Desenvolvimento Experimental e por Simulação Computacional de Doce de Leite Vegano à Base de Castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) Utilizando Redes Neurais Artificiais

Palavras-Chave: Produtos Análogos, Bioeconomia, Machine Learning

Autores(as):
Pabllo Ryan Teixeira Lima (bolsista), EXTRAE, DETA/FEA - UNICAMP
Dhayna Oliveira Sobral, EXTRAE, DETA/FEA - UNICAMP
Dr. Paulo Túlio de Souza Silveira, LFH, DETA/FEA - UNICAMP
Dr. Samuel Santos de Oliveira, EXTRAE, DETA/FEA - UNICAMP
Profa. Dra. Priscilla Efraim, LFH, DETA/FEA - UNICAMP
Prof. Dr. Guilherme José Maximo (orientador), EXTRAE, DETA/FEA - UNICAMP

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de alimentos análogos, como o doce de leite (*dulce de leche)* vegano, tem ganhado destaque devido à crescente demanda por produtos à base de plantas. Um dos principais produtos que podem ser utilizados para a substituição do leite na formulação do *dulce de leche* são as castanhas, como as castanhas de baru (*Dipteryx alata*) e de caju (*Anacardium occidentale*), utilizados com sucesso por Jesus et al. (2023) para o desenvolvimento deste produto. Outra castanha com grande potencial para produção de substitutos ao leite é a castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa*), semente oleaginosa nativa da região Amazônica que apresenta alto teor proteico, de 14 a 16% em massa e 60 a 65% de teor lipídico (óleo) (IBIAPINA et al., 2022). Além disso, possui quantidade significativa de minerais essenciais, como Selênio, Magnésio, Zinco e Vitamina E, nutrientes com função imunológica, saúde óssea, saúde da pele e proteção contra danos oxidativos (KLUCZKOVSKI et al., 2021; JUNIOR et al., 2017). A valorização da castanha-do-Brasil, a partir do seu uso em formulações alimentícias, possui grande importância socioeconômica, contribuindo não apenas para geração de renda das comunidades extrativistas da castanha, mas também para a preservação e manejo sustentável do bioma (NOBRE; NOBRE, 2019).

Entretanto, o desenvolvimento de produtos alternativos baseados na substituição de ingredientes é um grande desafio, em especial para garantir que as propriedades físicas e, consequentemente, sensoriais do produto análogo proporcionem a qualidade desejada e similar ao produto convencional. Entre as propriedades físico-químicas de grande relevância e cruciais para a qualidade e aceitação do consumidor no desenvolvimento do doce de leite estão a atividade de água, cor, pH e comportamento reológico (JESUS et al., 2023). Aw e pH influenciam diretamente a estabilidade microbiológica e a vida útil do produto, enquanto o comportamento reológico afeta a textura e a fluidez, sendo, junto com a cor, uma das propriedades que mais contribuem na aceitação sensorial do *dulce de leche* pelo consumidor (GAZE et al., 2015).

Considerando que o desenvolvimento de produtos possui alto custo operacional, com ampla demanda de tempo, o emprego de técnicas de simulação, ainda pouco exploradas nesta área, podem ser ferramentas fundamentais para o *screening de formulações* levando a redução de tempo e custo do processo (ZHANG et al., 2019). Entre as diversas técnicas de modelagem existentes, os modelos de Aprendizado de Máquina e, especificamente, as Redes Neurais Artificiais (RNAs) têm sido usadas com sucesso para aplicações na indústria de alimentos, como controle de processos (FUNES et al., 2015), detecção de fraudes (ALVES et al., 2021), ou predição de propriedades físicas (GUINÉ et al., 2019).

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver um doce de leite vegano à base de Castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), a avaliação de suas principais propriedades físico-químicas e avaliar a eficiência de Redes Neurais Artificiais (RNA) na predição de suas propriedades, especificamente pH e comportamento reológico.

