

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
Departamento de Tecnologia de Alimentos

Obtenção de Gorduras *Low Trans* por Interesterificação Química

Miluska Castillo Cáceres
Engenheira de Alimentos

Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Orientadora

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade
Estadual de Campinas para obtenção do Título de Doutor em Tecnologia de
Alimentos.

Campinas - SP - Brasil
2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

C278o Castillo Cáceres, Miluska
Obtenção de gorduras low trans por interesterificação química /
Miluska Castillo Cáceres. -- Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade
de Engenharia de Alimentos

1. Interesterificação química. 2. Óleo de palma. 3. Óleo de
palmiste. 4. Estearina de palma. 5. Óleo de soja. I. Gonçalves,
Lireny Aparecida Guaraldo. II. Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Low trans fats formulation by using chemiscal interesterification

Palavras-chave em inglês (Keywords): Chemical interesterification, Palm oil, Palm kernel oil,
Stearin palm, Soybean oil

Titulação: Doutor Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

Neura Bragagnolo

Renata Tieko Nassu

Tais Maria Ferreira de Souza Vieira

Carla Lea de Camargo Vianna Cruz

Chiu Chih Ming

Data da defesa: 21/02/2008

Programa de Pós Graduação: Programa em Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
(Orientadora)

Dra. Neura Bragagnolo
(Membro)

Dra. Renata Tieko Nassu
(Membro)

Dra. Tais Maria Ferreira de Souza Vieira
(Membro)

Dra. Carla Léa de Camargo Vianna Cruz
(Membro)

Dr. Chiu Chih Ming
(Membro)

*Ao Jorge por todo o nosso amor
e ao Rangel Breno por
tudo o que representa em
minha vida, dedico.*

*À meus queridos pais
Emiliana e Freddy pelo amor e constante
motivação, e à minha irmã, Diana,
companheira em todos os momentos.*

Agradecimentos

À Deus pela vida, por todo seu amor e por sempre me acompanhar.

À Universidade Estadual de Campinas através da Faculdade de Engenharia de Alimentos pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves pela orientação, apoio e amizade, além do carinho constante durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao corpo docente do Departamento de Tecnologia de Alimentos DTA-UNICAMP pelos ensinamentos transmitidos e amizade.

Ao Prof. Dr. Yoon Kil Chang, por sua estimável atenção, amizade e pela oportunidade de trabalhar juntos.

A todos meus amigos Ana Paula, Kelly, Carla, Joeni, Joyce, Andréa, Cibele, Juliana, colegas de trabalho e funcionários do laboratório de Óleos e Gorduras Rosana, Marcela, Pricila, Renato e Giovana pelos bons momentos compartilhados, colaboração e amizade.

Aos técnicos dos diversos laboratórios e funcionários da FEA.

À minha melhor amiga e colega de doutorado Denise pela amizade, incentivo constante nas horas mais difíceis e compreensão dispensada durante todo este tempo.

Às minhas amigas do coração Maribel, Rosamel, e Kátia por tudo o seu carinho e apoio incondicional durante estes anos.

Ao grupo AGROPALMA pela doação das amostras de óleo de palma e estearina de palma.

À empresa BUNGE ALIMENTOS pela doação das amostras de óleo de palmiste totalmente hidrogenado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro que fez possível a realização deste trabalho.

Ao PEC-Pg, pela concessão da bolsa de Doutorado.

Sumário

Sumário	xi
Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xxi
Tabela de Símbolos	xxvii
Resumo	xxix
Abstract	xxxi
Introdução Geral	1
1 Revisão Bibliográfica	5
1.1 Produção Mundial de Óleos	5
1.2 Ácidos Graxos <i>Trans</i>	5
1.2.1 Ocorrência e Formação dos Ácidos Graxos <i>Trans</i>	7
1.2.2 Ocorrência dos Ácidos Graxos <i>Trans</i> na dieta	9
1.2.3 Ácidos Graxos <i>Trans</i> : Alimentos e efeitos na saúde	12
1.2.4 Ácidos Graxos <i>Trans</i> e legislação	14
1.3 Tecnologias de Modificação de Óleos e Gorduras: fracionamento e interesterificação	16
1.3.1 Fracionamento	16
1.3.2 Interesterificação	17
1.4 Cristalização	23

1.5	Polimorfismo	24
1.6	Métodos instrumentais de avaliação	28
1.6.1	Calorimetria de Varredura Diferencial	28
1.6.2	Ressonância Magnética Nuclear	30
1.6.3	Textura	32
Referências Bibliográficas		35
 2 Interesterificação Química de Misturas de Óleos de Palma e Palmiste Totalmente		
	Hidrogenado	45
2.1	Introdução	45
2.2	Material e Métodos	50
2.2.1	Matérias-primas	50
2.2.2	Misturas binárias	51
2.2.3	Interesterificação Química	51
2.2.4	Métodos Analíticos	52
2.3	Resultados e Discussão	55
2.3.1	Caracterização das matérias-primas	55
2.3.2	Composição em Triacilgliceróis	57
2.3.3	Pontos de amolecimento e fusão	65
2.3.4	Conteúdo de gordura sólida	67
2.3.5	Análise de Consistência	73
2.3.6	Estudo das curvas de fusão e cristalização obtidas por DSC	76
2.4	Conclusões	82
Referências Bibliográficas		83
 3 Interesterificação Química entre Óleo de Palma e Estearina de Palma		
3.1	Introdução	87
3.2	Material e Métodos	92
3.2.1	Matéria Prima	92
3.2.2	Fluxograma do Processo	92
3.2.3	Testes Preliminares	93
3.2.4	Misturas	93

3.2.5	Interesterificação Química	94
3.2.6	Métodos Analíticos	95
3.2.7	Análise Estatística	97
3.3	Resultados e Discussão	98
3.3.1	Caracterização das Matérias Primas	98
3.3.2	Composição em triacilgliceróis	99
3.3.3	Ponto de Fusão	101
3.3.4	Conteúdo de gordura sólida	105
3.3.5	Análise da Consistência	116
3.3.6	Estudo das curvas de fusão e cristalização obtidas por DSC	125
3.3.7	Conclusões	138
Referências Bibliográficas		141
4	Interesterificação Química de Misturas de Estearina de Palma e do Óleo de Soja	145
4.1	Introdução	145
4.2	Material e Métodos	149
4.2.1	Matéria-Prima	149
4.2.2	Fluxograma do Processo	149
4.2.3	Misturas	150
4.2.4	Interesterificação Química	150
4.2.5	Métodos Analíticos	151
4.2.6	Análise Estatística	153
4.3	Resultados e Discussão	153
4.3.1	Caracterização das Matérias-Primas	153
4.3.2	Composição em triacilgliceróis	155
4.4	Ponto de Fusão	158
4.5	Conteúdo de gordura sólida	161
4.5.1	Análise da Consistência	169
4.5.2	Estudo das curvas de fusão e cristalização obtidas por DSC	176
4.6	Conclusões	187
Referências Bibliográficas		189

5	Microscopia de Luz Polarizada	193
5.1	Introdução	193
5.2	Material e Métodos	198
5.2.1	Materiais	198
5.2.2	Métodos	199
5.3	Resultados e Discussão	201
5.4	Conclusões	208
	Referências Bibliográficas	209
	Conclusão Geral	213

Lista de Figuras

1.1	Distribuição da produção mundial de óleos vegetais. Fonte: (OIL-WORLD, 2006) .	6
1.2	Representação dos ácidos oléico, eláidico e esteárico; destaque para os isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i>	7
1.3	Fatores que influenciam as propriedades macroscópicas de uma rede cristalina de Gordura	24
2.1	Fluxograma do Processo de interesterificação química.	52
2.2	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos do óleo de palma antes e após a interesterificação.	60
2.3	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura 95/5 PO/HPKO antes e após a interesterificação.	61
2.4	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura 90/10 PO/HPKO antes e após a interesterificação.	61
2.5	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura 85/15 PO/HPKO antes e após a interesterificação.	62
2.6	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura 80/20 PO/HPKO antes e após a interesterificação.	62
2.7	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura 75/25 PO/HPKO antes e após a interesterificação.	63
2.8	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura 0/100 PO/HPKO antes e após a interesterificação.	63
2.9	Diagrama dos pontos de fusão das misturas PO/HPKO antes e depois da interesterificação (calculado com 5% de sólidos).	66

2.10	Curva de sólidos em óleo de palma antes e depois da interesterificação.	69
2.11	Conteúdo de gordura sólida para as amostras 95/5 PO/HPKO antes e depois da interesterificação.	69
2.12	Conteúdo de gordura sólida para as amostras 90/10 PO/HPKO antes e depois da interesterificação.	70
2.13	Conteúdo de gordura sólida para as amostras 85/15 PO/HPKO antes e depois da interesterificação.	70
2.14	Conteúdo de gordura sólida para as amostras 80/20 PO/HPKO antes e depois da interesterificação.	71
2.15	Conteúdo de gordura sólida para as amostras 75/25 PO/HPKO antes e depois da interesterificação.	71
2.16	Diagrama de curvas de iso-sólidos em misturas binárias de PO/HPKO antes da interesterificação.	72
2.17	Diagrama de curvas de iso-sólidos em misturas binárias de PO/HPKO depois da interesterificação.	73
2.18	Comparação dos valores de <i>yield value</i> em amostras de PO:HPKO antes da interesterificação.	75
2.19	Comparação dos valores de "yield value" em amostras de PO:HPKO depois da interesterificação.	75
2.20	Comparação das curvas de fusão PO/HPKO após a interesterificação.	81
2.21	Comparação das curvas de cristalização PO/HPKO após a interesterificação. . .	81
3.1	Fluxograma do processo de interesterificação PO/POS.	92
3.2	Ponto de fusão das misturas PO/POS com 0,2% e 0,4% de catalisador.	103
3.3	Valores experimentais e previstos para o modelo de regressão antes da interesterificação.	104
3.4	Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para amostras de PO/POS (95/5) antes e após interesterificação.	107
3.5	Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para amostras de PO/POS (90,6/9,4) antes e após interesterificação.	108
3.6	Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para amostras de PO/POS (80/20) antes e após interesterificação.	108

3.7	Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para amostras de PO/POS (69,4/30,6) antes e após interesterificação.	109
3.8	Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para amostras de PO/POS (65/35) antes e após interesterificação.	109
3.9	Diagrama da curva de iso-sólidos nas misturas PO/POS antes da interesterificação.	110
3.10	Curvas de contorno e gráfico de superfície a 10°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,2% de catalisador.	112
3.11	Curvas de contorno e gráfico de superfície a 20°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,2% de catalisador.	112
3.12	Curvas de contorno e gráfico de superfície a 35°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,2% de catalisador.	113
3.13	Curvas de contorno e gráfico de superfície a 10°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,4% de catalisador.	115
3.14	Curvas de contorno e gráfico de superfície a 20°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,4% de catalisador.	115
3.15	Curvas de contorno e gráfico de superfície a 35°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,4% de catalisador.	116
3.16	Consistência em função da temperatura para as amostras PO/POS 95/5 antes e após a interesterificação química.	119
3.17	Consistência em função da temperatura para as amostras PO/POS 90,6/9,4 antes e após a interesterificação química.	119
3.18	Consistência em função da temperatura para as amostras PO/POS 80/20 antes e após a interesterificação química.	120
3.19	Consistência em função da temperatura para as amostras PO/POS 69,4/30,6 antes e após a interesterificação química.	120
3.20	Consistência em função da temperatura para as amostras PO/POS 65/35 antes e após a interesterificação química.	121
3.21	Curvas de correlação entre o conteúdo de gordura sólida e a consistência para três amostras aleatórias com diferentes fatores.	122
3.22	Curvas de contorno e gráfico de superfície da consistência a 30°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,2% de catalisador.	125

3.23	Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta da consistência a 30°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,4% de catalisador.	125
3.24	Curvas de fusão antes e após a reação de interesterificação químicas das amostras PO/POS de 95/5.	131
3.25	Curvas de fusão antes e após a reação de interesterificação químicas das amostras PO/POS de 69,4/30,6.	131
3.26	Curvas de cristalização antes e após a reação de interesterificação química das amostras PO/POS de 95/5.	137
3.27	Curvas de cristalização antes e após a reação de interesterificação química das amostras PO/POS de 69,4/30,6.	138
4.1	Fluxograma do processo de interesterificação química da mistura POS/SBO. . .	149
4.2	Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras POS/SBO 32,9/67,1 antes e após a interesterificação química.	156
4.3	Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras POS/SBO 40/60 antes e após a interesterificação química.	157
4.4	Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras POS/SBO 47,1/52,9 antes e após a interesterificação química.	157
4.5	Pontos de fusão das mistura POS/SBO antes e após a interesterificação química.	159
4.6	Valores experimentais e previstos para o modelo de regressão antes da interesterificação química para as misturas de POS/SBO.	160
4.7	Curvas de contorno e superfície de resposta do ponto de fusão das misturas POS/SBO após interesterificação química.	161
4.8	Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras de POS/SBO (30/70) antes e após a interesterificação química.	163
4.9	Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras de POS/SBO (32,9/67,1) antes e após a interesterificação química.	164
4.10	Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras de POS/SBO (40/60) antes e após a interesterificação química.	164
4.11	Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras de POS/SBO (47,1/52,9) antes e após a interesterificação química.	165

4.12	Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras de POS/SBO (50/50) antes e após a interesterificação química.	165
4.13	Diagrama de curvas de iso-sólidos nas misturas POS/SBO antes da interesterificação química.	166
4.14	Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta a 10°C das amostras interesterificadas de POS/SBO.	168
4.15	Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta a 20°C das amostras interesterificadas de POS/SBO.	168
4.16	Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta a 35°C das amostras interesterificadas de POS/SBO.	169
4.17	Consistência em função da temperatura para as amostras POS/SBO 30/70 antes e após a interesterificação química.	171
4.18	Consistência em função da temperatura para as amostras POS/SBO 32,9/67,1 antes e após a interesterificação química.	171
4.19	Consistência em função da temperatura para as amostras POS/SBO 40/60 antes e após a interesterificação química.	172
4.20	Consistência em função da temperatura para as amostras POS/SBO 47,1/52,9 antes e após a interesterificação química.	172
4.21	Consistência em função da temperatura para as amostras POS/SBO 50/50 antes e após a interesterificação química.	173
4.22	Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta da consistência a 5°C das amostras interesterificadas de POS/SBO.	175
4.23	Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta da consistência a 10°C das amostras interesterificadas de POS/SBO.	175
4.24	Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta da consistência a 15°C das amostras interesterificadas de POS/SBO.	176
4.25	Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta da consistência a 20°C das amostras interesterificadas de POS/SBO.	176
4.26	Curvas de fusão antes da interesterificação química das amostras POS/SBO. . . .	179
4.27	Curvas de fusão antes e após a reação de interesterificação química das amostras POS/SBO de 32,9/67,1.	180

4.28	Curvas de fusão antes e após a reação de interesterificação química das amostras POS/SBO de 40/60.	181
4.29	Curvas de fusão antes e após a reação de interesterificação química das amostras POS/SBO de 47,1/52,9.	181
4.30	Curvas de cristalização antes da interesterificação química das amostras POS/SBO.	183
4.31	Curvas de cristalização antes e após a reação de interesterificação química das amostras POS/SBO de 32,9/67,1.	185
4.32	Curvas de cristalização antes e após a reação de interesterificação química das amostras POS/SBO de 40/60.	185
4.33	Curvas de cristalização antes e após a reação de interesterificação química das amostras POS/SBO de 47,1/52,9.	186
5.1	Tipos de cristais de gorduras	196
5.2	Preparação de lâminas de gordura para microscopia sob luz polarizada	199
5.3	Microscópio de luz polarizada modelo Olympus BX50	200
5.4	Imagens digitalizadas das misturas PO/HPKO 85/15 e PO/HPKO 90/10 antes e depois da interesterificação.	203
5.5	Imagens digitalizadas das misturas PO/POS 90,6/9,4 e PO/POS 65/35 antes e depois da interesterificação.	204
5.6	Imagens digitalizadas das misturas POS/SBO 40/60, POS/SBO 47,1/52,9, POS/SBO 50/50 antes e depois da interesterificação.	206
5.7	Imagens digitalizadas das misturas POS/SBO 40/60, POS/SBO 47,1/52,9, POS/SBO 50/50 antes e depois da interesterificação (cont.).	207

Lista de Tabelas

1.1	Classificação de óleos e gorduras de acordo com a característica de cristalização.	26
1.2	Classificação de produtos gordurosos segundo <i>yield value</i> .	33
2.1	Composição em ácidos graxos do óleo de palma (CODEX-ALIMENTARIUS, 2005).	46
2.2	Composição em ácidos graxos dos óleos de palmiste e de palmiste totalmente hidrogenado.	48
2.3	Formulações desenvolvidas com misturas de óleo de palma e palmiste totalmente hidrogenado	51
2.4	Caracterização do óleo de palma e óleo de palmiste totalmente hidrogenado	55
2.5	Composição em ácidos graxos das misturas PO/HPKO.	56
2.6	Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras iniciais de PO/HPKO obtida por CG.	58
2.7	Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras iniciais de PO/HPKO antes da interesterificação química.	58
2.8	Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras interesterificadas de PO/HPKO obtida por CG.	60
2.9	Composição em triacilgliceróis individuais e quanto ao número de carbonos (NC) das amostras iniciais de PO/HPKO antes da interesterificação química.	64
2.10	Composição em triacilgliceróis individuais e quanto ao número de carbonos (NC) das amostras iniciais de PO/HPKO antes da interesterificação química.	65
2.11	Pontos de amolecimento e de fusão das misturas PO/HPKO antes e depois da interesterificação.	66
2.12	Conteúdo de gordura sólida (%) das amostras individuais e das misturas antes da reação de interesterificação química.	67

2.13	Conteúdo de gordura sólida (%) das amostras individuais e das misturas após a interesterificação química.	68
2.14	Consistência em função da temperatura das misturas PO/HPKO antes da interesterificação (gf/cm^2)	74
2.15	Consistência em função da temperatura das misturas PO/HPKO interesterificadas (gf/cm^2)	74
2.16	Temperatura <i>onset</i> ($^{\circ}\text{C}$) das curvas de fusão obtidas por DSC para as amostras PO/HPKO antes e depois da interesterificação	77
2.17	Entalpia de fusão (J/g) das curvas de fusão obtidas por DSC para as amostras PO/HPKO antes e depois da interesterificação.	78
2.18	Temperatura de pico ($^{\circ}\text{C}$) das curvas de fusão para as amostras PO/HPKO antes e depois da interesterificação.	79
2.19	Temperatura final de fusão ($^{\circ}\text{C}$) das curvas de fusão para as amostras PO/HPKO antes e depois da interesterificação.	79
2.20	Temperatura <i>onset</i> ($^{\circ}\text{C}$) das curvas de cristalização obtidas por DSC para as amostras PO/HPKO antes e depois da interesterificação.	79
2.21	Entalpia de cristalização (J/g) das curvas de cristalização obtidas por DSC para as amostras PO/HPKO antes e depois da interesterificação.	80
2.22	Temperatura de pico ($^{\circ}\text{C}$) das curvas de cristalização para as amostras PO/HPKO antes e depois da interesterificação.	80
3.1	Composição em ácidos graxos do óleos de palma e da estearina de palma.	88
3.2	Proporções das misturas binárias dos ensaios preliminares.	93
3.3	Delineamento experimental para o processo de interesterificação química das misturas de PO/POS.	94
3.4	Faixas de temperatura e concentração de catalisador utilizados em diversos trabalhos científicos de interesterificação química.	94
3.5	Caracterização das matérias-primas (óleo de palma e estearina de palma).	98
3.6	Composição em ácidos graxos das misturas PO/POS.	98
3.7	Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras iniciais de PO/POS antes da interesterificação química.	100

