise é feita a preparação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos a partir das misturas seguindo a metodologia descrita por Hartman & Lago (1973).

A metodologia para a preparação dos ésteres metílicos consiste em colocar em um frasco de 50 mL provido de condensador de ar, saponificar de 200 a 500 mg do lípide com 5 mL de solução metanólica 0,5 N de hidróxido de sódio ou potássio, fervendo por 3 a 5 minutos em banho de água à 75-80 °C. Adicionar a solução quente 15 mL do reagente de esterificação (solução de cloreto de amônio e ácido sulfúrico em metanol) e refluxar a mistura por cerca de 3 minutos. Transferir a mistura para um funil de separação, adicionando 25mL de éter de petróleo e 50 mL de água destilada. Quando separar as fases, descartar a camada aquosa e lavar mais duas vezes com 25mL de água destilada, sempre descartando a camada aquosa. Transferir a camada de éter de petróleo para um tubo de ensaio com tampa. Evaporar o solvente em banho a 40°C, sob corrente de nitrogênio. Adicionar 1mL de hexano e armazenar a -20°C.

A análise de composição é realizada em cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 3400 CX, equipado com detector de ionização de chama e integrador eletrônico, modelo CG-300. A coluna capilar utilizada é a de sílica fundida VA-WAX (Varian), com 30 metros de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno e fase estacionária de polietilenoglicol (0,25 µm de espessura). As condições são: injeção “*split*”, razão de 50:1; temperatura da coluna: 150°C por 11 minutos, programada até 210°C a uma razão de 3°C por minuto; gás de arraste: hélio, a uma vazão de 1,5 mL por minuto; gás “make-up”: hélio a 30 mL por minuto, temperatura do injetor: 250°C; temperatura do detector: 280°C. A composição qualitativa é determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos. A composição

quantitativa é realizada por normalização da área, sendo expressa em porcentagem em massa.

#### 4.1.3.3. Ponto de Amolecimento

O ponto de amolecimento é a temperatura em que a gordura começa a fundir. É determinado o ponto de amolecimento antes e após a interesterificação pelo método do tubo capilar aberto de acordo com o método oficial Cc 3-25 da *American Oil Chemists' Society* (1998).

Nesta análise são preparados tubos capilares que são preenchidos com 1 cm de gordura e acondicionados em geladeira (5-8°C) por cerca de 16 horas. O ponto de amolecimento é determinado utilizando o esquema mostrado na Figura 4.2. O capilar é preso ao termômetro, sendo que o bulbo do termômetro e a gordura presente no interior do capilar devem estar nivelados. A temperatura de aquecimento é controlada para elevar a temperatura da água 0,5°C por minuto. O ponto de amolecimento é a temperatura em que a gordura começa a se mover dentro do capilar devido a pressão da água. Os capilares são preparados em triplicata para cada amostra.

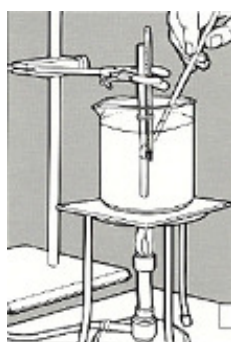


Figura 4.2. Desenho de aparelhagem utilizada para as análises de ponto de amolecimento e ponto de fusão (BRITISH NUTRITION FOUNDATION, 2004)

#### 4.1.3.4. Ponto de Fusão

O ponto de fusão é a temperatura em que a gordura já está totalmente fundida. O ponto de fusão é determinado antes e após a interesterificação pelo método do tubo capilar fechado de acordo com o método oficial Cc 1-25 da *American Oil Chemists' Society* (1998).

Nesta análise são preparados tubos capilares que são preenchidos com 1 cm de gordura e os capilares são fechados por fusão no bico de Bunsen. Os capilares são acondicionados em geladeira (5-8°C) por cerca de 16 horas. O ponto de fusão é determinado utilizando o esquema mostrado na Figura 4.2. O capilar é preso ao termômetro, sendo que o bulbo do termômetro e a gordura presente no interior do capilar devem estar nivelados. A temperatura de aquecimento é controlada para elevar a temperatura da água 0,5°C por minuto. O ponto de fusão é a temperatura em que a gordura dentro do capilar torna-se límpida. Os capilares são preparados em triplicata para cada amostra.

#### 4.1.3.5. Consistência

A medida de consistência é realizada de acordo com Haighton (1956).

Como preparo desta análise, as amostras são fundidas em forno de microondas até obtenção de aspecto límpido, que indica a fusão completa dos cristais e são acondicionadas em copos descartáveis de acrílico. O condicionamento é efetuado por 24 horas em geladeira (5-8°C) e posteriormente por 24 horas em estufa de incubação com temperatura controlada de 5 a 40°C, em intervalos de 5°C. As amostras são preparadas em triplicata.

O teste de penetração é efetuado com cone de acrílico de ângulo de 45°, em analisador de textura TA-XT2, da Stable Micro Systems, controlado por microcomputador. O cone perfura a amostra e a leitura é realizada desde quando o

equipamento encontra resistência na gordura até 10 mm de penetração. O resultado utilizado é a força máxima em kgf utilizada pelo cone para penetrar 10 mm da gordura.

As condições dos testes são:

- Distância de penetração após o encontro de resistência: 10,0 mm;
- Velocidade de penetração: 2,0 mm/s;

Para a conversão dos dados de penetração para os dados de consistência, é utilizada a equação de Haighton (1959):

$$C=K.W/p^n \quad (4.1)$$

Onde:

C = consistência (g/cm<sup>2</sup>);

K= fator que depende do ângulo do cone (para ângulo de 45°, K= 4700);

W= peso total do sistema (g) (para penetrômetro de cone)

p= profundidade de penetração =100 µm

n= 1,6 (para margarinas e manteigas)

Considerando as condições dos testes realizados com o analisador de textura, a equação assume a seguinte forma:

$$C=4700.W/100^{1.6}$$

Onde:

C = consistência (g/cm<sup>2</sup>);

W= força em compressão (g), para tempo igual a 5 segundos.

## 4.2. Projeto Experimental Ótimo

O resultado da parte experimental é utilizada para a construção de modelos matemáticos. Os modelos que melhor representam o sistema estudado são otimizados e através desta etapa é obtido um ponto ótimo para cada modelo escolhido. Este ponto ótimo é reproduzido experimentalmente para a validação do modelo em questão, ou seja, se os resultados teóricos e experimentais do ponto ótimo se coincidirem, representa que o modelo está bem ajustado. Caso contrário, é necessário um novo ajuste para o modelo. Para adicionar pontos que trazem as melhores informações para o modelo matemático são aplicados os critérios D-ótimo e G-ótimo, que geram um ponto experimental a cada iteração executada. Estes pontos obtidos pelos critérios de projeto experimental são reproduzidos experimentalmente e adicionados aos resultados iniciais. Novos modelos são ajustados, otimizados e validados. O ciclo se repete até que se obtenha um bom ajuste dos modelos matemáticos.

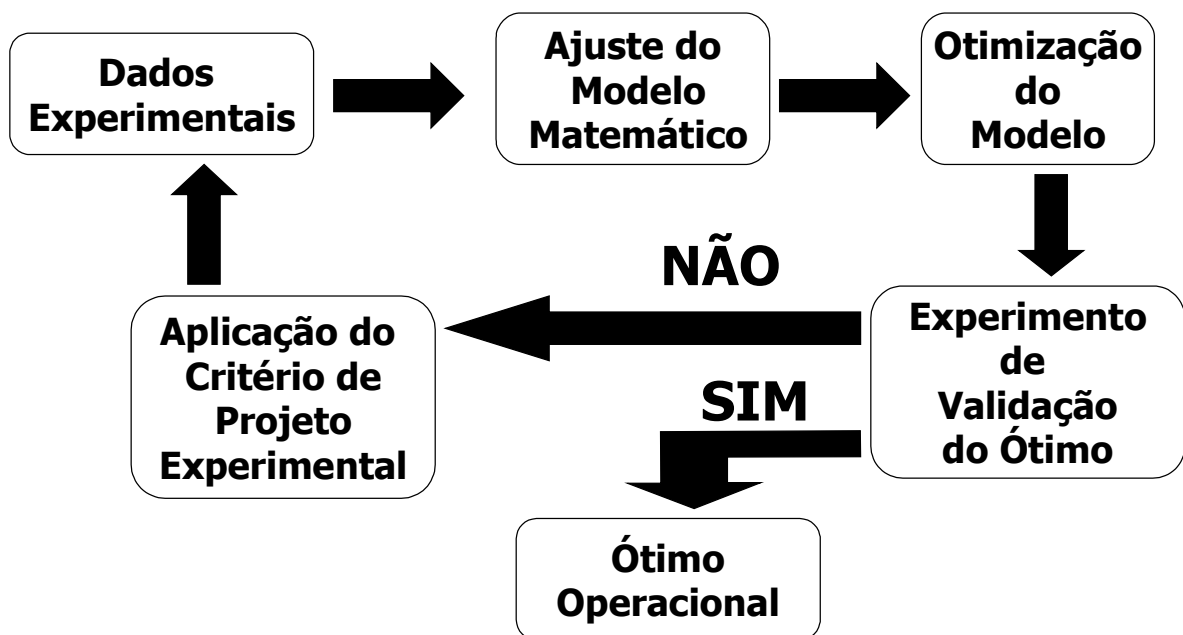


Figura 4.3. Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho

#### 4.2.1. Modelos Matemáticos

O estudo com misturas é um caso especial no desenvolvimento de modelos matemáticos. A soma das proporções dos componentes da mistura deve dar sempre 100%. Esta relação entre as variáveis gera um problema de colinearidade que pode ser resolvido pela utilização de modelos polinomiais. O mais conhecido é o polinômio de Scheffé. A equação 4.2 é um exemplo para polinômio de 2º grau:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \sum_j^q \beta_{ij} x_i x_j + e \quad (4.2)$$

onde  $q$  é o número de variáveis da mistura

Neste modelo, o termo constante está incorporado ao parâmetro  $\beta_i$  e os termos quadráticos são incorporados aos parâmetros  $\beta_i$  e  $\beta_{ij}$ .

A regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) é bastante utilizada para os modelos de mistura. Este método tenta encontrar fatores que aproximam a maior quantidade de variância dos preditores e que correlacionem os preditores com as variáveis preditas (WISE et al., 2003).

O objetivo do PLS é selecionar um número de fatores, chamados de variáveis latentes, com informações suficientes que permita modelar o sistema. Tanto a escolha de um número grande como um número pequeno de variáveis latentes pode resultar em baixa capacidade de predição, pois poderão ser incorporadas informações desnecessárias ou excluir informações necessárias respectivamente.

Para calcular os parâmetros do PLS pode-se utilizar o algoritmo NIPALS, que calcula os “scores”, os “loadings” e os pesos “W” para X (matriz de variáveis independentes) e Y (matriz de variáveis dependentes). Um coeficiente de relações internas “b” que relaciona os “scores” de X e Y também é calculado. As matrizes X e Y são decompostas individualmente em:

$$X=TP^t + E \quad (4.3)$$

$$Y=UQ^t + F \quad (4.4)$$

Onde os elementos T e U são os “scores” de X e Y respectivamente, os elementos P e Q são os “loadings”, E e F correspondem aos erros e t sobrescrito indica matriz transposta.

O início da decomposição PLS é a seleção de uma coluna de Y,  $y_j$ , como partida para estimar o “score”  $u_1$  do bloco Y. No caso de uma única variável y,  $u_1 = y$ . Iniciando no bloco de dados X:

$$w_1 = \frac{X^t u_1}{\|X^t u_1\|} \quad (4.5)$$

$$t_1 = Xw_1 \quad (4.6)$$

Onde  $w_1$  é o peso para a primeira iteração e  $t_1$  é o “score” do bloco X.

Calculando os “loadings” e “scores” de y:

$$q_1 = \frac{Y^t t_1}{\|Y^t t_1\|} \quad (4.7)$$

$$u_1 = Yq_1 \quad (4.8)$$

Nesta etapa, compara-se  $t_1$  na equação 4.6 com o valor da iteração anterior. Os valores devem ser iguais dentro do limite de erro. Se os valores forem iguais, seguimos para a equação 4.9, senão é necessário voltar na equação 4.5 e utilizar o  $u_1$  obtido na equação 4.8.



Para o cálculo dos “loadings” do bloco de dados  $X$ , redimensiona-se os “scores” e “weights” da seguinte maneira:

$$p_1 = \frac{X^t t_1}{\|t_1^t t_1\|} \quad (4.9)$$

$$p_{1novo} = \frac{p_1}{\|p_1\|} \quad (4.10)$$

$$t_{1new} = t_1 \|p_1\| \quad (4.11)$$

$$w_1 = w_1 \|p_1\| \quad (4.12)$$

A equação 4.13, é a relação interna, utilizada para calcular o coeficiente de regressão  $b$ :

$$b_1 = \frac{u_1^t t_1}{t_1^t t_1} \quad (4.13)$$

Até aqui foram calculados os “scores” e “loadings” para um primeiro fator, chamado de variável latente (LV). Após este cálculo, os blocos residuais de  $X$  e  $Y$  são calculados da forma a seguir:

$$E_1 = X - t_1 p_1^t \quad (4.14)$$

$$F_1 = Y - b_1 t_1 q_1^t \quad (4.15)$$

Onde  $E_1$  e  $F_1$  são os blocos residuais de  $X$  e  $Y$  respectivamente.

O procedimento completo se repete desde a equação 4.5 para a nova variável latente. Outro algoritmo para cálculo de modelos PLS é o SIMPLS, que depende da

seqüência de ortogonização de Krylof para calcular os “weights” do PLS, o que não é muito intuitivo mas bastante rápido e preciso.

O método de validação cruzada “*leave one out*” auxilia na escolha do número de variáveis latentes. Em uma série com o número de amostras  $n$ ,  $n-1$  amostras são usadas na calibração e a previsão de  $Y$  é feita para a amostra que ficou de fora. O processo se repete até que todas as amostras tenham sido excluídas uma vez. O número de variáveis latentes utilizadas no PLS é determinado pelo PRESS (predictive residual error sum of squares) que é a soma dos desvios quadrados entre os valores previstos através da metodologia “*leave one out*” e dos valores reais. Ele é calculado pela fórmula (MESSERSCHIMIDT, 1999 e FERRÃO, 2000):

$$PRESS = \sum_{i=1}^n \left( Y_i - \hat{Y}_i \right)^2 \quad (4.16)$$

onde  $Y$  é o valor medido e  $\hat{Y}$  é o valor previsto através da metodologia “*leave one out*”.

Para a determinação do número de variáveis latentes mais adequado para o caso estudado, utiliza-se o número de variáveis que corresponde ao menor valor de PRESS (BARTHUS, MAZO & POPPI, 2005). Desta forma seleciona-se o modelo que fornece a melhor previsão externa.

Para a regressão PLS foi utilizada a interface gráfica de construção de modelos através do comando “*regression*” do PLS\_Toolbox 3.0 para MatLab da Eigenvector.

#### 4.2.2. Otimização

A otimização encontra o resultado de melhor eficiência para o sistema estudado. Para esta finalidade é utilizada uma função objetivo que quantifica o objetivo principal para o sistema.

A programação não-linear para cálculo da otimização de modelos matemáticos envolve a minimização de uma função objetivo não linear e funções de restrição linear e/ou não linear, partindo-se de uma estimativa inicial.

$$\text{Função objetivo:} \quad \min_x f(x) \quad (4.17)$$

$$\text{Restrição desigualdade não-linear:} \quad c(x) \leq 0 \quad (4.18)$$

$$\text{Restrição igualdade linear:} \quad A_{eq} * x = b_{eq} \quad (4.19)$$

$$\text{Restrição desigualdade linear:} \quad A * x \leq b \quad (4.20)$$

$$\text{Limites:} \quad lb \leq x \leq ub \quad (4.21)$$

Onde:

$f(x)$ : função que deve ser minimizada

$c(x)$ : função não linear de restrições de desigualdade não-linear descrita pelos modelos matemáticos e os limites estabelecidos para o sistema;

$A_{eq}$ : matriz dos coeficientes de  $x$  que devem obedecer as restrições de igualdade lineares;

$b_{eq}$ : vetor contendo as restrições de igualdade lineares que as variáveis  $x$  devem obedecer;

$A$  é a matriz que expressa os coeficientes da restrição desigualdade linear;

$b$  é o vetor das restrições de desigualdade linear;

$lb$ : vetor de limites inferiores que a variável  $x$  pode assumir;

$ub$ : vetor de limites superiores que a variável  $x$  pode assumir.

A aplicação deste equacionamento ao sistema estudado é apresentado na seção 5.1.3.

O método utilizado para a resolução da otimização é a programação quadrática sucessiva (SQP). Este método é utilizado para resolução de problemas de programação não-linear, resolvendo um problema de programação quadrática a cada iteração, utilizando funções lineares como restrições.

Para a transformação das restrições do problema para restrições lineares é utilizado o método de estimação dos multiplicadores de Lagrange, e a cada iteração é definida uma aproximação da matriz hessiana da função de Lagrange, calculada pela fórmula BFGS (Matlab 6.5, 2002).

#### 4.2.3. Projeto Experimental Ótimo

Para o desenvolvimento dos critérios d-ótimo e g-ótimo é utilizado o Matlab 6.5. Através de um programa computacional em Matlab desenvolvido neste trabalho, com a aplicação dos conceitos já explicados anteriormente (vide seção 3.3.1), é obtido um ponto experimental (composto por composição de estearina de palma, composição de óleo de linhaça, temperatura e tempo) que traz a melhor informação para a utilização no modelo matemático.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 5.1. Iteração Inicial

##### 5.1.1. Parte Experimental

A Tabela 5.1 apresenta os resultados da análise do índice de acidez, que em comparação com os valores especificados mostram que tanto a estearina de palma como o óleo de linhaça foram mantidos em boa conservação, permitindo sua utilização nos experimentos (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Tabela 5.1. Resultados de índice de acidez para as matérias-primas utilizadas.

Índice de Acidez	Obtido experimentalmente (% em ácido oleico)	Especificado pelo fabricante (% em ácido oleico)
Estearina de Palma	0,04	$\leq 0,05$
Óleo de Linhaça	0,13	$\leq 0,15$

A análise de composição de ácidos graxos realizada por cromatografia gasosa é uma das mais importantes para a caracterização de óleos e gorduras (GRIMALDI, 1999). Depois da reação de interesterificação esta composição é mantida, já que os ácidos graxos são apenas rearranjados. A figura 5.1 mostra os resultados de composição de ácidos graxos obtidos para as misturas. As análises foram realizadas em duplicata e a figura 5.1 mostra a média dos resultados obtidos.

A composição de ácidos graxos da estearina de palma (amostra 1) e do óleo de linhaça (amostra 5) puros, estão de acordo com a bibliografia consultada (RITTNER,

1996; JANICK e WHIPKEY, 2002). Na estearina de palma a predominância é do ácido palmítico (16:0) e no óleo de linhaça do ácido linolênico (18:3).

Segundo Zeiton et al. (1993), óleos e gorduras contendo ácido palmítico são adequados para a fabricação de diversos tipos de margarinas. Os resultados das misturas (amostras 2, 3 e 4) mostram gorduras que contém o ácido palmítico, portanto são gorduras que podem ser utilizadas na fabricação de margarinas. O ácido linolênico, presente nas misturas, indica que as gorduras são fontes de ômega-3. Outro ácido graxo importante que se encontra presente na composição das misturas é o ácido linoleico (18:2), um representante da família ômega-6.