2. METODOLOGIA

2.1. Produção do doce de leite de castanha do Brasil

A produção dos produtos utilizou castanhas-do-brasil (Bertholletia excelsa) adquiridas em mercado local. Prévio ao processo, as mesmas foram trituradas em equipamento tipo blender, secas em estufa com circulação de ar forçada (Marconi, MA03012, Brasil) a 60°C (até peso constante), oferecendo melhores rendimentos na produção dos extratos aquosos (explicados a seguir) e armazenadas a −18°C até o uso. Também foram utilizados açúcar refinado (Companhia União dos Refinadores S.A.), sal (NaCl), bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$), goma xantana (QUALIPRO), glucose de milho (ARCOLOR) e lecitina de soja (FAB), de grau alimentício, e empregados sem purificação adicional.

O desenvolvimento do produto foi feito conforme metodologia apresentada por Jesus et al. (2023) (de acordo com Felberg et al., 2004 e Pieretti et al., 2013) seguindo adaptações. Foram preparados dois extratos de castanha: *Extrato 1*: As castanhas trituradas foram hidratadas em água filtrada (1:2 m/m) por 2 horas, à temperatura ambiente. O extrato foi obtido pela trituração das castanhas com a água do banho por 8 minutos a 60°C em equipamento Thermomix (TMH Brasil), seguida de filtragem em filtro de tecido de algodão; *Extrato 2:* As castanhas trituradas foram hidratadas em água filtrada (1:2 m/m) por 8 horas a temperatura ambiente. A água foi descartada, e o extrato foi obtido pela trituração das castanhas hidratadas com água filtrada (60°C) na proporção de 1:3 (m/m). Após a filtragem, sal (0,1% m/m sobre o extrato) e goma xantana (0,4% m/m sobre o extrato) foram adicionados para estabilidade do sistema. A partir dos Extratos duas formulações foram desenvolvidas: *Formulação 1*: Açúcar (20% m/m), bicarbonato de sódio (0,20% m/m), *Extrato 1* (79,80% m/m) e sal (0,03% m/m) foram adicionadas em Thermomix (TMH Brasil). O cozimento foi realizado a 100°C sob agitação contínua (estágio 3, Thermomix) até que a mistura atingisse 64 °Brix, com monitoramento via refratômetro digital. *Formulação 2:* Açúcar (30% m/m sobre a massa total) e bicarbonato de sódio (0,2% m/m sobre a massa de açúcar) foram pesados e aquecidos em fogão industrial para caramelização até a formação de um caramelo âmbar. Parte do *Extrato 2* foi adicionado para dissolução do açúcar, resultando em uma base homogênea. A mistura foi transferida para a Thermomix (TMH Brasil), sendo o restante do extrato e a glucose de milho (10% m/m da massa total) adicionados. O cozimento ocorreu a 100°C sob agitação contínua (estágio 3, Thermomix) até 64 °Brix. A glucose foi adicionada em duas etapas. Após o ponto desejado, lecitina de soja (0,4% m/m da massa total) foi incorporada, e a mistura agitada por mais 2 minutos (estágio 4, Thermomix) para emulsificação. Ambos os doces de leite foram acondicionados em potes de vidro, previamente higienizados, resfriados e armazenados sob refrigeração. A caracterização centesimal das amostras foi feita como se segue: total de lipídios realizada por extração com n-solvente (equipamento ANKOM XT15; método AOCS Am 5-04), teor de cinzas em forno mufla (AOAC 923.03) por incineração a 600°C por 7h, teor de proteínas por equipamento DUMAS (AOCS Ba 4e-93), e cálculo dos carboidratos por diferença; umidade por método gravimétrico de secagem em estufa a 105°C até peso constante. As amostras foram caracterizadas quanto ao seu comportamento reológico em reômetro tipo Brookfield à 25, 37,5 e 50. As análises foram realizadas às taxas de cisalhamento de 2.4, 9,6, 24 e 48 s^{-1} e o comportamento tensão (τ) versus deformação (γ)ajustado de acordo com o modelo Herschel-Bulkley ($\tau = \tau_0 + K.\gamma^n$, onde τ_0 é a tensão de cisalhamento inicial, *K* é o índice de consistência e *n* é o índice de comportamento do escoamento). Essa equação corresponde ao comportamento reológico esperado para doces de leite. O pH foi determinado utilizando um pHmetro digital (Metrohm, Switzerland) à temperaturas entre 25 e 80°C, e a atividade de água (aw) em equipamento AquaLab (Decagon, Pullman, EUA), à 25°C. A cor foi determinada pelo sistema CIELab usando equipamento D65 (Konica Minolta, CR400, Tóquio, Japão), para os parâmetros L* (luminosidade: branco ao preto), a* (verde ao vermelho) e b* (azul ao amarelo), croma C* (pureza da cor), e medida do ângulo h* (tonalidade da cor).