3.8	Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras interesterificadas de PO/POS obtida por CG.	100
3.9	Pontos de fusão da mistura PO/POS antes e após a interesterificação química. . .	102
3.10	ANOVA para o modelo de regressão linear antes da interesterificação.	103
3.11	Análise dos efeitos para a resposta ponto de fusão após a interesterificação com 0,2% de catalisador.	104
3.12	Análise dos efeitos para a resposta ponto de fusão após interesterificação com 0,4% de catalisador.	105
3.13	Conteúdo de gordura sólida das amostras de PO/POS antes da interesterificação química.	106
3.14	Conteúdo de gordura sólida das amostras de PO/POS após interesterificação química.	107
3.15	Coeficientes dos modelos obtidos para a análise das misturas PO/POS após interesterificação química com 0,2% de catalisador (MeONa).	111
3.16	Indicadores dos modelos obtidos para a análise de misturas PO/POS após interesterificação química com 0,2% de catalisador (MeONa).	112
3.17	Coeficientes dos modelos obtidos para a análise de misturas PO/POS após interesterificação química com 0,4% de catalisador (MeONa).	113
3.18	Indicadores dos modelos obtidos para a análise de misturas PO/POS após interesterificação química com 0,4% de catalisador (MeONa).	114
3.19	Valores máximos e mínimos de conteúdo de gordura sólida estimados pelos modelos de regressão múltipla.	116
3.20	Consistência (gf/cm^2) em função da temperatura das misturas PO/POS antes da interesterificação química.	117
3.21	Consistência (gf/cm^2) em função da temperatura das misturas PO/POS interesterificadas.	118
3.22	Coeficientes dos modelos de consistência obtidos para a análise de misturas PO/POS após interesterificação química com 0,2% de catalisador (MeONa).	123
3.23	Indicadores dos modelos de consistência obtidos para a análise das misturas PO/POS após a interesterificação química com 0,2% de catalisador (MeONa). . .	123
3.24	Coeficientes dos modelos de consistência obtidos para a análise das misturas PO/POS após a interesterificação química com 0,4% de catalisador (MeONa). . .	124

3.25	Indicadores dos modelos de consistência obtidos para a análise das misturas PO/POS após interesterificação química com 0,4% de catalisador (MeONa). . . .	124
3.26	Temperatura <i>onset</i> (°C) em curvas de fusão das amostras PO/POS antes da interesterificação química.	127
3.27	Entalpia de fusão (J/g) das amostras PO/POS antes da interesterificação química.	127
3.28	Temperatura de pico (°C) em curvas de fusão das amostras PO/POS antes da interesterificação química.	127
3.29	Temperatura <i>onset</i> (°C) em curvas de fusão das amostras PO/POS após a interesterificação química.	128
3.30	Entalpia de fusão (J/g) das amostras PO/POS após a interesterificação química. .	129
3.31	Temperatura de pico (°C) em curvas de fusão das amostras PO/POS após a interesterificação química.	130
3.32	Temperatura <i>onset</i> (°C) em curvas de cristalização das amostras PO/POS antes da interesterificação química.	132
3.33	Entalpia de cristalização (J/g) das amostras PO/POS antes da interesterificação química.	133
3.34	Temperatura de pico (°C) em curvas de cristalização das amostras PO/POS antes da interesterificação química.	133
3.35	Temperatura <i>onset</i> (°C) em curvas de cristalização das amostras PO/POS após a interesterificação química.	134
3.36	Entalpia de cristalização (J/g) das amostras PO/POS após a interesterificação química.	135
3.37	Temperatura de pico (°C) em curvas de cristalização das amostras PO/POS após a interesterificação química.	136
4.1	Composição em ácidos graxos da estearina de palma e do óleo de soja	146
4.2	Delineamento experimental para o processo de interesterificação química das misturas de POS/SBO.	150
4.3	Caracterização das matérias-primas (estearina de palma e óleo de soja).	154
4.4	Composição em ácidos graxos das misturas POS/SBO.	154
4.5	Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras POS/SBO antes da interesterificação química.	155

4.6	Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras POS/SBO após a interesterificação química.	155
4.7	Pontos de fusão para as amostras POS/SBO antes e após a interesterificação química.	158
4.8	ANOVA para o modelo de regressão linear do ponto de fusão das misturas de POS/SBO antes da interesterificação química.	160
4.9	Coeficientes do modelo de regressão do ponto de fusão para as amostras interesterificadas de POS/SBO.	160
4.10	Conteúdo de gordura sólida para as amostras de POS/SBO antes da interesterificação química.	162
4.11	Conteúdo de gordura sólida para as amostras de POS/SBO após a interesterificação química.	162
4.12	Coeficientes dos modelos obtidos para a análise das misturas POS/SBO após a interesterificação química.	167
4.13	Indicadores dos modelos obtidos para a análise das misturas POS/SBO após a interesterificação química.	167
4.14	Consistência em função da temperatura das misturas POS/SBO antes da interesterificação química (gf/cm ²).	170
4.15	Consistência em função da temperatura das misturas POS/SBO interesterificadas (gf/cm ²).	170
4.16	Coeficientes dos modelos de consistência obtidos para a análise das misturas POS/SBO após a interesterificação química.	174
4.17	Indicadores dos modelos de consistência obtidos para a análise das misturas POS/SBO após a interesterificação química.	174
4.18	Temperatura <i>onset</i> (°C) em curvas de fusão das amostras POS/SBO antes do processo de interesterificação química.	177
4.19	Entalpia de fusão (J/g) das amostras POS/SBO antes do processo de interesterificação química.	178
4.20	Temperatura <i>onset</i> (°C) em curvas de fusão das amostras POS/SBO após a interesterificação química.	178
4.21	Entalpia de fusão (J/g) das amostras POS/SBO após o processo de interesterificação química.	179

4.22	Temperatura <i>onset</i> (°C) em curvas de cristalização das amostras POS/SBO antes da interesterificação química.	182
4.23	Entalpia de cristalização (J/g) das amostras POS/SBO antes da interesterificação química.	182
4.24	Temperatura <i>onset</i> (°C) em curvas de cristalização das amostras POS/SBO após interesterificação química.	184
4.25	Entalpia de cristalização (J/g) das amostras POS/SBO após interesterificação química.	184
5.1	Diâmetros e contagem total dos cristais das misturas PO/HPKO antes e depois da interesterificação química	201
5.2	Diâmetros e contagem total dos cristais das misturas PO/POS antes e depois da interesterificação química.	202
5.3	Diâmetros e contagem total dos cristais das misturas POS/SBO antes e depois da interesterificação química.	202

Tabela de Símbolos

AGT	Ácidos Graxos <i>Trans</i>
CG	Cromatografia Gasosa
DSC	Calorimetria de Varredura Diferencial
HPKO	Óleo de Palma Parcialmente Hidrogenado
PO	Óleo de Palma
POS	Estearina de Palma
RNM	Ressonância Magnética Nuclear
SBO	Óleo de Soja
TG	Triacilgliceróis

Resumo

Obtenção de Gorduras *Low Trans* por Interesterificação Química

As gorduras *trans*, principalmente presentes nos alimentos industrializados como biscoitos, gorduras para fritura, margarinas, entre outros, são resultado da hidrogenação parcial, processo utilizado pela indústria há mais de 100 anos. Estas gorduras hidrogenadas servem para realçar o sabor, melhorar a textura, crocância, consistência e aumentar o tempo de conservação de massas e produtos de confeitaria. Estudos indicam que os ácidos graxos *trans* presentes nas margarinas e gorduras produzidas por hidrogenação parcial tem efeitos negativos sobre a saúde humana, aumentando o interesse por métodos alternativos de modificação de lipídios. O objetivo deste trabalho foi desenvolver e estudar novas frações gordurosas que possam ser empregadas nos produtos alimentícios, sem restrições de ordem tecnológica ou funcional através da modificação de óleos e gorduras, via interesterificação química das misturas de gorduras sólidas e líquidas de diferentes matérias-primas. Para tanto, foram realizadas misturas de Óleo de Palma (PO)/ Óleo de Palmiste Totalmente Hidrogenado (HPKO), Óleo de Palma (PO)/Estearina de Palma (POS) e Estearina de Palma (POS)/Óleo de Soja (SBO) e submetidas ao processo de interesterificação química. Vários fatores podem influenciar a reação de interesterificação, sendo que neste trabalho estudou-se a influência das variáveis estearina de palma (%), temperatura de reação (°C) e teor de catalisador (%) nas misturas PO/POS e POS/SBO. As misturas antes e após interesterificação foram analisadas quanto à composição em ácidos graxos, composição triacilglicérica, conteúdo de gordura sólida, consistência, perfis de fusão e cristalização por calorimetria de varredura diferencial (DSC) e microscopia sob luz polarizada. Dentre as misturas modificadas de PO/HPKO, as que continham óleo de palma com 10% e 15% de palmiste totalmente hidrogenado foram as que mais se aproximaram da gordura comercial com aplicação

para bolos, misturas para bolos e pão de forma. As frações PO/POS (9,4%POS/103°C/0,4% de MeONa) e PO/POS (35%POS/85°C/0,2% de MeONa) apresentaram possível aplicação de uso geral enquanto as frações POS/SBO (40%POS/95°C), POS/SBO (47,1%POS/84°C) e POS/SBO (50%POS/95°C) apresentaram perfil para serem aplicadas como gorduras em vários alimentos.

Abstract

Low Trans Fats Development by using Chemical Interesterification

Trans fats, most contained within food industrialized and biscuits, fats for frying, margarine and others, are the result of partial hydrogenation, a process used by the industry for more than 100 years. These hydrogenated fats are used to enhance the food tasting, improve texture, crisp, consistency and increase the shelf life of mass and confectionery products. Researchs indicates that the trans fatty acids present in margarines and other fats and produced by partial hydrogenation, have negative effects on human health, increasing the interest in alternative methods of modification lipids. The objective of this work was to study and develop new fractions of fats that could be used in food products, without technological or functional restrictions, by means of the modification of oils and fats using chemical interesterification of solid and liquid fat blends from different raw materials. Palm oil (PO) / Fully hydrogenated palm kernel oil (HPKO), Palm oil (PO) / Palm stearin (POS) and Palm stearin (POS) / Soybean oil (SBO) blends were created and submitted to chemical interesterification process. Several factors can influence the interesterification reactions, studied factors in this work were the palm stearin concentration (%), reaction temperature (°C) and catalyst levels (%) for the PO/POS and POS/SBO blends. The fat blends were analyzed before and after the interesterification process (fatty acid composition, triglyceride composition, solid fat content, consistency, melting and crystallization profiles calculated by using Differential Scanning Calorimetric (DSC) and microscopy techniques). The modified blends of PO/HPKO containing palm oil between 10% and 15% of fully hydrogenated palm were the most likely to commercial application fats used in cakes, mixes for bakery shortening. The fractions PO/POS (9.4% POS/103°C / 0.4% of MeONa) and PO/POS (35% POS/85°C / 0.2% of MeONa) presented most adequated applicability for generic use, while

the POS/SBO (40% POS/95°C), POS/SBO (47.1% POS/84°C) and POS/SBO (50% POS/95°C) fractions had a good profile, issued to be applied in food composition.

Introdução Geral

O consumo de lipídios e seus efeitos sobre a saúde humana têm sido na atualidade um dos principais pontos de interesse da pesquisa em nutrição. Nas duas últimas décadas foi dada muita atenção aos efeitos negativos causados à saúde, associados ao consumo excessivo de certos óleos e gorduras e maiores mudanças ocorreram tanto na quantidade como no tipo de gordura consumida.

Existe uma preocupação crescente em relação à ingestão elevada de ácidos graxos *trans* (AGT), devido aos seus efeitos desfavoráveis à saúde, principalmente sobre o sistema cardiovascular. Assim, é importante considerar os processos que originam os AGT nos alimentos, e as alternativas para minimizar a sua formação.

Entre os processos que resultam na produção de AGT, a hidrogenação de óleos vegetais tem recebido o maior destaque por seu impacto na dieta de pessoas que vivem em países industrializados. Outros processos, como o refino de óleos vegetais, a irradiação de carnes, o preparo de alimentos fritos e a biohidrogenação, também contribuem para aumentar a ingestão diária de AGT.

Segundo Larque, Zamora e Gil (2001), os alimentos contendo gordura parcialmente hidrogenada contribuem com cerca de 80% a 90% da ingestão diária de ácidos graxos *trans*. Para os alimentos provenientes de animais ruminantes, esta contribuição é bem menor, em torno de 2% a 8%, enquanto que para os óleos refinados a contribuição é entorno de 1% a 5%, mas quando reutilizados para frituras, estes valores podem contribuir significativamente na ingestão diária dos ácidos graxos *trans*.

Os ácidos graxos *trans* estão presentes em quantidades variadas em diversos alimentos, incluindo muitos dos alimentos processados com óleos parcialmente hidrogenados como biscoitos, sorvetes, batata frita, salgadinhos industrializados, *snacks*, pipoca de microondas,

margarinas, *cookies*, empanados de frango, pães, bolos, tortas industrializadas e assados. Os ácidos graxos *trans* também ocorrem naturalmente em carnes e derivados do leite.

O crescente aumento na manufatura e o alto consumo de produtos alimentícios industrializados contendo gordura vegetal hidrogenada vem preocupando/mobilizando os setores da saúde mundial para que a população seja informada do que está ingerindo.

Nos últimos 5 anos houve um incremento na cobertura que a mídia tem dado à relação entre a gordura *trans* e as doenças cardiovasculares. Assim, como preparação para o requisito da FDA de que o conteúdo de gordura *trans* deve aparecer nos rótulos dos alimentos empacotados a partir de 1º de janeiro de 2006 várias companhias de alimentos começaram a colocar tal informação nos rótulos dos seus produtos. Estes fatores têm contribuído para um sentimento de preocupação dos consumidores acerca das gorduras *trans*.

Os órgãos nacionais e internacionais preocupados em disponibilizar a informação nutricional nos rótulos dos alimentos industrializados estão criando portarias e resoluções para garantir que esta informação chegue ao consumidor e que ele saiba o que está ingerindo, pois o alto consumo de lanches rápidos (*fast-food*) e de produtos industrializados nos últimos anos, principalmente aqueles destinados ao público infantil é preocupante.

A legislação brasileira, segundo Resolução RDC nº360, de 23 de dezembro de 2003, estipulou que até a data de 31 de julho de 2006, todos os alimentos comercializados devem expressar em sua rotulagem nutricional a declaração de ácidos graxos *trans*. Entre a divulgação dos seus teores nos rótulos e a eliminação destes nos produtos acabados constando "isentos" ou valor baixo, o interesse nutricional prioriza a segunda hipótese.

Os países que compõem o grupo do Mercosul mostraram preocupação significativa no que diz respeito às informações nutricionais nas rotulagens dos alimentos embalados, com a criação do Regulamento Técnico Mercosul sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados, o qual obriga que a quantidade de gordura *trans* seja declarada em seus rótulos.

A Organización Panamericana de la Salud (OPS), integrante da OMS, realizou um encontro de especialistas para debater sobre o tema "Las Américas libres de grasas *trans*". As conclusões têm indicado valores de consumo máximo de 2% de *trans* para óleos vegetais e margarinas e um máximo de 5% para as gorduras e os óleos que são utilizados como ingredientes em alimentos.

A busca por gorduras isentas de isômeros *trans* tem levado tanto a indústria de alimentos quanto os pesquisadores a testarem diferentes matérias-primas e processos que possam

disponibilizar uma grande gama de gorduras para diferentes finalidades industriais. Para aumentar o uso destas matérias-primas, foram desenvolvidos métodos de processamento que estão disponíveis para reduzir o conteúdo de ácidos graxos *trans* dos óleos e gorduras comestíveis incluindo a interesterificação química/enzimática, fracionamento, hidrogenação modificada, *blending* e técnicas aplicadas na genética e cultivo dos alimentos. As técnicas mencionadas anteriormente podem ser aplicadas de forma separada ou através de uma combinação das mesmas.

A indústria, para não perder espaço, começou a se adequar e hoje existem no mercado diversas marcas de margarina "livre de gorduras *trans*", que utilizam gordura interesterificada. No processo de interesterificação química ou enzimática, os óleos vegetais são solidificados sem que tenham que ser hidrogenados e, portanto, sem que haja a formação de gordura *trans*. Outra alternativa usada pela indústria alimentícia são as frações saturadas de óleo de palma, que também não contém ácidos graxos *trans*. As tecnologias que substituem o uso das gorduras *trans* por outras substâncias menos prejudiciais à saúde conseqüentemente incorrem em um aumento de custos para a indústria, por demandarem adaptações de processos ou novos insumos e nem sempre os produtos finais apresentam as características de cremosidade ou textura desejados. Por isso, há uma constante necessidade de pesquisa e de desenvolvimento. As gorduras *trans* podem ser substituídas em praticamente todas as aplicações, mas os novos ingredientes podem custar até 25% mais, exigindo a readequação das formulações dos alimentos. Embora não seja um caminho fácil, a indústria alimentícia vai ter que se adaptar, seja em função das exigências legais ou da pressão do mercado, pois esta é uma questão de saúde pública.

Com base nestes aspectos, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver e estudar novas frações gordurosas que possam ser empregadas nos produtos alimentícios, sem restrições de ordem tecnológica ou funcional através da modificação de óleos e gorduras, via interesterificação química das misturas de gorduras sólidas e líquidas como óleo de palma, óleo de soja, óleo de palmiste totalmente hidrogenado e estearina de palma.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

1.1 Produção Mundial de Óleos

A produção anual de óleos e gorduras no mundo excedeu 117,98 milhões de toneladas em 2005/06 e 124,33 milhões de toneladas no período 2006/07 (USDA, 2006). As principais fontes incluem 4 tipos de gordura animal (manteiga, banha, sebo e peixe) e 11 óleos vegetais (soja, algodão, milho, palma, palmiste, coco, oliva, colza, girassol, amendoim e linhaça) (GUNSTONE, 2001).

A maior parte é consumida como alimento humano (81%) e o restante é utilizado na alimentação animal (5%) ou para a produção de oleoquímicos (14%) (GUNSTONE, 2001). Segundo a *Oil World*, em 2008 (OIL-WORLD, 2006) a estimativa para a produção mundial de óleos será: para o setor alimentício (77%), alimentação animal (6%), oleoquímica (11%) e biocombustíveis (6%).

Em termos de volume de produção mundial, os óleos mais importantes são: soja, palma, canola e girassol. Os dados da produção mundial dos 8 principais óleos e gorduras comestíveis em 2006 são apresentados na Figura 1.1.

1.2 Ácidos Graxos *Trans*

Óleos e gorduras têm papel fundamental na alimentação humana. Além de fornecerem calorias, agem como veículo para as vitaminas lipossolúveis, como A, D, E e K. Também são fontes de ácidos graxos essenciais como o linoleico e linolênico e contribuem para a

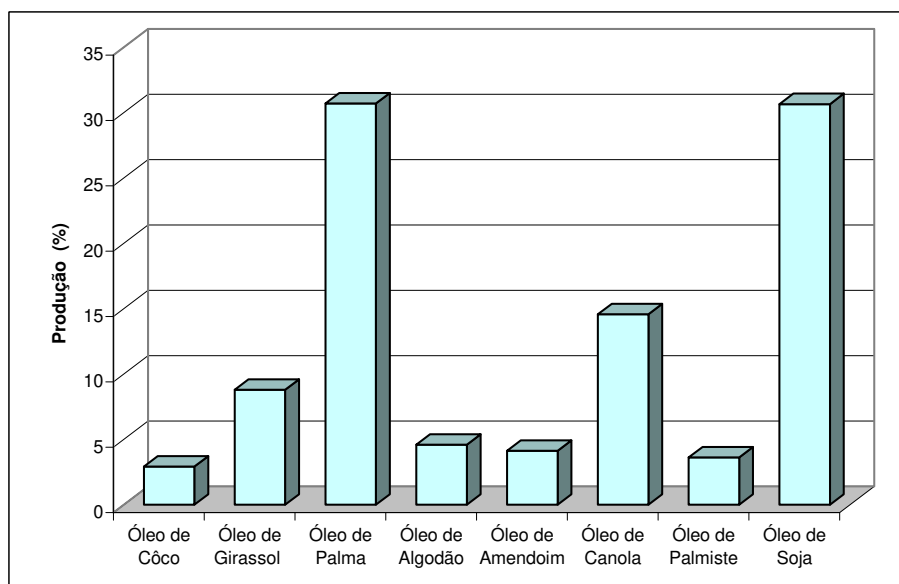


Figura 1.1. Distribuição da produção mundial de óleos vegetais. Fonte: (OIL-WORLD, 2006)

palatabilidade dos alimentos (KARLESKIND, 1996). Em adição às qualidades nutricionais, os óleos e gorduras provêm consistência e características de fusão específicas aos produtos que os contém, atuam como meio de transferência de calor durante o processo de fritura e como carreadores de aroma (GOH, 1994).

