

UTILIZAÇÃO DA RMN-DT NO CONTROLE DE QUALIDADE DE MANTEIGAS E  
MARGARINASRodrigo H. S. Garcia<sup>1,\*</sup>, Luiz. A. Colnago<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, Av. Trab. São Carlense, 400, CEP -13566-590, São Carlos, São Paulo

<sup>2</sup> Embrapa Instrumentação, Rua XV de novembro, 1452, CEP – 13560-970, São Carlos, São Paulo

\* Autor correspondente, e-mail: rodrigogarcia@usp.br

**Resumo:** Manteiga e margarina fazem parte de nossa vida diária. Mesmo com a mudanças de matéria prima para produção de margarina, nos últimos anos, o produto comercial manteve as propriedades organolépticas praticamente inalterada e o consumidor nem chegou a perceber essa mudança no processo industrial. Isso se deve principalmente ao controle do teor de gordura sólida (SFC- do inglês Solid Fat Content). Diversas técnicas são utilizadas, para determinação do SFC, no entanto, a Ressonância Magnética no Domínio do Tempo (RMN-DT) se destaca devido a seu baixo custo, análise rápida e não destrutiva. Para realizar a medição por RMN-DT é necessário usar uma sonda especial com um tempo morto menor do que 10 microssegundos. Neste trabalho, foi determinado o perfil de SFC para duas amostras de manteigas e duas amostras de margarinas de diferentes origens. Os perfis de SFC das manteigas e margarinas foram semelhantes entre as marcas analisadas, foi proposto também um método alternativo para determinação do SFC.

**Palavras-chave:** Margarina, manteiga, Solid Fat Content, RMN-DT.

*USE OF TD-NMR FOR QUALITY CONTROL OF MILK DERIVATIVES*

**Abstract:** Butter and margarine are part of our daily life. Even with the change in the margarine feedstock, in recent years, the commercial product has kept the organoleptic properties virtually unchanged and the consumer has not even noticed this change. This is mainly due to the control of solid fat content (SFC). Several techniques are used to determine SFC, however, the Time Domain Magnetic Resonance (TD-NMR) stands out due to its low cost, fast and non-destructive analysis. TD-NMR measurement requires a special probe with a dead time of less than 10 microseconds. In this work, the SFC profile was determined for two butter samples and two margarine samples from different sources. The butters and margarines SFC profiles were similar between the brands. An alternative method for SFC determination was also proposed.

**Keywords:** Margarine, butter, Solid Fat Content, TD-NMR.

**1. Introdução**

A manteiga é um dos mais importantes derivados do leite, sua fabricação constitui um setor fundamental da indústria alimentícia. Quase um terço da produção mundial de leite destina-se à fabricação de manteiga, os principais produtores são os Estados Unidos, Rússia, Alemanha, França e Nova Zelândia. A Europa já passou por vários tempos de escassez da manteiga, em uma dessas escassezes o químico Hippolyte de Mège Mouriés (1817-1880) desenvolveu uma nova gordura que seria a base da margarina, descoberta esta premiada pelo imperador Napoleão III em 1869 (AINI et al. 2007).

No Brasil a margarina vem substituindo a manteiga, devido, principalmente, a seu menor custo. Em 2016, a margarina foi responsável por 85% de todas as vendas de volume de gordura amarela no Brasil. Devido ao grande aumento na produção e consumo das manteigas e margarinas o controle de qualidade (QC) se torna cada vez mais importante no desenvolvimento, processo e produção (ROUX. 2019, DUYNHOVEN et al. 2010).

O QC é um fator muito importante e é necessário em diferentes fases do processo de desenvolvimento, da matéria prima até o produto final. O impacto da composição da gordura sobre as características físicas e organolépticas dos alimentos é bem conhecido (ALMEIDA. 2008). O comportamento físico e de cristalização da gordura influenciam no sabor, ponto de fusão e na cor do produto final. Portanto, é necessário identificar a forma dessas gorduras desde o processo de produção e até o produto final.

Vários métodos são empregados para no controle de processos, desde a análise sensorial até as diversas técnicas analíticas (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. 2006) (espectroscopia de ultravioleta, absorção atômica, infravermelho, radiação e ressonância magnética nuclear). Tanto na manteiga quanto nas margarinas a determinação do índice de gordura sólida (SFC- do inglês *solid fat content*) é um dos principais parâmetros de qualidade. A indústria de alimento utiliza o SFC (COBO. 2017) e a curva de fusão como um dos parâmetros de qualidade mais importante para gorduras. Os valores de SFC são utilizados para o controle do processo de hidrogenação, interesterificação e blendas de matérias primas, além disso, o controle do SFC é necessário para o desenvolvimento de novos produtos ou substituição de matéria prima.