2.2. Construção do banco de dados da RNA e análise do modelo

Nesta etapa foi desenvolvida uma RNA para predição das propriedades do *dulce de leche*, sendo pH e comportamento reológico as propriedades escolhidas para esta análise. A primeira etapa foi a construção de dois bancos de dados para treinamento da RNA: i) um banco de dados de comportamento reológico e ii) um banco de dados de pH.

O banco de dados de pH foi construído com dados experimentais obtidos de medições realizadas com doces de leite comerciais. Amostras comerciais de doce de leite foram adquiridas e suas composições centesimais (carboidratos, gordura, proteína, água) registradas com base nos dados fornecidos pelos fornecedores: Viçosa, La Sereníssima, Italac, Havanna, Rocca e Tozzi. Misturas pseudo-binárias também foram preparadas a partir dessas amostras para ampliar a variação composicional das amostras. As medidas de pH foram realizadas por meio de diluição do produto com água ultrapura (Milli-Q) a 30% (m/m), com o objetivo de reduzir a viscosidade da amostra, facilitando a leitura do pH com o pHmetro; soluções muito viscosas podem comprometer a precisão das medições de pH, uma vez que a alta viscosidade pode interferir na resposta do eletrodo do equipamento, causando

leituras instáveis ou imprecisas. As misturas foram homogeneizadas em agitador magnético por 10 minutos. O pH foi medido em função de várias temperaturas, realizado em triplicata. A mistura foi acondicionada em célula de equilíbrio de vidro encamisada acoplada a banho termostático (COLE PARMER 12101). O probe do pHmetro (METROHM 914) foi imerso na amostra, sendo possível a realização de medições contínuas. O pHmetro foi previamente calibrado utilizando 3 soluções tampão de pH 4, 7 e 10 (precisão > 94%). O banho foi configurado para 24°C, e a temperatura da amostra dentro da célula aferida com um termômetro. Após estabilização da temperatura das amostras, a leitura do pH foi realizada até a estabilização do valor. Os valores foram mensurados e a incerteza da medida foi considerada como o desvio padrão da média das triplicatas obtendo-se um valor máximo de ±0.08. Após a leitura, a temperatura foi elevada e novas medidas foram feitas em intervalos de 5°C até 75°C.

O banco de dados de comportamento reológico foi realizado a partir de análise das curvas reológicas tensão *versus* deformação obtidas das amostras comerciais mencionadas, conforme metodologia descrita no item anterior e dados compilados da literatura (Hough e Moro, 1988; Heimlich, Bórquez e Céspedes, 1994). Para isso, as curvas foram analisadas em intervalos de taxa de cisalhamento de 0.1 s^{-1} sendo obtidas as tensões em cada uma das taxas de cisalhamento.