Quimicamente, óleos e gorduras são triacilgliceróis ou ésteres de glicerol e ácidos graxos. Ácidos graxos saturados são menos reativos e apresentam ponto de fusão superior em relação ao ácido graxo correspondente de mesmo tamanho de cadeia com uma ou mais duplas ligações. Ácidos graxos insaturados podem existir nas configurações *cis* e *trans*, com diferentes propriedades físico-químicas. Por suas características estruturais, os ácidos graxos na forma *trans* têm ponto de fusão mais elevado quando comparado com seu isômero *cis* correspondente e próximo ao ponto de fusão de ácido graxo saturado com mesmo número de átomos de carbono. Sendo assim, os isômeros *trans* podem ser considerados como um intermediário entre um ácido graxo *cis* insaturado e um ácido graxo completamente saturado (O'BRIEN, 1998). Pela conformação espacial e pela menor densidade eletrônica, os ácidos graxos *trans* são termodinamicamente mais estáveis, sendo menos reativos e apresentando maior resistência aos processos oxidativos do que a sua forma *cis* correspondente (LEDoux; LALOUX; RIAN, 2000). Os ácidos graxos *trans* de maior ocorrência são os monoinsaturados, mas vários isômeros diinsaturados ou mesmo triinsaturados podem ser formados a partir

1.2. ÁCIDOS GRAXOS TRANS

dos ácidos linoléico e linolênico (VALENZUELA; KING; NIETO, 1995). A fórmula estrutural de um ácido graxo *cis* difere do seu isômero *trans*. Na forma *cis* os átomos de hidrogênio estão do mesmo lado da dupla ligação e na forma *trans* estão lados opostos. A Figura 1.2 ilustra a estrutura química dos ácidos graxos oléico, elaídico e esteárico.

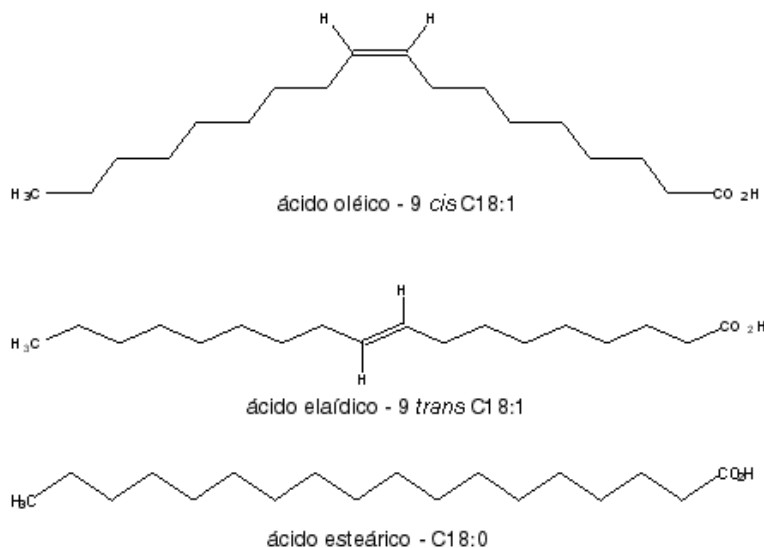


Figura 1.2. Representação dos ácidos oléico, elaídico e esteárico; destaque para os isômeros *cis* e *trans*

1.2.1 Ocorrência e Formação dos Ácidos Graxos *Trans*

Os ácidos graxos *trans* são isômeros geométricos e de posição dos ácidos graxos insaturados naturais. Sempre fizeram parte da dieta humana, porém as únicas fontes consideráveis desses isômeros são produtos derivados da carne e do leite de animais ruminantes, em cujos estômagos encontram-se isomerases bacterianas capazes de converter as duplas ligações das gorduras poliinsaturadas das plantas para a configuração *trans* (PADOVESE; MANCINI-FILHO, 2002). Estima-se que 2% a 8% dos isômeros *trans* da dieta sejam provenientes desta fonte e veiculados principalmente pelos laticínios (LARQUE; ZAMORA; GIL, 2001).

Isômeros *trans* também podem ser formados, embora em pequenas quantidades, no processo de desodorização de óleos vegetais e em operações de fritura de alimentos, por mecanismo induzido termicamente (MARTIN, 2005; SANIBAL; MANCINI-FILHO, 2004).

Ácidos graxos *trans* são formados no óleo de soja e na gordura parcialmente hidrogenada de soja (GPHS) durante o processo de fritura, sendo que a formação de isômeros *trans* ocorre em menor proporção na GPHS, confirmando a sua maior estabilidade em relação ao óleo de

soja. É importante portanto identificar os ácidos graxos *trans* nos óleos e gorduras utilizados nos processos de fritura (SANIBAL; MANCINI-FILHO, 2004).

Entretanto, os ácidos graxos *trans* são originados principalmente através da hidrogenação catalítica de óleos vegetais ou marinhos (APPLEWHITE, 1981). Cerca de 90% dos ácidos graxos *trans* em alimentos deriva-se deste processo (KOK, 1999; MAYAMOL *et al.*, 2004; LIST, 2004).

A hidrogenação de óleos, gorduras e derivados continua sendo um dos processos mais versáteis para modificar a composição, estrutura, consistência, reatividade frente à oxidação, decomposição térmica e outras reações químicas dos lipídios. A hidrogenação também pode alterar o comportamento físico da matéria prima, como as propriedades de fusão e tensão superficial (ARIAANSZ; ENGELHARD, 2005).

O processo de hidrogenação de óleos e gorduras do ponto de vista químico é uma reação na qual se adiciona hidrogênio às duplas ligações na presença do catalisador níquel. Este processo geralmente é realizado em um reator pressurizado com agitação para que o catalisador entre em suspensão e dissolva o hidrogênio, permitindo que este último reaja sob a superfície do catalisador com uma dupla ligação (HASTERT, 2005).

As condições do processo de hidrogenação basicamente são: tanques fechados, onde o gás hidrogênio é intimamente misturado ao óleo na presença de 0,05% a 0,20% de catalisador finamente dividido, a temperaturas na faixa de 180°C, com pressões entre 0,5 a 2,0 atm. Níquel é usado quase exclusivamente como catalisador seletivo. No decorrer do processo, algumas das duplas ligações dos ácidos graxos são eliminadas, enquanto uma proporção significativa de duplas ligações *cis* são isomerizadas através de conversão *cis-trans* e de mudança posicional ao longo da cadeia (VALENZUELA; KING; NIETO, 1995).

No passado, a formação de isômeros *trans* foi considerada uma vantagem tecnológica, uma vez que, devido a seu maior ponto de fusão em relação aos correspondentes isômeros *cis*, favorece a criação dos níveis de sólidos desejáveis das gorduras hidrogenadas (KARABULUT; KAYAHAN; YAPRAK, 2003).

As características das gorduras parcialmente hidrogenadas são controladas pelas condições de hidrogenação. Os fatores envolvidos são: temperatura, pressão, agitação, tipo e concentração do catalisador. O aumento na temperatura e/ou decréscimo na pressão acarreta o aumento da seletividade da reação, ou seja, promove a hidrogenação mais rápida de linoleato sobre oleato e aumenta a velocidade de formação de AGT (WOERFEL, 1995).

No Brasil, a hidrogenação comercial de óleos vegetais data da década de 50, visando a produção de gorduras técnicas (*shortenings*), margarinas e gorduras para frituras. Com o desenvolvimento de técnicas de hidrogenação seletiva, os óleos vegetais processados rapidamente substituíram as gorduras animais na dieta dos brasileiros. Estas gorduras têm sido largamente empregadas na produção de diversos alimentos, como margarinas, coberturas de chocolate, biscoitos, produtos de panificação, sorvetes, massas, batatas chips entre outros (MARTIN, 2005).

Óleo totalmente hidrogenado é obtido quando todas as duplas ligações são saturadas no processo. Do contrário, tem-se a hidrogenação parcial, usualmente empregada (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

O desenvolvimento tecnológico no último século tem contribuído para as mudanças no padrão de consumo de óleos e gorduras. A ingestão de gorduras *trans*, encontradas nos óleos parcialmente hidrogenados, e a ingestão de ácidos graxos da série ômega-6, encontrados em óleos vegetais e produtos animais, têm aumentado desde os avanços ocorridos à partir da era industrial, causando desequilíbrios metabólicos e problemas nutricionais. Estes desequilíbrios têm levado os nutricionistas a recomendar o aumento da ingestão de ácidos graxos da série ômega-3 (SIMOPOULOS, 2000).

1.2.2 Ocorrência dos Ácidos Graxos *Trans* na dieta

Ao longo do século XX, a produção de gordura vegetal parcialmente hidrogenada apresentou um significativo aumento devido ao seu baixo custo e capacidade para ser utilizada em produtos que requerem gordura no processamento. Portanto, o consumo mundial de ácidos graxos *trans* tem aumentado desde a década de 20, em paralelo com o aumento da produção comercial de margarinas e *shortenings*. Atualmente, os ácidos graxos *trans* constituem uma significativa proporção da dieta nos países ocidentais (JEYARANI; REDDY, 2003).

Nos produtos que contêm gordura parcialmente hidrogenada o teor de ácidos graxos *trans* varia significativamente, até mesmo dentro de uma mesma categoria do produto. Essa variabilidade está associada às condições de hidrogenação e à natureza do produto. Os alimentos freqüentemente contêm misturas de diferentes tipos de gorduras parcialmente hidrogenadas e óleos não hidrogenados e o teor total de lipídios pode variar de um produto para outro (PADOVESE; MANCINI-FILHO, 2002).

Em geral, os ácidos graxos *trans* são consumidos em maiores quantidades nos países in-

dustrializados, com valores médios entre 2 a 8g/dia, o que corresponde a 2,5% do total energético ou a 6 - 8% da ingesta diária total. O principal isômero *trans* na dieta é representado pelo C 18:1 *trans* - monoinsaturado (LARQUE; ZAMORA; GIL, 2001).

Segundo uma avaliação contínua de ingesta realizada pelo Departamento de Agricultura dos EUA, estima-se que a ingesta média de ácidos graxos *trans* nos EUA é de 2,6% de energia ou 5,3 g/pessoa/dia. Esta estimativa baseou-se em registros alimentarios correspondentes a 11,200 indivíduos. A ingesta de ácidos graxos *trans* é reduzida quando comparada com ácidos graxos saturados, os quais contribuem com 12-14% da ingesta energética. Em 14 países europeus a ingesta varia de 0,5 a 2,1% de energia ou 1,2-6,7 g/pessoa/dia, valores que se mostraram inferiores à ingesta informada para os EUA (HUNTER, 2005).

Estudos têm sido realizados visando obter informações acerca dos teores de ácidos graxos *trans* nos alimentos consumidos no Paquistão. Amostras de margarina e manteiga foram analisadas e os resultados mostraram altos teores de ácidos *trans* nas margarinas na faixa de 2,45-21,1% e para amostras de manteiga 5,0% (ANWAR; BHANGER; BUSHRA, 2006).

Os teores de ácidos graxos *trans* em 15 margarinas e 10 gorduras comerciais na Turquia foram determinados por Karabulut e Turan (2006). O valor médio destes isômeros nas margarinas e nas gorduras foi de 0,4-39,4% e 2,0-16,5% respectivamente.

No Brasil não existem estimativas consensuais sobre a ingestão diária destes compostos, principalmente pelo fato de que até o presente seus teores nos alimentos industrializados são pouco conhecidos (CHIARA; SICHIERI; CARVALHO, 2003).

Alguns estudos têm sido realizados visando obter informações acerca dos teores de ácidos graxos *trans* nos alimentos consumidos no Brasil. Block e Barrera-Arellano (1994) verificaram que o conteúdo total de isômeros *trans* em margarinas variava de 12,3% a 38,1%, em cremes vegetais de 15,9% a 25,1% e nas gorduras técnicas mostraram de 30% a 40% de AGT. Em estudo mais recente, Basso, Gonçalves e Mancini-Filho (1999) avaliaram os teores destes compostos em gorduras vegetais parcialmente hidrogenadas, com resultados entre 10 a 50%.

Os teores de ácidos graxos *trans* em batatas fritas, biscoitos e sorvetes consumidos no estado do Rio de Janeiro foram determinados por Chiara, Sichieri e Carvalho (2003). O valor médio destes isômeros em batatas fritas provenientes de redes de *fast food* foi de 4,74g/100g. Nos sorvetes, os valores variaram de 0,041g a 1,41g/100g e, em biscoitos, de 2,81g a 5,60g/100g. O estudo concluiu que estes produtos apresentaram teores de ácidos graxos *trans* superiores aos recomendados para ingestão total diária em diversos países.

1.2. ÁCIDOS GRAXOS TRANS

Capriles e Arêas (2005) desenvolveram salgadinhos, obtidos através de extrusão, com teores reduzidos de gordura saturada e de AGT. A gordura vegetal hidrogenada para aromatizar os salgadinhos, foi substituída parcial ou totalmente por óleo de canola, permitindo a obtenção de um produto com 73,8% de redução de gordura saturada em relação aos salgadinhos disponíveis comercialmente.

Pimentel *et al.* (2003) avaliaram o conteúdo de ácidos graxos *trans* em 26 amostras de biscoitos de 6 marcas e 4 diferentes biscoitos recheados, wafer, salgados e doces diversos. O valor médio obtido para os teores de ácidos graxos *trans* foi de 3,1g/100g da amostra independentemente de fabricantes ou tipo de biscoito.

Martin (2005) avaliou o conteúdo de ácidos graxos *trans* em 5 amostras de biscoitos tipo *cream-cracker* consumidos no Brasil. O total de isômeros *trans* variou de 12,2% a 31,2% do total dos ácidos graxos, com média de 20,1%.

Badolato (2000) realizou um estudo sobre os ácidos graxos *trans*, analisando 19 amostras de gorduras vegetais hidrogenadas e de 14 margarinas comercializadas no Brasil, verificando uma variação entre 7,3 a 40,1% de isômeros *trans* do ácido octadecenóico (C18:1) nas gorduras hidrogenadas e de 0 a 16,1% nas margarinas. Dentre as margarinas, quatro apresentaram baixo teor de AGT e uma revelou ausência dos mesmos. O autor interpretou este resultado como uma sinalização de que algumas indústrias brasileiras estavam adotando processos tecnológicos alternativos para minimizar a formação dos AGT.

Grimaldi, Gonçalves e Esteves (2000) determinaram o teor de isômeros *trans* em quinze amostras de gorduras comerciais brasileiras, indicadas para diversas aplicações, verificando uma variação entre 1,3 a 49,9% de isômeros *trans*.

A WHO (*World Health Organization*) propõe metas de ingestão de nutrientes para a população com o objetivo de prevenção das doenças crônico-degenerativas não transmissíveis, as quais se baseiam em uma alimentação saudável e balanceada, em que a moderação, variedade, proporcionalidade e equilíbrio são os pilares. As metas para ingestão de lipídios propostas pela WHO para ácidos graxos *trans* são < 1% do total de energia, estas metas não devem ser confundidas com recomendações nutricionais, uma vez que os efeitos dos AGT sobre a saúde humana são controversos e seu mecanismo de ação ainda não está seguramente descrito (WHO, 2003).

1.2.3 Ácidos Graxos *Trans*: Alimentos e efeitos na saúde

Atualmente, observa-se a presença cada vez mais significativa de AGT nos alimentos, o que demanda atenção à comunidade científica, aos profissionais de saúde e aos consumidores sobre os efeitos desses isômeros sobre a saúde. As principais preocupações sobre os efeitos dos ácidos graxos *trans* na saúde têm aumentado, uma vez que estes isômeros são estruturalmente similares às gorduras saturadas, modificam as funções metabólicas das gorduras poliinsaturadas e competem com os ácidos graxos essenciais em vias metabólicas complexas (VALENZUELA; KING; NIETO, 1995).

Os ácidos graxos *trans* foram incluídos entre os lipídios dietéticos que atuam como fatores de risco para doença arterial coronariana, modulando a síntese do colesterol e suas frações e atuando sobre os eicosanóides. Diversos estudos têm sugerido uma relação direta entre os mesmos e o aumento do risco de doenças vasculares (MENSINK; KATAN, 1990; GURR, 1990; LICHTENSTEIN, 1993; ENIG, 1996).

A relação entre o consumo de ácidos graxos *trans* presentes nas gorduras hidrogenadas e os níveis de lipídios no sangue tem sido um tema muito estudado há quase 50 anos. Os estudos em humanos, em sua maioria, sugerem que o consumo de gordura parcialmente hidrogenada resulta em níveis de colesterol sanguíneo mais altos do que os obtidos com o consumo de óleo no seu estado natural. Conseqüentemente, aumenta o risco de doenças cardiovasculares (HAN *et al.*, 2002; OLIVEIRA *et al.*, 2003). No entanto, estas observações são motivo de discussões que procuram avaliar se os ácidos graxos *trans* seriam melhores ou piores do que os ácidos graxos saturados sob o aspecto nutricional.

Nos últimos anos os ácidos graxos *trans* em alimentos têm recebido considerável atenção, tanto na literatura científica quanto nas publicações populares. Pesquisas recentes da literatura científica indicam que altos níveis de ácidos graxos *trans* na dieta, comparado com altos níveis de ácidos graxos *cis*, resultam em efeitos desfavoráveis para a saúde (HUNTER, 2005). Estudos têm mostrado que a ingestão de ácidos graxos *trans* ocasiona o aumento da lipoproteína de baixa densidade (LDL) em grau similar ao causado pelos ácidos graxos saturados. Em contraste com todos os demais ácidos graxos, os isômeros *trans* implicam na diminuição da lipoproteína de alta densidade (HDL). Logo, a razão LDL/HDL é afetada de modo desfavorável em comparação à modificação causada apenas pelos ácidos graxos saturados (MENSINK; KATAN, 1990; MENSINK, 1992). Adicionalmente, pesquisas reportam que os ácidos

1.2. ÁCIDOS GRAXOS TRANS

graxos *trans* aumentam a lipoproteína a (Lpa) e os níveis de triacilgliceróis plasmáticos, que estão independentemente associados com o aumento do risco de doenças cardiovasculares (ARO, 1997; ASCHERIO, 1999).

Diversos estudos têm avaliado os ácidos graxos *trans* como fatores que apresentam implicações na etiologia de várias desordens metabólicas e funcionais. Estudos indicam que os mesmos aumentam a fragilidade dos eritrócitos (DECKER; MERTZ, 1967), reduzem o consumo de oxigênio e a síntese de ATP pelas mitocôndrias (ZEVENBERGEN; HOUTSMULLER; GOTTENBOS, 1988) e exibem interações competitivas com os ácidos graxos essenciais no metabolismo (PEACOCK; WAHLE, 1998).

Os isômeros *trans* também podem ser incorporados pelos tecidos e metabolizados de maneira semelhante aos ácidos graxos de configuração *cis*, competindo inclusive pelos mesmos sistemas enzimáticos envolvidos nas sínteses de ácidos graxos poliinsaturados e eicosanóides. Segundo pesquisa com os isômeros dos ácidos linoléico e α -linolênico, os efeitos negativos dos ácidos graxos *trans* sobre a síntese de ácidos graxos poliinsaturados podem ser minimizados com concentrações adequadas de ácido linoléico, isto é, superiores a 10% do total de ácidos graxos (CÉPHORA; MANCINI-FILHO, 2003).

Os estudos mais recentes sugerem que os ácidos graxos *trans* são mais deletérios que os ácidos graxos saturados, e que seu consumo está relacionado com a incidência de doenças cardiovasculares e diabetes tipo 2 (LICHTENSTEIN *et al.*, 2003). Todos os estudos, porém apóiam a recomendação da FAO/WHO de que se deve substituir as gorduras mais duras pelas mais macias e por óleos para reduzir a ingestão tanto dos ácidos graxos *trans* quanto dos saturados (ZOCK; KATAN, 1997).

Estudos realizados em cobaias têm mostrado a competição de AGT com ácidos graxos das famílias ômega-6 e ômega-3, nas reações de dessaturação e alongação da cadeia, resultando na formação de eicosanóides sem atividade biológica. Tem sido sugerido a ocorrência deste processo em humanos, com destaque para o impacto na fase gestacional, ao alterar o desenvolvimento intra-uterino pela inibição da síntese dos ácidos araquidônico e docosahexaenóico. Outra possível consequência deste processo é a alteração no balanço existente entre prostaglandinas e tromboxanos, o que pode favorecer a agregação plaquetária, contribuindo para o desenvolvimento de arteriosclerose (HU; MANSON; WILLETT, 2001).