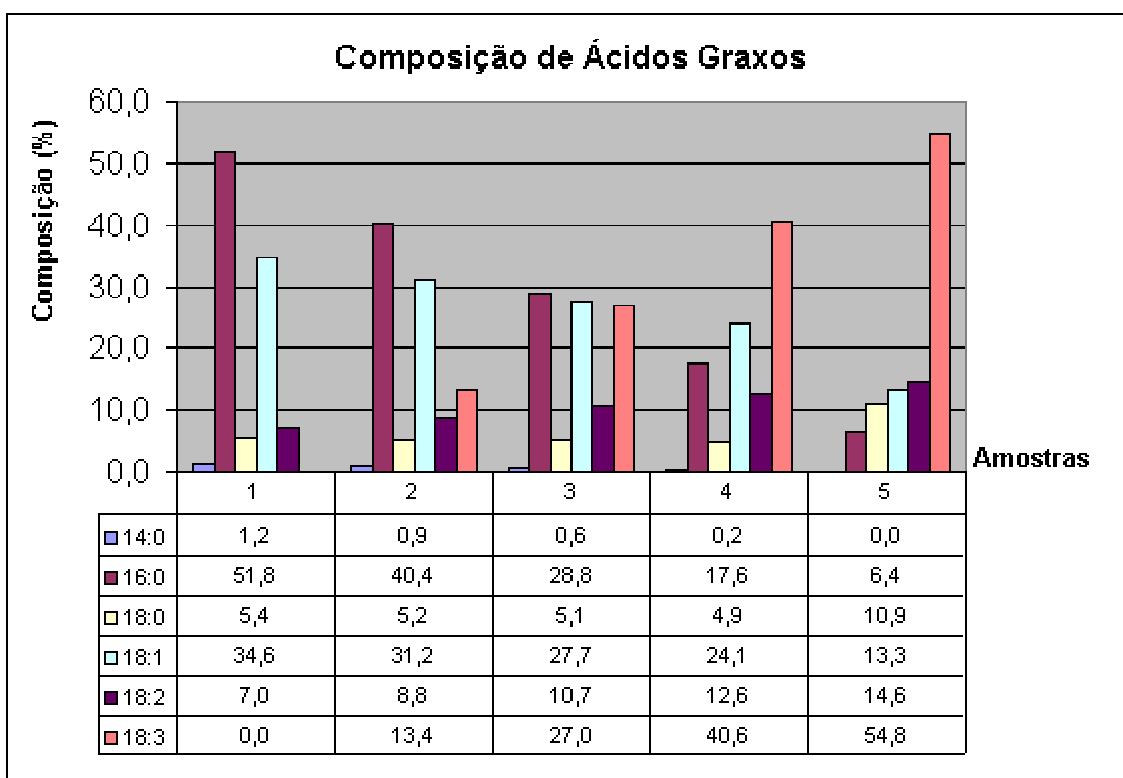


Figura 5.1. Composição de ácidos graxos das misturas de estearina de palma e óleo de linhaça (14:0- Ácido Mirístico; 16:0- Ácido Palmítico; 18:0- Ácido Esteárico; 18:1- Ácido Oléico; 18:2- Ácido Linoleico; 18:3- Ácido Linolênico)

Para a reação de interesterificação, a verificação da ocorrência da reação foi observada primeiramente pela mudança de coloração, inicialmente um tom amarelado e depois da adição do catalisador observou-se a cor marrom. Outros fatores evidentes da ocorrência da reação são os resultados apresentados a seguir para o ponto de amolecimento, ponto de fusão e consistência.

As análises de ponto de amolecimento e ponto de fusão foram reproduzidas em triplicata e os resultados utilizados são as médias obtidas. Para estas análises não é possível utilizar a amostra 5, que é o óleo de linhaça puro, devido ao seu baixo ponto de fusão (-19°C). À temperatura de 5°C (temperatura da geladeira) o óleo de linhaça já se apresenta totalmente líquido e fica inviável reproduzir estas análises.

O ponto de amolecimento, o ponto de fusão, a viscosidade, o perfil de sólidos e o comportamento das fases são decorrentes da composição de ácidos graxos e do arranjo dos ácidos graxos nos triacilgliceróis (D'AGOSTINI, 2001). Esta observação pode ser confirmada pelas figuras 5.2 a 5.8, em que são apresentados os resultados obtidos para as análises de ponto de amolecimento e ponto de fusão. As amostras que representam as misturas após a interesterificação possuem em geral como resultado pontos de amolecimento e fusão menores do que as amostras correspondentes antes da interesterificação, portanto podemos confirmar que o arranjo dos ácidos graxos no triacilglicerol é um fator de definição para pontos de amolecimento e fusão.

A composição de ácidos graxos também influencia os pontos de amolecimento e fusão, como pode ser observado nas figuras 5.3 a 5.8. Para as amostras que possuem em sua composição maior quantidade de estearina de palma (maior composição de ácido palmítico, um ácido graxo saturado), os pontos de amolecimento e fusão são mais elevados, gradativamente, em relação às diversas misturas com o óleo de linhaça, que apresenta principalmente o ácido linolênico, um ácido graxo insaturado, com baixo ponto de fusão.

O término da reação de interesterificação corresponde ao equilíbrio da reação. A temperatura de reação só influencia na velocidade em que o equilíbrio é atingido. Se todas as reações atingissem o equilíbrio, os pontos de fusão, amolecimento e consistência final de cada mistura seriam muito próximos.

Na figura 5.2, são observadas as repetições no ponto central, indicando a presença de erro experimental. Este erro pode ter sido decorrente tanto da etapa de reação como da etapa da análise.

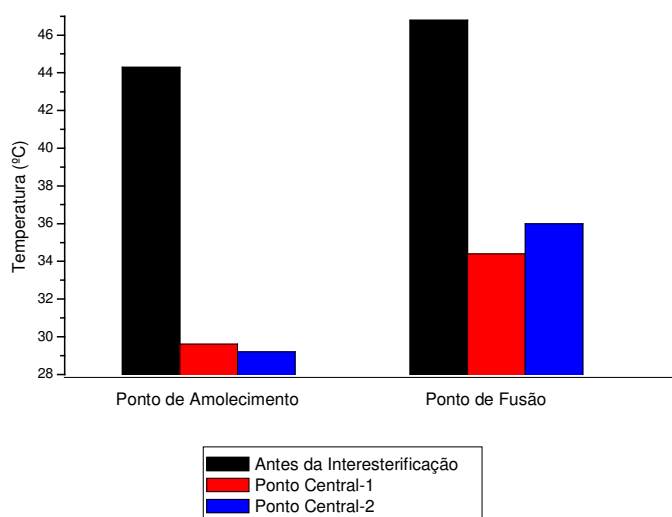


Figura 5.2. Resultados de ponto de amolecimento e ponto de fusão para reações no ponto central

As figuras 5.3 e 5.4 apresentam os resultados de ponto de amolecimento e ponto de fusão para as reações a 60°C. Observa-se que a reação realizada em 20 minutos não atinge o equilíbrio, pois não existiu mudança significativa em relação à amostra antes da interesterificação. Para a reação realizada em 60 minutos, verifica-se uma mudança nos resultados ocorrida pela reação. Na amostra com 50% de óleo de linhaça, pode ser encontrado um erro experimental grosseiro. Através destes resultados verifica-se que quando a temperatura da reação é baixa, como por exemplo 60°C, é necessário um tempo de reação mais elevado para que o equilíbrio seja atingido.



As figuras 5.5 e 5.6 apresentam os resultados para as reações a 80°C. A partir destes resultados observa-se que com o aumento da temperatura, a diferença entre as curvas para 20 e 60 minutos não é grande diferença como foi encontrado nas figuras 5.3 e 5.4, mostrando que com a temperatura mais elevada o equilíbrio é atingido mais rapidamente. O ponto que corresponde a amostra com 75% de óleo de linhaça na reação a 20 minutos apresentou um elevado erro experimental na análise de ponto de fusão pois o comportamento não foi reproduzido para a mesma amostra na análise de ponto de amolecimento.

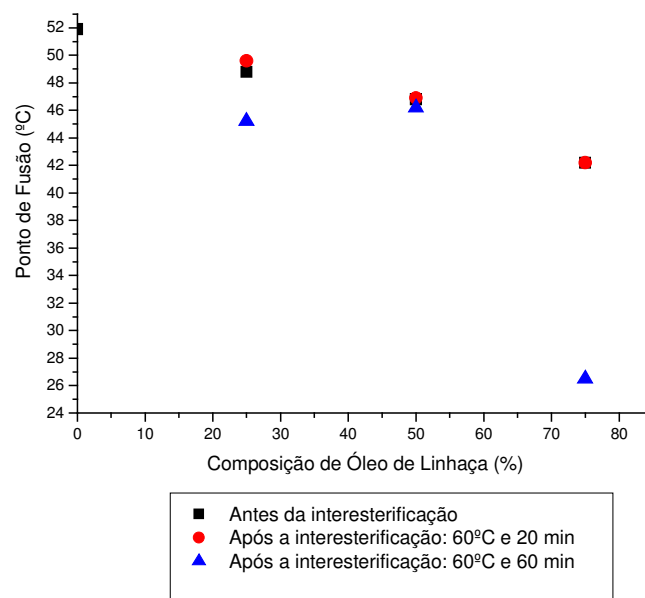


Figura 5.3. Resultados de Ponto de Fusão para reações a 60°C

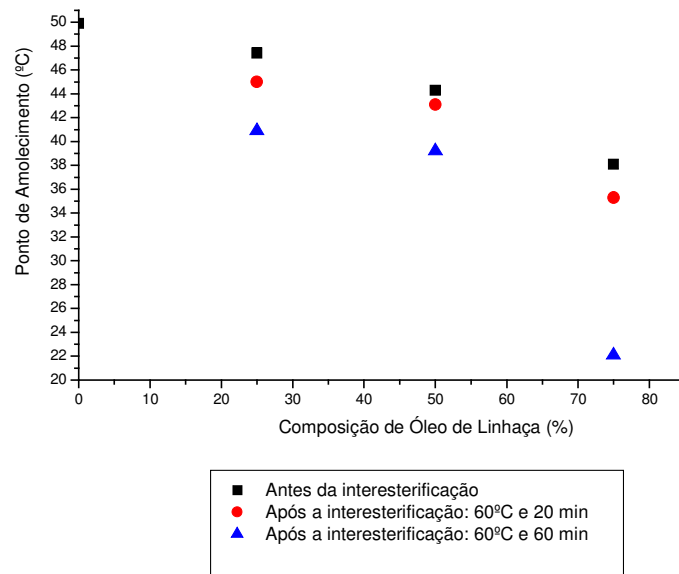


Figura 5.4. Resultados de ponto de amolecimento para reações a 60°C

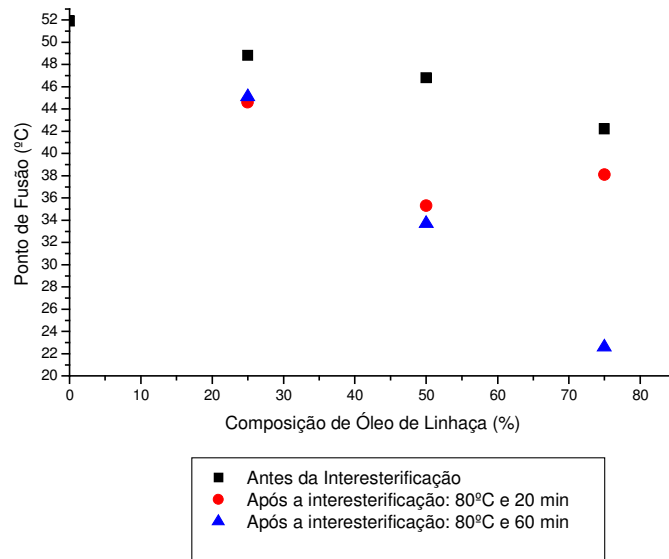


Figura 5.5. Resultados de ponto de fusão para reações a 80°C

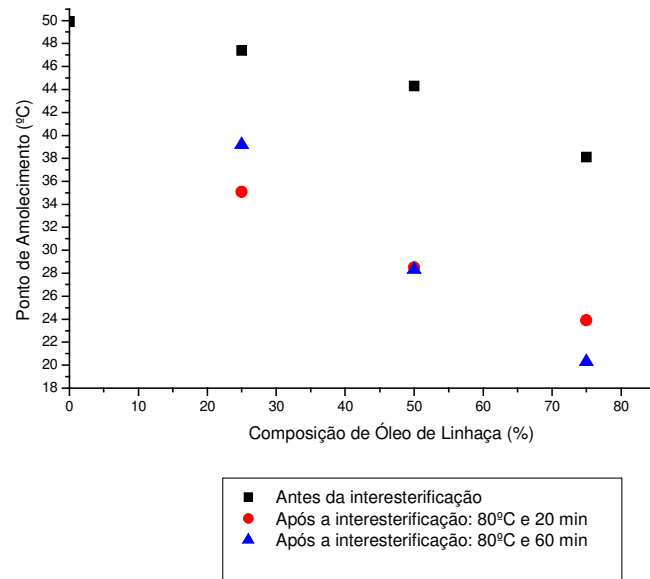


Figura 5.6. Resultados de ponto de amolecimento para reações a 80°C

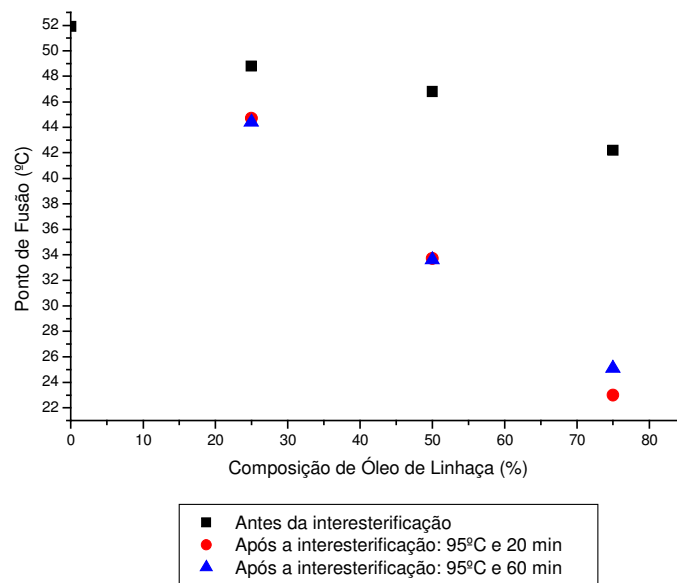


Figura 5.7. Resultados de ponto de fusão para reações a 95°C

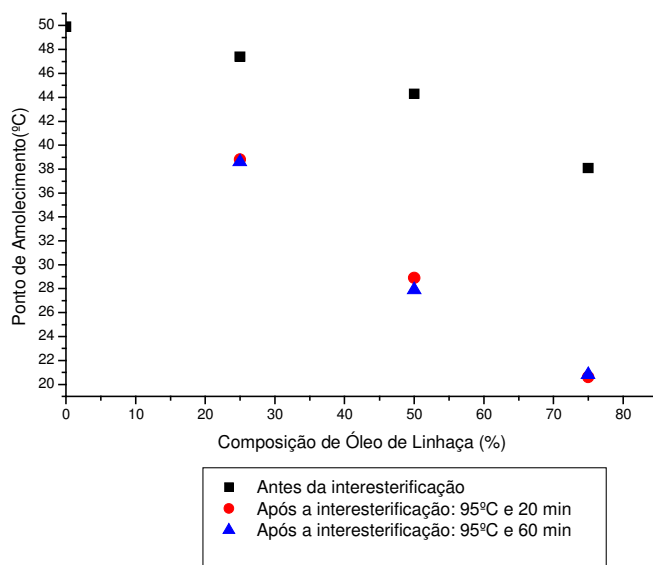


Figura 5.8. Resultados de ponto de amolecimento para reações a 95°C

As figuras 5.7 e 5.8 mostram que a temperatura mais elevada (95°C) contribuiu para a reação atingir o equilíbrio em um intervalo de tempo mais curto. As diferenças entre as curvas que representam 20 e 60 minutos não são significativas, encontrando pequenos erros experimentais como é visto para a amostra contendo 75% de óleo de linhaça na figura 5.7 e para a mostra contendo 50% de óleo de linhaça na figura 5.8.

Com os resultados obtidos pode-se supor que os equilíbrios das reações foram atingidos para temperatura de reação de 80°C e garantir que os equilíbrios foram atingidos para temperatura de reação de 95°C. Já para as reações realizadas a 60°C, seria necessário uma reação com tempo maior que 60 minutos para atingir o equilíbrio.

As figuras 5.9 a 5.16 apresentam os resultados de consistência em g/cm<sup>2</sup> das gorduras obtidas antes e após a reação de interesterificação. As consistencias foram medidas de 5 a 40°C com intervalos de 5°C. Pode-se observar pelas figuras 5.9 a 5.16 que em geral a consistências das gorduras antes da interesterificação (amostras 1 a 5) são maiores do que os valores de consistência das gorduras após a interesterificação (amostras 6 a 25).

Esta análise está muito sujeita a erros experimentais devido à dificuldade de manter temperaturas constantes de análise. Por exemplo, as temperaturas ambientes dos diferentes dias de análises nunca são iguais. A ordem em que são analisadas as amostras também pode influenciar, como por exemplo em um dia muito quente, após abrir diversas vezes a estufa de incubação para a realização das análises, pode-se alterar a temperatura das últimas amostras analisadas.

Nas figuras 5.12 e 5.15 pode-se notar a presença de um erro sistemático que apareceu pelo fato que consistências obtidas para amostras interesterificadas são maiores que as amostras sem interesterificação, o que não foi notado nos outros casos.

As medidas de consistência também se tornam cada vez menores com o aumento da temperatura, devido à fusão gradual dos cristais (RODRIGUES, 2002). Como era previsto, as amostras que contêm maior quantidade de óleo de linhaça, resultaram em uma consistência menor em relação às outras amostras, em todas as temperaturas, inclusive antes da interesterificação como mostra a figura 5.10.

As amostras 23 e 24 não apresentaram valor de consistência já a 5°C, e mais uma vez o óleo de linhaça puro não pôde ser medido devido a seu baixo ponto de fusão, como mostra a Tabela 5.2.

Para que o produto apresente uma boa espalhabilidade, os resultados de consistência devem-se encontrar entre 200 e 800 g/cm<sup>2</sup> (HAIGHTON, 1959). Para o caso de margarinas, esta espalhabilidade deve se encontrar na faixa de temperatura que tem como limites a temperatura de refrigeração doméstica (5-8°C) e a temperatura ambiente (25-30°C) (RODRIGUES, 2002). Na tabela 5.2, pode-se observar que a 5°C, as amostras 14 a 20 encontraram-se dentro dos limites, já a 30°C apenas as amostras 2 e 8 estão dentro dos limites de espalhabilidade.

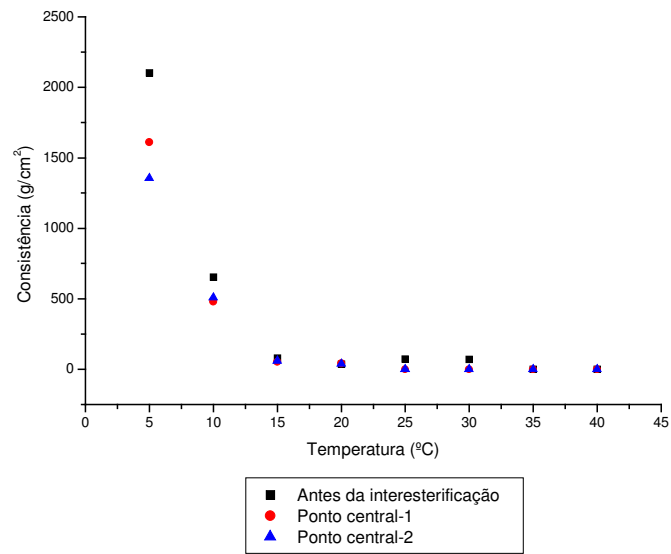


Figura 5.9. Consistência dos Experimentos realizados nos pontos centrais

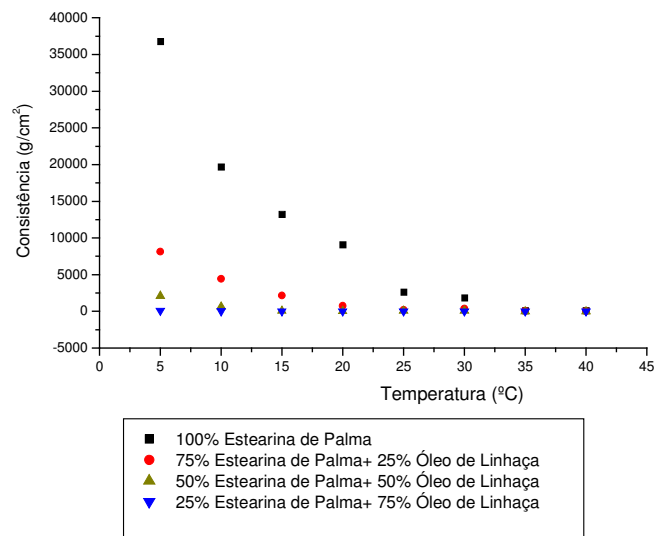


Figura 5.10. Consistência das misturas antes da interesterificação

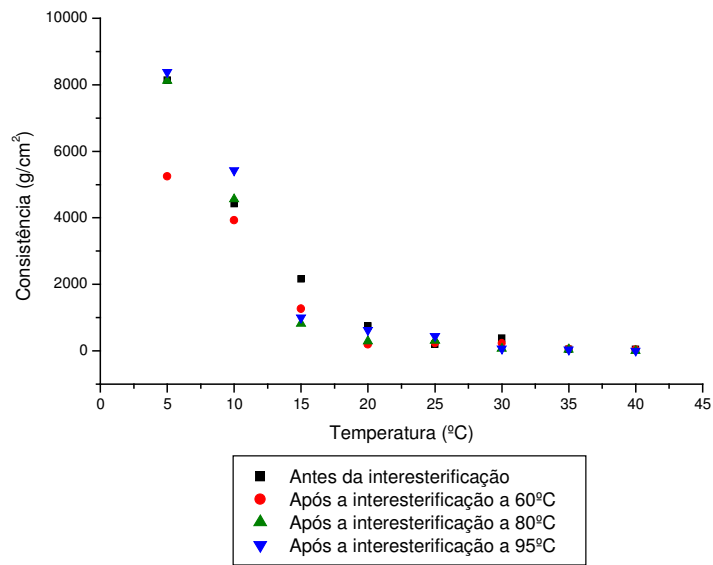


Figura 5.11. Consistência das amostras com 25% de óleo de linhaça nas reações com 20 minutos.