O principal método para determinação do SFC é a técnica de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) por é uma medida direta, não destrutiva e de baixo custo. Como o sinal de RMN da gordura sólida decai muito rapidamente é necessário o uso de sonda com tempo morto abaixo de 10  $\mu$ s. No entanto, nesse tempo parte do sinal da gordura sólida já decai e é necessário utilizar um fator de correção denominado de fator-*f*. Este fator é determinado com uso de três amostras padrões, de acordo com protocolo da American Oil Chemists' Society (AOCS) ou da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC-2.150). Ambos os métodos apresentam similaridades e apenas se diferenciam pela faixa de temperatura analisada.

O método direto (AOCS Cd16b-93) analisa o sinal RMN do componente sólido e líquido já o método indireto (AOCS Cd16-81) se baseia na detecção do componente líquido e compara com o das amostras padrão. O método Cd16b-93 é mais utilizado na indústria por ser um método mais rápido. Ele método utiliza o sinal de RMN denominado de FID (*free induction decay*) de acordo com a Figura 1. Nesta figura a linha rachuriada, em vermelho, representa o tempo em que não se pode usar o sinal de RMN, pois ela está distorcida devido as imperfeições instrumentais. Por isso é chamado de tempo morto (*tm*), que deve ser menor do que 10  $\mu$ s no método Cd16b-93. Para a determinação do SFC é necessário medir a intensidade do sinal abaixo desse tempo (8,5  $\mu$ s neste trabalho) para determinação do componente em estado sólido mais o componente no estado líquido ( $S_{S+L}$ ) e em 70 microssegundos para os componentes líquidos ( $S_L$ ). A partir desses dois sinais o teor de de gordura sólida é calculado a partir da razão entre os componentes sólidos ( $S_{S+L}-S_L$ ) e componentes líquidos ( $S_L$ ). O *f* é um fator de correção empírica (estabelecido durante a calibração) para contabilizar o tempo morto do espectrômetro.

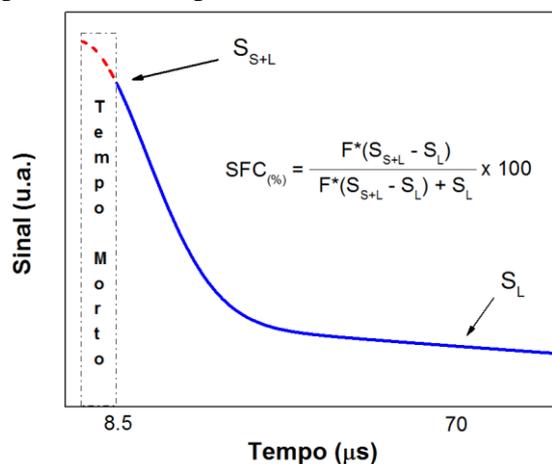


FIGURA 1. Diagrama detalhando como obter o SFC pelo método direto utilizando o sinal de RMN (COBO. 2017).

## 2. Materiais e Métodos

As manteigas e margarinas de diferentes marcas foram adquiridas no comércio local de São Carlos-SP e enumeradas como A1, A2 e B1, B2, respectivamente. Foram preparadas seguindo o procedimento estabelecido na AOC Cd 16b-93. Utilizou uma alíquota de 1mL das amostras líquidas para realizar o tratamento térmico, com banho termostatizado: Cienlanb modelo:CE-110/6 com temperatura de trabalho: 10 a 40°C, resolução de  $\pm 0,1$  °C e Tecnal modelo TE-2005 com temperatura de trabalho de 0°C, resolução de  $\pm 0,1$  °C.

Os sinais de RMN foram adquiridos no espectrômetro Minispec ND Mq-20 (Bruker, Alemanha) com uma frequência para  $^1\text{H}$  de 19,9 MHz ( $B_0 \sim 0,47$  T), probe de 10mm de diâmetro, tempo morto de 8.5  $\mu\text{s}$  e duração do pulso de  $\pi/2 = 3.6$   $\mu\text{s}$ . O método direto de medição do SFC tem 5 etapas. I) Derreter a gordura durante 5 minutos na temperatura de 80-100 °C; II) Acrescentar 1-3 mL da amostra no tubo de 10 mm; III) Colocar durante 5-15 minutos a amostra no banho na temperatura de 60°C;