Sobre a saúde materno-infantil, as concentrações de ácidos graxos *trans* ingeridos pela nutriz estão associadas às concentrações encontradas no leite materno. Além do leite, tais

isômeros podem ser transferidos ao recém-nascido pela via placentária. Os estudos sugerem que os ácidos graxos *trans* afetariam o crescimento intra-uterino devido a inibição do metabolismo dos ácidos graxos essenciais, pelas enzimas dessaturases (COSTA; BRESSAN; CÉPHORA, 2006).

Dados obtidos do "TRANSFAIR Study" indicam que não foram encontradas associações entre o consumo de AGT e os níveis séricos de LDL, HDL ou a razão LDL/HDL, após terem sido ajustados os fatores de risco para doenças cardiovasculares (VIJVER *et al.*, 2000). Segundo este estudo, não se exclui a possibilidade dos AGT estarem envolvidos com o risco de doenças cardiovasculares.

Lemaitre *et al.* (2001), investigaram a associação da ingestão de AGT com o risco de primeiro infarto. Os resultados indicaram que um aumento moderado de isômeros *trans* do ácido linoléico, presentes nas membranas de glóbulos vermelhos, estavam associados a um grande aumento no risco de primeiro infarto, porém os isômeros *trans* do ácido oléico não apresentaram associação. Os autores concluíram que novos estudos devem ser realizados para elucidar os efeitos dos isômeros *trans* do ácido linoléico e do ácido oléico.

Os ácidos graxos *trans* deveriam apresentar prioridade nutricional secundária quando comparados aos ácidos graxos saturados, embora o consumo destes últimos também promova efeitos desfavoráveis à saúde e deva ser minimizado (VALENZUELA; KING; NIETO, 1995).

Em geral, os estudos, apesar de controversos, não descartam a possibilidade dos ácidos graxos *trans* estarem envolvidos na gênese das doenças cardiovasculares. A ação destes isômeros sobre essas doenças vem sendo amplamente investigada. Neste contexto, são necessários mais estudos, tanto para elucidar os mecanismos de ação dos ácidos graxos *trans*, quanto para se verificar seus efeitos em longo prazo.

1.2.4 Ácidos Graxos *Trans* e legislação

O interesse pela redução nos níveis de isômeros *trans* na alimentação tem ocasionado modificações progressivas na legislação, visando a inclusão de maiores informações para os consumidores. A mídia teve grande contribuição na divulgação dos efeitos deletérios dos ácidos graxos *trans* para o organismo. Como consequência, mundialmente, houve uma tendência de rejeição pelos consumidores de muitos produtos alimentícios contendo gorduras parcialmente hidrogenadas, ricas em ácidos graxos *trans* em sua composição, pelos consumidores em nível mundial (NEIVA, 2005).

A ingestão moderada deste tipo de gordura, com fins de promoção da saúde e prevenção de doenças coronarianas, tem sido recomendada pela Organização Mundial de Saúde desde 1995. Em 1999, a *Food and Drug Administration* (FDA) sugeriu que a quantidade de ácidos graxos *trans* fosse incluída em rótulos de produtos, recomendando, quando computada em gorduras saturadas, a demarcação por símbolo informativo da quantidade específica de ácidos graxos *trans* (FDA; U. S. Food and Drug Administration, 2004).

No Brasil, uma portaria do Ministério da Saúde, datada de 17 de outubro de 1997, estabelecia que a quantidade desses compostos nos produtos deveria estar computada como ácidos graxos saturados, permanecendo desconhecidos os teores específicos de ácidos graxos *trans* (BRASIL; Ministério da Saúde, 1997).

Recentemente, a Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003, harmonizada no Mercosul, obriga a declaração dos ácidos graxos *trans* na rotulagem nutricional dos alimentos. Segundo esta resolução, as empresas tiveram prazo até 31 de julho de 2006 para total adequação, em que o conteúdo de gorduras *trans* deve ser declarado em relação à referida porção harmonizada para um determinado alimento, em conjunto com as declarações para gorduras totais e saturadas. São considerados como zero *trans* os alimentos que apresentarem teor de gorduras *trans* menor ou igual a 0,2g/porção (ANVISA, 2004).

Além disso, vale ressaltar a necessidade de disponibilizar frações oleosas diversificadas e com isenção de AGT para adição ao chocolate, uma vez que a Resolução RDC nº 227, de 28 de agosto de 2003, define como chocolate o produto contendo no mínimo 25% de sólidos totais de cacau, permitindo assim a adição de gorduras especiais a este produto, sem sua descaracterização (ANVISA, 2004).

Na União Européia (UE), somente a Dinamarca tem uma legislação na qual todos os óleos e gorduras utilizados nos alimentos, importados ou produzidos no país, devem conter menos de 2% de ácidos graxos *trans*, o que eliminou a utilização de óleos vegetais parcialmente hidrogenados. Os representantes do governo e as indústrias acordaram que estas mudanças não afetariam a qualidade, custo e disponibilidade de alimentos. Assim, as batatas fritas e frango nos restaurantes de comida rápida na Dinamarca não apresentam ácidos graxos *trans*, sendo que nos Estados Unidos os mesmos alimentos contêm 5 a 10g por porção (MOZAFFARIAN *et al.*, 2006).

Segundo Stender, Dyenberg e Astrup (2006), na Alemanha, a legislação limitou o consumo diário de AGT para um máximo de 2% de conteúdo de gordura, a partir de 2004.

1.3 Tecnologias de Modificação de Óleos e Gorduras: fracionamento e interesterificação

Com o objetivo de atender às diversas aplicações comerciais, os óleos e gorduras devem apresentar certas exigências específicas para cada caso. Estas nem sempre podem ser satisfeitas por produtos obtidos de fontes naturais. Para suprir estas necessidades do mercado e para fornecer produtos uniformes a partir de matérias-primas variáveis, tecnologias de modificação de óleos e gorduras estão sendo melhoradas de maneira contínua. As modificações mais conhecidas são: fracionamento, interesterificação e hidrogenação.

1.3.1 Fracionamento

Fracionamento é um processo de modificação de óleos e gorduras completamente reversível, que envolve uma cristalização parcial seguida da separação por filtração das frações sólidas e líquidas (CHIU; GIOIELLI; SOLIS, 2002). As diferenças resultantes nas frações dependem das características e dos parâmetros de ajuste do processo, enquanto que a eficiência da separação do líquido (oleína) da fase cristalina (estearina), no caso da palma influencia a qualidade da fração sólida (BREITSCHUH; WINDHAB, 1998). Segundo Hamm (1995), o fracionamento é utilizado com o objetivo de alcançar um ou mais desses três objetivos: a) Remoção de pequenas quantidades de compostos de alto ponto de fusão, que são triacilgliceróis ou compostos não triacilgliceróis de um óleo, de modo que o mesmo se torne límpido, evitando a solidificação de alguns componentes a baixas temperaturas. b) Enriquecimento de um óleo com triacilgliceróis mais saturados, objetivando melhorar suas propriedades de aplicação, quando usado como óleo líquido ou em composições com outros óleos e gorduras; c) Recuperação de uma fração com uma composição mais aproximada e propriedades de fusão rápida, sendo esta apropriada para uso em chocolates e produtos de confeitaria, assim como em gorduras de cobertura.

Pode-se aqui elencar os fatores que afetam a formação e o crescimento dos cristais no processo de fracionamento: composição do óleo, polimorfismo, velocidade de resfriamento, velocidade de agitação, gradiente de temperatura e intersolubilidade (DEFFENSE, 1987).

1.3.2 Interesterificação

Na indústria é comum a substituição da hidrogenação parcial de lipídios pelos métodos combinados de fracionamento e interesterificação ou hidrogenação total e interesterificação para a fabricação de margarinas e bases gordurosas com diversas aplicações (DE-GREYT; KELLENS, 2001; GIOIELLI, 2002). A interesterificação consiste em uma alternativa tecnológica ao processo de hidrogenação parcial, uma vez que viabiliza a produção de óleos e gorduras com funcionalidades específicas (PETRAUSKAITE, 1998).

O uso da interesterificação apresenta-se como uma opção na indústria de gorduras para alterar propriedades de espalhabilidade, pois pode modificar substancialmente as propriedades físicas das gorduras sem, no entanto, produzir ácidos graxos *trans* (DE-GREYT; KELLENS, 2001).

Devido à crescente preocupação sobre o impacto nutricional dos ácidos graxos *trans* na saúde, a interesterificação tem se tornado o principal método para a preparação de gorduras plásticas com baixos teores de isômeros *trans* ou mesmo ausência destes compostos (NORIZ-ZAH *et al.*, 2004). Em contraste à hidrogenação, este processo não promove a isomerização de duplas ligações dos ácidos graxos e não afeta o grau de saturação dos mesmos (HAUMANN, 1991).

O processo de interesterificação permite a modificação no comportamento de óleos e gorduras, oferecendo contribuições importantes para o aumento e otimização do uso dos mesmos nos produtos alimentícios (ERICKSON, 1995).

A interesterificação de óleos e gorduras pode ser aplicada por diversas razões: para influenciar o comportamento na fusão, fornecendo consistência desejada em temperatura ambiente e de refrigeração; para melhorar ou modificar o comportamento cristalino, de forma a facilitar os processos de produção; e, para diminuir a tendência à recristalização durante a vida útil do produto (ROZENDAAL, 1992).

A interesterificação altera as propriedades físicas, como ponto de fusão, curva de sólidos, espalhabilidade e estrutura cristalina. Desta maneira, a interesterificação apresenta-se como um método mais eficiente do que a simples mistura para alterar características de fusão e cristalização de óleos e gorduras (DE-GREYT; KELLENS, 2001).

Na reação de interesterificação os ácidos graxos permanecem inalterados, mas ocorre a redistribuição dos mesmos nas moléculas dos triacilgliceróis, resultando na modificação da

composição triacilglicerólica. A composição triacilglicerólica final é totalmente determinada pela composição total em ácidos graxos dos materiais de partida. O processo consiste, portanto, em simultânea quebra de ligações éster existentes e formação de novas ligações nas moléculas glicerídicas (ROZENDAAL, 1992).

Existem dois tipos de interesterificação em uso corrente: a química e a enzimática. No processo enzimático, biocatalisadores, tais como lipases microbianas, são utilizados para promover a migração acila nas moléculas glicerídicas. Na interesterificação química, largamente utilizada, o catalisador empregado com maior frequência é o metóxido de sódio, embora outras bases, ácidos e metais estejam disponíveis. Alquilatos de sódio são reconhecidamente os catalisadores mais ativos, inclusive a temperaturas relativamente baixas, entre 50°C e 90°C (MARANGONI; ROUSSEAU, 1995).

A interesterificação química pode ocorrer naturalmente a altas temperaturas (300°C ou mais), mas é muito demorada e normalmente acompanhada de decomposição e polimerização. O uso de catalisadores acelera a reação e permite diminuir a temperatura do processo (GIOIELLI, 2000).

Existem dois tipos de interesterificação química: ao acaso e direcionada. As reações realizadas a temperaturas acima do ponto de fusão do triacilglicerol de maior ponto de fusão resultam em redistribuição completa dos ácidos graxos ao acaso entre todos os triacilgliceróis. Porém, se a reação de interesterificação ocorrer a temperaturas abaixo do ponto de fusão do triacilglicerol de maior ponto de fusão (geralmente um triacilglicerol triessaturado) o resultado final será uma mistura rica nesse componente. Conforme este triacilglicerol vai sendo produzido com a reação, ele vai cristalizando e se separando da solução. Por isso, a interesterificação direcionada pode ser vista como uma combinação de interesterificação e fracionamento (MARANGONI; ROUSSEAU, 1995; WILLIS; MARANGONI, 1999).

A interesterificação química tem sido utilizada comercialmente desde a década de 40 com o objetivo de modificar as propriedades físicas da gordura de porco. Atualmente sua aplicação está mais voltada para a produção de margarinas livres de ácidos graxos *trans* (ROUSSEAU; MARANGONI, 1998).

No processo químico, os óleos e gorduras, isentos de umidade, são aquecidos e o catalisador é adicionado em proporções apropriadas, de forma a ocorrer sua dispersão rápida e completa na matéria prima. A reação é conduzida por intervalo de tempo pré-determinado e finalizada mediante a adição de água, que promove a inativação do catalisador. Fatores

que podem influenciar a reação incluem intensidade de agitação, temperatura e tamanho de partícula do catalisador (SREENIVASAN, 1978).

As mudanças nas propriedades de fusão e solidificação de óleos e gorduras interesterificados devem-se às proporções relativas dos componentes glicerídicos após o rearranjo dos ácidos graxos. Conseqüentemente, a estabilidade e características inerentes de produtos interesterificados podem ser previstas. Na maioria dos casos, a interesterificação acarreta o aumento do ponto de fusão do produto, mediante a introdução de ácidos graxos saturados na posição *sn*-2 do glicerol e aumento nos níveis de triacilgliceróis dissaturados e triissaturados. Logo, é possível a obtenção de produtos plásticos com consistência característica de *shortenings* (KOK, 1999).

Sob a perspectiva de custo e aplicação em larga escala, a interesterificação química parece ser o método mais atrativo para a produção de bases gordurosas para margarinas e produtos semelhantes. Contudo, sob a perspectiva de produzir lipídios com composições muito específicas para aplicações funcionais e medicinais, os métodos de interesterificação enzimática são mais interessantes (WILLIS; LENCKI; MARANGONI, 1998).

Interesterificação de misturas de óleos vegetais totalmente hidrogenados ou de frações mais saturadas (como a estearina de palma) com óleos líquidos tem sido utilizada para produção de gorduras com ausência de ácidos graxos trans e com propriedades funcionais específicas (PETRAUSKAITE, 1998).

Rodrigues e Gioielli (2003) reportaram a interesterificação química de diferentes misturas compostas por gordura de manteiga (*butterfat*) e óleo de milho, buscando bases gordurosas com as características sensoriais da manteiga, mas com alto teor de ácidos graxos ômega-6. Os resultados revelaram que o processo reduziu significativamente o conteúdo de triacilgliceróis triissaturados das amostras interesterificadas.

Kok (1999) utilizou interesterificação de óleo de soja altamente saturado (HSSBO), contendo 23,3% de ácido palmítico e 20,0% de ácido esteárico, na preparação de margarina sem ácidos graxos *trans*. Os parâmetros de reação corresponderam a 70°C, 10 minutos e 0,5% (m/m) de metóxido de sódio como catalisador. O produto da interesterificação apresentou ponto de fusão igual a 34,5°C, em contraste com o ponto de fusão do óleo de partida, igual a 9,5°C. Análises revelaram a presença de pequena quantidade de gordura sólida (abaixo de 7%) acima de 33°C. A mistura de 50/50% do produto interesterificado com um óleo de soja de composição típica foi utilizada para a produção de margarina, apresentando pequena

diferença significativa ($p \leq 0,05$) em termos sensoriais, em relação a margarinas comerciais.

A interesterificação de óleo de soja geneticamente modificada, com teores de ácido esteárico (C18:0) entre 17,2% e 33% foi realizada por List (1997). Após a reação, o perfil de sólidos indicou que amostras contendo 17% de ácido esteárico seriam compatíveis para uso em margarinas para culinária. Amostras interesterificadas com teores de ácido esteárico entre 20% e 33% revelaram-se apropriadas para aplicação em margarinas tradicionais.

Gioielli e Baruffaldi (1988), em reações de interesterificação catalisadas por metóxido de sódio, com gordura de babaçu, óleo de palma e mistura de ambos na proporção respectiva de 60:40, alcançaram o equilíbrio da reação em 25 minutos, sendo que o rearranjo provocou mudança significativa no perfil dos triacilgliceróis.

O efeito da interesterificação nas características físico-químicas de sistemas ternários contendo óleo de palma ou oleína de palma, com oleína de palmiste e óleo de girassol, foi avaliado por Lida e Ali (1998), visando a produção de coberturas sem a presença de isômeros *trans*. As matérias-primas foram misturadas em 16 diferentes proporções e sujeitas à reação sob as seguintes condições: 110°C, 30 minutos, agitação de 500 rpm e 0,2% de catalisador metóxido de sódio. A presença de óleo de palma e óleo de girassol colaborou para o aumento e diminuição do ponto de fusão do produto interesterificado, respectivamente. Na ausência de oleína de palmiste, a forma cristalina β foi predominantemente observada em relação à forma β' , para todas as misturas realizadas.

Petrauskaite (1998) reportou a interesterificação buscando obter gorduras *zero-trans* com características funcionais similares às gorduras comerciais disponíveis. Os experimentos foram realizados em escala laboratorial, mediante utilização de gorduras altamente saturadas (estearina de palma ou óleo de soja totalmente hidrogenado) com óleo de soja, em proporções variáveis entre 10:90 a 75:25 (%m/m). As condições empregadas foram 90°C, durante 90 minutos e 0,2% de metóxido de sódio. As misturas de partida e as gorduras interesterificadas foram comparadas a amostras comerciais, em termos de composição triacilglicerídica, teor de gordura sólida e nível de ácidos graxos *trans*. Misturas interesterificadas com 30%-50% de matéria-prima saturada revelaram-se semelhantes aos *shortenings* comerciais, enquanto que misturas com 40% de estearina de palma ou 25% de óleo de soja totalmente hidrogenado foram indicadas para uso em produtos de confeitaria.

Godoy (2001) reportou interesterificação química de misturas de óleos de palma (PO) e palmiste (PKO), utilizando 0,4% de metóxido de sódio a 100°C/20min sob vácuo e agitação,

nas proporções de 80/20 e 60/40 de PO/PKO. Estas misturas foram as que proporcionaram melhor característica de intersolubilidade e performance de textura com menores interações eutéticas. Os produtos interesterificados foram misturados com óleo de soja totalmente hidrogenado para produzir bases gordurosas com aplicações variadas. O estudo demonstrou bom desempenho na aplicação das frações interesterificadas como ingredientes para sorvetes e bolos.

Zeitoun (1993) reportou a interesterificação química de óleo de soja totalmente hidrogenado com nove diferentes óleos vegetais: canola, soja, girassol, algodão, milho, palma, amendoim, açafrão e coco, na proporção de 1:1. As condições de reação corresponderam a 60 min, 95°C e 0,3% de metóxido de sódio. Os resultados indicaram que os óleos com alto conteúdo de ácido palmítico (C16:0), notadamente óleos de palma e algodão, estiveram relacionados ao perfil de sólidos e comportamento de cristalização próprios de margarinas tradicionais.

Rodriguez (2001) estudou a interesterificação de misturas sebo/óleo de girassol com o intuito de substituir óleos marinhos hidrogenados na formulação de *shortenings*. Para isso, foi utilizado um planejamento fatorial fracionário 24-1, em que as variáveis independentes consideradas foram: proporção de sebo (50%-90%), concentração de metóxido de sódio (0,4% – 1,0% m/m), temperatura (60-120°C) e tempo de reação (15 – 60 minutos). O teor de sebo, a concentração de catalisador e temperatura apresentaram efeito significativo ($p \leq 0,05$) no ponto de fusão. A interesterificação resultou em alterações nas curvas de sólidos dos referidos produtos. Para concentrações de sebo iguais a 70% e 90%, obtiveram-se *shortenings* adequados à utilização em sorvetes e produto de panificação, respectivamente.

Norizzah *et al.* (2004) estudaram a interesterificação de misturas de estearina de palma e oleína de palmiste, nas proporções de PS:PKOo relativas a 20:80, 40:60, 60:40 e 80:20 (m/m). A reação foi conduzida a 110°C durante 60 minutos, com agitação intensa e 0,2% de metóxido de sódio como catalisador. O ponto de fusão, teor de gordura sólida (SFC), composição triacilglicerólica, termograma de fusão, forma polimórfica e morfologia dos cristais foram avaliados para as misturas antes e após a interesterificação. Os resultados indicaram que todas as misturas interesterificadas apresentaram menor ponto de fusão e menores teores de triacilgliceróis altamente saturados em relação às misturas de partida. O processo acarretou alteração da forma polimórfica β para β' , para todas as proporções avaliadas. Segundo os autores, as características funcionais dos produtos interesterificados propiciariam o emprego

dos mesmos na produção de margarinas e *shortenings* para cremes e produtos similares.