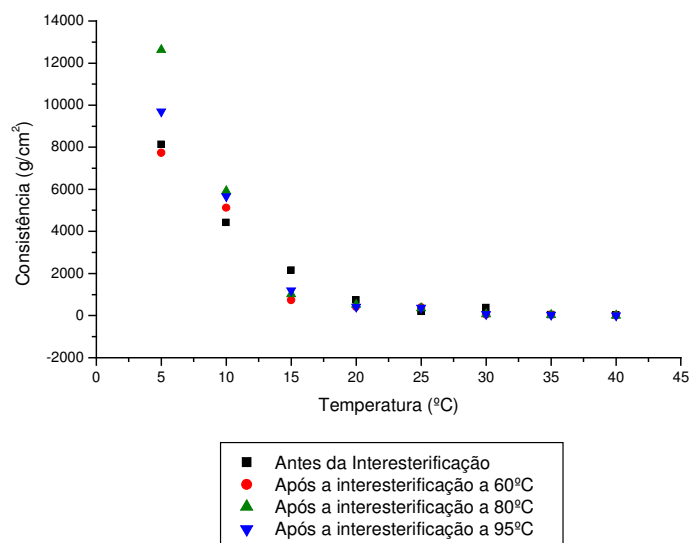


Figura 5.12. Consistência das amostras com 25% de óleo de linhaça nas reações com 60 minutos.

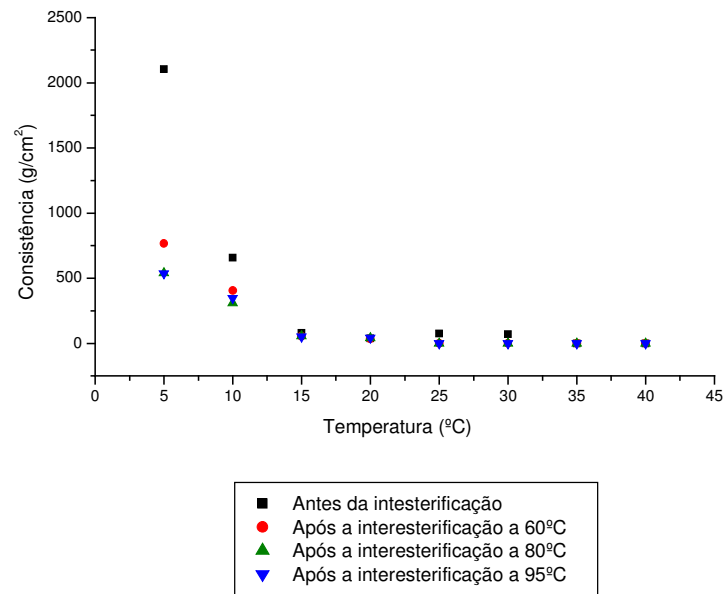


Figura 5.13. Consistência das amostras com 50% de óleo de linhaça nas reações com 20 minutos.

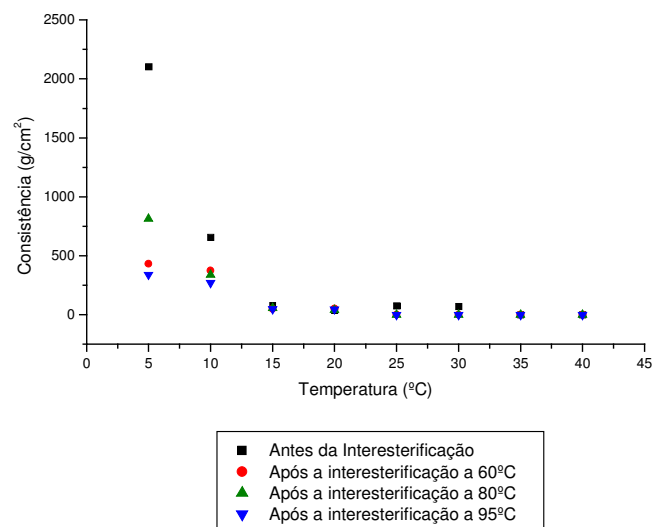


Figura 5.14. Consistência das amostras com 50% óleo de linhaça nas reações com 60 minutos.



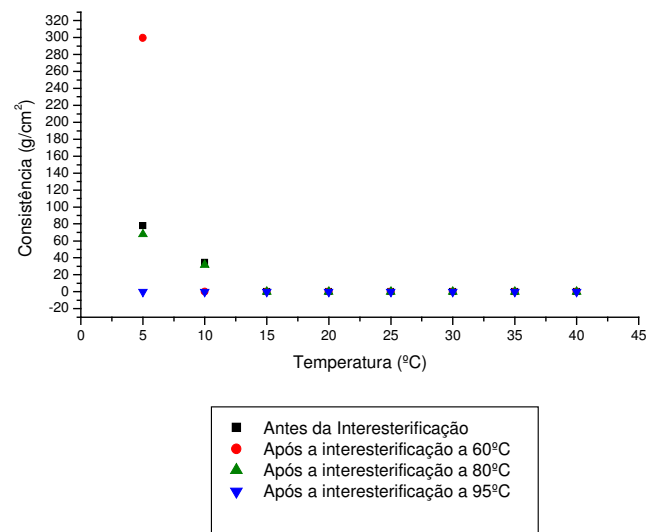


Figura 5.15. Consistência das amostras com 75% óleo de linhaça nas reações com 20 minutos

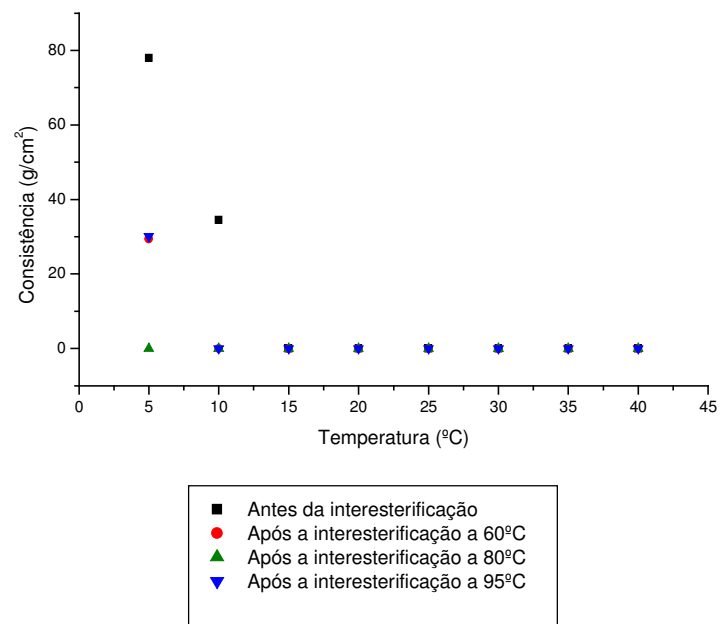


Figura 5.16. Consistência das amostras com 75% óleo de linhaça nas reações



### 5.1.2. Modelos Matemáticos

A partir dos dados experimentais de ponto de amolecimento, ponto de fusão e consistência são testados modelos matemáticos iniciais por regressão para correlacionar as propriedades analisadas com as variáveis independentes. Primeiramente, é utilizado o método de regressão linear múltipla para um modelo de 1ª ordem. Para os modelos de 2ª e 3ª ordem é utilizado o método de regressão PLS, devido ao maior número de parâmetros no modelo que leva à diminuição do número de graus de liberdade. Para o modelo de 2ª ordem seria viável a aplicação da regressão linear múltipla, mas por questões de padronização foi tomada a decisão de utilizar o PLS. Para os modelos de 1ª ordem, não é necessária a utilização do PLS, porque eles possuem 3 e 4 parâmetros respectivamente.

A partir dos dados experimentais são desenvolvidos quatro modelos matemáticos iniciais, descritos na tabela 5.3.

Tabela 5.3. Modelos matemáticos iniciais

Modelo	Ordem	Termos do Modelo (Regressores)									
1	1	$X_1$	$T$	$t$							
2	1	$X_1$	$X_2$	$T$	$t$						
3	2	$X_1$	$X_2$	$T$	$t$	$X_1 T$	$X_1 t$	$X_1 X_2$	$Tt$	$T^2$	$t^2$
4	3	$X_1$	$X_2$	$T$	$t$	$X_1 T$	$X_1 t$	$X_1 X_2$	$Tt$	$T^2$	$t^2$
		$X_1 X_2 T$	$X_1 X_2 t$	$X_1 T t$	$X_1 T^2$	$X_1 t^2$	$T^2 t$	$T t^2$	$T^3$	$t^3$	

Onde:

$X_1$ : Composição de óleo de linhaça

$X_2$ : Composição de estearina de palma

$T$ : Temperatura

$t$ : Tempo

O modelo matemático de 1º grau é desenvolvido de duas formas diferentes: uma sem a adição dos dados da composição de estearina de palma na matriz X (Modelo 1) e outra com a adição destes dados (Modelo 2). Este estudo é feito devido à soma das duas composições presentes sempre ser igual a um. A intenção é avaliar se há diferenças significativas nos resultados dos dois modelos.

Quanto maior o grau do modelo, melhor é o ajuste, porque no caso de modelos de 2ª e 3ª ordens, são utilizadas combinações de 2ª e 3ª ordem e é possível modelar alguma interação existente entre os componentes. Os modelos são avaliados por gráficos de paridade, gráficos de resíduos “studentizados” e coeficientes de regressão. As figuras 5.17 a 5.26 apresentam os resultados obtidos, onde  $Y_1$  são os dados de ponto de amolecimento,  $Y_2$  são os dados de ponto de fusão,  $Y_3$  são os dados de consistência a 5°C e  $Y_4$  são os dados de consistência a 25°C.

Os gráficos de paridade mostram a correlação atingida pelo modelo, sendo um bom indicativo de quanto o modelo está ajustado aos dados reais. Quanto mais os valores representados neste gráfico se aproximarem de uma reta, melhor é o ajuste do modelo. Para a regressão PLS, utilizando o método de validação cruzada “*leave one out*”, os gráficos de paridade representam a previsão de cada Y obtido por predição externa (“*leave one out*”) com o valor de Y medido, em comparação com os desvios padrões.

São utilizados gráficos de resíduos “studentizados” em função do “*leverage*” para estudar a existência de pontos fora de padrão (outliers). O “*leverage*” indica a influência dos pontos em relação a correlação encontrada pela regressão, quanto maior o “*leverage*”, maior a influência do ponto sobre o modelo. Os resíduos “studentizados” são uma medida de quanto os pontos se desviam das predições do modelo. Quanto mais distante de zero o valor se encontra, isto é, quanto mais diferente de zero o “*leverage*” e o resíduo, mais o ponto pode ser classificado como fora de padrão.

Na tabela 5.4 são encontrados os coeficientes de regressão para todos os modelos desenvolvidos. Quanto melhor o ajuste do modelo, mais os coeficientes de regressão se aproximam de um.

Para o Modelo 1, observa-se na figura 5.17 que para  $Y_1, Y_2, Y_3$  e  $Y_4$  o modelo está mal ajustado, devido à grande dispersão da maioria dos pontos em relação a reta principal representada nos gráficos. Observando a figura 5.18, não é notada existência de pontos fora do padrão, todos os resíduos studentizados encontram-se dentro da faixa de -1,5 a 2,0. A falta de ajuste se comprova pelo baixo coeficiente de regressão apresentado na Tabela 5.4.

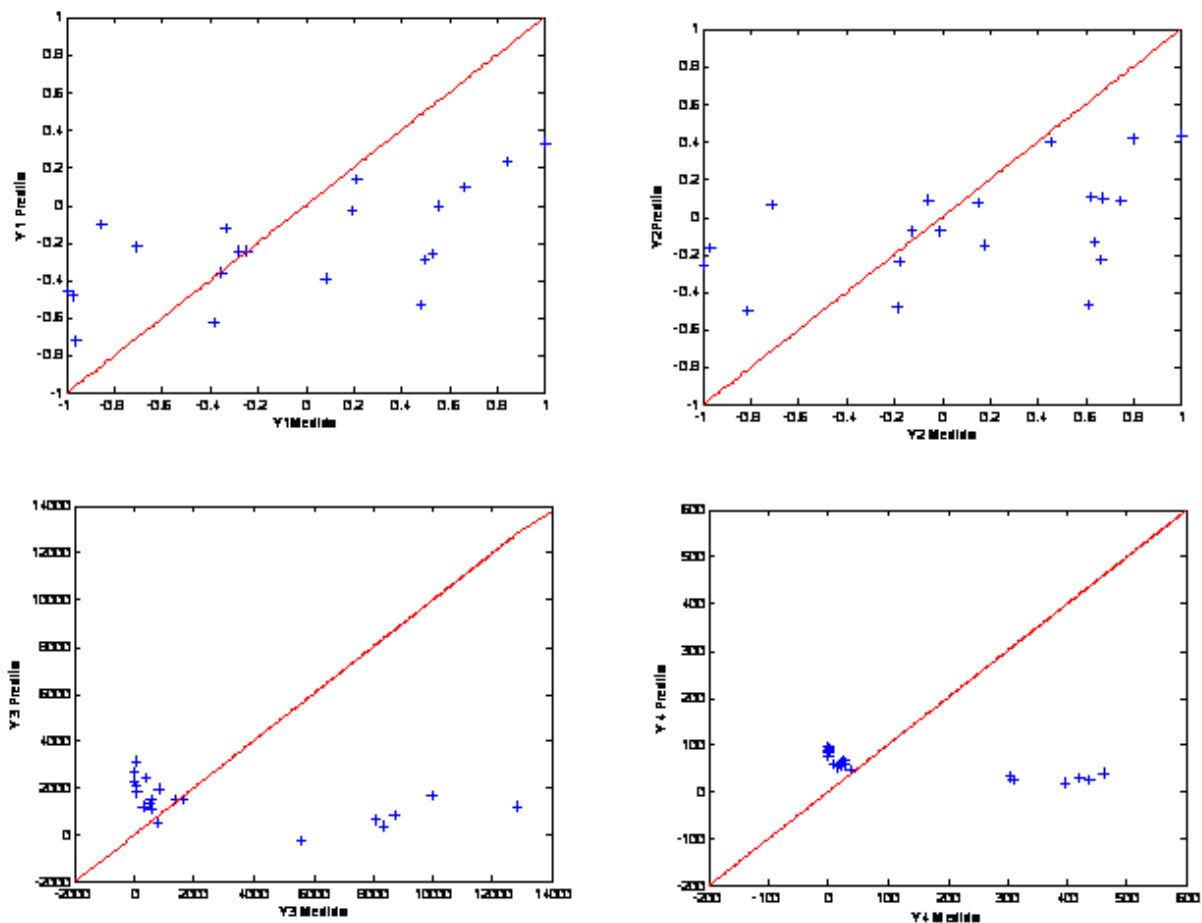


Figura 5.17. Gráficos de Paridade do Modelo 1.

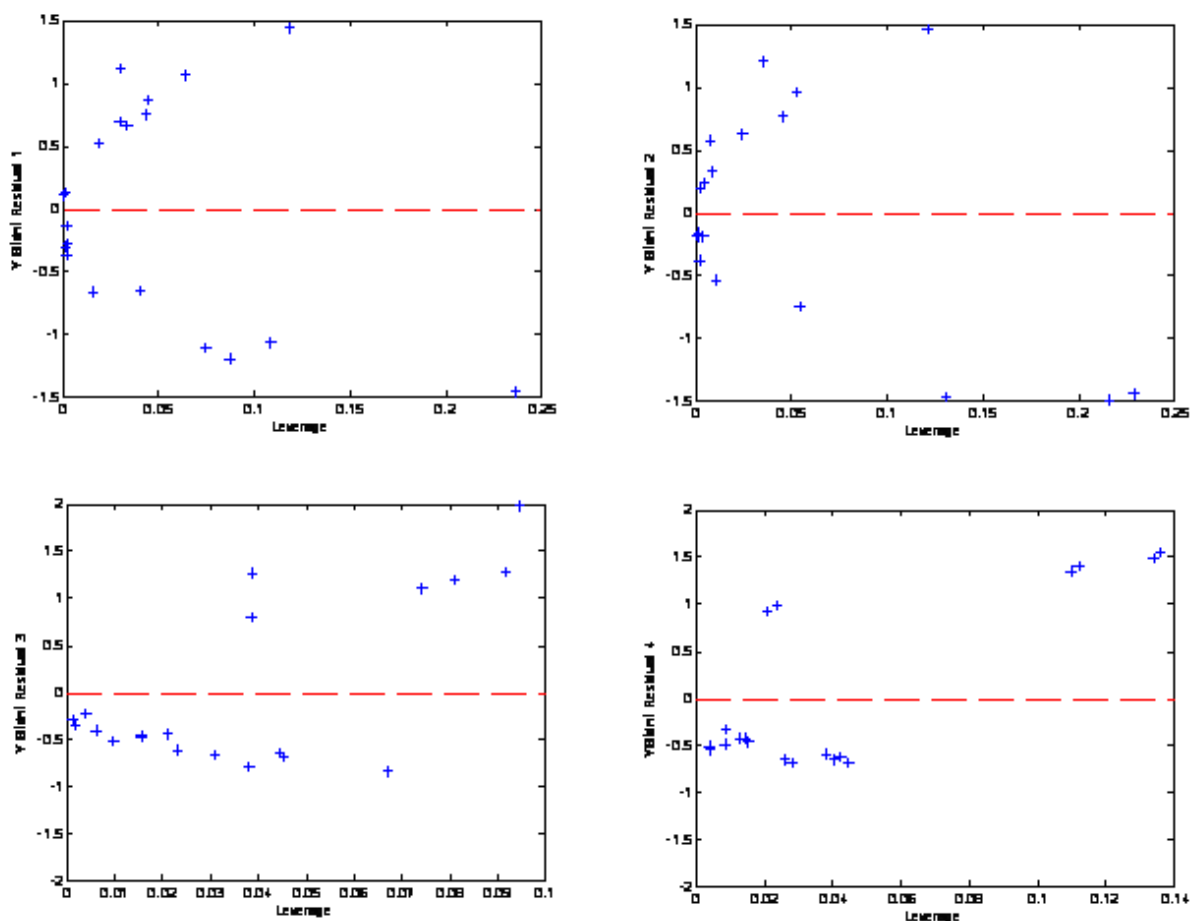


Figura 5.18. Gráficos de Resíduos “Studentizados” do Modelo 1.

A figura 5.19 apresenta os gráficos de paridade do modelo 2. Notamos uma melhora de correlação em relação ao modelo 1. Pelos gráficos de resíduos “studentizados” da figura 5.20 também não se verificam pontos fora do padrão, todos os resíduos studentizados encontram-se dentro de  $-1,5$  e  $2,0$ . O coeficiente de regressão apresentou melhora em relação ao modelo 1 como pode ser visto na tabela 5.4.