A RNA para prever as propriedades de pH usou como variáveis de entrada (*input*) a temperatura, composição centesimal das amostras (lipídios, proteínas e carboidratos) e como variável de saída (*output*) o pH. Para a predição do comportamento reológico utilizou-se como variáveis de entrada (*input*) a temperatura, composição centesimal e taxa de cisalhamento e como variável de saída (*output*) a tensão de cisalhamento. As redes foram treinadas com os bancos de dados construídos. O banco de dados foi dividido em 75% para treinamento e validação (etapas utilizadas para ajuste da rede) da RNA e 25% para teste (etapa onde dados não vistos são utilizados para testar a capacidade preditiva da mesma). Foi utilizado o modelo de RNA tipo *Multilayer Perceptron Feed Forward* (MLP) conforme sugestões da literatura (RAY et al., 2015; BATISTA et al., 2021; AKSOY et al., 2014; RAMZI et al., 2015; TOKER et al., 2012). A RNA foi ajustada por um algoritmo implementado em software Matlab (Mathworks) utilizando a função de ativação *tipo sigmoidal* em todas as camadas e o algoritmo de convergência *Levenberg-Marquardt* para treinamento da rede. Foram avaliados redes com número de camadas ocultas variando entre 1 e 5 e número de neurônios por camada oculta variando entre 1 e 15. Os coeficientes de correlação R^2 obtidos a partir da comparação dos bancos de dados experimentais e os dados preditos foram usados para análise da eficiênciadas redes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

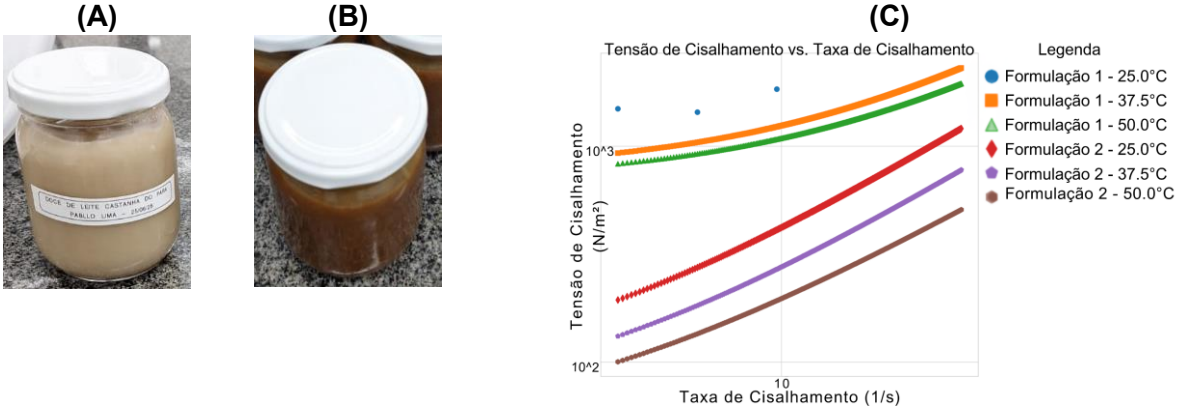
3.1. Doce de leite de castanha-do-brasil