IV) Colocar a amostra no banho com a temperatura de aproximadamente 0°C, durante o tempo de 60 minutos e V) Colocar de 30 à 35 minutos na temperatura de análise. Geralmente no método direto a temperatura de análise varia de 10°C até 60°C e a temperatura final vai depender do comportamento da gordura analisada.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 Determinação dos valores de SFC para manteigas e margarinas

Na Figura 2 estão os valores de SFC obtidos em diferentes temperaturas para as amostras de manteiga A1 (barra preta) e A2 (barra vermelha). Nesta figura é possível observar que na temperatura de 10°C, como esperado, obteve-se maiores valores de SFC. Nesta temperatura a amostra A1 apresentou um SFC de  $28.75 \pm 1.94$  % e a amostra A2 o valor de SFC foi de  $34.1 \pm 1.92$  %, indicando que a amostra 2 tem maior. O SFC entre 4-10°C determina a facilidade de espalhabilidade do produto, sendo um teor de SFC < 32 % essencial para a boa estabilidade do produto (RUSSEU et al. 1996). Na temperatura de 10°C foi que as amostras apresentaram maior diferenças nos valores de SFC, nas demais temperaturas os valores ficaram próximos como era de se esperar visto que a composição química descrita pelo fabricante é mesma para as duas amostras analisadas.

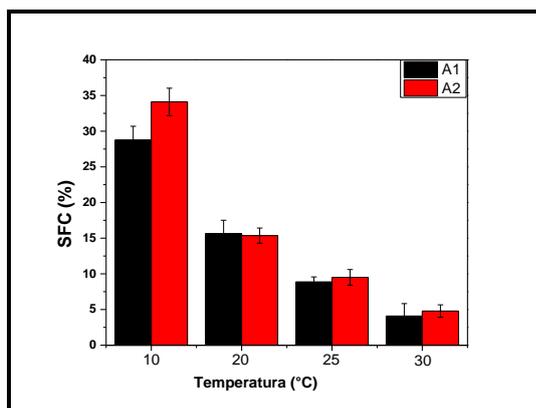


FIGURA 2. Valores de SFC obtidos em diferentes temperaturas para as amostras A1 (barra preta) e A2 (barra vermelha).

Na Figura 3 estão os valores de SFC obtidos em diferentes temperaturas para as amostras B1 (barra preta) e B2 (barra vermelha). Como esperado os valores de SFC obtidos para as margarinas é bem menor do que os valores de SFC obtidos para as manteigas para uma mesma temperatura de tratamento térmico. Na Figura 3 é possível observar que os valores de SFC se diferenciaram em todas as temperaturas analisadas, porém na temperatura de 20 °C foi que apresentou maior variação. O SFC determinado na temperatura de 20°C foi de  $5,13 \pm 0,85$  % e  $6,86 \pm 1,03$  % para as amostras B1 e B2, respectivamente.

O SFC determinado na temperatura de 20-22°C é extremamente importante para a qualidade da margarina e manteiga pois nesta temperatura ele determina a estabilidade do produto e sua resistência à exsudação do óleo em temperatura ambiente, sendo que um valor de até 10 % é essencial para prevenir a saída do óleo (ROUSSEAU et al. 1996). Os valores de SFC nas demais temperaturas ficaram bem próximos do esperado e dentro da barra de erro entre as amostras.

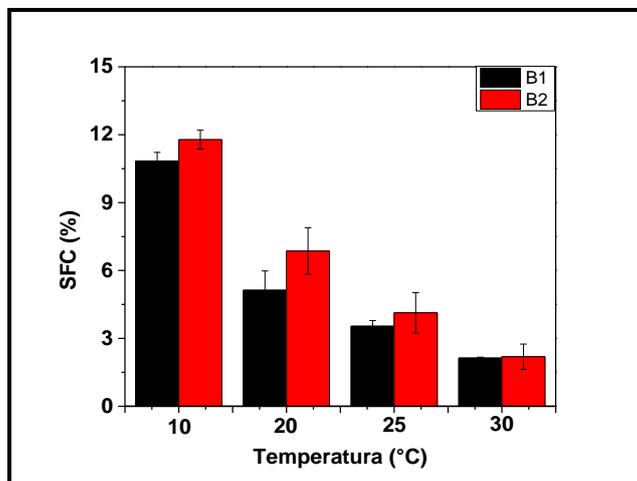


FIGURA 3. Valores de SFC obtidos em diferentes temperaturas para as amostras B1 (barra preta) e B2 (barra vermelha).