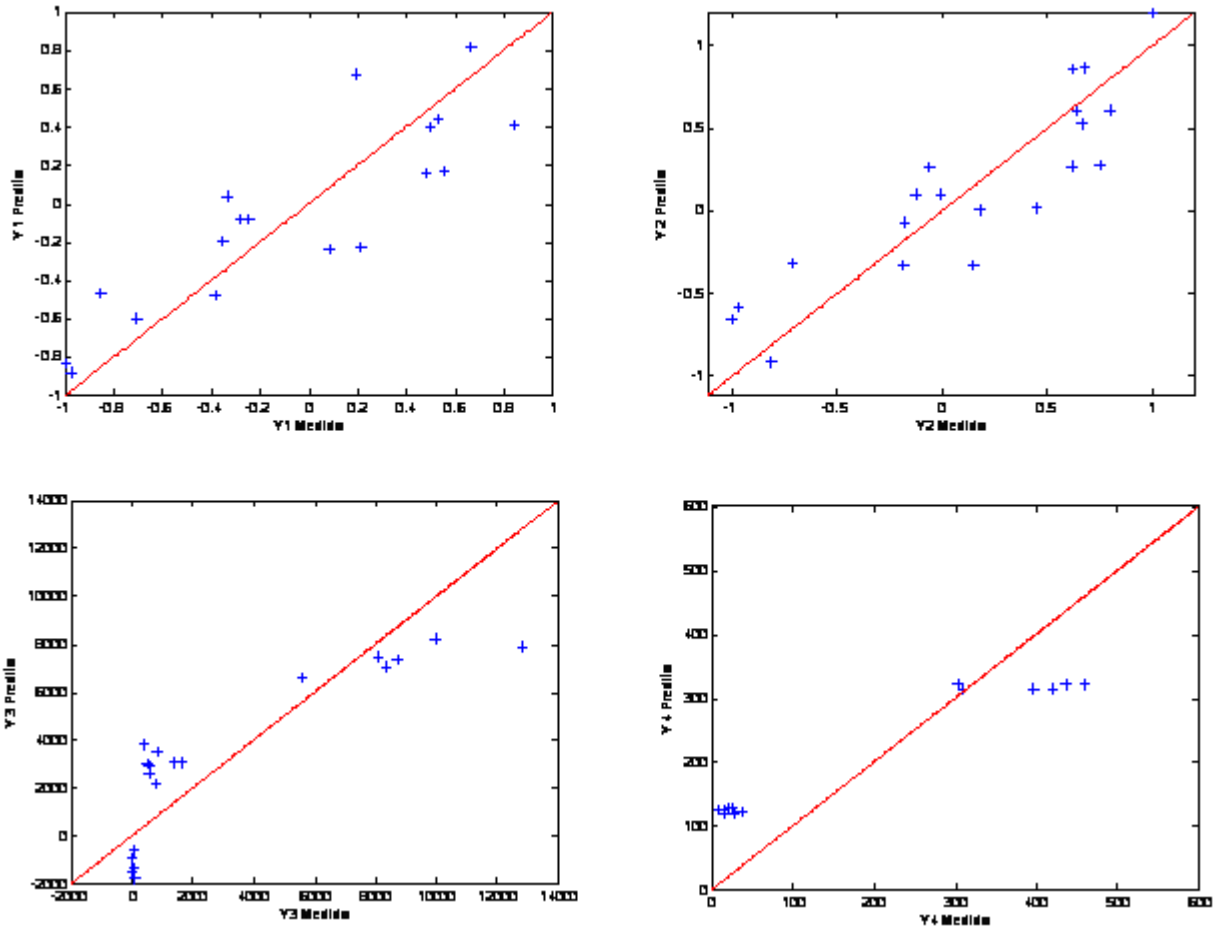
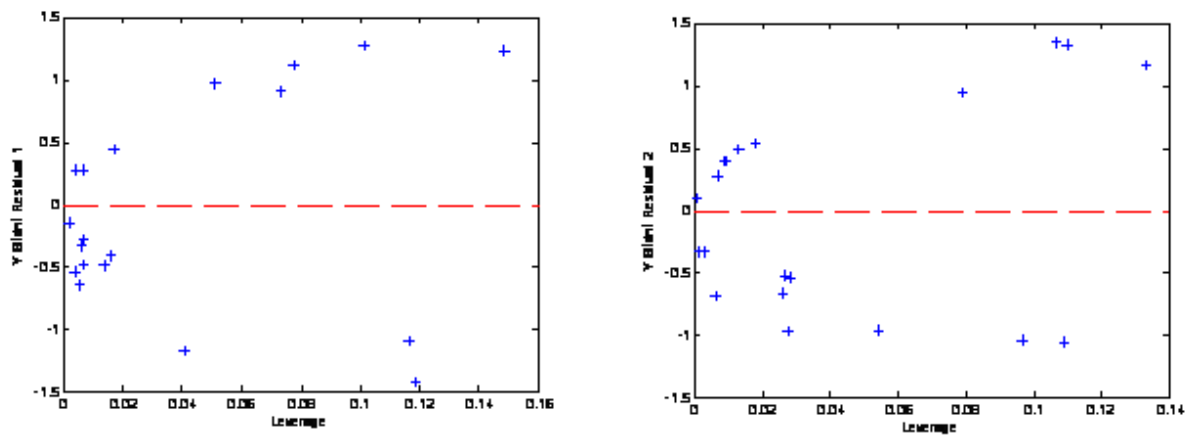


Figura 5.19. Gráficos de Paridade do Modelo 2



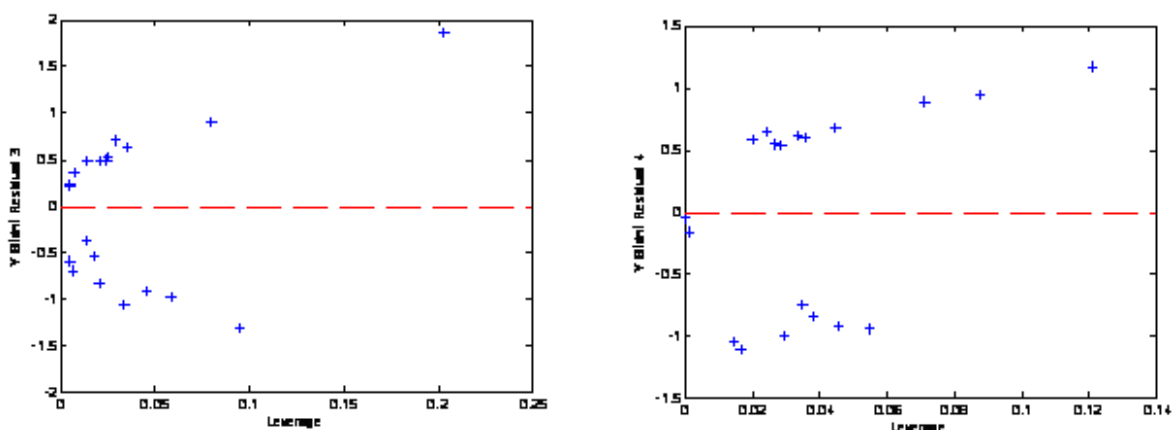


Figura 5.20. Gráficos de Resíduos “Studentizados” do Modelo 2

Para o modelo 3, é utilizada a regressão PLS. Estudos preliminares do desenvolvimento de um modelo envolvendo as quatro variáveis (ponto de amolecimento, ponto de fusão, consistência a 5°C, consistência a 25°C) não atingiram resultados satisfatórios, indicando que não é adequado a utilização deste caminho, portanto, a opção é a separação em dois modelos de regressão PLS, um para os dados de ponto de amolecimento e ponto de fusão e outro para os dados de consistência a 5 °C e consistência a 25°C. As combinações de 2ª ordem são adicionadas à matriz X, como pode ser visto na tabela 5.3. Não são utilizados pré-tratamentos para X e Y e a regressão utilizada é a da algoritmo SIMPLS pelo método de validação cruzada, “leave one out”. Analisando os gráficos da figura 5.21, são escolhidas 6 LV’s para  $Y_1$  e  $Y_2$ , pois tanto para  $Y_1$  como para  $Y_2$ , 6 LV’s apresenta os valores de RMSECV (que equivale ao PRESS, vide seção 4.2) próximos aos mínimos, explicando 98,11% da variância em X ( $X_1$  e  $X_2$  simultaneamente) e 89,41% em Y ( $Y_1$  e  $Y_2$  simultaneamente). Para  $Y_3$  e  $Y_4$ , são escolhidas 8 LV’s. Apesar da figura 5.21 indicar 9 LV’s, optamos em utilizar o modelo com menor número de LV’s. 8 LV’s explica 99,07% da variância em X ( $X_3$  e  $X_4$  simultaneamente) e 91,59% em Y ( $Y_3$  e  $Y_4$  simultaneamente) mas seria interessante no futuro verificar o desempenho caso fosse escolhido 9 LV’s. Observando a figura 5.23, não são verificados resíduos studentizados fora do padrão para todos os casos, todos os pontos se encontram na faixa de  $-2,0$  a  $2,0$ . Os coeficientes de regressão apresentam um bom resultado, como pode ser visto na Tabela 5.4.



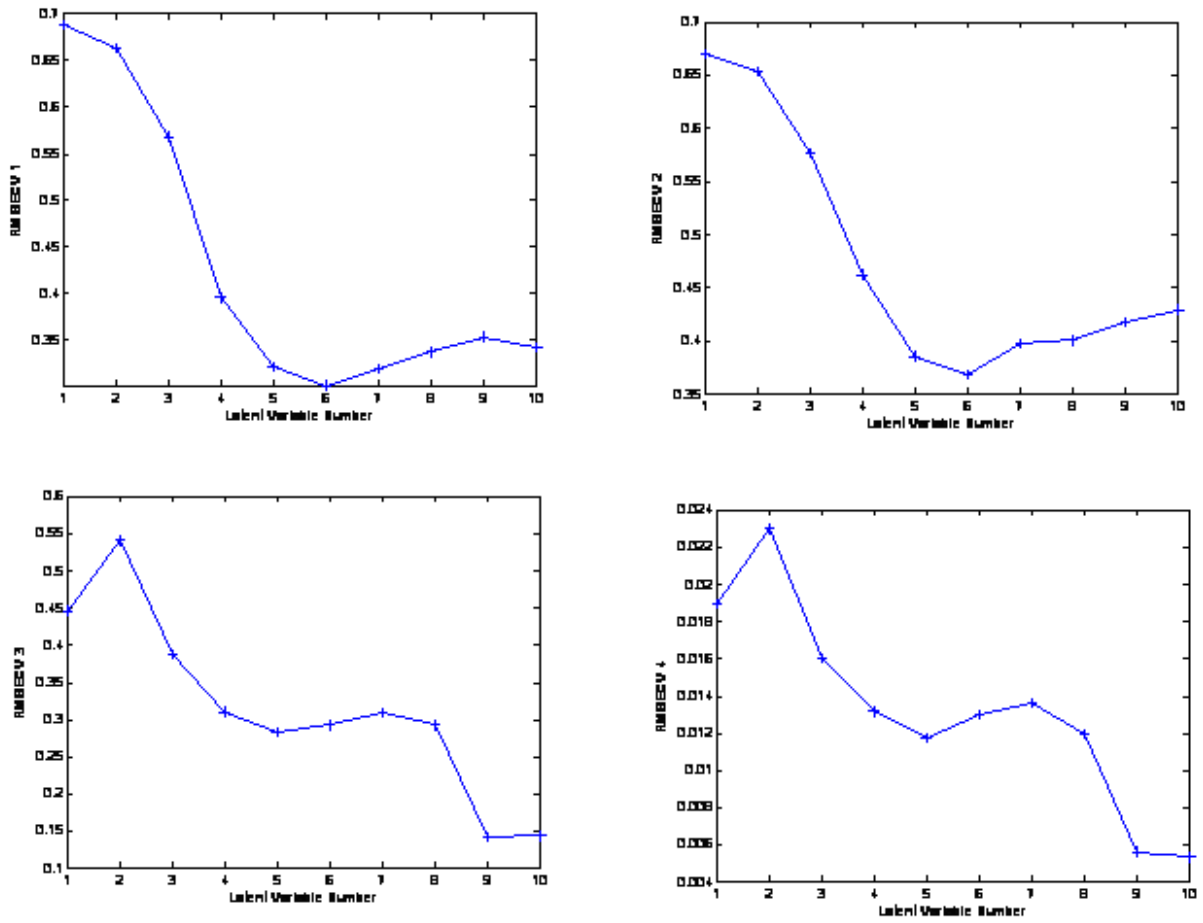
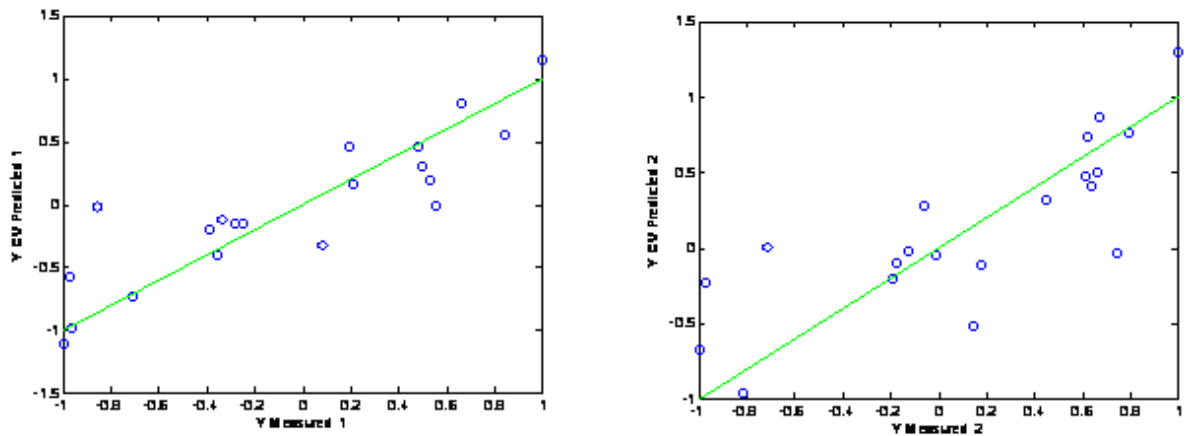


Figura 5.21. Gráficos para a escolha de variáveis latentes para o Modelo 3.



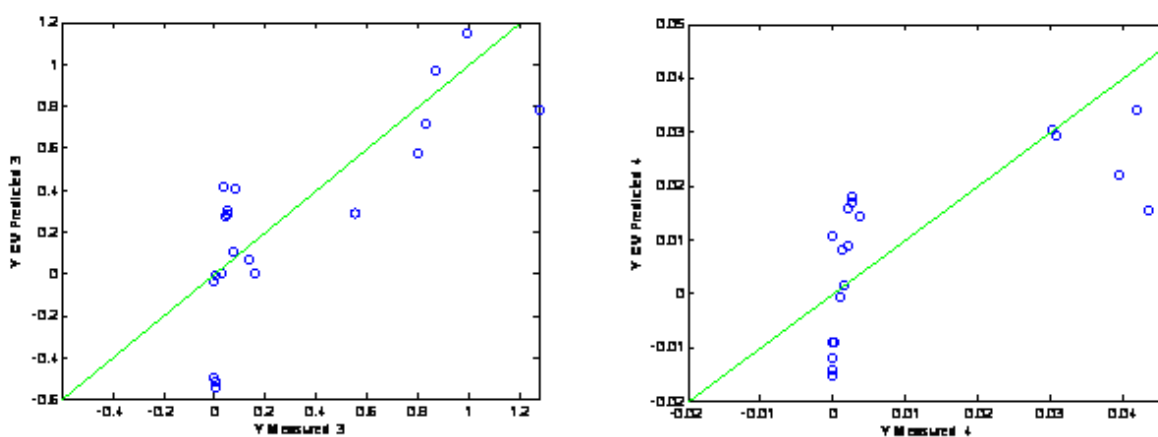


Figura 5.22. Gráficos de Paridade do Modelo 3

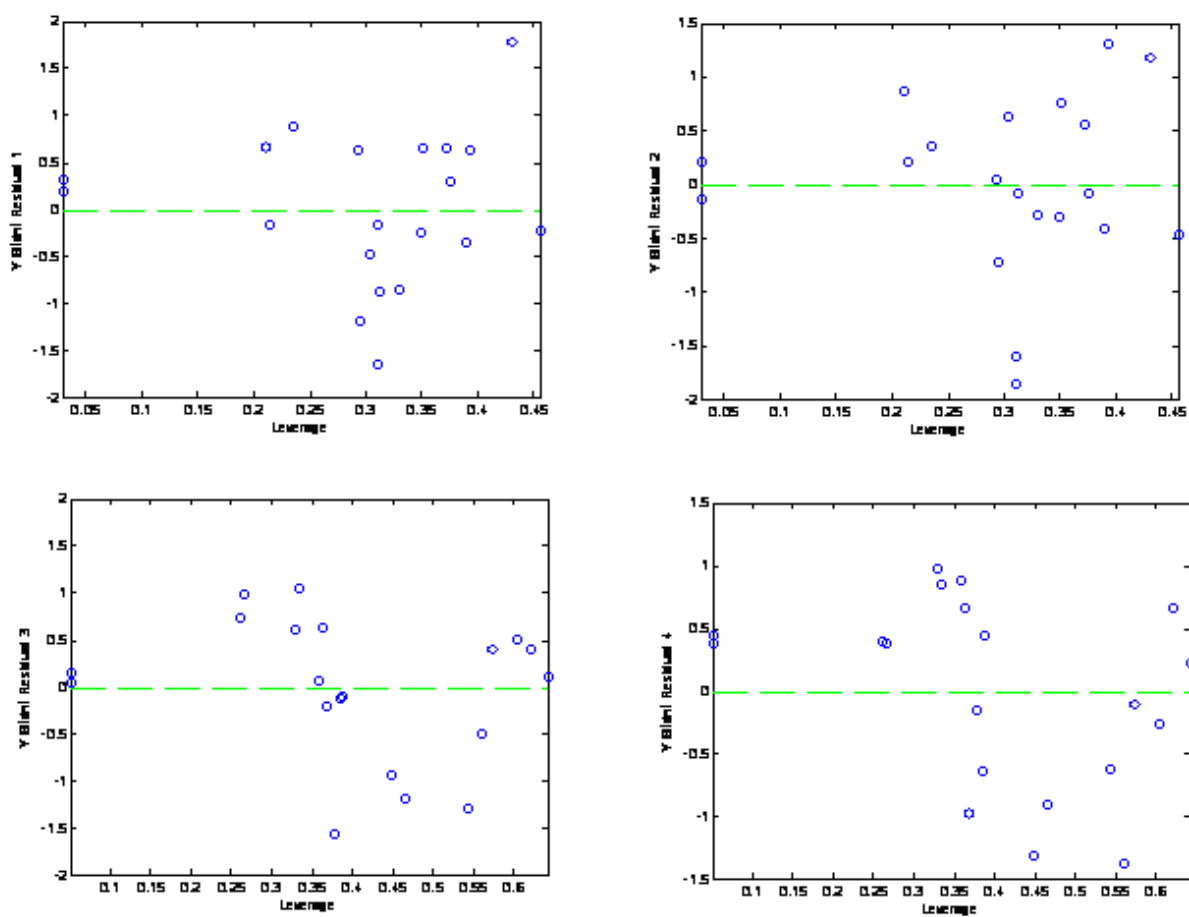
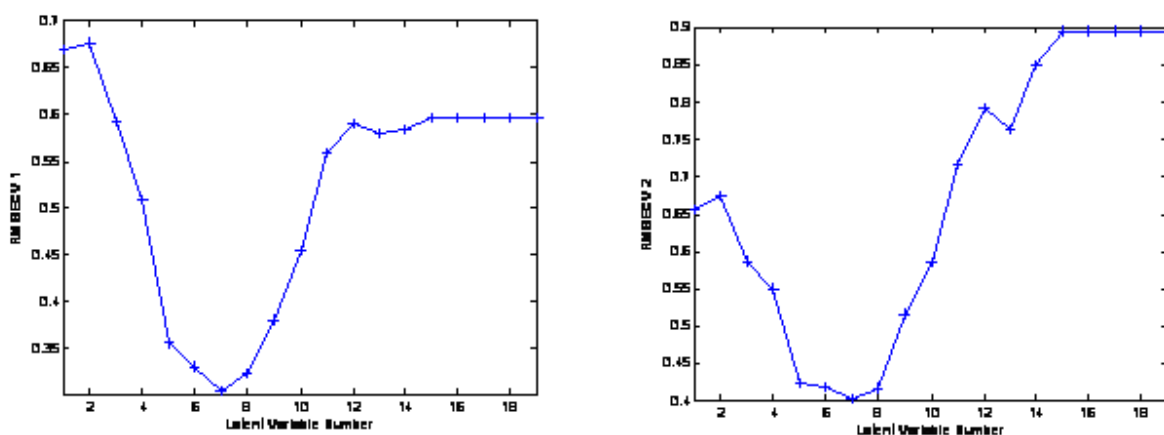


Figura 5.23. Gráficos dos resíduos "studentizados" do Modelo 3

Para o modelo 4, também é utilizada a regressão PLS, uma para os dados de ponto de amolecimento e ponto de fusão e outra para os dados de consistência a 5°C e consistência a 25°C. São adicionadas combinações de 3ª ordem na matriz X (Tabela 5.3). Igualmente ao modelo 3, não são utilizados pré-tratamentos para X e Y e a regressão utilizada é a SIMPLS pelo método de validação cruzada. Analisando os gráficos da figura 5.24, são escolhidas 7 LV's para  $Y_1$  e  $Y_2$ , pois corresponde a valores de RMSECV próximos dos mínimos tanto para  $Y_1$  como para  $Y_2$ , explicando 97,15% da variância em X ( $X_1$  e  $X_2$  simultaneamente) e 91,74% em Y ( $Y_1$  e  $Y_2$  simultaneamente). Para  $Y_3$  e  $Y_4$ , são escolhidas 13 LV's. Apesar da figura 5.24 indicar 14 LV's, a comparação entre os resultados dos modelos com treze e catorze LV's não apresenta muita variação, portanto optamos em utilizar o modelo com menor número de LV's. 13 LV's explica 99,98% da variância em X ( $X_3$  e  $X_4$  simultaneamente) e 99,56% em Y ( $Y_3$  e  $Y_4$  simultaneamente). Observando a figura 5.26, não são verificados pontos fora do padrão, pois para todos os casos, os resíduos studentizados se encontram na faixa – 1,5 a 1,5. O coeficiente de regressão apresenta bom resultado como visto na Tabela 5.4.