A Figura 1 mostra as imagens dos doces de leite produzidos. A cor é um atributo muito importante para o doce de leite. Segundo Jesus et al. (2023) a cor marrom caramelo brilhante é uma das principais características do produto, resultado principalmente da chamada *reação de Maillard* (MARTINS et al., 2000), associada à presença de alguns fatores no processo como altas temperaturas, aminoácidos (ou proteínas) e açúcares redutores, derivados dos principais ingredientes do produto: leite (ou extratos aquosos proteicos vegetais) e sacarose. As diferenças na coloração entre as formulações podem ser atribuídas principalmente ao processo de caramelização do açúcar empregado na Formulação 2; nesta formulação, a produção de caramelo de tonalidade âmbar, promove a intensificação da reação de Maillard e auxilia na obtenção da cor característica. Tal etapa não foi realizada para a Formulação 1, o que justifica sua coloração mais clara. A Figura 1 também apresenta a análise do comportamento reológico das Formulações 1 e 2 (Figura 1C). Na percepção do consumidor, a viscosidade deste produto pode ser definida como a "*Força necessária para misturar a amostra com movimentos circulares com uma colher ou espátula*" ou ainda "*Velocidade com que a amostra se desfaz na boca; quanto maior a velocidade, menos viscoso é o produto*" (GAZE et al., 2015). Em termos tecnológicos, a viscosidade é uma importante propriedade física relacionada à resistência mecânica de um fluido ao escoamento. Pode-se perceber que a segunda formulação possui maior fluidez (menor viscosidade), possivelmente explicado pela presença da lecitina de soja que reduz a tensão interfacial do sistema. Com exceção da formulação 1 a 25°C os dados se ajustaram bem ao modelo Herschel-Bulkley com o menor R^2 sendo 0,9234 na *Formulação 1* a 50 °C. Fica evidente que o comportamento reológico das formulações de castanha-do-brasil se assemelha ao comportamento reológico de doces de leite, conforme mostra a literatura. De fato, do ponto de vista reológico, o *dulce de leche* é considerando um produto não-Newtoniano (RANALLI et al., 2012; NAVARRO et al., 1999; PAULETTI et al., 1990) e, neste caso, a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento ("agitação"), tornando o comportamento mais complexo.

Outra propriedade que desempenha um papel crucial na estabilidade e na segurança alimentar do produto final é a atividade de água (aw) (CARNEIRO et al., 2021). A atividade de água (aw) é uma

propriedade físico-química baseada na concentração de água no sistema multiplicado por um fator chamado de coeficiente de atividade, relacionado às interações físico-químicas estabelecidas entre a molécula de água e as outras moléculas do sistema (VELEZMORO et al., 2000). Quanto menor a *aw*, pode-se dizer que menos água está disponível para reações químicas mas, especialmente, para crescimento de microrganismos. A aw dos produtos foi de 0,9138 para a Formulação 1 e 0,8832 para a Formulação 2 .

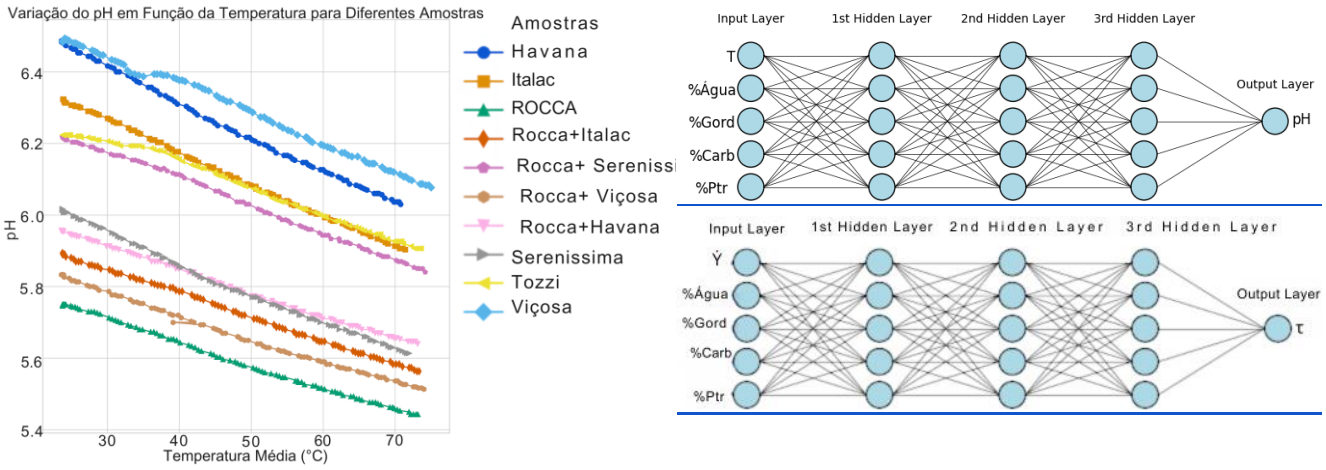
Figura 1. Imagens dos Doces produzidos: (A) Formulação 1, (B) Formulação 2 e seus comportamentos reológicos (C) à 25, 37,5 e 50°C