### 3.3 Método alternativo para determinar o SFC.

O método padrão descrito acima apresenta algumas dificuldades técnicas, como a necessidade de se usar padrões para determinar o fator  $f$ ; o espectrômetro necessita ter probe com  $t_m < 10 \mu s$  e a homogeneidade do campo magnético que leva ao decaimento do FID com uma constante de tempo  $> 1 ms$ . Essas especificações que elevam o preço de aquisição do espectrômetro e amostras padrões além de ter que se determinar o valor de  $f$  toda vez que houver variação nas especificações do instrumento. Assim, também estamos propondo um método alternativo para determinação de SFC sem a necessidade de o espectrômetro apresentar as especificações e de não necessitar de determinar o fator  $f$ .

O método alternativo do uso da sequência Rhim and Kessemeier Radio Frequency Optimized Solid-Echo (RK-ROSE) (GARCIA et al. 2019), que apresenta a capacidade de refocalização quase perfeita do sinal de RMN após o  $t_m$ . Como isso o espectrômetro não necessita ser calibrado com padrões não precisa ter  $t_m < 10 \mu s$  e homogeneidade maior que leva a um FID com  $1ms$ . Para demonstrar a eficiência do método alternativo, utilizamos uma amostra de manteiga de cacau.

Na Tabela 1 estão os valores obtidos com o método padrão e com o método alternativo. Nesta tabela é possível observar que os valores de SFC do novo método estão bem próximos do valor obtido com o método padrão, por exemplo, o SFC obtido com o método alternativo foi de  $86,06 \pm 1,83 \%$  e com o método padrão foi de  $87,03 \pm 0,15 \%$ . Porém com a vantagem que o método alternativo utilizou o sinal adquirido com  $t_m = 28 \mu s$ .

TABELA 1. Valores de SFC obtidos para amostra de manteiga de cacau com diferentes métodos, onde  $t_m$  é o tempo morto do espectrômetro.

	$t_m = 8.5 \mu s$	$t_m = 28 \mu s$
Método Padrão	$87,03 \pm 0,15$	-
Método Alternativo	$87,64 \pm 0,74$	$86,06 \pm 1,83$

#### 4. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, o SFC determinado em diferentes temperaturas para duas amostras de manteigas e duas amostras de margarinas se diferenciaram bastante nas temperaturas de 10°C e 20°C, respectivamente. Nas demais temperaturas os valores obtidos estão dentro do erro experimental. Os resultados preliminares método alternativo para determinação de SFC baseado na sequência RK-ROSE, apresentou valores bem próximos dos obtidos com o método padrão, com as vantagens de usar um espectrômetro mais simples e sem usar amostras de calibração.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de financiamento CAPES – Código de Financiamento 001, FAPESP - 2017/02197-7 e CNPq – 302866/2017-5 por todo suporte financeiro.

#### Referências

- AINI, I. N.; MISKANDAR, M. S.; Utilization of palm oil and palm product in shortenings and margarines. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109 (2007). pag 422-432.
- ALMEIDA, D. F. S. B. Desenvolvimento e aplicação de gorduras low trans em margarina e bolo tipo inglês. 2008. 179 p. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos): Faculdade de Engenharia de Alimentos-Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil.
- BRASIL. Instrução Normativa nº 68 de 12 de dezembro de 2006 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 de dezembro de 2006b. Seção 1, página 8. Secretaria de Defesa Agropecuária. Departamento de Inspeção de Produtos de origem Animal. Métodos Analíticos Oficiais Físico-Químicos para Controle de Leite e Produtos Lácteos.*
- COBO, M. F. TD-NMR in Quality Control: Standard Applications. *Modern magnetic resonance.* 2017. p. 1-18.
- GARCIA, R. H. S.; FILGUEIRAS, G.; AZEVEDO, E.; COLNAGO, L. A. Power-optimized, time-reversal pulse sequence for a robust recovery of signals from rigid segments using time domain NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, p. 101619, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ssmr.2019.101619>
- ROUSSEAU, D.; HILL, A. R.; MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 3. Rheology. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 73, n. 8, p. 983-989, 1996.
- ROUX, C. Disponível em: <https://brasil.mintel.com/blog/noticias-mercado-alimentos-bebidas/manteiga-tem-futuro-promissor-no-brasil>. Acessado em: junho. 2019.
- VAN DUYNHOVEN, J. VODA, A.; WITEK, M.; VAN AS, H. Time-domain NMR applied to food products. In: *Annual reports on NMR spectroscopy.* Academic Press, 2010. p. 145-197.