Os parâmetros obtidos para todos os modelos encontram-se na Tabela 5.5.



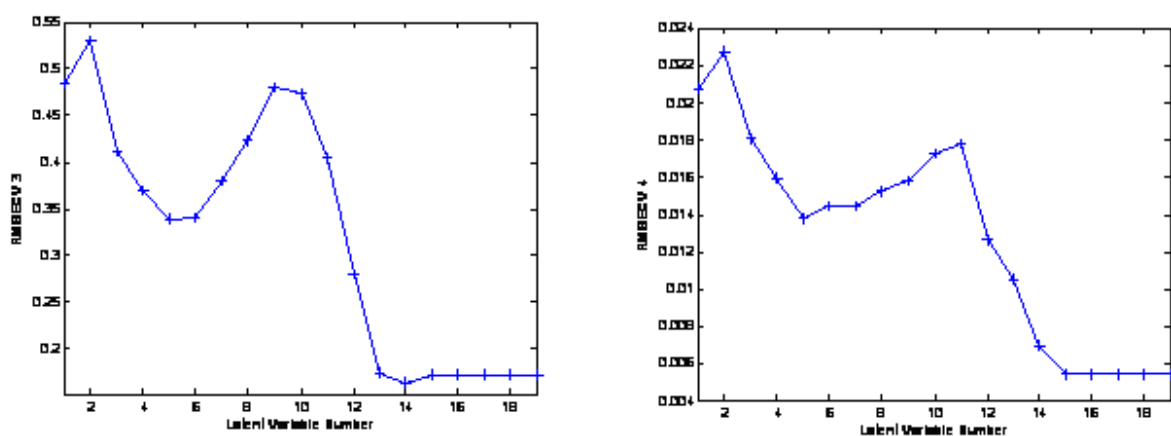


Figura 5.24. Gráficos para a escolha de variáveis latentes para o Modelo 4

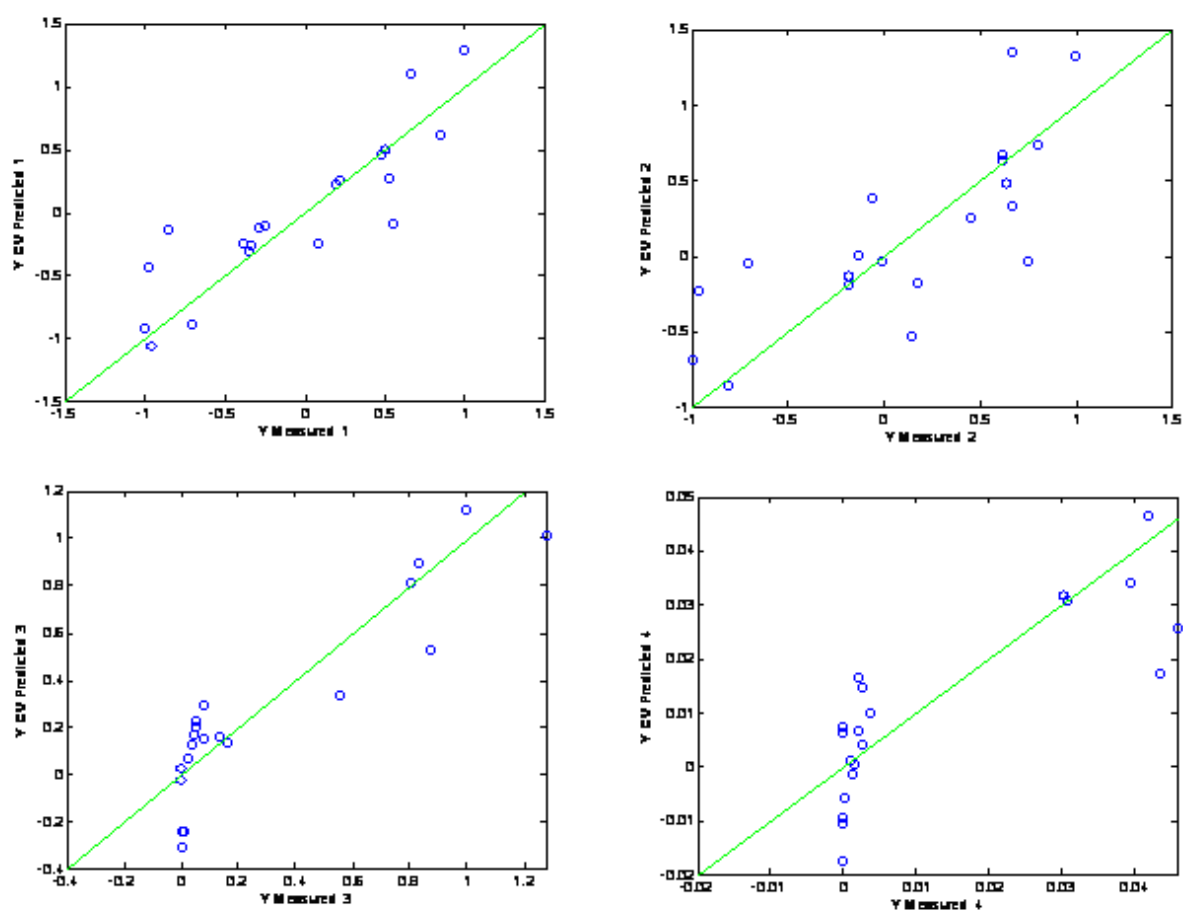


Figura 5.25. Gráficos de Paridade do Modelo 4

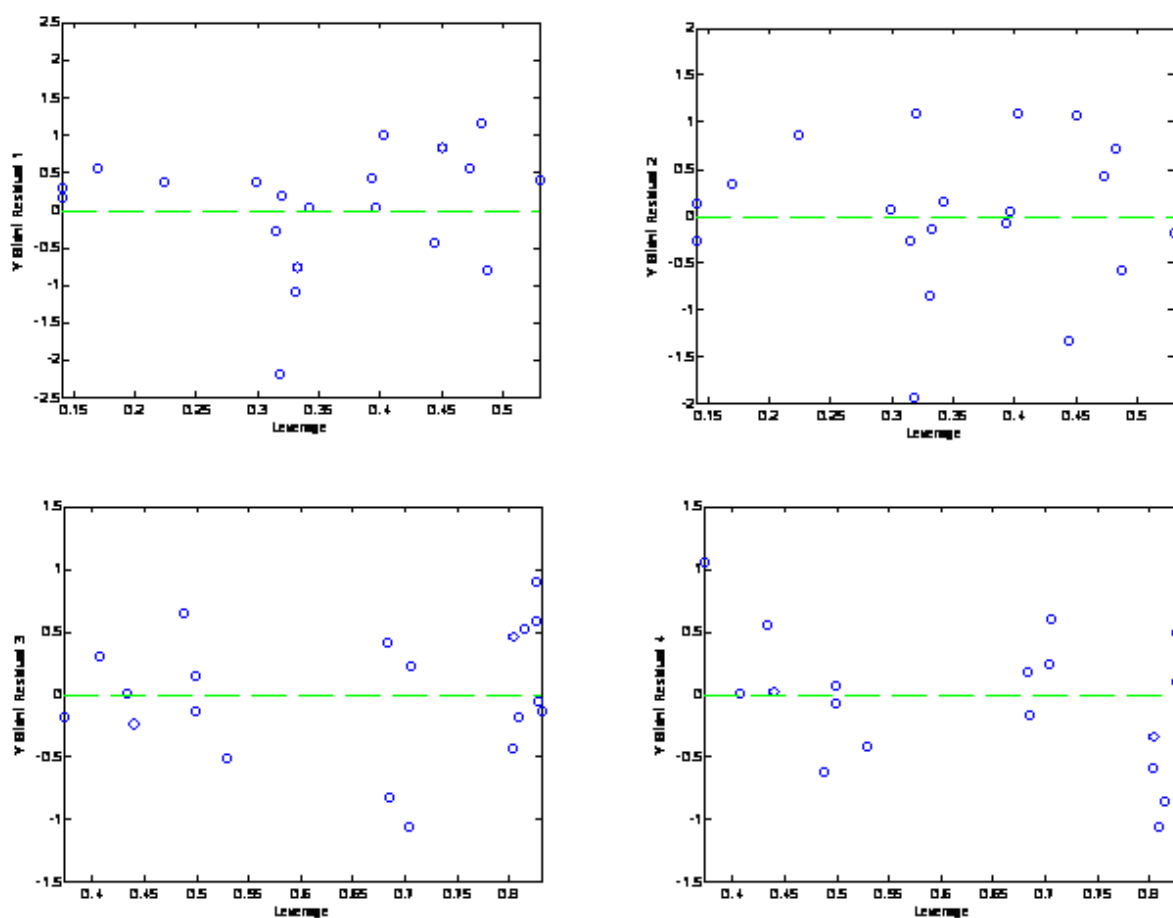


Figura 5.26. Gráficos dos resíduos "studentizados" do Modelo 4

Tabela 5.4. Coeficientes de Regressão dos modelos

	Ponto de Amolecimento	Ponto de Fusão	Consistência 5°C	Consistência 25°C
Modelo 1	0,3027	0,1638	-0,3825	-0,3800
Modelo 2	0,8134	0,7830	0,7276	0,7323
Modelo 3	0,9166	0,8649	0,8693	0,8583
Modelo 4	0,9423	0,8869	0,9932	0,9822

Tabela 5.5. Parâmetros dos Modelos

Parâmetros para ponto de amolecimento e ponto de fusão								
Termos	Modelo 1		Modelo 2		Modelo 3		Modelo 4	
	Y1	Y2	Y1	Y2	Y1	Y2	Y1	Y2
X <sub>1</sub>	-0,3909	-0,0643	-1,3091	-1,0436	-1,4281	-1,2178	-0,9946	-0,8391
X <sub>2</sub>	---	---	1,2443	1,3271	1,1378	1,1835	0,6589	0,7333
T	-0,3105	-0,2842	-0,3258	-0,3005	-0,1767	-0,1494	-0,1104	-0,0784
t	-0,1187	-0,1663	-0,1187	-0,1663	0,0120	0,0033	0,1174	0,0415
X <sub>1</sub> T	---	---	---	---	-0,2657	-0,2966	-0,3340	-0,3583
X <sub>1</sub> t	---	---	---	---	-0,2774	-0,3582	-0,4389	-0,5275
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	---	---	---	---	-0,0401	0,0236	-0,0375	0,0125
Tt	---	---	---	---	0,1095	0,1057	-0,0242	-0,0265
T <sup>2</sup>	---	---	---	---	0,3383	0,1103	0,4752	0,2729
t <sup>2</sup>	---	---	---	---	-0,0891	0,0989	0,2945	0,4505
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> T	---	---	---	---	---	---	-0,0795	-0,0730
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> t	---	---	---	---	---	---	0,0430	0,0376
X <sub>1</sub> Tt	---	---	---	---	---	---	0,2511	0,2702
X <sub>1</sub> T <sup>2</sup>	---	---	---	---	---	---	-0,3277	-0,4099
X <sub>1</sub> t <sup>2</sup>	---	---	---	---	---	---	-0,6795	-0,5610
T <sup>2</sup> t	---	---	---	---	---	---	-0,2161	0,0066
Tt <sup>2</sup>	---	---	---	---	---	---	-0,0203	0,0012
T <sup>3</sup>	---	---	---	---	---	---	0,0055	-0,0242
t <sup>3</sup>	---	---	---	---	---	---	0,1174	0,0415

Parâmetros para consistência a 5°C e 25°C ( $\times 10^4$ )								
Termos	Modelo 1		Modelo 2		Modelo 3		Modelo 4	
	Y3	Y4	Y3	Y4	Y3	Y4	Y3	Y4
X <sub>1</sub>	2,8960	0,1156	-0,5843	-0,0262	-0,0282	-0,0066	0,9509	0,0425
X <sub>2</sub>	---	---	1,1843	0,0512	1,6985	0,0696	2,4252	0,0853
T	0,5270	0,0060	0,0381	0,0000	0,4179	0,0116	0,4575	0,0147
t	0,4278	-0,0038	0,0428	-0,0004	0,1087	-0,0046	0,2370	0,0045
X <sub>1</sub> T	---	---	---	---	-0,7469	-0,0219	-0,2663	-0,0024
X <sub>1</sub> t	---	---	---	---	-0,1364	0,0082	-0,2881	0,0024
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	---	---	---	---	-2,6617	-0,1024	-6,1767	-0,2523
Tt	---	---	---	---	-0,0042	-0,0001	-0,0388	0,0000
T <sup>2</sup>	---	---	---	---	-0,0751	0,0054	-0,3125	0,0173
t <sup>2</sup>	---	---	---	---	0,0854	-0,0003	0,2642	0,0079
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> T	---	---	---	---	---	---	-1,1044	-0,0457
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> t	---	---	---	---	---	---	-1,2000	-0,0494
X <sub>1</sub> Tt	---	---	---	---	---	---	0,0639	-0,0002
X <sub>1</sub> T <sup>2</sup>	---	---	---	---	---	---	0,4801	-0,0253
X <sub>1</sub> t <sup>2</sup>	---	---	---	---	---	---	-0,6050	-0,0175
T <sup>2</sup> t	---	---	---	---	---	---	-0,0547	-0,0005
Tt <sup>2</sup>	---	---	---	---	---	---	0,0125	-0,0025
T <sup>3</sup>	---	---	---	---	---	---	-0,0700	-0,0011
t <sup>3</sup>	---	---	---	---	---	---	0,2370	0,0045

### 5.1.3. Otimização

A otimização foi realizada pela programação não-linear, utilizando a função “fmincon” do Matlab. Esta função utiliza o método de programação quadrática sucessiva para encontrar o mínimo de uma função multivariada com restrições não lineares (Matlab 6.5, 2002), como descrito anteriormente no item 4.3. Os modelos utilizados na otimização foram os modelos 2, 3 e 4. O modelo 1 não foi utilizado nesta iteração

devido à escolha feita de utilização do modelo 2 como o modelo de 1ª ordem, devido aos resultados anteriores.

A função objetivo  $f(x)$ , que deve ser minimizada é a composição de estearina de palma, para a obtenção de um produto com boas características nutricionais devido ao óleo de linhaça.

$$\min_x(x_2) \quad (5.1)$$

onde  $x_2$  é a composição de estearina de palma

A restrição de igualdade linear é descrita pela soma das composições de estearina de palma e óleo de linhaça que deve ser igual a um:

$$Aeq * x = beq \quad (5.2)$$

$$Aeq = [1 \quad 1 \quad 0 \quad 0] \quad beq = [1] \quad x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ t \\ T \end{bmatrix} \quad (5.3)$$

onde  $x_1$  e  $x_2$  são as composições de óleo de linhaça e estearina de palma, respectivamente.

Os limites das restrições de desigualdade foram estabelecidos de acordo com o objetivo de obtenção de uma gordura para a fabricação de margarinas. Para ponto de amolecimento, a faixa deve ser de 28°C a 31°C, para ponto de fusão de 34°C e 37°C e para o intervalo de temperatura de 5°C a 25°C a consistência deve estar entre 200 g/cm<sup>2</sup> e 800 g/cm<sup>2</sup>.

As restrições de desigualdade não-lineares são representadas por funções descritas pelos modelos matemáticos e pelos limites superiores e inferiores que o



sistema deve obedecer. Partindo como exemplo do modelo 3, para o modelo de ponto de amolecimento ( $Y_1$ ) as restrições de desigualdades ficam:

$$28 < Y_1 < 31 \quad (5.4)$$

$$c(x) \leq 0 = P_i * T = [-1,42 \quad 1,13 \quad -0,17 \quad 0,01 \quad -0,27 \quad -0,28 \quad -0,04 \quad 0,11 \quad 0,34 \quad -0,09] * \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \\ T \\ t \\ x_1 T \\ x_1 t \\ x_1 x_2 \\ T t \\ T^2 \\ t^2 \end{bmatrix} \leq 31 \quad (5.5)$$

$$c(x) \leq 0 = P_i * T = [-1,42 \quad 1,13 \quad -0,17 \quad 0,01 \quad -0,27 \quad -0,28 \quad -0,04 \quad 0,11 \quad 0,34 \quad -0,09] * \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \\ T \\ t \\ x_1 T \\ x_1 t \\ x_1 x_2 \\ T t \\ T^2 \\ t^2 \end{bmatrix} \leq -28 \quad (5.6)$$

Onde a matriz  $P_i$  apresentam os parâmetros dos modelos, a matriz  $T$  apresenta os termos do modelo e 31 e 28 são os limites máximo e mínimo para o ponto de amolecimento.

A tabela 5.6 e a tabela 5.7 apresentam os resultados obtidos pela otimização para as variáveis independentes e dependentes, respectivamente.

Tabela 5.6. Resultados para as variáveis independentes obtidos pela otimização.

	Composição de estearina de palma (%)	Composição de Óleo de Linhaça (%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Modelo 2	35	65	94	60
Modelo 3	40	60	94	44
Modelo 4	35	65	94	43

Tabela 5.7 Resultados para as variáveis dependentes obtidos pela otimização.

Modelos	2	3	4
Ponto de Amolecimento(°C)	29,1	34,3	31,9
Ponto de Fusão (°C)	37,0	37,0	34,0
Consistência a 5°C (g/cm <sup>2</sup> )	6734	4265	4337
Consistência a 25°C (g/cm <sup>2</sup> )	249	217	142

A partir dos resultados da Tabela 5.6, podemos verificar que a otimização dos três modelos conduziu a resultados semelhantes. De acordo com as conclusões anteriores, descritas na etapa experimental, afirmamos que os modelos não representam o sistema com exatidão. Pelos dados experimentais, verificamos que utilizando uma temperatura de 95°C, o equilíbrio já teria sido atingido a 20 minutos, e na otimização o tempo mínimo obtido foi de 43 minutos. Por outro lado os pontos são inviáveis pois não são respeitadas todas as restrições propostas.

Para os resultados das variáveis dependentes, verificamos na tabela 5.7 valores estranhos para a consistência a 5°C. A opção foi continuar o estudo desta forma para a verificação da melhora dos resultados dos modelos e otimização após a aplicação dos critérios de projeto experimental ótimo.

Estes pontos obtidos na otimização são realizados experimentalmente para a validação dos modelos matemáticos. Os resultados dos experimentos dos pontos ótimos encontram-se na tabela 5.8.

Tabela 5.8. Resultados experimentais dos pontos ótimos

Modelos	2	3	4
Ponto de Amolecimento (°C)	37,6	29,8	38
Ponto de Fusão (°C)	44,7	41,9	45,9
Consistência a 5°C (g/cm <sup>2</sup> )	153,6	1095,5	123,1
Consistência a 25°C (g/cm <sup>2</sup> )	0	18,4	33,2

Comparando os resultados da tabela 5.7 com os da tabela 5.8, verificamos que os resultados destes modelos iniciais não são muito satisfatórios. Verificamos este resultado por exemplo para o ponto de amolecimento do modelo 2. O resultado teórico é 29,1°C e o prático 37,6°C. Os valores teóricos e experimentais devem coincidir para que o modelo seja validado, pois isto indicaria um ajuste do modelo que permitisse predições adequadas. Nenhum dos resultados experimentais está próximo do resultado teórico. Para a melhoria destes resultados são aplicados os critérios de projeto experimental ótimo. Os critérios de projeto experimental ótimo utilizados neste trabalho são o D-ótimo e o G-ótimo, que geram novos pontos experimentais para a obtenção das melhores informações para serem utilizadas no modelo matemático.

Juntamente com estes experimentos de validação, são feitos novos experimentos levando em conta uma região experimental próxima da obtida pelo resultado da otimização. Os experimentos estão descritos na tabela 5.9, os resultados de ponto de amolecimento, ponto de fusão na tabela 5.10 e os resultados de consistência na tabela 5.11.