Khatoon e Reddy (2005) avaliaram a obtenção de gorduras plásticas zero *trans* através de interesterificação de misturas de estearina de palma com óleos de manga ou mahua (*Madhuca longifolia*), em diferentes proporções. Os resultados mostraram que misturas de estearina de palma/mahua (1:1, 1:2) e estearina de palma/manga (1:1), após a reação (1h, 80°C, 0,2% metóxido de sódio) exibiram perfis de sólidos similares aos *shortenings* comerciais para panificação e ao *vanaspati*, um tipo de gordura hidrogenada muito tradicional na Índia e demais países do sudeste asiático.

Visando a obtenção de alternativas à hidrogenação parcial na produção de gorduras plásticas, Karabulut, Turan e Ergin (2004) estudaram o processo de interesterificação em escala laboratorial. Foram utilizadas misturas de estearina de palma totalmente hidrogenada ou estearina de palma com óleo de canola e de algodão, em proporções variando de 30:70 a 70:30 (m/m). O processo resultou na diminuição do ponto de fusão e do teor de gordura sólida para todas as amostras, relacionadas ao decréscimo no teor de triacilglicéreis trissaturados e monoinsaturados. As curvas de sólidos dos produtos interesterificados diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) das amostras não interesterificadas e também entre si. As misturas interesterificadas com 30:70 canola/estearina de palma ou 30:70, 40:60 e 50:50 algodão/estearina de palma revelaram-se adequadas à produção de *shortenings* para uso geral. Em contrapartida, misturas contendo 70:30 canola/estearina de palma totalmente hidrogenada ou 70:30 algodão/estearina de palma são recomendadas para a manufatura de margarinas. Para o emprego em confeitaria, mostraram-se factíveis as misturas de 50:50 canola/estearina de palma ou 50:50 e 60:40 algodão/estearina de palma. Os autores concluíram que o emprego destas frações pode substituir de forma segura as gorduras disponíveis em questão, com ausência total de ácidos graxos *trans*.

Ramli, Said e Loon (2005) reportaram as alterações físico-químicas em misturas de óleo de palmiste hidrogenado e gordura proveniente do leite de cabra, após interesterificação. Os autores concluem que o processo resultou em aumento da plasticidade das gorduras, mas não indicaram, entretanto, uma possível aplicação das mesmas em produtos alimentícios.

Noor-Lida, Kalyana e Nor-Aini (2006) avaliaram a obtenção de gorduras através de interesterificação de misturas de óleo de palma (PO), óleo de girassol (SFO) e oleína de palmiste (PKOo), em 16 diferentes proporções nas seguintes condições: 60 min, 110°C, 0,2% metóxido de sódio e 2000 rpm. Os resultados mostraram que misturas binárias de PO e

PKOo apresentaram uma consistência mais suave e, menos energia foi necessária para fundir as gorduras. A interação eutética foi, por tanto, eliminada após a interesterificação química, demonstrando uma grande miscibilidade entre as duas gorduras.

Rodrigues-Ract (2006) reportou interesterificação química e enzimática com o objetivo de desenvolver um lipídio estruturado à base de gordura do leite que apresentasse maiores teores de ácidos graxos insaturados que a gordura original e, conseqüentemente, melhor espalhabilidade, além de conter fitosteróis. Foram realizadas misturas da gordura do leite (GL) com óleo de girassol (OG) e ésteres de fitosteróis (EF). Os produtos obtidos apresentaram cerca de 60% de ácidos graxos insaturados pela adição de até 40% de OG e 25% de EF à gordura do leite, que originalmente possuía cerca de 33% de ácidos graxos insaturados. A interesterificação química melhorou a plasticidade das misturas, enquanto que a modificação enzimática não modificou de maneira expressiva sua consistência.

Silva e Gioielli (2006) estudaram a interesterificação química de misturas binárias de banha/óleo de soja formuladas em diferentes proporções (80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80) com o intuito de desenvolver lipídios estruturados sucedâneos da gordura do leite humano. A adição de óleo de soja provocou decréscimo no conteúdo de gordura sólida e consistência da banha. Dentre as misturas modificadas, as que continham banha com 20 e 40% de óleo de soja foram as que mais se aproximaram da composição em ácidos graxos dos lipídios do leite humano.

1.4 Cristalização

A cristalização pode ser comparada com uma reação química no sentido em que uma certa barreira energética deve ser envolvida para permitir a formação de agregados moleculares que se transformam em cristais quando atingem um tamanho crítico (HERRERA, 2005).

O comportamento de cristalização de lipídios tem implicações muito importantes, principalmente no processamento industrial de produtos cujas características físicas dependem em grande parte de cristais de gorduras, como chocolates e margarinas, e separação de gorduras específicas a partir de gorduras naturais através do fracionamento (SATO, 2001). A velocidade de formação dos cristais, o crescimento e as transformações polimórficas são importantes para se determinar o processo e as condições de armazenamento de óleos e gorduras (HERRERA *et al.*, 1998).

Para o completo entendimento da reologia de gorduras plásticas, faz-se necessária a caracterização de sua microestrutura, já que gorduras plásticas consistem de uma rede cristalina em uma matriz oleosa contínua (ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996a).

O comportamento reológico de gorduras plásticas é consequência das interações entre os cristais de gordura que se encontram em uma matriz tridimensional de gordura sólido-líquida agregada. As principais forças que levam à formação dessa rede são as forças atrativas de *Van der Waals*. A porção líquida da gordura, a fase contínua dispersa entre a rede de gordura agregada, em conjunto com a fração sólida, são responsáveis pelo comportamento viscoelástico. Assim, a quantidade de gordura cristalizada e os tipos de cristais presentes nessa matriz gordurosa têm importância primordial no comportamento reológico da gordura (ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996b).

A Figura 1.3 retrata a hierarquia estrutural definida durante a cristalização de uma típica rede cristalina de gordura (NARINE; MARANGONI, 1999a, 1999b).

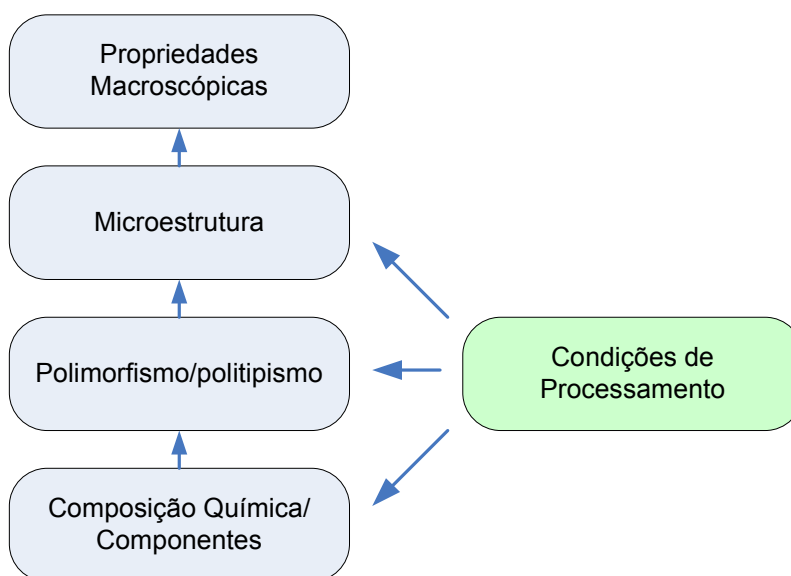


Figura 1.3. Fatores que influenciam as propriedades macroscópicas de uma rede cristalina de Gordura

1.5 Polimorfismo

A estrutura cristalina das gorduras é importante na formulação de *shortenings*, margarinas e produtos gordurosos em geral, uma vez que cada forma cristalina apresenta proprieda-

des únicas em relação à plasticidade, textura, solubilidade e aeração (O'BRIEN, 1998). Produtos com alto teor lipídico, como margarinas, cremes vegetais e similares, devem apresentar proporção adequada entre as frações sólida e líquida para que o produto tenha a textura e a funcionalidade (i.e., espalhabilidade) desejada pelos consumidores (TORO-VAZQUEZ *et al.*, 2000)

Compostos de cadeia longa, como os ácidos graxos e seus ésteres, apresentam polimorfismo ou seja, podem ocorrer em formas cristalinas distintas. Formas polimórficas diferem entre si em muitas propriedades, incluindo ponto de fusão e estabilidade (D'SOUZA; DEMAN; DEMAN, 1990).

O crescimento de uma rede cristalina de gordura pode ser visualizado da seguinte maneira: os triacilgliceróis cristalizam a partir do estado líquido em formas polimórficas particulares. Estes cristais crescem a elementos microestruturais maiores ($\sim 6 \mu\text{m}$), que então se agregam por um processo limitado de transferência de massa e calor em microestruturas maiores ($\sim 100 \mu\text{m}$). O processo de agregação continua até que uma rede tridimensional contínua seja formada por uma "conjunto" de microestruturas. A fase líquida da gordura está contida na estrutura desta rede sólida (NARINE; MARANGONI, 1999a, 1999b).

Os cristais de gorduras plásticas apresentam polimorfismo. Desta maneira, triacilgliceróis com ácidos graxos idênticos podem apresentar grandes diferenças no comportamento polimórfico. A atual nomenclatura polimórfica dos cristais consiste em três formas principais: α (alfa), β (beta) e β' (beta prima). O empacotamento das sub-células na forma α é hexagonal, a β é ortorrômbica perpendicular e a β' , triclínica paralela (ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996a; O'BRIEN, 1998). Dependendo da composição em ácidos graxos do triacilglicerol, outras formas polimórficas metaestáveis, chamadas γ e δ , e as sub-formas de β e β' , podem ser observadas em triacilgliceróis mistos. A forma polimórfica β' é a mais comum na gordura do leite, com forma de esferulito. A maioria das gorduras apresenta polimorfismo monotrópico, isto é, quando ocorre uma transição (por exemplo de β' para β), o empacotamento das cadeias moleculares do triacilglicerol se torna mais compacto, resultando em maior ponto de fusão (ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996b; NARINE; MARANGONI, 1999a).

Os triacilgliceróis são moléculas orgânicas bem conhecidas e, portanto, os ângulos e comprimentos das ligações entre os vários átomos dentro de cada molécula são facilmente estabelecidos baseando-se na química orgânica estrutural padrão. O que não é trivial é a previsão

de uma estrutura cristalina particular formada por um conjunto de moléculas de triacilgliceróis de orientação estereoespecífica conhecida. A complexidade e a flexibilidade destas moléculas também permitem diferentes empacotamentos do mesmo conjunto de moléculas, levando à existência de diferentes formas polimórficas. Como a composição em triacilgliceróis da rede cristalina influencia diretamente o polimorfismo desta rede, seu comportamento de fusão está diretamente relacionado à sua composição em triacilgliceróis, porém não existe nenhum método preditivo que relacione a composição em triacilgliceróis com o perfil de fusão de uma gordura (NARINE; MARANGONI, 1999a).

A velocidade de transformação é dependente do grau de homogeneidade dos triacilgliceróis. Gorduras com baixa variabilidade de triacilgliceróis transformam-se rapidamente na forma estável β . Gorduras que consistem em uma distribuição randômica de triacilgliceróis podem apresentar a forma β' indefinidamente. Além disso, fatores como formulação, velocidade de resfriamento, calor de cristalização e nível de agitação, afetam o número e o tipo dos cristais formados (HUI, 1996; SATO, 2001).

Os hábitos de cristalização dos óleos e gorduras dependem dos seguintes fatores: teor de ácido palmítico, distribuição e posição dos ácidos palmítico e esteárico no triacilglicerol, grau de hidrogenação e grau de randomização do ácido graxo na molécula do triacilglicerol (O'BRIEN, 1998). Os hábitos de cristalização, inerentes aos óleos e gorduras, estão listados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Classificação de óleos e gorduras de acordo com a característica de cristalização.

Cristal tipo β	Cristal tipo β'
Soja	Algodão
Cártamo	Palma
Girassol	Sebo
Milho	Colza
Canola	
Oliva	
Palmiste	
Banha	
Manteiga de cacau	

Fonte: (WOERFEL, 1995)

As propriedades de textura de um produto gorduroso solidificado estão amplamente relacionadas ao tipo de cristal formado. Gorduras com cristais na forma β' são mais macias, propiciam boa aeração e propriedades de cremosidade. Contrariamente, a forma polimór-

fica β tende a produzir cristais granulares largos, gerando produtos arenosos e com baixo potencial de aeração (SATO, 2001).

As propriedades físicas são importantes em emulsões, cremes vegetais, gorduras para cozimento e fritura e estão normalmente associadas à cristalização, forma cristalina e comportamento de fusão. Os cristais β' são relativamente pequenos e podem incorporar grandes volumes de líquido. Eles fornecem ao produto uma suave superfície brilhante. Cristais β , por outro lado, embora inicialmente pequenos, crescem formando aglomerados na forma de agulhas com menor capacidade de incorporar líquidos e produzindo textura arenosa (GUNSTONE, 1998).

A forma polimórfica na qual um triacilglicerol se cristaliza depende fundamentalmente de dois fatores: sua natureza química e as variáveis de processamento. Com relação à composição química é necessário citar a tendência de formação de cristais mistos quando os triacilglicéris presentes são assimétricos. Os cristais mistos raramente cristalizam na forma β , mas a transição para esta forma ocorre durante o armazenamento. Este comportamento deve ser considerado quando se formula um produto com gorduras que cristalizam na forma β . A forma polimórfica requerida para a matéria graxa depende de qual seja o produto desejado. Por exemplo: a forma β' é preferida para *shortenings* plásticos já que os cristais são pequenos e de tamanho uniforme. Este tipo de *shortening* possui boa aeração para bolos e sorvetes. Os cristais β' também são desejáveis para as margarinas, pois contribuem para uma textura cremosa. Os *shortenings* de forma cristalina β apresentam pouca capacidade de aeração e são aplicados na produção de gorduras para pastelaria. Os cristais β são desejáveis em *dressings* pois as suas dimensões previnem a sedimentação (HERRERA, 2005).

O processo de hidrogenação parcial do óleo de soja acarreta a formação de AGT, gerando grande mistura de ácidos graxos, diferindo do composto inicial altamente homogêneo. Logo, existe a tendência da formação de cristais β' para o óleo de soja após a hidrogenação parcial (ERICKSON, 1995).

O óleo de palma, com tendência natural de cristalização na forma β' , consiste em uma opção atrativa para o preparo de bases gordurosas de produtos com características de espalhabilidade. Entretanto, devido à sua composição triacilglicerólica peculiar e alto teor de diacilglicéris, apresenta baixa velocidade de cristalização e tendência ao pós-endurecimento. Assim, seu uso isolado pode resultar em estrutura final quebradiça. A interesterificação, com adição de óleos láuricos como o óleo de palmiste, pode colaborar para a diminuição destes

problemas (LIDA; ALI, 1998).

1.6 Métodos instrumentais de avaliação

1.6.1 Calorimetria de Varredura Diferencial

O conhecimento do comportamento térmico de óleos e gorduras é importante para diversas aplicações na indústria. A calorimetria de varredura diferencial (DSC) é a técnica termoanalítica preferencial na análise destes produtos, pois propicia a investigação das formas cristalinas durante a fusão de gorduras (TAN; CHE-MAN, 2000). As características polimórficas dos triacilgliceróis tornam complexo o estudo das propriedades térmicas e estruturais das gorduras. Estas propriedades são altamente dependentes do histórico tempo-temperatura de uma determinada amostra (KALNIN, 2002).

De maneira geral, óleos e gorduras comestíveis são compostos de cadeias longas que apresentam propriedades particulares importantes no processamento e uso final. Para pesquisas de óleos e gorduras comestíveis à temperaturas entre -100°C e 80°C , vários comportamentos térmicos podem ser observados (TAN; CHE-MAN, 2000).

O aspecto mais importante relacionado às propriedades físicas de óleos e gorduras consiste nas mudanças de fase sólido-líquido e líquido-sólido, ou seja, fusão e cristalização. A cristalização de óleos resulta em uma contração de volume e efeito de aquecimento positivo (exotérmico). A fusão de gorduras, contrariamente, concorre para expansão de volume e efeito endotérmico. Os comportamentos de fusão e cristalização de óleos e gorduras comestíveis são duas das importantes propriedades para a funcionalidade em vários alimentos industrializados (TAN; CHE-MAN, 2002).

A calorimetria de varredura diferencial fornece medidas diretas sobre a energia envolvida nos processos de fusão e cristalização. Quando uma gordura é aquecida, ela pode exibir múltiplas fases de fusão, sendo que cada etapa de recristalização representa a transição de uma forma polimórfica menos estável para uma mais estável. A temperatura de transição de pico pode ser um importante indicador da forma polimórfica de um cristal, pois a forma cristalina mais estável possui ponto de fusão maior (ZEITOUN, 1993).

Em geral, óleos e gorduras podem exibir um comportamento térmico extremamente complexo, o qual será altamente dependente da composição química e do protocolo para o experimento do DSC. A princípio, o perfil térmico de óleos e gorduras comestíveis contém

grande quantidade de informações referentes à natureza da transição de fase e pode servir como uma ferramenta útil para identificar um óleo ou gordura (TAN; CHE-MAN, 2000).

Esta técnica tem sido utilizada para monitorar o comportamento de misturas de triacilgliceróis, para avaliar os efeitos de componentes minoritários na cristalização de óleos e gorduras e para observar transformações polimórficas inerentes ao processamento de diversos alimentos industrializados, sendo relatada por diversos autores (TAN; CHE-MAN, 2000).

Termogramas de fusão, fornecem valiosas informações sobre como os produtos derretem na boca durante a mastigação. Os valores de área parcial, identificados sob o pico de fusão (endotérmico), são equivalentes ao percentual de sólidos remanescentes à temperatura selecionada e este valor é mais elevado que os determinados através da ressonância magnética nuclear (ALI-MOHAMAD; DIMICK, 1994).

De acordo com Grimaldi *et al.* (2001b), várias técnicas instrumentais são utilizadas para o monitoramento da reação de interesterificação. Entre elas está a DSC, que atua como importante ferramenta na investigação da transição das formas cristalinas durante a fusão das gorduras.

A calorimetria de varredura diferencial foi utilizada por Cébula e Smith (1992) no estudo dos fenômenos de fusão e cristalização típicos das gorduras para confeitaria. Loisel (1998) empregou esta técnica no estudo do polimorfismo e transições de fase da manteiga de cacau, permitindo a confirmação da existência de seis formas polimórficas para este produto.

Os perfis térmicos de óleos de palma bruto, neutralizado, branqueado e desodorizado e da oleína e estearina de palma foram analisados por Che-Man (1999) através de calorimetria de varredura diferencial. Tan e Che-Man (2000) utilizaram esta técnica como método de caracterização de 17 diferentes tipos de óleos vegetais comestíveis. O comportamento térmico de óleos de coco e palma foi explorado por Tan e Che-Man (2002) mediante observação de picos de temperatura de transição, a diferentes taxas de temperatura.

Nassu e Gonçalves (1999) utilizaram calorimetria de varredura diferencial no estudo do comportamento térmico de 14 amostras de óleos e gorduras refinados ou modificados por processos como hidrogenação, fracionamento e interesterificação, de diferentes origens vegetais. Através das curvas de fusão e cristalização obtidas, foram determinados parâmetros como temperaturas (ponto final de fusão e inicial de cristalização, pico máximo e *onset*) e entalpias de mudança de fase, encontrando-se valores e perfis característicos, de acordo com sua composição em ácidos graxos.

Misturas de óleos de palma (PO) e palmiste (PKO), antes e após o processo de interesterificação, foram caracterizadas por Grimaldi *et al.* (2001a), através de curvas de fusão e cristalização. Os resultados mostraram, para curvas de fusão, valores de temperatura *onset* desde $-19,6^{\circ}\text{C}$ para os picos mais insaturados até $20,7^{\circ}\text{C}$ para os mais saturados. Esta técnica permitiu verificar que a reação de interesterificação, de forma geral, acarretou o aumento da velocidade de cristalização das frações e promoveu melhor compatibilidade entre os óleos de palma e palmiste.

Kalnin (2002) monitorou a cristalização do óleo de palma em emulsões, como meio de avaliar a estabilidade da mesma.