3.2. Modelagem do pH e do comportamento reológico com as RNAs

A Figura 2 apresenta os resultados da análise de pH realizadas para construção dos Bancos de Dados. Observa-se que há uma variação de pH entre as amostras entre 5,75 e 6,40 no pH à temperatura ambiente, que provavelmente se deve à composição centesimal de cada amostra, mas também a fenômenos que ocorrem no processo que levam a variação do mesmo, como a reação de Maillard e hidrólise das proteínas. O pH diminui com o aumento da temperatura, devido à maior dissociação dos íons H^+ como esperado.

Figura 2. pH das amostras comerciais e suas misturas binárias obtidas de 25 a ~75°C (à esquerda) e esquema da RNA para predição do pH (acima) e do comportamento reológico (abaixo)



A Figura 2 também apresenta o esquema das Redes analisadas. Diferente de outros modelos matemáticos, fenomenológicos ou empíricos, que possuem limitações para a predição do comportamento de sistemas muito complexos, as RNAs possuem a habilidade de se ajustar a comportamentos complexos a partir da avaliação do banco de dados (HAYKIN, 2001). À medida que o banco de dados se torna mais abrangente, é possível melhorar a habilidade da rede na predição do comportamento, fazendo-o um modelo com grande adaptabilidade e escalabilidade. Adicionalmente, as RNAs podem oferecer *insights* sobre os fenômenos responsáveis por alterar o comportamento das propriedades (GUINÉ et al., 2019; HAYKIN, 2001). Foi possível construir um banco de dados de pH com mais de 966 dados experimentais (Composição, Temperatura versus pH) e um banco de dados de comportamento reológico com mais de 8120 dados experimentais (Composição, Temperatura, Taxa de Cisalhamento versus Tensão de Cisalhamento). Considerou-se aqui a rede com o R^2 mais próximo a

100%, mostrando a melhor habilidade preditiva. Neste caso, entre as redes avaliadas as que apresentaram melhor desempenhos foram 2 camadas com a 10 e 5 neurônios em cada para o banco de dados de comportamento reológico e 2 camadas com 5 e 3 neurônios em cada para o banco de dados do pH, obtendo R^2 de 0.99969 e 0.99945 respectivamente.

4. CONCLUSÃO

É possível produzir doces de leite veganos com extratos aquosos de castanha-do-brasil com cor, aw e comportamentos reológicos bem similares aos comerciais. Podemos dizer também que as RNAs foram capazes de capturar a relação entre a composição centesimal e temperatura com as propriedades físico-químicas do alimento (pH e tensão de cisalhamento). Este trabalho contribui com a valorização desta matéria-prima e fortalecimento de sua cadeia produtiva, bem como mostra que as RNAs são ferramentas importantes no desenvolvimento de produtos alimentícios, no caso, doce de leite vegano.

5.REFERÊNCIAS

AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. New York: Oxford University Press, 2019.

AOCS, **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. AOCS, 2007.

BATISTA, L. F. et al. Artificial neural networks modeling of non-fat yogurt texture properties: effect of process conditions and food composition. **Food and bioproducts processing**, v. 126, p. 164–174, 2021

CARDOSO, B. R. et al. Brazil nuts: Nutritional composition, health benefits and safety aspects. **Food research international**, v. 100, p. 9–18, 2017.

CARNEIRO, L. C. M. et al. The chemistry and technology of dulce de leche: a review. **Research, Society and Development**. v. 10, 2021

CHON, J.-W. Development of Lactose-Free Dairy Products Effective against Lactose Intolerance: Present and Future. **Journal of Dairy Science and Biotechnology**, n. 1, p. 1–18, 2020.