Tabela 5.9- Pontos experimentais gerados a partir do resultado da otimização

Nº da amostra	Composição de óleo de linhaça (%)	Composição de estearina de palma (%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
26	60	40	80	20
27	60	40	80	40
28	65	35	94	20
29	60	40	94	20
30	60	40	94	30
31	60	40	60	20
32	60	40	60	40
33	60	40	60	60
34	60	40	70	20
35	60	40	70	40
36	60	40	70	60
37	40	60	60	20
38	40	60	60	40
39	40	60	60	60
40	40	60	70	20
41	40	60	70	40
42	40	60	70	60
43	40	60	80	20
44	40	60	80	40
45	40	60	80	60

Tabela 5.10 - Resultados de ponto de amolecimento e ponto de fusão dos experimentos 26 a 45

Nº da amostra	Ponto de Amolecimento (°C)	Ponto de Fusão (°C)
26	41,7	46,2
27	40,8	43,8
28	39,6	44,5
29	34,6	44,1
30	31,8	43,1
31	39,5	46,1
32	39,2	45,6
33	35,9	45,4
34	38,5	46,4
35	39,9	46,7
36	40,4	45,8
37	43,9	48,8
38	44,3	48,9
39	43,3	48,7
40	42,7	49,1
41	41,3	48,9
42	42,1	48,2
43	44,0	48,0
44	43,5	47,8
45	42,3	44,9

Tabela 5.11 - Resultados de consistência dos experimentos 26 a 45.

Consistência Nº da amostra	(g/cm <sup>2</sup> )					
	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	
26	3,97X10 <sup>2</sup>	2,07X10 <sup>2</sup>	59,7	39,0	30,9	
27	3,02 X10 <sup>2</sup>	1,46 X10 <sup>2</sup>	53,6	20,5	34,7	
28	2,36 X10 <sup>2</sup>	55,0	47,6	32,5	26,0	
29	3,01 X10 <sup>2</sup>	2,76 X10 <sup>2</sup>	1,41 X10 <sup>2</sup>	1,41 X10 <sup>2</sup>	75,7	
30	5,69 X10 <sup>2</sup>	2,76 X10 <sup>2</sup>	1,33 X10 <sup>2</sup>	24,1	33,5	
31	3,23 X10 <sup>2</sup>	1,98 X10 <sup>2</sup>	1,28 X10 <sup>2</sup>	66,2	35,8	
32	2,98 X10 <sup>2</sup>	38,1	38,9	0	0	
33	4,02 X10 <sup>2</sup>	2,42 X10 <sup>2</sup>	56,4	27,6	0	
34	3,40 X10 <sup>2</sup>	81,1	61,3	62,5	27,7	
35	4,45 X10 <sup>2</sup>	1,28 X10 <sup>2</sup>	95,0	46,4	55,4	
36	2,65 X10 <sup>2</sup>	1,82 X10 <sup>2</sup>	65,7	35,8	41,6	
37	2,41 X10 <sup>3</sup>	1,36 X10 <sup>3</sup>	2,85 X10 <sup>2</sup>	1,16 X10 <sup>2</sup>	49,6	
38	2,68 X10 <sup>3</sup>	2,45 X10 <sup>3</sup>	3,22 X10 <sup>2</sup>	2,08 X10 <sup>2</sup>	2,29 X10 <sup>2</sup>	
39	2,83 X10 <sup>3</sup>	2,56 X10 <sup>3</sup>	1,02 X10 <sup>3</sup>	1,50 X10 <sup>2</sup>	43,0	
40	2,51 X10 <sup>3</sup>	1,31 X10 <sup>3</sup>	7,84 X10 <sup>2</sup>	1,59 X10 <sup>2</sup>	1,55 X10 <sup>2</sup>	
41	3,07 X10 <sup>3</sup>	1,41 X10 <sup>3</sup>	3,58 X10 <sup>2</sup>	1,71 X10 <sup>2</sup>	84,0	
42	3,41 X10 <sup>3</sup>	2,41 X10 <sup>3</sup>	6,15 X10 <sup>2</sup>	1,55 X10 <sup>2</sup>	36,6	
43	3,40 X10 <sup>3</sup>	2,18 X10 <sup>3</sup>	6,39 X10 <sup>2</sup>	2,00 X10 <sup>2</sup>	49,1	
44	2,58 X10 <sup>3</sup>	3,03 X10 <sup>3</sup>	9,30 X10 <sup>2</sup>	3,38 X10 <sup>2</sup>	2,15 X10 <sup>2</sup>	
45	3,40 X10 <sup>3</sup>	2,17 X10 <sup>3</sup>	1,17 X10 <sup>3</sup>	3,56 X10 <sup>2</sup>	29,7	

#### 5.1.4. Aplicação dos critérios de projeto experimental ótimo

Como comprovado anteriormente na etapa da otimização, os modelos matemáticos iniciais não representam o sistema adequadamente. Para solucionar este problema são utilizados os critérios D- Ótimo e G-Ótimo que minimizam as incertezas dos parâmetros e das predições, respectivamente.

Os critérios são aplicados de acordo com a metodologia citada no item 3.3.1. Para cada critério são gerados dois novos pontos. Os resultados para cada critério são mostrados nas tabelas 5.12 e 5.13.

Tabela 5.12. Resultados da aplicação do critério D-Ótimo

	Modelo 2			Modelo 3			Modelo 4		
	$X_1$	T	t	$X_1$	T	t	$X_1$	T	t
1º Ponto	25	95	60	25	95	60	25	95	45
2º Ponto	25	95	20	25	95	20	25	95	30

Tabela 5.13. Resultados da aplicação do critério G-Ótimo

	Modelo 2			Modelo 3			Modelo 4		
	$X_1$	T	t	$X_1$	T	t	$X_1$	T	t
1º Ponto	75	95	60	65	95	43	75	95	47
2º Ponto	75	95	60	60	95	43	65	95	45

Analisando as tabelas 5.12 e 5.13, observamos que os pontos gerados pelo critério D-ótimo para modelos 2 e 3 foram os mesmos, já para o modelo 4 a única variável que difere dos dois primeiros modelos é o tempo. Para o G-ótimo, os pontos gerados tiveram diferenças entre os modelos, mas os dois pontos gerados para cada modelo foram iguais, com exceção do modelo 4 para qual a composição e o tempo não foram os mesmos. Estes pontos obtidos pelo projeto experimental ótimo foram realizados experimentalmente, seus resultados adicionados aos modelos matemáticos iniciais, testados e validados através de uma nova iteração de otimização.

## 5.2. Nova Iteração

Os experimentos realizados nesta iteração são os pontos gerados pelos critérios D-Ótimo e G-Ótimo descritos na tabela 5.14 e os resultados de ponto de amolecimento, ponto de fusão e consistência são observados nas tabelas 5.15 e 5.16.

Tabela 5.14. Experimentos gerados pelo projeto experimental ótimo

Nº da amostra	Composição de óleo de linhaça (%)	Composição de estearina de palma (%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	25	75	95	60
2	25	75	95	20
3	25	75	95	45
4	25	75	95	30
5	75	25	95	60
6	65	35	95	43
7	60	40	95	43
8	75	25	95	47
9	65	35	95	45



Tabela 5.15. Resultados de ponto de amolecimento e ponto de fusão para os experimentos gerados pelo projeto experimental ótimo

Nº da amostra	Ponto de Amolecimento (°C)	Ponto de Fusão (°C)
1	44,9	48,1
2	43,4	48,4
3	43,8	48,4
4	42,9	47,9
5	29,9	37,1
6	33,5	42,7
7	36,3	43,5
8	32,4	40,4
9	35	43,9

Analisando as tabelas 5.15 e 5.16, notamos que também para estes pontos, quanto maior a quantidade de óleo de linhaça, menores os pontos de amolecimento, ponto de fusão e consistência. Observando a tabela 5.16, é encontrado um erro de análise para a amostra 1 que apresenta uma consistência maior em 10°C do que em 5°C. Este erro é devido ao mesmo problema citado anteriormente de variação de temperatura ambiente (vide item 5.1.1). No caso de baixos valores de consistência (menor que 60 g/cm<sup>2</sup>), como a gordura já está quase líquida, pode ocorrer um erro de leitura do equipamento, gerando alguns resultados insatisfatórios como os das amostras 6, 7 e 9 (15°C e 20°C). Mas como o valor é pequeno isto não implica em grandes alterações nos modelos finais.

Tabela 5.16. Resultados de consistência para os experimentos gerados pelo projeto experimental ótimo

Consistência (g/cm <sup>2</sup> ) Nº da amostra	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
1	5,84x10 <sup>3</sup>	6,65 x10 <sup>3</sup>	2,75 x10 <sup>3</sup>	1,93 x10 <sup>3</sup>	7,24 x10 <sup>2</sup>
2	9,70 x10 <sup>3</sup>	6,68 x10 <sup>3</sup>	3,35 x10 <sup>3</sup>	1,57 x10 <sup>3</sup>	6,20 x10 <sup>2</sup>
3	7,80 x10 <sup>3</sup>	5,30 x10 <sup>3</sup>	1,99 x10 <sup>3</sup>	1,23 x10 <sup>3</sup>	5,68 x10 <sup>2</sup>
4	1,06 x10 <sup>4</sup>	7,18 x10 <sup>3</sup>	3,10 x10 <sup>3</sup>	1,15 x10 <sup>3</sup>	7,18 x10 <sup>2</sup>
5	53,43	35,47	27,27	0	0
6	3,56 x10 <sup>2</sup>	89,98	41,24	44,99	40,89
7	6,49 x10 <sup>2</sup>	1,75 x10 <sup>2</sup>	53,66	68,00	53,26
8	25,78	39,34	27,21	20,26	18,21
9	2,43 x10 <sup>2</sup>	62,19	38,11	48,90	46,01

### 5.2.1. Novos Modelos

Estes novos pontos são incorporados aos resultados anteriores e novos modelos matemáticos são ajustados. Os modelos ajustados nesta iteração seguem os mesmos critérios dos modelos iniciais. São gerados modelos de 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> ordem, seguindo os modelos 2, 3 e 4 descritos na tabela 5.3.

A figura 5.27 apresenta os gráficos de paridade do modelo 2. Os gráficos mostram um ajuste inadequado dos modelos. Observando a figura 5.28, não são verificados pontos fora do padrão para  $Y_1$  e  $Y_2$ , os pontos se encontram na faixa de -2,5 a 2,0. Para  $Y_3$  e  $Y_4$ , existe um “outlier” para cada caso, mas a maioria dos pontos está

na faixa de -2,0 a 2,5. O coeficiente de regressão é baixo como pode ser observado na tabela 5.17.

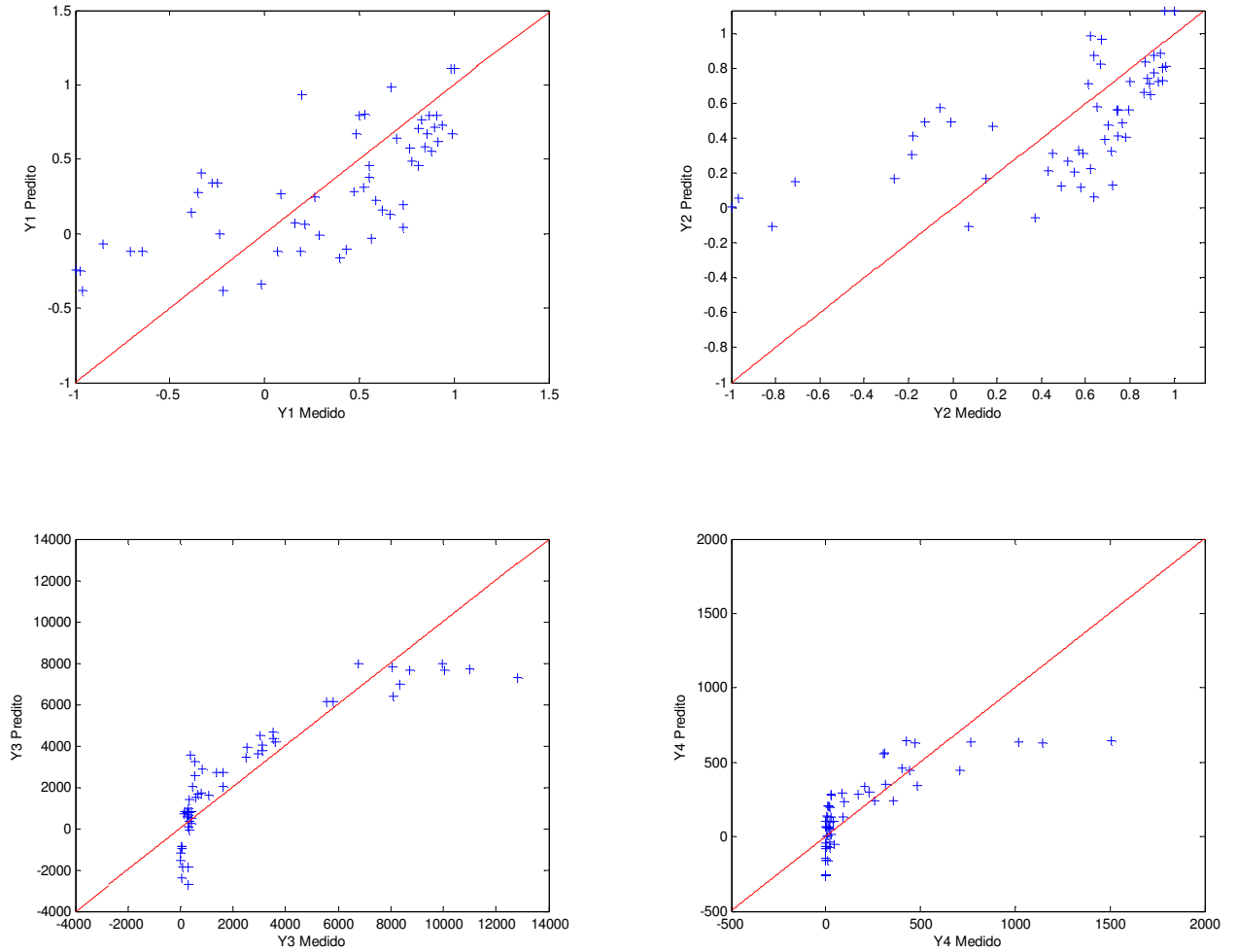


Figura 5.27. Gráficos de Paridade do Modelo 2

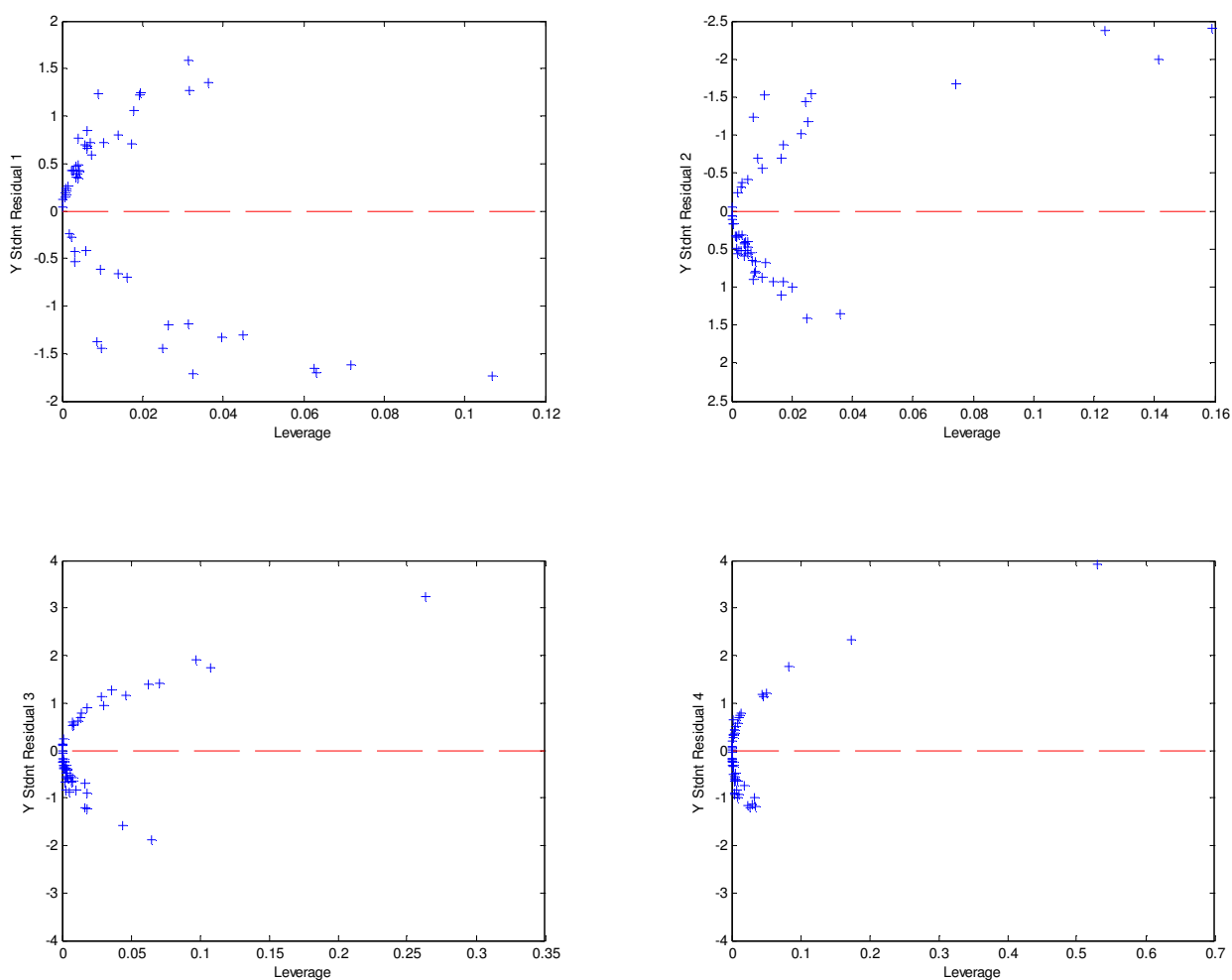


Figura 5.28. Gráficos de Resíduos “Studentizados” do Modelo 2

Para o modelo 3, é utilizada a regressão PLS. As combinações de 2ª ordem são adicionadas à matriz X. Não são utilizados pré-tratamentos para X e Y e a regressão utilizada é a SIMPLS pelo método de validação cruzada. Analisando os gráficos da figura 5.29, são escolhidas 7 LV's para  $Y_1$  e  $Y_2$ , pois tanto para  $Y_1$  como para  $Y_2$ , 7 LV's apresenta os valores de RMSECV, próximos dos mínimos, explicando 99,19% da variância em X e 70,33% em Y. Seguindo a mesma análise, são escolhidas 9 LV's para  $Y_3$  e  $Y_4$ , pois este valor explica 99,68% da variância em X e 95,68% em Y. Observando a figura 5.31, não são verificados pontos fora do padrão para  $Y_1$  e  $Y_2$ , os pontos se encontram na faixa de -2,0 a 2,5. Para  $Y_3$  e  $Y_4$ , existe um “outlier” para cada caso, mas a maioria dos pontos estão na faixa de -2,0 a 2,5. O coeficiente de regressão é baixo

para ponto de amolecimento e ponto de fusão, razoável para a consistência a 25°C e bom para a consistência a 5°C, como pode ser observado na Tabela 5.17.