Humprhey e Narine (2004) utilizaram calorimetria de varredura diferencial para obtenção de entalpias de fusão e cristalização de 24 sistemas contendo óleos totalmente hidrogenados diluídos em 10% a 25% de óleo de soja e 5 tipos de *shortenings* disponíveis comercialmente, visando o estudo da forma polimórfica e tipo de crescimento dos cristais.

1.6.2 Ressonância Magnética Nuclear

Os métodos mais usados para determinação da curva de sólidos são: conteúdo de gordura sólida, através da técnica que utiliza a ressonância magnética nuclear, e índice de gordura sólida, determinada pela dilatometria (TIMMS, 1985). A ressonância magnética nuclear tem se tornado uma técnica padrão e substituído a dilatometria na determinação do teor de gordura sólida em óleos e gorduras na indústria de alimentos, uma vez que permite resultados rápidos e diretos (GOH; KER, 1991).

O conteúdo de gordura sólida indica o percentual de gordura que se encontra no estado sólido a uma determinada temperatura. A espectrometria de ressonância magnética nuclear é atualmente o método de escolha na determinação desta propriedade. O método se baseia nas diferenças entre os decaimentos de energia das fases sólida e líquida de uma gordura quando exposta a um intenso pulso de radiofrequência. A medida da intensidade da energia em vários pontos de decaimento permite a determinação da quantidade de prótons presentes nas fases sólida e líquida. O método de ressonância magnética nuclear é mais rápido, mais preciso e fornece resultados mais próximos ao teor absoluto de gordura sólida em relação a técnicas como dilatometria e análise térmica diferencial (CHIU; GIOIELLI, 2002b).

O conteúdo de gordura sólida influencia a viabilidade de óleos e gorduras para aplicações particulares. Geralmente, este parâmetro característico de óleos e gorduras é res-

ponsável por inúmeras características dos alimentos, incluindo aparência geral, facilidade de embalagem, espalhabilidade, exudação do óleo e propriedades sensoriais (NOOR-LIDA, 2002).

O teor de gordura sólida entre 4°C e 10°C determina a facilidade de espalhabilidade do produto na temperatura de refrigeração; entre 20°C e 22°C, determina a estabilidade do produto e sua resistência contra o efeito de exsudação do óleo (LIDA; ALI, 1998).

De acordo com Grimaldi *et al.* (2001a) um teor de sólidos não superior a 32% à temperatura de 10°C, é essencial para garantir bom desempenho de espalhabilidade na temperatura de refrigeração e o conteúdo de gordura sólida entre 35°C e 37°C determina as propriedades de aroma e maciez do produto na boca.

Marangoni e Rousseau (1998a) utilizaram a ressonância magnética nuclear para avaliação do comportamento de misturas de óleo de palma/óleo de soja e banha/óleo de canola interesterificadas, com o intuito de determinar suas aplicações específicas em alimentos. Hashimoto (2001) determinou o conteúdo de gordura sólida em produtos obtidos do fracionamento do óleo de palma, visando obtenção de equivalentes de manteiga de cacau.

Gioielli, Simões e Rodrigues (2003) determinaram o teor de gordura sólida por RMN em misturas binárias e ternárias de gorduras hidrogenadas comerciais. O teor de gordura sólida também pode ser utilizado no estudo da compatibilidade de gorduras em diferentes sistemas. O resultado consiste em uma indicação gráfica, (diagrama de iso-sólidos), que representa, à temperatura constante, a formação de mistura eutética (NOOR-LIDA, 2002; ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996a). A solubilidade incompleta dos triacilgliceróis no estado sólido caracteriza um tipo de incompatibilidade conhecida como interação eutética, que tende a ocorrer quando as gorduras diferem em volume molecular ou polimorfo. A mudança do comportamento das curvas de iso-sólidos antes e depois da interesterificação caracteriza um sistema eutético, aplicados a misturas de vários óleos (NOOR-LIDA, 2002).

Matérias-primas como banha e misturas de estearina de palma e óleo de canola foram caracterizadas através de curvas de sólidos para aplicação em alimentos por Campbell, Goff e Rousseau (2002). Noor-Lida (2002) avaliou, com esta técnica, as alterações relacionadas a interações eutéticas após interesterificação de misturas constituídas de óleo de palma, óleo de girassol e oleína de palmiste.

Com o objetivo de avaliar fontes potenciais de substitutos ou equivalentes de manteiga de cacau, Gilabert-Escrivá (2002) analisou, através de RMN, fusão de gorduras provenientes

de oito espécies de sementes do gênero *Theobroma*.

1.6.3 Textura

A textura é definida como a manifestação sensorial da estrutura de uma alimento e a maneira pela qual esta reage à aplicação de uma força (CHIU; GIOIELLI, 2002a). Textura é definida também como a medida da dureza de um produto em uma dada temperatura. A mudança da consistência em uma faixa de temperatura é denominada plasticidade (ERICKSON, 1995). Textura, medida como consistência ou plasticidade, é uma das mais importantes características dos produtos gordurosos e é primariamente determinada pelas propriedades físicas dos óleos e gorduras utilizados (LIDA; ALI, 1998).

A textura de alimentos contendo lipídios, tais como chocolates, margarinas, manteigas, sorvetes e manteiga de amendoim é fortemente influenciada pela estrutura e pelas propriedades mecânicas de suas redes cristalinas lipídicas. O número, tamanho e forma das partículas e dos grupos de cristais definem as propriedades mecânicas das gorduras. O comportamento de cristalização caracteriza a estrutura do material em termos de tamanho dos cristais, forma e distribuição espacial da massa cristalina (MARANGONI, 2002).

As propriedades reológicas das gorduras plásticas podem ser determinadas através de testes que aplicam pequenas ou grandes deformações. Estes últimos incluem o emprego de cones com compressão uniaxial. Parâmetros como índice de dureza (HI) e *yield value* podem ser derivados de tais medidas (MARANGONI; ROUSSEAU, 1998b).

Devido à dificuldade em realizar comparações de medidas de dureza em margarinas, gorduras e produtos gordurosos, obtidas por penetrômetros de cone e outros instrumentos reológicos, Haighton (1959) descreveu o parâmetro denominado *yield value*, considerado independente do equipamento utilizado.

O *yield value* é influenciado diretamente pela cristalização das gorduras, sendo correspondente à resistência da gordura à deformação, ou seja, é a força aplicada por unidade de área capaz de causar deformação da gordura. As gorduras comportam-se como sólidos rígidos até que a tensão de deformação exceda o *yield value*, quando começam a fluir como um líquido viscoso (CHIU; GIOIELLI; SOLIS, 2002).

As gorduras podem ser classificadas quanto à sua espalhabilidade em função do *yield value* segundo Haighton (1959), como apresentado na Tabela 1.2. Uma gordura pode ser considerada espalhável na faixa entre 100 e 1000 gf/cm², mas os valores ideais estão com-

preendidos na faixa de 200 a 800 gf/cm².

Tabela 1.2. Classificação de produtos gordurosos segundo *yield value*.

Yield value (gf/cm ²)	Consistência
< 50	Muito macia, quase fluida.
50-100	Muito macia, não espalhável.
100-200	Macia, já espalhável.
200-800	Plástica e espalhável.
800-1000	Dura, satisfatoriamente espalhável.
1000-1500	Muito dura, limite de espalhabilidade.
> 1500	Muito dura.

Fonte: (HAIGHTON, 1959)

Dados provenientes de medidas reológicas podem fornecer informações importantes sobre a estrutura de redes cristalinas em gorduras. As características reológicas de óleos e gorduras ou produtos alimentícios gordurosos têm consistido em um tópico de estudo extensivo na última década (MARANGONI; ROUSSEAU, 1998b).

Marangoni e Rousseau (1998b) utilizaram análises de textura para avaliar o índice de dureza em misturas interesterificadas e não interesterificadas de banha/óleo de canola e de óleo de palma/óleo de soja. Os autores verificaram que a dureza do óleo de palma decresceu após adição de óleo de soja, mas a interesterificação não afetou a textura das misturas óleo de palma/óleo de soja. A adição do óleo de canola à banha causou decréscimo do seu índice de dureza e o processo de interesterificação resultou em mudança de textura da referida mistura.

Narine e Humphrey (2004) avaliaram a dureza de 24 tipos de *shortenings* compostos por gorduras totalmente hidrogenadas e 10 a 15% de óleo de soja, bem como de 5 tipos de *shortenings* disponíveis comercialmente. Segundo os autores, a presença de agitação consistiu em fator crucial para as características de textura.

Referências Bibliográficas

ALI-MOHAMAD, A. R.; DIMICK, P. S. Thermal analysis of palm mid-fraction, cocoa butter and milk fat blends by Differential Scanning Calorimetry. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 71, n. 4, p. 299–302, 1994.

ANVISA. **VisaLegis: Legislação em Vigilância Sanitária**. 2004. Disponível em: <<http://www.e-legis.bvs.br/leisref>>. Acesso em: 25-Nov-2004.

ANWAR, M. I. F.; BHANGER, S. I.; BUSHRA, S. Fatty acid composition of different margarines and butter from pakistan with special emphasis on trans unsaturated content. **Journal of Food Quality**, v. 1, n. 29, p. 87–96, 2006.

APPLEWHITE, T. H. Nutritional effects of hydrogenated soy oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 58, n. 2, p. 261–269, 1981.

ARIAANSZ, R. F.; ENGELHARD, D. M. B. **Teoría de la Hidrogenación**. Buenos Aires: ASAGA, 2005. En: editors. Libro 15° Aniversario A&G.

ARO, A. Stearic acid, trans fatty acids and dairy fat: effects on serum and lipoprotein, lipids apolipoproteins, lipoprotein (a) and lipid transfer proteins in health subjects. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 65, p. 1419–1426, 1997.

ASCHERIO, A. Trans fatty acids and coronary heart diseases. **New England Journal of Medicine**, v. 340, p. 1994–1998, 1999.

BADOLATO, E. S. G. **Aspectos analíticos da determinação de ácidos graxos trans em margarinas e gorduras vegetais hidrogenadas**. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

BASSO, R.; GONÇALVES, I. A.; MANCINI-FILHO, J. Avaliação qualitativa dos ácidos graxos *trans* em gorduras vegetais hidrogenadas. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 33, n. 1, p. 57–63, 1999.

- BLOCK, J. M.; BARRERA-ARELLANO, D. Produtos hidrogenados no brasil: isômeros *trans*, características físico-químicas e composição em ácidos graxos. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 44, n. 4, p. 281–285, 1994.
- BRASIL; Ministério da Saúde. **Portal da Saúde: Legislação, Portaria n.521**. Out. 1997. Disponível em: <<http://www.portal.saude.gov.br/portal/saude/area>>. Acesso em: 04-Abr-2005.
- BREITSCHUH, B.; WINDHAB, E. J. Parameters influencing crystallization and polymorphism in milk fat. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 8, p. 897–904, 1998.
- CAMPBELL, S. D.; GOFF, H. D.; ROUSSEAU, D. Comparison of crystallization properties of a palm stearin/canola oil blend and lard in bulk and emulsified form. **Food Research International**, v. 35, p. 935–944, 2002.
- CAPRILES, V. D.; ARÊAS, J. A. G. Desenvolvimento de salgadinhos com teores reduzidos de gordura saturada e de ácidos graxos *trans*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 2, p. 27–31, 2005.
- CÉBULA, D. J.; SMITH, K. W. Differential Scanning Calorimetry of confectionary fats: part II - effects of blends and minor components. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 69, n. 10, p. 992–998, 1992.
- CÉPHORA, M. S.; MANCINI-FILHO, J. Efeito da gordura vegetal parcialmente hidrogenada sobre a incorporação de ácidos graxos *trans* em tecidos de ratos. **Revista de Nutrição**, v. 16, n. 4, p. 27–31, 2003.
- CHE-MAN, Y. B. Composition and thermal profile of crude palm oil and its products. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 2, p. 237–242, 1999.
- CHIARA, V. L.; SICHIERI, R.; CARVALHO, T. S. F. Teores de ácidos graxos *trans* de alguns alimentos consumidos no Rio de Janeiro. **Revista de Nutrição**, v. 16, n. 2, p. 227–233, 2003.
- CHIU, M. C.; GIOIELLI, L. Consistência da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 98, n. 1, p. 95–105, 2002.
- CHIU, M. C.; GIOIELLI, L. A. Conteúdo de gordura sólida da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 151–157, 2002.
- CHIU, M. C.; GIOIELLI, L. A.; SOLIS, V. E. S. Fraccionamiento de la grasa abdominal del pollo. **Grasas y Aceites**, v. 53, n. 3, p. 298–303, 2002.

- COSTA, A. G. V.; BRESSAN, J.; CÉPHORA, M. S. Ácidos Graxos *Trans*: Alimentos e Efeitos na saúde. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 56, n. 1, p. 499–513, 2006.
- DE-GREYT, W. F. J.; KELLENS, M. J. Improvement of the nutritional and physicochemical properties of milk fat. **Structured and modified lipids**, p. 285–312, 2001.
- DECKER, W. J.; MERTZ, W. Effect of dietary elaidic acid on membrane function in rat mitochondria and erythrocyte. **Journal of Nutrition**, v. 91, p. 324–330, 1967.
- DEFFENSE, E. Multi-step butteroil fractionation and spreadable butter. **Fat Science Technology**, v. 89, n. 13, p. 502–507, 1987.
- D'SOUZA, V.; DEMAN, J. M.; DEMAN, L. M. Short spacings and polymorphic forms of natural and commercial solid fats: a review. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 67, n. 11, p. 835–843, 1990.
- ENIG, M. G. Trans fatty acids in diets and databases. **Cereal Foods World**, v. 41, p. 58–63, 1996.
- ERICKSON, D. R. Hydrogenation and base stock formulation procedures. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Champaign, Illinois: AOCS, 1995. p. 277–296.
- FDA; U. S. Food and Drug Administration. **Trans fatty acid in nutrition: labeling, nutrient content claims and health claims**. 2004. Disponível em: <<http://www.cfsan.fda.gov/label.html>>. Acesso em: 28-Dec-2006.
- GHOTRA, B. S.; DYAL, S. D.; NARINE, S. S. Lipids shortenings: a review. **Food Research International**, v. 35, p. 1015–1048, 2002.
- GILABERT-ESCRIVÁ, M. Fatty acid and triacylglycerol composition and thermal behavior of fats from seeds of brazilian amazonian theobroma species. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v. 82, p. 1425–1431, 2002.
- GIOIELLI, L. A. **Modificação industrial de óleos e gorduras**. São Paulo, 2000. Apostila do curso de pós-graduação em tecnologia bioquímico-farmacêutica.
- GIOIELLI, L. A. Entendendo a Gordura: os ácidos graxos. **Lipídios Estruturados**, p. 457–465, 2002.
- GIOIELLI, L. A.; BARUFFALDI, R. Acompanhamento da reação de interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê. **Revista de Farmácia e Bioquímica da Universidade de São Paulo**, v. 24, n. 1, p. 29–38, 1988.
- GIOIELLI, L. A.; SIMÕES, I. S.; RODRIGUES, J. N. Crystal morphology and interactions of binary and ternary mixtures of hydrogenated fats. **Journal of Food Engineering**, v. 57, p. 347–355, 2003.

- GODOY, A. M. **Produção de Interesterificados de óleos de Palma e Palmiste para Aplicação Industrial**. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Tecnologia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2001.
- GOH, E. M. Formulation of lauric oil-containing food products and their performance. **Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications**, p. 98–103, 1994.
- GOH, E. M.; KER, T. H. Relationship between slip melting point and pulsed NMR data of palm kernel oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 68, n. 3, p. 144–146, 1991.
- GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ESTEVES, W. Características de gorduras comerciais brasileiras. **Brazilian Journal Of Food Technology**, v. 3, p. 159–164, 2000.
- GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; GIOIELLI, L.; SIMÕES, I. Interactions in interesterified palm and palm kernel oils mixtures.i - solid fat content and consistency. **Grasas y Aceites**, v. 52, n. 6, p. 349–354, 2001.
- GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; GIOIELLI, L. A.; SIMÕES, I. S. Interactions in interesterified palm and palm kernel oils mixtures. ii - Microscopy and differential scanning calorimetry. **Grasas y Aceites**, v. 52, n. 6, p. 363–368, 2001.
- GUNSTONE, F. D. Movements towards tailor-made fats. **Progress in Lipid Research.**, v. 37, n. 5, p. 277–305, 1998. Amsterdam.
- GUNSTONE, F. D. Why are structured lipids and new lipid sources required? **Structured and modified lipids**, v. 1, p. 1–9, 2001. New York: Marcel Dekker.
- GURR, M. Trans fatty acids and health: an update. **Lipid Technology**, v. 2, p. 105–107, 1990.
- HAIGHTON, A. J. The measurement of the hardness of margarine and fat with cone penetrometers. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 36, n. 8, p. 345–348, 1959.
- HAMM, W. Trends in edible oil fractionation. **Trends Food Science Technology**, v. 6, n. 4, p. 121–126, 1995.
- HAN, S. N.; LEKA, L.; LICHTENEIN, A.; AUSMAN, L.; SCHAEFER, E.; MEYDANI, S. Effect of hydrogenated and saturated, relative to polyunsaturated, fat on immune and inflammatory responses of adults with moderate hypercholesterolemia. **Journal Lipid Research**, v. 43, n. 3, p. 445–452, 2002.
- HASHIMOTO, S. Preparation of sharp-melting hard palm midfraction and its use as hard butter in chocolate. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 78, n. 5, p. 455–460, 2001.

- HASTERT, R. C. **Hidrogenación: Principios e Historial**. Buenos Aires: ASAGA, 2005. En: editors. Libro 15° Aniversario A&G.
- HAUMANN, B. F. Tools: hydrogenation, interesterification. **Inform**, v. 5, n. 6, p. 668–678, 1991.
- HERRERA, M. L. **Cristalização de triglicéridos em aceites vegetais hidrogenados**. 1. ed. Buenos Aires: ASAGA, 2005. (Tomo II). En: editors. Libro 15° Aniversario A&G pp. 607-612.
- HERRERA, M. L.; FALABELLA, C.; MELGAREJO, M.; ANON, M. C. Isothermal crystallization of hydrogenated sunflower oil. 1. nucleation. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 10, p. 1273–1280, 1998.
- HU, F. B.; MANSON, J. E.; WILLETT, W. C. Types of dietary fat and risk of coronary heart disease: a critical review. **Journal of the American College of Nutrition**, v. 20, n. 1, p. 5–19, 2001.
- HUI, Y. H. **Shortening: Science and Technology. Bailey's industrial oil and fat products**. 5. ed. New York: John Wiley and Sons, 1996.
- HUMPRHEY, K. L.; NARINE, S. S. A comparison of lipid shortening functionality as a function of molecular ensemble and shear: crystallization and melting. **Food Research International**, v. 37, n. 11, p. 11–27, 2004.
- HUNTER, J. E. Dietary levels of trans-fatty acid: basic for health concerns and industry efforts to limit use. **Nutrition Research**, v. 25, p. 499–513, 2005.
- JEYARANI, T.; REDDY, S. Y. Preparation of plastic fats with zero trans FA from palm oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 11, p. 1107–1113, 2003.
- KALNIN, D. Monitoring fat crystallization in aerated food emulsions by combined dsc and time-resolved synchrotron X-ray diffraction. **Food Research International**, v. 35, p. 927–934, 2002.
- KARABULUT, I.; KAYAHAN, M.; YAPRAK, S. Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation. **Food Chemistry**, v. 81, p. 453–456, 2003.
- KARABULUT, I.; TURAN, S. Some properties of margarines and shortenings marketed in turkey. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 1, n. 19, p. 55–58, 2006.
- KARABULUT, I.; TURAN, S.; ERGIN, G. Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. **European Food Research and Technology**, v. 218, p. 224–229, 2004.
- KARLESKIND, A. **Oils and Fats: Manual**. Paris: Lavoisier Publishing, 1996. 1432-1572 p.
- KHATOON, S.; REDDY, S. R. Y. Plastic fats with zero trans fatty acids by interesterification of mango, mahua and palm oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 107, p. 786–791, 2005.