FUNES, E. et al. A review: Artificial neural networks as a tool for control food industry process. **Journal of sensor technology**, v. 05, n. 01, p. 28–43, 2015.

GAZE, L. V. et al. Preference mapping of dulce de leche commercialized in Brazilian markets. **Journal of dairy science**, v. 98, n. 3, p. 1443–1454, 2015.

GUINÉ, R. P. F. et al. Modelling the influence of origin, packing and storage on water activity, colour and texture of almonds, hazelnuts and walnuts using artificial neural networks. **Food and bioprocess technology**, v. 8, n. 5, p. 1113–1125, 2015.

GUINÉ, R. P. F.; The use of artificial neural networks (ANN) in food process engineering. **International Journal of Food Engineering**, p. 15–21, 2019.

HAYKIN, S. **Redes Neurais: Princípios e prática.** Porto Alegre RS: Bookman, 2001.

HOUGH, G. et al. Flow Properties of Dulce de Leche, a Typical Argentine Dairy Product. **Journal of Dairy Science**, v. 71, n. 7, p. 1783–1788, 13 abr. 2010.

HEIMLICH, W.; BÓRQUEZ, R.; CÉSPEDES, I. Effect of Milk Replacement by Whey Protein Concentrates on the Rheological Properties of Dulce de Leche. **LWT**, v. 27, n. 3, p. 289–291, 1 jun. 1994.

IBIAPINA, A. et al. Essential and fixed oils from Amazonian fruits: properties and applications. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 62, n. 32, p. 8842–8854, 2022.

JESUS, E.P. et al. From nut to Dulce de leche: Development of a vegan alternative–physicochemical characterization, microbiological evaluation and sensory analysis. **Food and Humanity**, v.1, p.581-588 2023.

KLUCZKOVSKI, A. M. et al. Caracterização e Extração do Óleo de Castanha-do-Brasil: Revisão. In: **Avanços em Ciência e Tecnologia de Alimentos,** Volume 3. Editora Científica Digital, p. 391–402.2021

RAI, P. et al. Prediction of the viscosity of clarified fruit juice using artificial neural network: a combined effect of concentration and temperature. **Journal of food engineering**, v. 68, n. 4, p. 527–533, 2005.

RAMZI, M. et al. Modeling of rheological behavior of honey using genetic algorithm–artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy inference system. **Food bioscience**, v. 9, p. 60–67, 2015.

RANALLI, N. et al. Physicochemical and rheological characterization of "Dulce de Leche": "Dulce de Leche" Rheology. **Journal of texture studies**, v. 43, n. 2, p. 115–123, 2012.

SILVA JUNIOR, E. C. et al. Natural variation of selenium in Brazil nuts and soils from the Amazon region. **Chemosphere**, v. 188, p. 650–658, 2017.

SAMPAIO NETO, O. Z. et al. The employment of ethanol as solvent to extract Brazil nut oil. **Journal of cleaner production**, v. 180, p. 866–875, 2018.

TOKER, Ö. et al. Adaptive neuro-fuzzy inference system and artificial neural network estimation of apparent viscosity of ice-cream mixes stabilized with different concentrations of xanthan gum. **Applied Rheology**, v. 22, n. 6, p. 63918, 2012.

TOLEDO HIJO, A. A. C. et al. Phase equilibrium and physical properties of biobased ionic liquid mixtures. **Physical chemistry chemical physics**, v. 20, n. 9, p. 6469–6479, 2018

VELEZMORO, C. E. et al. Prediction of water activity in sugar solutions using models of group contribution and equation of state. **Journal of chemical engineering of Japan**, v. 33, n. 4, p. 645–653, 2000.

ZHANG, X. et al. Food product design: A hybrid machine learning and mechanistic modeling approach. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 58, n. 36, p. 16743–16752, 2019.