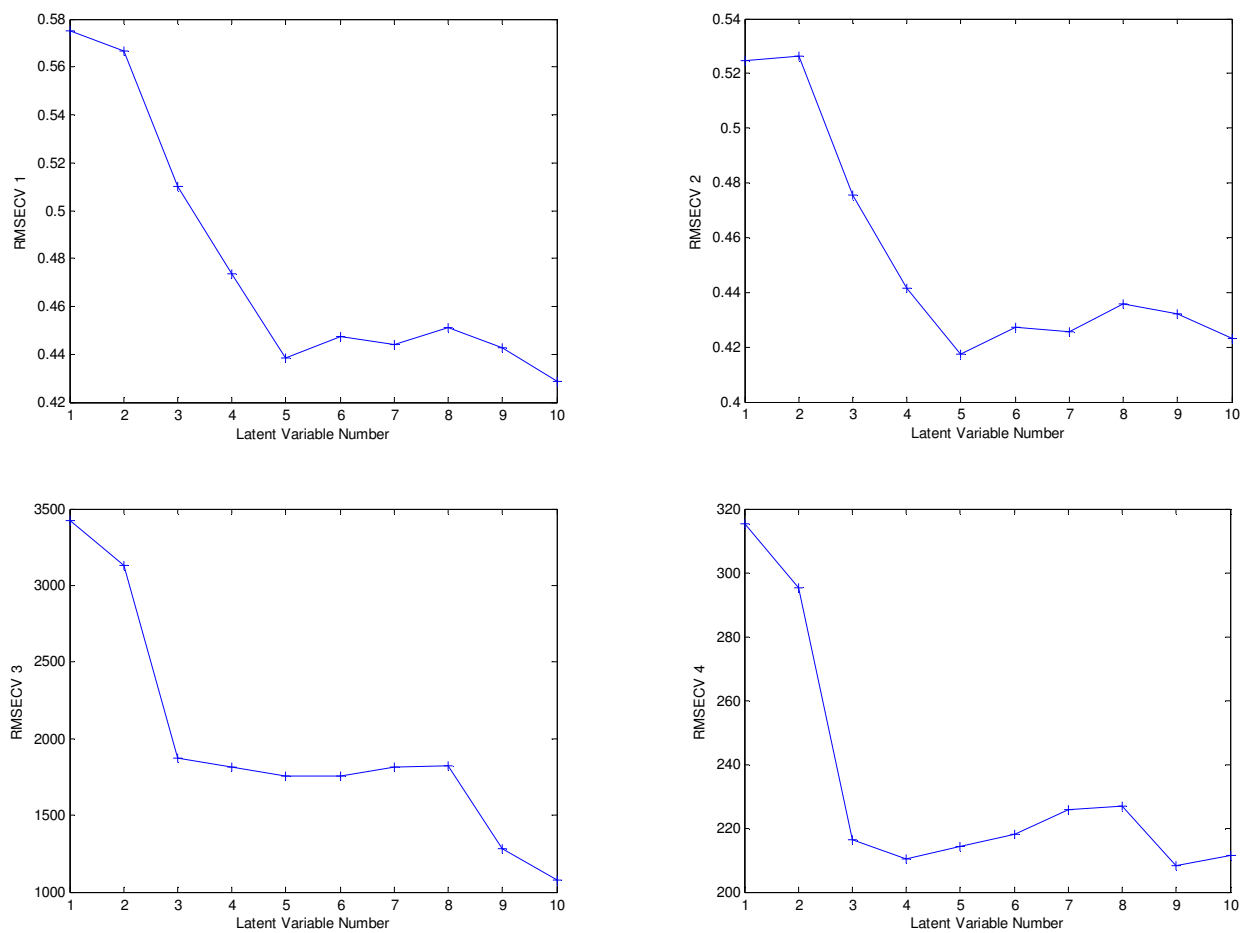


Figura 5.29. Gráficos para a escolha de variáveis latentes para o Modelo 3.

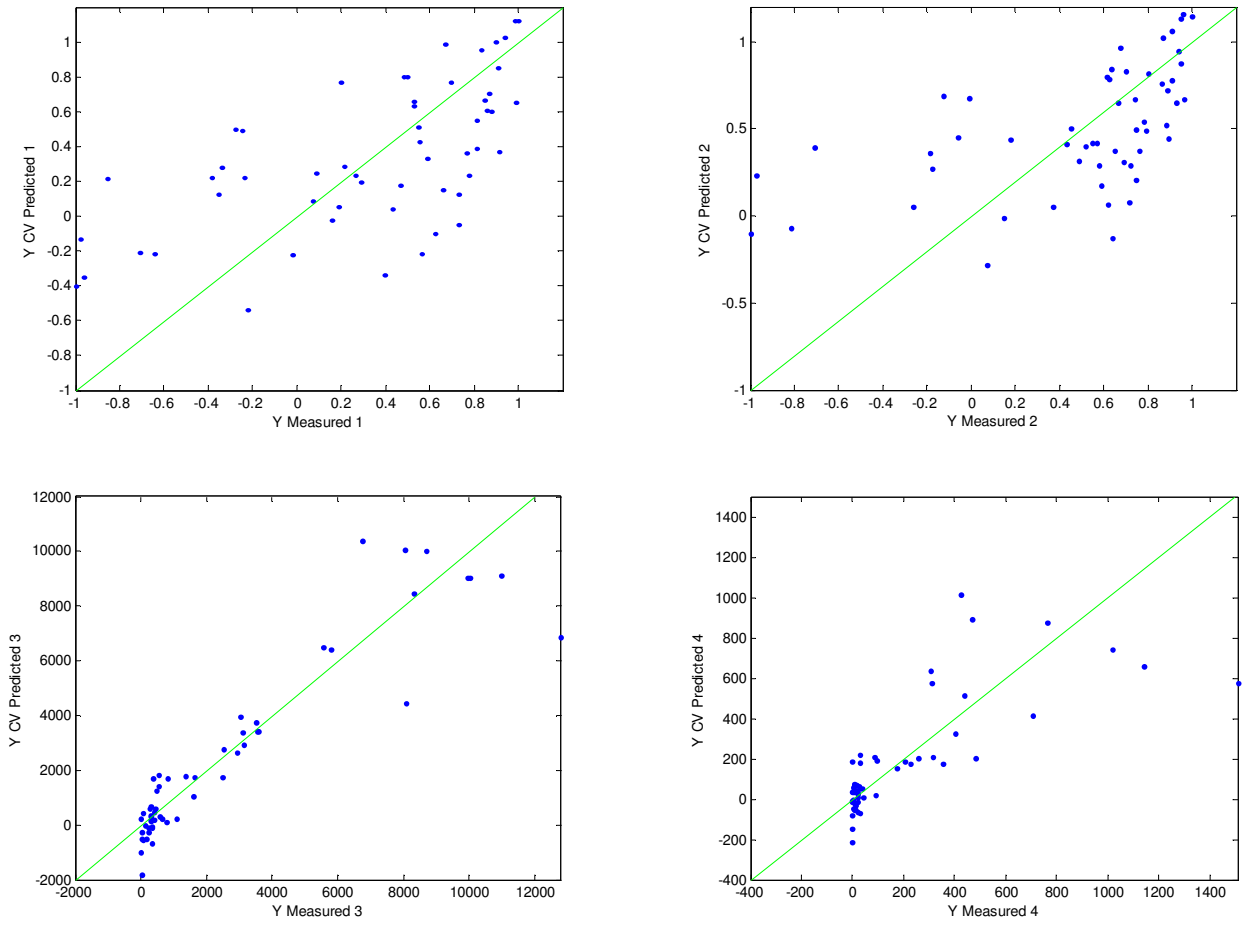
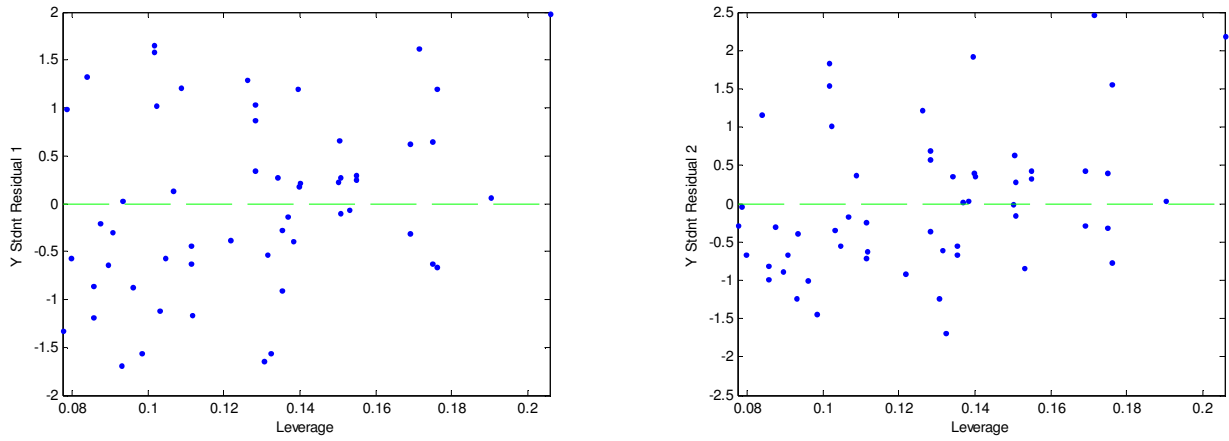


Figura 5.30. Gráficos de Paridade do Modelo 3



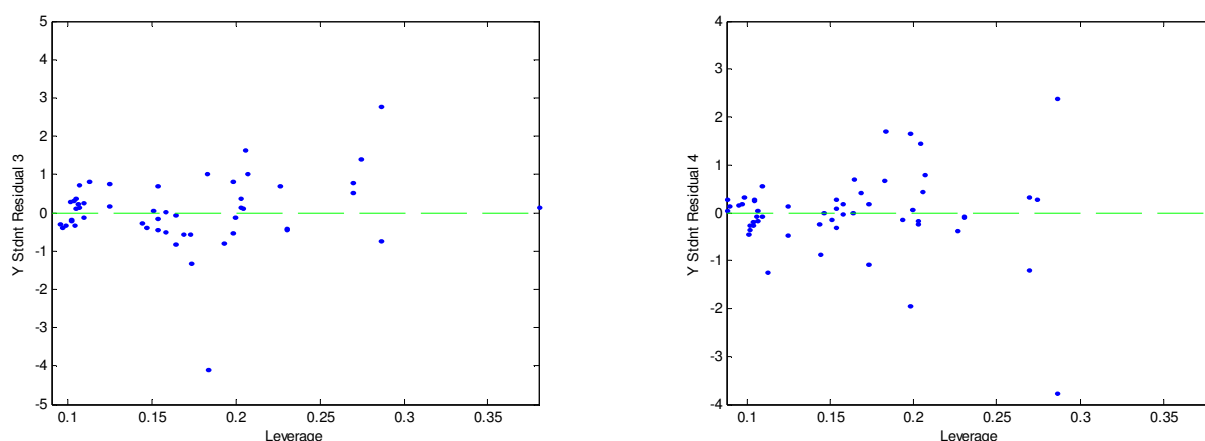


Figura 5.31. Gráficos dos resíduos "studentizados" do Modelo 3

Para o modelo 4, também é utilizada a regressão PLS. São adicionadas combinações de 3ª ordem na matriz X. Não são utilizados pré-tratamentos para X e Y e a regressão utilizada é a SIMPLS pelo método de validação cruzada. Analisando os gráficos da figura 5.32, são escolhidas 7 LV's para  $Y_1$  e  $Y_2$ , pois apresenta os valores de RMSECV próximos dos mínimos tanto para  $Y_1$  como para  $Y_2$ , explicando 96,76% da variância em X e 72,27% em Y. Para  $Y_3$  e  $Y_4$ , são escolhidas 8 LV's para  $Y_3$  e  $Y_4$ . Comparando os gráficos da figura 5.32 não temos nenhum ponto mínimo em comum, portanto optou-se pelos pontos que representavam a menor LV e entre estes o melhor coeficiente de regressão. 8 LV's explica 97,30% da variância em X e 88,22% em Y. Observando a figura 5.34, não são verificados pontos fora do padrão para  $Y_1$  e  $Y_2$ , os pontos se encontram na faixa de -2,0 a 2,5. Para  $Y_3$  e  $Y_4$ , existe um "outlier" para cada caso, mas a maioria dos pontos estão na faixa de -2,0 a 2,0. O coeficiente de regressão é baixo para ponto de amolecimento, ponto de fusão e consistência a 25°C e razoável para a consistência a 5°C, como pode ser observado na Tabela 5.17.

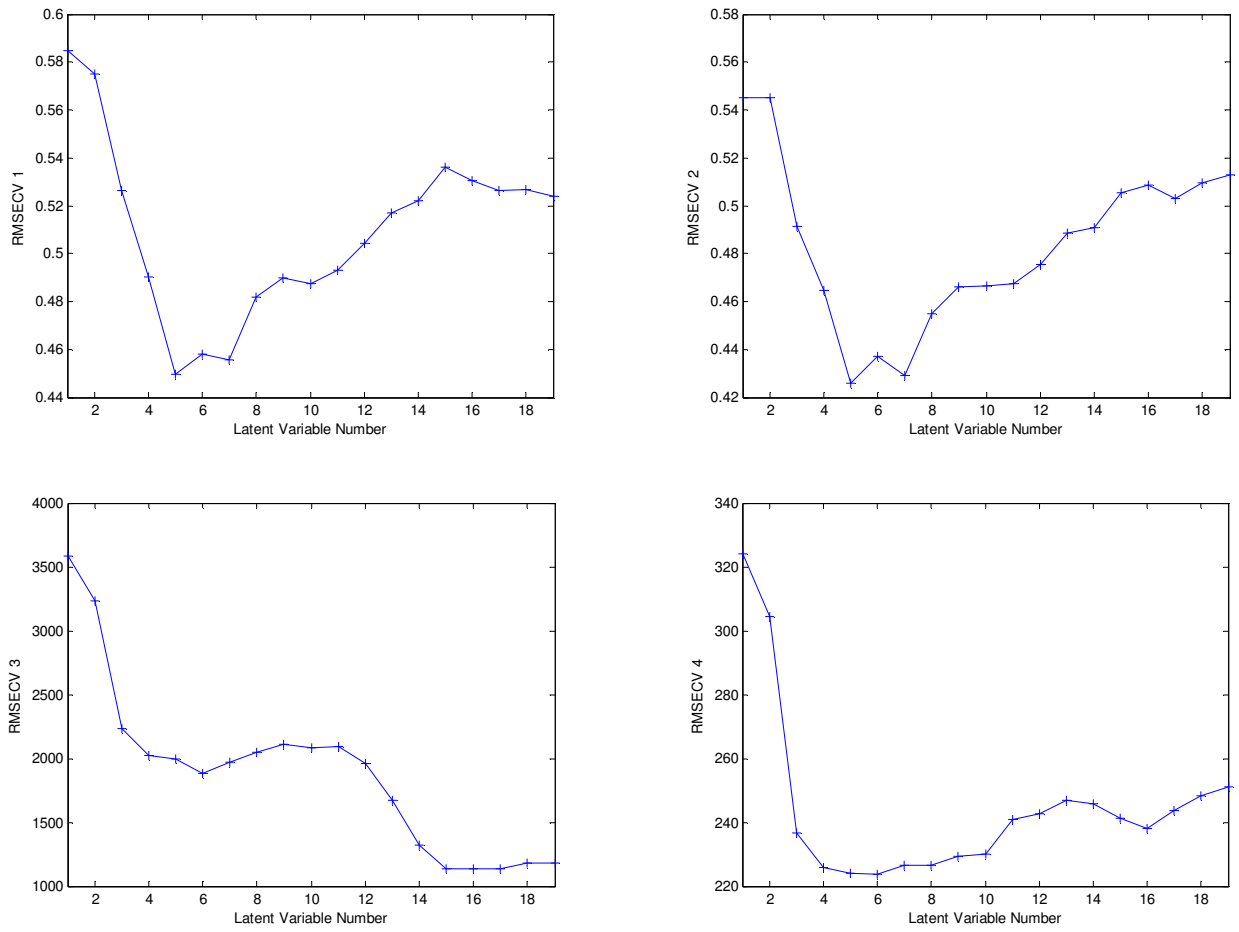
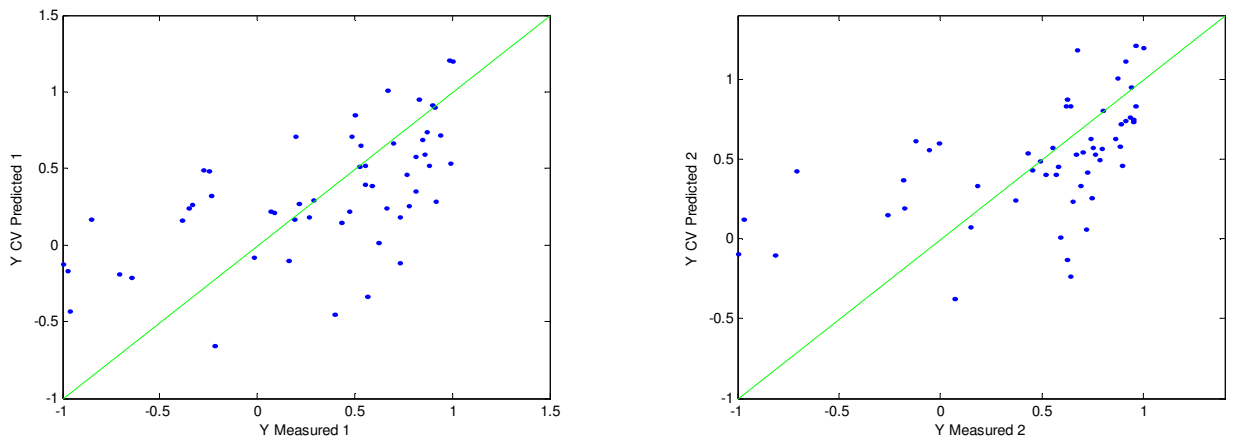


Figura 5.32. Gráficos para a escolha de variáveis latentes para o Modelo 4





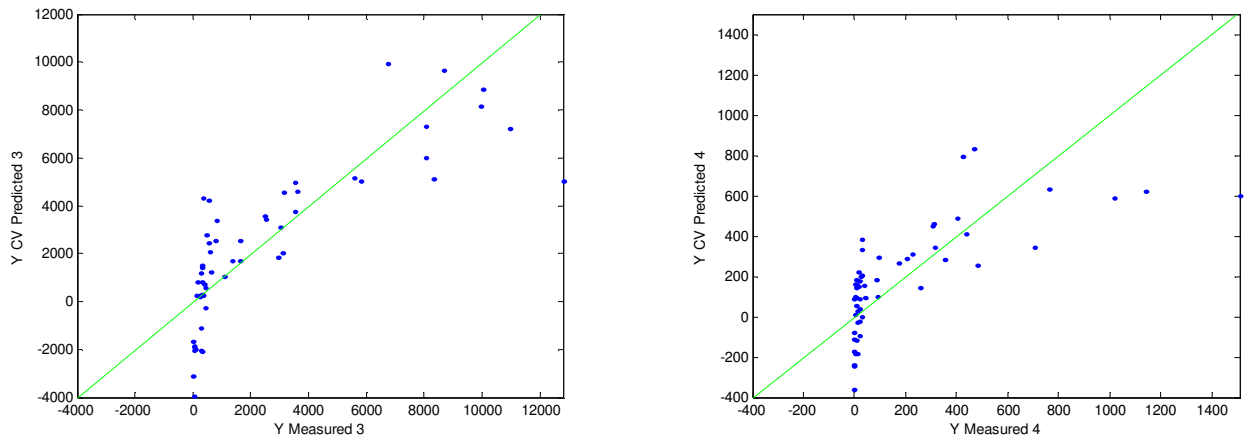


Figura 5.33. Gráficos de Paridade do Modelo 4

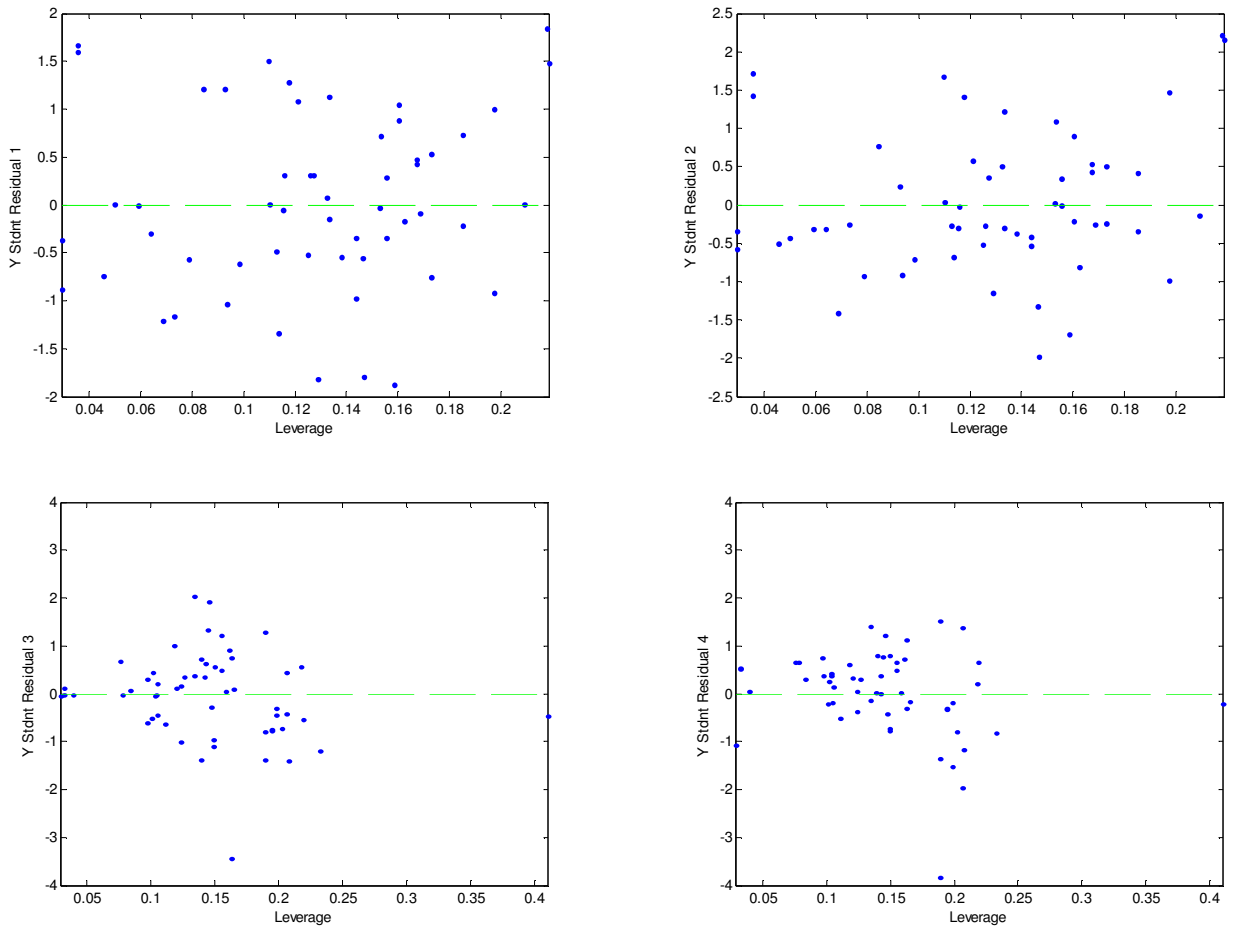


Figura 5.34. Gráficos dos resíduos "studentizados" do Modelo 4

Os parâmetros obtidos para todos os modelos desta nova iteração encontram-se na Tabela 5.18.