- KOK, L. L. Trans-free margarine from highly saturated soybean oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 10, p. 1175–1181, 1999.
- LARQUE, E.; ZAMORA, S.; GIL, A. Dietary trans fatty acids in early life: a review. **Early Human Development**, v. 65, p. 31–41, 2001.
- LEDOUX, M.; LALOUEX, L.; RIAN, J. Trans isomers of fatty acids; biological and metabolic properties. **Medicine and Nutrition**, p. 127–33, 2000.
- LEMAITRE, R. N.; KING, I. B.; RAGHUNATHAN, T. E.; PEARCE, R. M.; WEINMANN, S.; KNOPP, R. H. Cell membrane trans-fatty acids and risk of primary cardiac arrest. **Circulation**, v. 12, p. 697–701, 2001.
- LICHTENSTEIN, A. Trans fatty acids, blood lipids and cardiovascular risk: where do we stand. **Nutrition Reviews**, v. 51, p. 340–343, 1993.
- LICHTENSTEIN, A. H.; ERKKILA, A. T.; LAMARCHE, B.; SCHWAB, U. S.; JALBERT, S. M.; AUSMAN, L. M. Influence of hydrogenated fat and butter CVD risk factors: remnant-like particles, glucose and insulin, blood pressure and C-reactive protein. **Atherosclerosis**, v. 171, n. 1, p. 97–107, 2003.
- LIDA, A. M. D. N.; ALI, A. R. Physico-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 11, p. 1625–1631, 1998.
- LIST, G. R. Effect of interesterification on the structure and physical properties of high-stearic acid soybean oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 3, p. 327–329, 1997.
- LIST, G. R. Decreasing trans and saturated fatty acid content in food oils. **Food Technology**, v. 58, n. 1, p. 23–31, 2004.
- LOISEL, C. Phase transitions and polymorphism of cocoa butter. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 4, p. 425–439, 1998.
- MARANGONI, A. G. Crystallization, structure and functionality of fats. **Food Research International**, v. 35, n. 10, p. 907–908, 2002.
- MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. Engineering triacylglycerols: the role of interesterification. **Trends in Food Science & Technology**, v. 6, p. 329–335, 1995.
- MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. The influence of chemical interesterification on physicochemical properties of complex fat systems. 1. Melting and crystallization. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 10, p. 1265–1271, 1998.

- MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. The influence of chemical interesterification on physicochemical properties of complex fat systems. 3. rheology and fractality of the crystal network. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 11, p. 1633–1636, 1998.
- MARTIN, C. A. Trans fatty acids content of brazilian biscuits. **Food Chemistry**, v. 93, n. 3, p. 445–448, 2005.
- MAYAMOL, P. N.; SAMUEL, T.; BALACHANDRAN, C.; SUNDARESAN, A.; ARUMUGHAN., C. Zero-trans shortening using palm stearin and rice bran oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 81, n. 4, p. 407–413, 2004.
- MENSINK, R. P. Effect of dietary cis and trans fatty acids on serum lipoprotein (a) levels in humans. **Journal of Lipid Research**, v. 33, p. 1493–1501, 1992.
- MENSINK, R. P.; KATAN, M. B. Effect of dietary trans fatty acids on high-density and low-density lipoprotein cholesterol levels in healthy subjects. **New England Journal of Medicine**, v. 323, p. 439–445, 1990.
- MOZAFFARIAN, D.; KATAN, M. B.; ASCHERIO, A.; STAMPFER, M. J.; WILLETT, W. C. Trans fatty acids and cardiovascular disease. **The New England Journal of Medicine**, v. 354, n. 15, p. 1601, 2006. Channing Laboratory, Department of Medicine, Brigham and Women's Hospital and Harvard Medical School, Boston, USA.
- NARINE, S. S.; HUMPHREY, K. L. A comparison of lipid shortening functionality as a function of molecular ensemble and shear: microstructure, polymorphism, solid fat content and texture. **Food Research International**, v. 37, p. 28–38, 2004.
- NARINE, S. S.; MARANGONI, A. G. Microscopic and rheological studies of fat crystal networks. **Journal of Crystal Growth**, v. 198/199, n. 2, p. 1315–1319, 1999. Amsterdam.
- NARINE, S. S.; MARANGONI, A. G. Relating structure of fat crystal networks to mechanical properties: a review. **Food Research International**, v. 32, n. 4, p. 227–248, 1999.
- NASSU, R. T.; GONÇALVES, L. A. G. Determination of melting point of vegetable oils and fats by differential scanning calorimetry (DSC) technique. **Grasas y Aceites**, v. 50, n. 1, p. 16–22, 1999.
- NEIVA, P. O perigo da gordura *trans*. **Revista Veja**, v. 38, n. 8, p. 72–73, 2005.
- NOOR-LIDA, H. M. D. TAG composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein blends before and after chemical interesterification. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 11, p. 1137–1144, 2002.

- NOOR-LIDA, H. M. D.; KALYANA, S.; NOR-AINI, I. DSC study on the melting properties of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein blends before and after chemical interesterification. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 8, p. 739–745, 2006.
- NORIZZAH, A. R.; CHONG, C. L.; CHEOW, C. S.; ZALIHA, O. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of palm stearin and palm kernel olin blends. **Food Chemistry**, v. 86, p. 229–235, 2004.
- O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils - Formulating and Processing for Applications**. 2. ed. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1998. Pp. 251-326.
- OIL-WORLD. **Statistic: World production of 8 Oilseed, Production of Vegetable Oil**. 2006. Disponível em: <<http://www.oilworld.de>>. Acesso em: 26-Fev-2007.
- OLIVEIRA, M. A. L.; SOLIS, V. E. S.; GIOIELLI, L. A.; POLAQUIEWICZ, B.; TAVARES, M. F. M. Method development for the analysis of trans fatty in hydrogenated oil by capillary electrophoresis. **Electrophoresis**, v. 24, n. 10, p. 1641–1647, 2003.
- PADOVESE, R.; MANCINI-FILHO, J. Ácidos graxos trans. In: CURI, R.; POMPÉIA, C.; MIYASAKA, C. K.; PROCÓPIO, J. (Ed.). **Entendendo a Gordura: Os ácidos Graxos**. Barueri: Manole, 2002. p. 509–521.
- PEACOCK, L. L.; WAHLE, K. W. Cis and trans fatty acids and arachidonic acid metabolism in porcine platelet phospholipids. **Biochemical Society Transactions**, v. 17, p. 679–680, 1998.
- PETRAUSKAITE, V. Physical and chemical properties of trans-free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil blends. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 4, p. 489–493, 1998.
- PIMENTEL, S. A.; CARUSO, M. S.; CRUZ, J. M.; KUMAGA E. CORRÊA, D. Ácidos graxos saturados versus ácidos graxos *trans* em biscoitos. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 62, n. 2, p. 131–137, 2003.
- RAMLI, N.; SAID, M.; LOON, N. T. Physicochemical characteristics of binary mixtures of hydrogenated palm kernel oil and goat milk fat. **Journal of Food Lipids**, v. 12, p. 243–260, 2005.
- RODRIGUES, J. N.; GIOIELLI, L. A. Chemical interesterification of milkfat and milkfat-corn oil blends. **Food Research International**, v. 36, p. 149–159, 2003.
- RODRIGUES-RACK, J. N. **Desenvolvimento de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura do leite, óleo de girassol, ésteres de fitosteróis para aplicação em spreads**. Tese (Doutorado) — Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, São Paulo, 2006.
- RODRIGUEZ, A. Interesterification of tallow and sunflower oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 78, n. 4, p. 431–436, 2001.

- ROUSSEAU, D.; HILL, A. R.; MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 2. Microstructure and polymorphism. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 8, p. 973–981, 1996.
- ROUSSEAU, D.; HILL, A. R.; MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 3. Rheology. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 8, p. 983–989, 1996. Champaign.
- ROUSSEAU, D.; MARANGONI, A. G. Tailoring the textural attributes of butter fa/canola oil blends via rhizopus arrhizus lipase-catalyzed interesterification. 1. compositional modification. **Journal of Agronomical Food Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 2368–2374, 1998.
- ROZENDAAL, A. Interesterification of oils and fats. **Inform**, v. 3, n. 11, p. 1232–1237, 1992.
- SANIBAL, E. A. A.; MANCINI-FILHO, J. Perfil de ácidos graxos trans de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 1, p. 27–31, 2004.
- SATO, K. Crystallization behavior of fats and lipids: a review. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 2255–2265, 2001.
- SILVA, R. C. D.; GIOIELLI, L. A. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 2, p. 223–235, 2006. São Paulo.
- SIMOPOULOS, A. P. Human requirement for n-3 polyunsaturates fatty acids. **Poultry Science**, v. 79, n. 7, p. 961–970, 2000. Champaign.
- SREENIVASAN, B. Interesterification of fats. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 55, n. 11, p. 796–805, 1978.
- STENDER, J.; DYENBERG, A.; ASTRUP. High levels of industrially produced trans fat in popular fast foods. **The New England Journal of Medicine**, v. 354, n. 15, p. 1650–1652, 2006.
- TAN, C. P.; CHE-MAN, Y. B. Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: comparison of thermal properties and chemical composition. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 77, n. 2, p. 143–155, 2000.
- TAN, C. P.; CHE-MAN, Y. B. Differential scanning calorimetric analysis of palm, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation. **Food Chemistry**, v. 76, p. 89–102, 2002.
- TIMMS, R. E. Physical properties of oils and mixture. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 62, n. 2, p. 241–248, 1985.

- TORO-VAZQUEZ, J. F.; BRICEÑO-MONTELONGO, M.; DIBILDOX-ALVARADO, E.; CHORO-ALONSO, M.; REYES-HERNANDEZ, J. Crystallization kinetics of palm stearin in blends with sesame seed oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 3, p. 297–310, 2000. Champaign.
- USDA. **Statistic: Foreign Agricultural Service**. 2006. Disponível em: <<http://www.usda.gov/>>. Acesso em: 20-Fev-2007.
- VALENZUELA, A.; KING, J.; NIETO, S. Trans fatty acid isomers from hydrogenated fats: the controversy about health implications. **Grasas y Aceites**, v. 46, n. 6, p. 369–375, 1995.
- VIJVER, L. P. L. V. D.; KARDINAAL, A. F. M.; COUET, C.; ARO, A.; KAFATOS, A.; STEINGRIMSDOTTIR, L. Association between trans fatty acid intake and cardiovascular risk factors in europe: the transfair study. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 54, p. 126–135, 2000.
- WHO. **Diet, nutrition and the prevention of chronic diseases**. 2003. Report. World Health Organization, Geneva.
- WILLIS, W. M.; LENCKI, R. W.; MARANGONI, A. G. Lipid modification strategies in the production of nutritionally functional fats and oils. **Critical Review Food Science Nutrition**, v. 38, n. 8, p. 639–674, 1998.
- WILLIS, W. M.; MARANGONI, A. G. Assessment of lipase and chemically catalyzed lipid modification strategies for the production of structured lipids. **American Oil Chemistry Society**, v. 76, n. 4, p. 443–450, 1999.
- WOERFEL, J. B. Formulation of soy oil products. **Grasas y Aceites**, v. 46, p. 357–365, 1995. Sevilla.
- ZEITOUN, M. A. M. Physical properties of interesterified fat blends. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 70, n. 5, p. 467–471, 1993.
- ZEVENBERGEN, J. L.; HOUTSMULLER, V. M.; GOTTENBOS, J. J. Linoleic acid requirements of rat fed trans fatty acids. **Lipids**, v. 23, p. 178–186, 1988.
- ZOCK, P. L.; KATAN, M. B. Butter, margarine and serum lipoproteins. **Atherosclerosis**, v. 131, n. 1, p. 7–16, 1997.

Capítulo 2

Interesterificação Química de Misturas de Óleos de Palma e Palmiste Totalmente Hidrogenado

2.1 Introdução

Os óleos de palma e palmiste, como a maioria de outros óleos vegetais, apresentam uma aplicação limitada quando utilizados naturalmente. Portanto suas propriedades têm que ser modificadas a fim de ampliar a escala de utilização (GOH, 2002)

O desenvolvimento de *blends*, formulações e a interesterificação dos óleos de palma e palmiste têm sido usada para produção de *shortenings* e margarinas empregando gorduras hidrogenadas para obter a consistência requerida. Dentre os produtos que incluem essas formulações são citados os *shortenings* para bolos, margarinas macias e duras, *vanaspati* (produto do subcontinente Indiano) e frações com redução de gordura. Outros usos dos produtos derivados do óleo de palma são: sorvete, óleos para salada e confeitaria (BERGER; IDRIS, 2005).

O óleo de palma tem ocupado nos últimos anos, lugar de destaque na produção mundial de óleos e gorduras. Prova disso foi o expressivo crescimento na participação deste tipo de óleo no mercado mundial. Segundo dados do *Malaysian Palm Oil Council* (MPOC) em março de 2007 a produção mundial de óleo de palma alcançou 149,116 milhões de toneladas. Os principais países produtores de óleo de palma no ranking mundial são: Indonésia

com 18,366 milhões de toneladas; Malásia com 18,139 milhões de toneladas (com área cultivada de 4 milhões de hectares); Argentina 8,222 milhões de toneladas; Brasil com 7,222 milhões de toneladas e Colômbia com 867 milhões de toneladas. Os principais mercados consumidores em expansão mundial, a União Europeia, Estados Unidos da América, China e Japão têm grandes perspectivas de assimilar a produção de biocombustíveis de origem da palma (BRASIL, 2007).

Durante as últimas décadas, o óleo de palma tem emergido como um importante óleo comestível, sendo o segundo óleo mais produzido após o óleo de soja. E, com a produção ainda elevando-se, é esperado que ele assuma uma importância ainda maior no futuro (BASIRON, 2000).

Segundo definição do Codex-Alimentarius (2005), o óleo de palma é obtido a partir do mesocarpo carnoso do fruto da palma (*Elaeis guineensis*) e sua composição em ácidos graxos está apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Composição em ácidos graxos do óleo de palma (CODEX-ALIMENTARIUS, 2005).

Ácido Graxo	Óleo de Palma
C 12:0	N.D. - 0,5
C 14:0	0,5 - 2
C 16:0	39,3 – 47,5
C 16:1	N.D. - 0,6
C 18:0	3,5 - 6
C 18:1	36,0 – 44,0
C 18:2	9,0 – 12,0
C 18:3	N.D. - 0,5
C 20:0	N.D. - 1,0
C 20:1	N.D.
N.D.: Não detectado.	

O óleo de palma, apesar de não conter ácidos graxos *trans*, contém cerca de 50% de ácidos graxos saturados, tornando-o atrativo para o uso em diversos produtos, principalmente, quando é modificado pela interesterificação e/ou fracionamento (LIST, 2004).

Em virtude de sua composição peculiar, rica em ácido palmítico, destaca-se o comportamento do óleo nas transições e coexistência de fases sólidas e líquidas, que lhe confere uma consistência semi-sólida, permitindo flexibilidade para produzir uma grande variedade de produtos alimentícios (RITTNER, 1996; SAMBANTHAMURTHI; SUNDRAM; TAN, 2000).

Por outro lado, este óleo apresenta lenta cristalização que resulta em problemas no resfriamento e embalagem. No entanto, decorrido um determinado período de tempo no qual

2.1. INTRODUÇÃO

se completa o desenvolvimento dos cristais, estes tornam-se duros. Durante o período de armazenamento, misturas baseadas em óleo de palma desenvolvem textura arenosa (GODOY, 2001).

Em misturas de óleos de palma e seus derivados, entre si ou com outro óleos vegetais, é preciso considerar a eventual formação de misturas eutéticas e a influência das mesmas na viscosidade da mistura ou em outras propriedades físico-químicas, como regra geral, uma mistura de óleos vegetais não apresenta viscosidades linearmente proporcional às dos componentes individuais (RITTNER, 1996).

As gorduras láuricas são derivadas de frutos de algumas palmeiras, sendo o coco e o palmiste as fontes comercialmente mais importantes. Estas gorduras se diferenciam das outras pelo seu alto teor de ácidos graxos saturados (cerca de 90%), sendo 40%-50% de ácido láurico. São sólidas à temperatura ambiente, mas se fundem com facilidade à temperatura corporal; são estáveis à oxidação devido ao baixo nível de insaturações e sua cor varia do amarelo-claro ao amarelo-pardo (VIEIRA; REGITANO-D'ARCE; OETTERER, 1997).

A produção de óleo de palmiste vem aumentando de forma consistente nas duas últimas décadas em função do crescimento no consumo de óleo de palma. A grande aceitação do óleo de palma no mercado mundial deve-se às suas propriedades exclusivas que permitem ampla gama de aplicações no setor de alimentos (HASHIMT, 2000).

Sendo um sub-produto do esmagamento da palma, a oferta de óleo de palmiste não decorre dos preços relativos dos demais óleos láuricos, mas sim da situação do mercado mundial de óleos vegetais comestíveis. A produção de óleo de palma praticamente dobrou nos últimos dez anos, refletindo na oferta de óleo de palmiste.

Segundo definição do Codex-Alimentarius (2005), o óleo de palmiste é obtido da amêndoa do fruto da palma (*Elaeis guineensis*). Devido às suas características, que o fazem único, o óleo de palmiste pode ser usado para a produção de gorduras especiais, principalmente na área de confeitaria. O óleo de palmiste é classificado como sendo um óleo láurico devido ao alto conteúdo de ácido láurico (48%) como mostrado na Tabela 2.2.

O óleo de palmiste (PKO) pode ser fracionado para produzir duas frações, uma delas dura: a estearina de palmiste (PKS), utilizada como substituto da manteiga de cacau e outra fração líquida: a oleína de palmiste (PKOo). Essas frações e o óleo de palmiste são hidrogenados em vários graus para reduzir o índice de iodo presente no óleo (SIEW, 2001)

Devido ao alto teor de ácido oléico, ele é indicado no processo de hidrogenação para

Tabela 2.2. Composição em ácidos graxos dos óleos de palmiste e de palmiste totalmente hidrogenado.

Ácido Graxo	Óleo de Palmiste (SIEW, 2001)	Óleo de Palmiste (GOH, 1994)	Óleo de Palmiste Hidrogenado (SIEW, 2001)
C 6:0	0,3	-	0,1
C 8:0	3,9	-	3,0
C 10:0	3,4	-	3,2
C 12:0	49,9	48,0	49,1
C 14:0	16,5	16,0	16,7
C 16:0	8,1	8,0	8,1
C 16:1	-	-	-
C 18:0	2,8	2,0	19,2
C 18:1	12,9	15,0	-
C 18:2	2,1	3,0	-

Fonte: (SIEW, 2001; GOH, 1994)

a produção de gorduras especiais, apresentando um amplo intervalo de ponto de fusão quando exposto a diferentes graus de hidrogenação (GOH, 1994). Fazendo-se o controle do processo de hidrogenação, é possível produzir uma série de produtos a base de óleo de palmiste, em aplicações variadas e possuindo pontos de fusão que variam de 32°C até 41°C.

O óleo de palmiste totalmente hidrogenado (HPKO) é geralmente usado associado a outras fontes como um substituto da manteiga de cacau. Os substitutos láuricos da manteiga de cacau possuem um conjunto de características de fusão e liberação rápida de sabor na temperatura corporal, de forma similar a manteiga de cacau (RAMLI; SAID; LOON, 2005).

As tecnologias para modificação de óleos e gorduras que têm obtido sucesso comercial fazem uso de mistura, hidrogenação, fracionamento e interesterificação, química ou enzimática (BALCÃO *et al.*, 1998). O uso da interesterificação é uma tendência que se apresenta como uma opção na indústria de gorduras para alterar propriedades de espalhabilidade, pois pode modificar substancialmente as propriedades físicas das gorduras (MARANGONI; ROUSSEAU, 1998). A interesterificação envolve a troca e a redistribuição dos ácidos graxos entre os triacilgliceróis. O produto resultante apresenta a mesma composição em ácidos graxos totais do material inicial, mas a composição em triacilgliceróis e as propriedades físicas são alteradas (GIOIELLI, 1998). A interesterificação química leva a uma distribuição ao acaso dos ácidos graxos na cadeia do triacilglicerol.

No caso específico do óleo de palma, a interesterificação química produz aumento no ponto de gotejamento como resposta ao maior teor de triacilgliceróis triessaturados. Além

2.1. INTRODUÇÃO

disso, ocorre aumento da sua plasticidade, caracterizado pelo alto teor de sólidos à temperatura ambiente (LANNING, 1985; DUNS, 1985).

Diversas formulações que usam o óleo de palma e seus derivados foram desenvolvidas misturando-as com outros óleos através do *blending*. No entanto, os *blends* que contêm altos teores de óleo de palma apresentam cristalização lenta e podem causar dificuldades em operações de empacotamento nas linhas de produção (BERGER; IDRIS, 2005).