Tabela 5.17. Coeficientes de Regressão dos modelos

	Ponto de Amolecimento	Ponto de Fusão	Consistência 5°C	Consistência 25°C
Modelo 2	0,4812	0,3959	0,7833	0,5989
Modelo 3	0,5513	0,4904	0,9343	0,7502
Modelo 4	0,5684	0,5397	0,8179	0,6582

Tabela 5.18. Parâmetros dos Modelos

Termos	Parâmetros para ponto de amolecimento e ponto de fusão					
	Modelo 2		Modelo 3		Modelo 4	
	Y1	Y2	Y1	Y2	Y1	Y2
X <sub>1</sub>	-0,6839	-0,3046	-0,6744	-0,2854	-0,2775	-0,0695
X <sub>2</sub>	1,4127	1,3380	1,4137	1,3671	1,0752	1,0750
T	-0,1565	-0,1284	-0,0849	-0,0762	-0,1111	-0,0980
t	-0,0638	-0,0814	-0,0075	-0,0206	-0,0161	-0,0511
X <sub>1</sub> T	---	---	-0,2099	-0,1736	-0,2033	-0,1614
X <sub>1</sub> t	---	---	-0,1481	-0,1564	-0,1143	-0,1695
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	---	---	0,2579	0,3253	0,2324	0,2931
Tt	---	---	0,0409	0,0428	0,0200	0,0031
T <sup>2</sup>	---	---	0,2042	0,1756	0,2940	0,2633
t <sup>2</sup>	---	---	-0,2636	-0,2856	0,0520	0,0416
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> T	---	---	---	---	-0,0539	-0,0518
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> t	---	---	---	---	-0,0033	-0,0046
X <sub>1</sub> Tt	---	---	---	---	0,0417	0,0790

$X_1T^2$	---	---	---	---	-0,3183	-0,2419
$X_1t^2$	---	---	---	---	-0,5881	-0,5330
$T^2t$	---	---	---	---	-0,0823	0,1271
$Tt^2$	---	---	---	---	-0,1353	-0,2171
$T^3$	---	---	---	---	0,1458	0,2042
$t^3$	---	---	---	---	0,5120	-0,0493

Parâmetros para consistência a 5°C e 25°C						
Termos	Modelo 2 ( $X 10^4$ )		Modelo 3 ( $X 10^4$ )		Modelo 4 ( $X 10^3$ )	
	Y3	Y4	Y3	Y4	Y3	Y4
$X_1$	-0,6226	-0,0522	0,6420	0,0388	-4.4913	-0.3657
$X_2$	1,1450	0,0902	2,1965	0,1642	8.4556	0.6812
$T$	0,0765	0,0092	0,2248	0,0239	2.9772	0.2541
$t$	0,0155	0,0005	0,0200	0,0050	-0.1271	-0.0179
$X_1 T$	---	---	-0,3732	-0,0368	-3.1460	-0.2459
$X_1 t$	---	---	-0,0043	-0,0092	-1.3136	-0.1093
$X_1 X_2$	---	---	-5,0035	-0,3843	-2.5518	-0.2067
$Tt$	---	---	-0,0292	0,0006	-1.3444	-0.0913
$T^2$	---	---	-0,0324	0,0084	1.7127	0.1647
$t^2$	---	---	-0,0294	-0,0029	2.3852	0.1588
$X_1X_2T$	---	---	---	---	-0.1365	-0.0080
$X_1X_2t$	---	---	---	---	-0.1568	-0.0145
$X_1Tt$	---	---	---	---	2.6093	0.2199
$X_1T^2$	---	---	---	---	-2.3595	-0.1779
$X_1t^2$	---	---	---	---	-2.6152	-0.2307
$T^2t$	---	---	---	---	-0.3649	-0.0095
$Tt^2$	---	---	---	---	-0.5874	-0.0593
$T^3$	---	---	---	---	-0.1327	0.0036
$t^3$	---	---	---	---	1.2267	0.0871

Uma nova iteração de otimização é realizada da mesma forma anterior, utilizando os modelos matemáticos desenvolvidos nesta fase. A tabela 5.19 e a tabela 5.20 apresentam os resultados obtidos na otimização para as variáveis independentes e dependentes, respectivamente.

Tabela 5.19. Resultados obtidos para as variáveis independentes pela otimização.

	Composição de estearina de palma (%)	Composição de Óleo de Linhaça (%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Modelo 2	30	70	95	60
Modelo 3	20	80	95	29
Modelo 4	30	70	95	24

Tabela 5.20. Resultados obtidos para as variáveis dependentes pela otimização.

Modelos	2	3	4
Ponto de Amolecimento(°C)	33,1	29,9	31,3
Ponto de Fusão (°C)	38,1	37,2	37,2
Consistência a 5°C (g/cm <sup>2</sup> )	7350	0,27	-0,35
Consistência a 25°C (g/cm <sup>2</sup> )	276	0,2	-0,02

Nesta fase podemos notar que algumas das restrições impostas na otimização não são viáveis fisicamente, como por exemplo as consistências que deram abaixo do esperado para os modelos 3 e 4 e acima do esperado para o modelo 2.

Comparando os resultados de otimização desta iteração (tabela 5.19) com os da iteração anterior (tabela 5.6), observamos que para os três modelos a composição de óleo de linhaça aumenta de 65% para 70% para o modelo 2, de 60% para 80% para o modelo 3 e de 65% para 70% para o modelo 4. A temperatura aumenta de 94 °C para 95 °C para todos os modelos O tempo de reação permanece 60 minutos para o modelo

2, diminuiu de 44 minutos para 29 minutos para o modelo 3 e de 43 minutos para 24 minutos para o modelo 4.

Considerando as conclusões anteriores sobre a etapa experimental (vide item 5.1.1), pode-se afirmar que os valores das variáveis independentes obtidos nesta nova iteração para os modelos 3 e 4 são mais coerentes do que os valores anteriores. Nos resultados experimentais é verificado que para uma temperatura mais alta como 94°C ou 95°C não é necessário um elevado tempo de reação, o equilíbrio já é atingido com aproximadamente 20 minutos (figuras 5.3 a 5.8).

Os pontos ótimos para os modelos 3 e 4 levam a uma consistência baixa demais. Isto se deve ao fato que o programa de otimização é incapaz de identificar soluções viáveis.

Estes pontos obtidos na otimização são realizados experimentalmente para a validação dos novos modelos matemáticos. Os resultados dos experimentos dos pontos ótimos encontram-se na tabela 5.21.

Tabela 5.21. Resultados experimentais dos novos pontos ótimos

Modelos	2	3	4
Ponto de Amolecimento (°C)	27,0	31,0	31,0
Ponto de Fusão (°C)	37,0	39,0	42,0
Consistência a 5°C (g/cm <sup>2</sup> )	83,0	19,8	48,0
Consistência a 25°C (g/cm <sup>2</sup> )	0	0	0

Comparando os resultados da tabela 5.20 com os da tabela 5.21, verificamos que os resultados teóricos e experimentais de ponto de amolecimento e ponto de fusão para os modelos 2, 3 e 4 estão mais próximos do que a iteração anterior, podendo dizer que estes modelos começam a representar melhor o sistema real. Para os dados de

consistência, verificamos a inviabilidade de obtenção de uma gordura com as características estipuladas. Este resultado de baixo valor de consistência também pode ser provocado pelo fato da análise de consistência variar pela interferência das condições do ambiente. Uma sugestão seria fazer mais uma iteração dos critérios D-ótimo e G-ótimo para a melhora dos resultados como aconteceu para ponto de amolecimento e ponto de fusão nas iterações realizadas neste trabalho. No entanto deve-se também estudar a proposição de modelos mais adequados para representar esta medida, ou a aplicação de uma metodologia diferente para a medição da consistência.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

Com base nos objetivos propostos e nos resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho obtiveram-se as seguintes conclusões:

A reação de interesterificação é uma reação de equilíbrio e a temperatura de reação influencia no tempo em que o equilíbrio é atingido. Em condições que levam ao equilíbrio, as gorduras obtidas pela reação, quando comparadas, possuem características similares.

A problemática da parte experimental é o erro metodológico das análises. Qualquer influência das condições do ambiente ou de calibração dos equipamentos introduz ruídos grandes aos dados, prejudicando os resultados.

Apesar do problema proposto anteriormente, a metodologia é uma contribuição para a melhora de desenvolvimento de novos produtos, diminuindo o tempo da etapa de experimentação e conseqüentemente o custo com experimentos. A metodologia foi testada e podemos verificar pelos resultados, comparando-se antes e após a aplicação dos critérios D-ótimo e G-ótimo, que as predições das propriedades de interesse nos pontos ótimos obtidos melhoraram. Os resultados experimentais para os pontos ótimos obtidos depois da aplicação do projeto experimental ótimo se aproximaram mais dos resultados teóricos obtidos, na maioria dos casos, para as mesmas análises pela otimização.

A sugestão para trabalhos futuros é a substituição da metodologia de análise por outras que tragam resultados mais precisos. Assim como a proposição de modelos melhores para representar as propriedades de interesse. Infelizmente com a grande incerteza nas grandezas medidas não se pode obter melhores modelos. Por outro lado,

muito provavelmente seja inviável obter uma gordura com as características necessárias de uma margarina através das matérias primas propostas neste trabalho.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official Methods and recommended practices of the AOCS, Champaign, 1998.

AGUIAR, P.F.; BOURGUIGNON, B.; KHOTS, M.S.; MASSART, D.L.; PHAN-THAN-LUU, R. D-optimal designs. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v.30, p.199-210, 1995.

ATKINSON, A.C.; DONEV, A.N. Optimum Experimental Designs. Clarendon Press, Oxford, 1992.

BARTHUS, R.C.; MAZO, L.H.; POPPI, R.J. Determinação simultânea de NADH e ácido ascórbico usando voltametria de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo e calibração multivariada. *Eclética Química*, v.30, No.4, p. 51-58, 2005.

BRITISH NUTRITION FOUNDATION. Comparison of melting point of fats, 2004. Disponível em: <http://www.nutrition.org.uk/upload/Comparison%20of%20melting%20point%20of%20fat%20s.pdf>.

Acesso em: 17 de novembro de 2006.

CASTRO, H. F.; MENDES, A.A.; SANTOS, J.C. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. *Química Nova*, v. 27, No. 1, p.146-156, 2004.

CHOU, C. Robust A-optimal designs for mixture experiments in Scheffé models. Tese Department of applied mathematics national Sun Yat-sen University, Taiwan, 2003.

CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento). Informativo especial, 2004. Disponível em: [http://www.conab.gov.br/conabweb/download/cas/especiais/dende\\_mensal.pdf](http://www.conab.gov.br/conabweb/download/cas/especiais/dende_mensal.pdf).

Acesso em: 28 de maio de 2005.

D'AGOSTINI, D. Obtenção de lipídios estruturados por interesterificação de triacilgliceróis de cadeia média e longa. Tese de Doutorado da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, 2001.

DWIVEDI, C.; NATARAJAN, K. MATTHEES, D.P. Chemopreventive effects of dietary flaxseed oil on colon tumor development. *Nutrition and Cancer-An International Journal*, v.51 (1), p. 52-58, 2005.

FERRÃO, M.F. Aplicação de técnicas espectroscópicas de reflexão no infravermelho no controle de qualidade de farinha de trigo. Tese de doutorado do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, 2000.

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

GOING, L.H. Interesterification products and processes. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v.44, p. 414A-424A, 1967.

GRIMALDI, R. Alternativas Tecnológicas para Produção de Gorduras Especiais. Tese de doutorado da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, 1999.

GUNSTONE, F.D. Movements toward tailor-made fats, *Progress in Lipid Research*, v.37, No. 5, p. 277-305, 1998.

HARDIN, R.H.; SLOANE, N.J.A. A New approach to the construction of optimal designs. *Journal of Statistical Planning and Inference*, v.37(3), p. 339-369, 1993.

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Lab. Pract.*, London, v.22, p. 475-476, 494, 1973.

HAIGHTON, A.J. The measurements of hardness of margarine and fats with cone penetrometers *Journal of American Oil Chemists' Society*, v.36, p. 345-348, 1959.

INSTITUTE OF SHORTENING AND EDIBLE. Food Fats and Oils, 8.ed, Washington, 1999.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. São Paulo, 3ed, vol.1, 1985.

JANICK, J.; WHIPKEY, A. Trends in new crops and new uses. ASHS Press, Alexandria, 2002.

JACQUES, J.A. Design of Experiments. *J. Franklin Inst.*, v. 335B(2), p. 259-279, 1998.

KELLENS, M. Interesterification: Process Conditions. *Society of Chemical Industry*, 2000. Disponível em: <http://www.soci.org/SCI/publications/2001/pdf/pb82.pdf>. Acesso em: 20 de julho de 2005.

LAGO, R.C.A.; HARTMAN, L. Directed interesterification of a brazilian palm oil and analysis of the original and interesterified oil and its fractions. *J. Sci. Food Agric*, v.37, p. 689-693, 1986.

LAI, O.M; GHAZALI, H.M; CHO, F.; CHONG, C.L. Physical properties of lipase-catalyzed transesterified blends of palm stearin and anhydrous milk fat. *Food Chemistry*, v. 70 (2), p. 215- 219, 2000a.

LAI, O.M; GHAZALI, H.M; CHO, F.; CHONG, C.L. Enzymatic transesterification of palm stearin: anhydrous milk fat mixtures using 1,3-specific and non-specific lipases. *Food Chemistry*, v. 70 (2), p. 221-225, 2000b.

LEE, K.W.; LIP, G.Y.H. The role of omega-3 fatty acid in the secondary prevention of cardiovascular disease. *Q.J. Med*, v. 96, p. 465-480, 2003.

LIANG, Y.; FANG, K.; XU, Q. Uniform Design and its applications in chemistry and chemical engineering. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v.58, p. 43-57, 2001.

LIST, G.R. Decreasing trans and saturated fatty acid content in food oils. *Food Technology*, v. 58(1), p. 23-31, 2004.

MANTZIORIS, E.; JAMES. M.J.; GIBSON, R.A.;CLELAND, L.G. Dietary substitution with an alpha-linolenic acid- rich vegetable oil increases eicosapentaenoic acid concentrations in tissues. *American Journal of Clinical Nutrition*, v. 59(6), p. 1304-1309, 1994.

MANTZIORIS, E.; JAMES. M.J.; GIBSON, R.A.;CLELAND, L.G. Differences exist in the relationships between dietary linoleic and alpha-linolenic acids and their respective long-chain metabolites. *American Journal of Clinical Nutrition*, v. 61(2), p. 320-324, 1995.

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

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

MATLAB 6.5, Manual de Referência: Help Navigator, 2002.

METCALF, R.G.; JAMES, M.J.; MANTZIORIS, E.; CLELAND, L.G. A practical approach to increasing intakes of n-3 polyunsaturated fatty acids: use of novel foods enriched with n-3 fats. *European Journal of clinical Nutrition*, v.57, p. 1605-1612, 2003.

MENSINK, R.P.; KATAN, M.B. Effect of dietary trans fatty acid on high-density and low-density lipoprotein cholesterol levels in health subjects. *The New England Journal of Medicine*, v. 323, p. 439-445, 1990.

MESSERSCHIMIDT, I. Análise quantitativa por espectroscopia no infravermelho médio empregando técnicas de refletância e calibração multivariada. Tese de doutorado do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, 1999.

OSBORN, H.T.; AKOH, C.C. Structured lipids- Novel fats with medical, nutraceutical, and food applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v.3, p.93-102 2002.

PACHECO, S.G.A. Estabilidade oxidativa de óleo de peixe encapsulado e acondicionado em diferentes tipos de embalagem em condição ambiente. Dissertação de Mestrado da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo, 2005.

PETRAUSKAITÉ, V.; DE GREYT, W. F.; KELLENS, M.J.; HUYGHEBAERT, A.D. Chemical interesterification of vegetable oil blends: optimization of a process parameters. *OCL*, 05 (01), 65-69, 1998.

PINTO, J.C. On the costs of parameter uncertainties. Effects of parameter uncertainties during optimization and design of experiments. *Chemical Engineering Science*, v.53(11), p. 2029-2040, 1998.

PRASAD, K. Dietary flax seed in prevention of hypercholesterolemic atherosclerosis. *Atherosclerosis*, v.132, p. 69-76, 1997.

PRASAD, K.; MANTHA, S.V.; MUIR, A.D.; WESTCOTT, N.D. Reduction of hypercholesterolemic atherosclerosis by CDC-flaxseed with very low alpha-linolenic acid. *Atherosclerosis*, v.136, p. 367-375, 1998.

RODRIGUES, J.N. Reestruturação por mistura e interesterificação da gordura do leite com óleo de milho. Tese de Mestrado da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, 2002.

RITTNER, H. Óleo de Palma: Processamento e Utilização. São Paulo, 1.ed., 1996.  
SEMMA, M. Trans fatty acids: Properties, benefits and risks. *Journal of Health Science*, v. 48 (1), p. 7-13, 2002.

SHAHIDI, F.; FINLEY, J.W. Omega-3 fatty acids: chemistry, nutrition, and health effects, 1.ed., American Chemical Society, Washington, 2001.

SHAHIDI, F. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, v.1, 6. ed., John Wiley & Sons, Inc., 2005.

SREENIVASAN, B. Interesterification of fats. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v.55(11), p. 796-805, 1978.

SRIDHAR, R.; LAKSHMINARAYANA, G.; KAIMAL, T.N.B. Modification of selected edible vegetable oils to high oleic oils by lipase-catalysed ester interchange. *J. Agric. Food. Chem.*, v.39, p. 2069-2071, 1991.

STUHLÍK, M.; ZÁK, S. Vegetable Lipids as components of functional foods. *Biomed. Papers*, v. 146(2), p. 3-10, 2002.

SUFRAMA- Superintendência da Zona Franca de Manaus. Potencialidades Regionais: Estudo de Viabilidade Econômica: Dendê, Manaus, 2003.

WISEITANER, J.V.; GOMES, S.T.M.; HAYASHI, C.; SANTOS-JUNIOR, O.O.; SILVA, A.B.M.; JUSTI, K.C.; SOUZA, N.E.; MATSUSHITA, M. Efeito do tempo de fornecimento de ração suplementada com óleo de linhaça sobre a composição físico-química e de ácidos graxos em cabeças de tilápias do Nilo. *Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas*, 23(3), 478-484, 2003.

WISE, B.M.; GALLAGHER, N.B.; BRO, R.; SHAVER, J.M. PLS\_Toolbox 3.0 for use with Matlab, Eigenvector, Manson WA, 2003.

YOUNG, F.V.K. Interchangeability of Fats and Oils, *Journal of American Oil Chemists'Society*, v.62(2), p. 372-375, 1985.

ZAHARAN, A.; Anderson- Cook, C. M; Myers, R.H.; Smith, E.P. Modifying 22 Factorial Designs to Accommodate a Restricted Design Space. *Journal of Quality Technology*, v.35(4), p.387- 392, 2003.

ZEITON, M.A.M.; NEFF, W.E.; LIST,G.R.; MOUNTS, T.L. Physical properties of interesterified fat blends. *Journal of American Oil Chemists'Society*, v.70(5), p. 467-471, 1993.

ZOCK, P.L.; KATAN, M.B. Trans fatty acids, lipoproteins, and coronary risk. *Can. J. Physiol. Pharmacol*, v. 75, p. 211-216,1997.