Apesar de serem originados do mesmo fruto, misturas binárias entre gorduras de palma e palmiste sempre levam à formação de compostos eutéticos. Estas duas gorduras diferem quanto ao comprimento médio da cadeia carbônica e, conseqüentemente, quanto aos pesos moleculares dos ácidos graxos que prevalecem na sua composição, além de apresentarem formas polimórficas também diferentes (óleo de palmiste cristaliza na forma β , enquanto que o óleo de palma cristaliza na forma β'). Desta forma, o empacotamento molecular na rede cristalina fica dificultado, ocasionando o amolecimento característico do efeito eutético. Contudo, este amolecimento pode ser útil, como em margarinas formuladas com misturas de óleo de palma e gorduras láuricas (YOUNG, 1985).

DeMan, Shen e DeMan (1991) reportaram a interesterificação com 7% de óleo de palma, 8% de óleo de palmiste totalmente hidrogenado e 85% de óleo de girassol. As misturas interesterificadas apresentaram textura satisfatória, estrutura cristalina estável na forma β' , e teor de ácidos graxos *trans* de 0,6%.

Grimaldi, Gonçalves e Ando (2005) realizaram a otimização, em escala laboratorial, da reação de interesterificação química do óleo de palma. As amostras foram submetidas a um ensaio fatorial completo com 3 níveis de concentração de catalisador (metóxido de sódio comercial) e 3 níveis de tempo de reação. O processo foi desenvolvido com 100g de fase oleosa, em temperatura constante de 100°C, sob agitação magnética. A escolha do melhor resultado baseou-se na maior variação dos grupos de triacilgliceróis em relação ao controle, consistindo na condição referente a 0,4% de catalisador e 20 minutos de reação, com aumento do teor de sólidos após o processo.

Nesaretnam *et al.* (1993) estudaram a interesterificação de misturas de óleo de palmiste totalmente hidrogenado (HPKO) com estearina de palma com o intuito de aumentar a estabilidade sem afetar o desempenho da gordura. A interesterificação foi empregada para eliminar o incremento do conteúdo de gordura sólida em 37°C e 40°C. Os resultados da experiência mostraram que a mistura HPKO/POs 66/34 provou ter desempenho satisfatório

quando comparada com a gordura de HPKO.

O efeito da interesterificação nas características de sistemas binários contendo óleo de palma e óleo de palmiste, foi avaliado por Grimaldi, Gonçalves e Ando (2005) nas diferentes proporções de PO/PKO (100/0, 80/20, 50/50, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100) antes e após a interesterificação. A gordura interesterificada apresentou melhor plasticidade associada à melhor intersolubilidade das frações lipídicas, comprovadas através dos resultados de conteúdo de gordura sólida e consistência. Os autores sugerem as frações PO/PKO: 80/20 e 60/40 para uso industrial como base para formulação de gorduras para diferentes aplicações.

Ramli, Said e Loon (2005) estudaram a interesterificação de misturas de óleo de palmiste totalmente hidrogenado (HPKO) e gordura do leite (GMF), nas proporções de HPKO:GMF relativas a 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 e 0/100 (m/m). A reação foi conduzida a 90°C durante 45 minutos, com agitação de 3000 rpm e 0,5% de metóxido de sódio como catalisador. Difração de raios X, teor de gordura sólida (SFC), termograma de fusão, ácidos graxos livres e índice de iodo foram avaliados para as misturas antes e após a interesterificação. Os resultados indicaram que a temperatura de fusão das misturas não interesterificadas diminuíram com o aumento da concentração de GMF. A interesterificação não teve nenhum efeito sobre a forma polimórfica e o processo acarretou redução do teor de sólidos nas misturas interesterificadas.

O objetivo deste trabalho foi estudar a interesterificação química de óleo de palma e óleo de palmiste totalmente hidrogenado, para obtenção de gorduras frações oleosas isentas de ácidos graxos *trans* foi realizada a caracterização de grande variedade de aspectos para que possam ser levadas à aplicação em produtos comestíveis com a mesma desempenho das gorduras hidrogenadas disponíveis comercialmente.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Matérias-primas

Para a realização dos testes experimentais foram utilizados os materiais descritos a seguir:

- Óleo de Palma desodorizado fornecido gentilmente pelo grupo AGROPALMA (Belém

do Pará-Brasil).

- Óleo de palmiste totalmente hidrogenado e desodorizado fornecido pela empresa BUNGE Alimentos (Gaspar- SC-Brasil).
- Catalisador para interesterificação (metóxido de sódio), comercializado pela empresa Alldrich.

2.2.2 Misturas binárias

As misturas foram preparadas nas proporções mencionadas na Tabela 2.3 após fusão completa dos cristais à temperatura de 60-70°C.

Tabela 2.3. Formulações desenvolvidas com misturas de óleo de palma e palmiste totalmente hidrogenado

Formulação	Óleo de Palma (%)	Óleo de Palmiste Totalmente Hidrogenado (%)
PO/HPKO	95	5
PO/HPKO	90	10
PO/HPKO	85	15
PO/HPKO	80	20
PO/HPKO	75	25

2.2.3 Interesterificação Química

A reação de interesterificação química foi realizada utilizando metóxido de sódio como catalisador (PETRAUSKAITE, 1998). Cada uma das misturas binárias preparadas foi previamente fundida até a completa fusão dos cristais e efetivou-se a homogeneização, para depois serem transferidas para um balão de fundo chato com duas bocas (200 g). As misturas binárias de PO/HPKO foram depois secas em banho-maria com água:glicerina a 100°C, sob fluxo de nitrogênio, até ausência total de turbidez da amostra. Utilizou-se 0,4% de catalisador, fazendo-se um *slurry* com o óleo original. Manteve-se a temperatura a 100°C, verificando-se a formação de coloração marrom e deixou-se prosseguir a reação sob fluxo de nitrogênio (20 min), agitando-se a mesma constantemente. Em seguida, adicionou-se uma solução aquosa de ácido cítrico a 5%, e transferiu-se a mistura para um funil separatório para retirada da fase aquosa. Após várias lavagens com água quente obteve-se a fase aquosa límpida e neu-

tra. Secou-se a amostra lipídica sob vácuo por 30 min a 110°C. A Figura 2.1 mostra um fluxograma do processo.

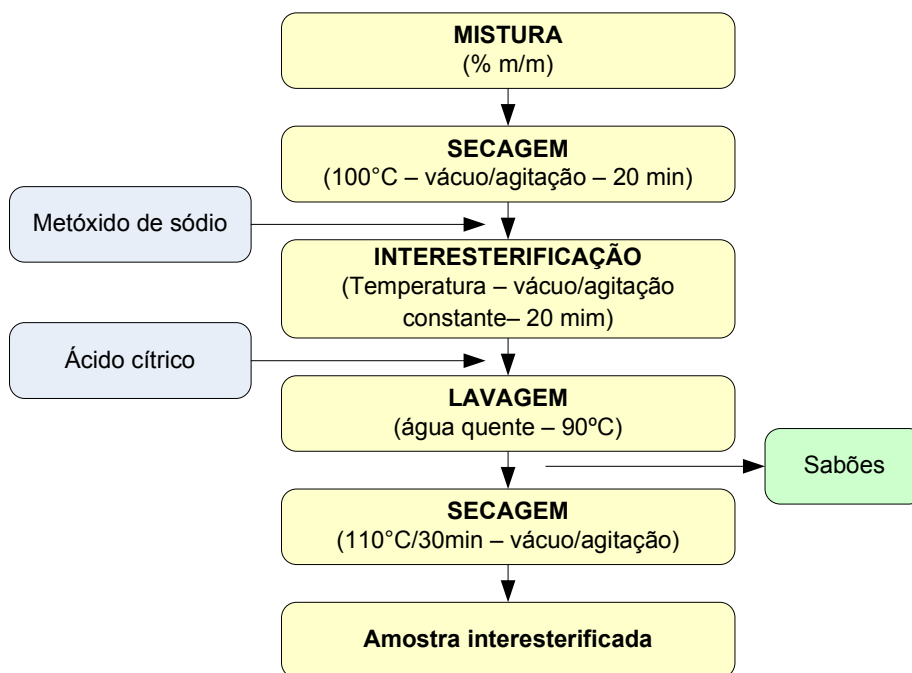


Figura 2.1. Fluxograma do Processo de interesterificação química.

2.2.4 Métodos Analíticos

A seguir, são descritos os métodos analíticos utilizados no presente trabalho, advindos de metodologias oficiais reconhecidas internacionalmente:

1. Para o cálculo do Teor de Ácidos Graxos Livres (%) utilizou-se o método AOCS Ca 5a-40 (2004), resposta dada em % ácido palmítico (fator 25,6).
2. Para o cálculo do Índice de Peróxido o método usado foi o AOCS Cd 8b-90, (AOCS, 2004).
3. Para a determinação do Índice de Iodo calculado o método foi o AOCS Cd 1c-85 (AOCS, 2004). Este cálculo é advindo da composição em ácidos graxos.
4. Para determinar o Índice de Saponificação calculado utilizou-se o método AOCS Cd 3a-94 (AOCS, 2004). Conforme ítem anterior, calculado a partir de % de ácidos graxos.

2.2. MATERIAL E MÉTODOS

5. Para a determinação da Composição em Ácidos Graxos: os ácidos graxos foram determinados de acordo com o método AOCS Ce 1-62 (AOCS, 2004), em cromatógrafo de fase gasosa CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM, dotado de coluna capilar DB – 23 AGILENT (50% cyanopropyl-methylpolysiloxano), dimensões 60m, Øint: 0,25 mm, 0,25 mm filme. As condições da separação cromatográfica foram: temperatura do forno de 110°C-5min, 110°C-215°C (5°C/min), 215°C-24min; temperatura do detector: 280°C; temperatura do injetor 250°C; gás de arrastre: hélio; razão split 1:50; volume injetado: 1,0 µL. As quantificações foram realizadas após esterificação (HARTMAN; LAGO, 1973).
6. Para a determinação da Composição Triacilglicerólica (TG) foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa usando Cromatógrafo Gasoso Capilar – CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM; coluna capilar: DB-17 HT AGILENT CATALOG: 122-1811 (50% phenyl) – methylpolysiloxane, dimensões 15 m, Øint: 0,25 mm, 0,15 µm filme. As condições de operação do cromatógrafo foram: fluxo coluna = 1,00 mL/min.; velocidade linear = 40 cm/seg; temperatura do detector: 375°C; temperatura do injetor: 360°C; temperatura Forno: 250 - 350°C – (5°C/min), 350°C – 20 minutos; gás de arrastre: hélio; volume injetado: 1,0 µL, split 1:30.
7. Composição em TG através de distribuição 2,3-random-2 random – por computador (Programa 1,2,3 óleos, (ANTONIOSI-FILHO; MENDES; LANÇAS, 1995)).
8. Conteúdo de Gordura Sólida (RNM pulsante) - método AOCS Cd 16b-93 (2004). Método direto, temperagem para gorduras não estabilizadas, leitura das amostras em série, nas temperaturas de 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C.
9. Ponto de amolecimento. Foi determinado pelo método do tubo capilar aberto, imerso em água sob agitação e aquecimento, de acordo com o método oficial Cc 3-25 da AOCS (2004). As amostras foram analisadas em triplicata.
10. Análise do Comportamento Térmico, segundo o método de Calorimetria de varredura diferencial (DSC) AOCS Cj 1-94 (2004); Condições da análise: 10 mg de amostras foram fundidas em placas de alumínio(com tampa) apropriadas; A programação do resfriamento foi de 80°C até -40°C à velocidade de 10°C/min. As amostras foram previamente estabilizadas por 30 min a -40°C e posteriormente aquecidas

a 5°C/min até 80°C. Utilizou-se equipamento DSC-7 da Perkin Elmer acoplado ao *Thermal Analysis Controller Cooler TAC 7/DX*. O sistema de análise de dados utilizado foi o software *Pyris Series Thermal Analysis Systems*.

11. Consistência. Foi determinada utilizando o analisador de textura TA-XT2i, fabricado pela *Stable Micro Systems* com capacidade de 50 kg, controlado pelo programa *Texture Expert*. As misturas foram aquecidas em forno de microondas, até a temperatura de 60-70°C, para a completa fusão dos cristais, e depois acondicionadas em cápsulas de vidro com capacidade de 30 mL. O acondicionamento foi efetuado por 24 horas em estufa a temperatura controlada de 5°C para a recristalização da gordura e posteriormente, por 24 horas em estufa a temperatura controlada de 0 a 35°C, em intervalos de 5°C. Foi utilizado cone de acrílico com ponta não truncada e ângulo de 40°. Os testes foram realizados em triplicata nas seguintes condições:

- Distância = 10 mm;
- Velocidade = 2 mm/s;
- Tempo = 5 s;
- Determinação da força em compressão (kgf);
- Triplicata: três compressões em pontos diferentes para cada amostra (D'AGOSTINI; FERRAZ; GIOIELLI, 2000).
- As amostras foram analisadas quanto ao *yield value*. Para o cálculo do *yield value* foi utilizada a Equação 2.1, proposta por Haighton (1959).

$$C = \frac{K \times W}{p^{1,6}} \quad (2.1)$$

Onde:

- C = *yield value* (gf/cm²)
- K = fator dependente do ângulo do cone, 40° (para ângulo de 40°, K é igual a 5840).
- W = peso total do sistema (força em compressão), em gf.
- p = profundidade de penetração em 0,1 mm.

Considerando as condições dos testes de compressão realizadas com o analisador de textura, a equação 2.1 assume a forma da equação 2.2.

$$C = \frac{5840 \times W}{100^{1,6}} \quad (2.2)$$

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Caracterização das matérias-primas

A Tabela 2.4, mostra a caracterização das matérias-primas quanto à composição em ácidos graxos, ponto de fusão, % de ácidos graxos livres e índice de peróxido.

Tabela 2.4. Caracterização do óleo de palma e óleo de palmiste totalmente hidrogenado

Análises	Óleo de Palma	Óleo de Palmiste Totalmente Hidrogenado
%AGL(% ác. palmítico)	0,030 ± 0,001	0,027 ± 0,002
Índice de peróxido (meq/Kg óleo)	0,090 ± 0,02	0
A.G.Saturados (%)	48,88	99,89
A.G.Insaturados (%)	50,97	0,11
Ponto de fusão (°C)	34,95 ± 0,01	40,0 ± 0,2

Um aspecto importante na interesterificação química é a qualidade das matérias-primas utilizadas, que não devem provocar queda na atividade do catalizador (metóxido de sódio). Os óleos e gorduras utilizados como matéria-prima para interesterificação devem apresentar baixa acidez, visto que os ácidos graxos livres, assim como a água e os peróxidos, atuam como venenos para os catalisadores (ROZENDAAL, 1992).

A Tabela 2.4 mostra que o teor das frações saturadas e insaturadas no óleo de palma é muito semelhante, com teor de ácido palmítico (C16:0) de aproximadamente 42% uma das explicações para promover a formação de cristais β' . Segundo List (2004) esta matéria-prima, apesar de não conter ácidos graxos trans, contém cerca de 50% de ácidos saturados, tornando-a atrativa para o uso em diversos produtos, principalmente quando esta é modificada pela interesterificação e/ou fracionamento. O óleo de palma também apresenta alto teor de gordura sólida, com consistência firme, sem necessidade de hidrogenação e longa vida de prateleira. Devido a sua composição em ácidos graxos e antioxidantes naturais é bastante resistente à oxidação.

A gordura de palmiste totalmente hidrogenada apresenta apenas ácidos graxos saturados, com teor de ácido láurico de 45,36%, evidenciando uma fração que seria utilizada para elevar o teor de saturados na formulação, resultando na elevação do ponto de fusão.

Segundo Siew (2001), o ponto de fusão do óleo de palmiste totalmente hidrogenado é em torno de 40°C, propiciando uma consistência sólida à temperatura ambiente. Estes dados corroboram com os aqui obtidos.

A Tabela 2.5 apresenta os resultados da composição em ácidos graxos dos óleos de palma, palmiste totalmente hidrogenado e das respectivas misturas binárias.

Tabela 2.5. Composição em ácidos graxos das misturas PO/HPKO.

AG	Proporções de PO/HPKO (%)						
	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25	0/100
C8:0	0,00	0,16	0,32	0,48	0,64	0,80	3,18
C10:0	0,00	0,16	0,32	0,47	0,63	0,79	3,16
C12:0	0,25	2,50	4,76	7,01	9,27	11,52	45,36
C14:0	0,88	1,62	2,36	3,10	3,84	4,57	15,66
C16:0	42,34	40,69	39,04	37,39	35,74	34,09	9,36
C16:1	0,17	0,17	0,16	0,15	0,14	0,13	0,00
C18:0	4,87	5,78	6,69	7,59	8,50	9,40	22,99
C18:1	41,05	39,00	36,96	34,91	32,86	30,82	0,11
C18:2 <i>trans</i>	0,15	0,14	0,14	0,13	0,12	0,11	0,00
C18:2	9,35	8,88	8,42	7,95	7,48	7,01	0,00
C18:3	0,24	0,23	0,22	0,21	0,19	0,18	0,00
C20:0	0,38	0,38	0,37	0,36	0,35	0,34	0,20
C20:1	0,15	0,14	0,14	0,13	0,12	0,11	0,00
C22:0	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,05	0,00
C24:0	0,09	0,08	0,08	0,07	0,07	0,06	0,00
Saturados (%)	48,88	51,43	53,98	56,53	59,08	61,63	99,89
Monoinsaturados(%)	41,38	39,31	37,25	35,19	33,12	31,06	0,11
Poliinsaturados (%)	9,59	9,11	8,63	8,15	7,67	7,19	0,00
Índice de Iodo (g.iodo/100g)	53	50	47	45	42	40	0
Índice de saponificação (mg KOH/g)	198	199	200	203	204	206	234

A composição em ácidos graxos do óleo de palma obtida experimentalmente está de acordo com a literatura consultada (NOOR-LIDA; KALYANA; NOR-AINI, 2006; GOH, 2002; BERGER; ONG, 1985). Os ácidos graxos predominantes são o palmítico (42,34%) e o oléico (41,05%), os ácidos graxos esteárico e linoléico surgem em segundo lugar. A composição do óleo de palmiste totalmente hidrogenada está de acordo com os limites encontrados na literatura

para esta matéria-prima (SIEW, 2001; TANG; CHONG, 1995). Os resultados mostraram que o óleo de palmiste totalmente hidrogenado apresenta em sua composição maior teor dos ácidos láurico (45,36%) e esteárico (22,99%).

Para as misturas os valores da composição em ácidos graxos foram obtidos por interpolação dos dados experimentais das matérias-primas, pois o processo de interesterificação mantém constante a composição em ácidos graxos, alterando apenas a posição dos ácidos graxos nas moléculas dos triacilgliceróis (D'AGOSTINI; GIOELLI, 2002).

A adição de óleo de palmiste totalmente hidrogenado ao óleo de palma provocou redução no teor de ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados, e aumento no teor de ácidos graxos saturados.

O índice de iodo calculado para as matérias-primas está de acordo com o valor esperado, uma vez que o óleo de palmiste totalmente hidrogenado apresenta-se na forma totalmente saturada, o que leva a um índice de iodo de 0,1. Desta forma, quanto maior a fração insaturada da amostra, maior será o índice de iodo. O índice de saponificação relaciona-se com o tamanho da cadeia dos ácidos graxos, portanto, as frações binárias têm valores intermediários entre os valores mínimo e máximo dos óleos individuais. O alto teor de ácido láurico, com apenas 12 átomos de carbono em sua estrutura indica que óleo de palmiste é responsável pelo alto valor do índice de saponificação.

2.3.2 Composição em Triacilgliceróis

Na última década, a interesterificação surgiu como uma ferramenta imprescindível às indústrias para a síntese de óleos e gorduras com características específicas e funcionalidades apropriadas para diversos fins. Este processo tecnológico pode ser alternativo à hidrogenação, principalmente devido à ausência de ácidos graxos *trans* nos produtos e obtenção de lipídios com características e funções únicas (D'AGOSTINI, 2001). Entre os parâmetros utilizados nas avaliações da interesterificação destacam-se os métodos cromatográficos, incluindo-se entre eles a composição em ácidos graxos e a composição triacilglicérica (GUNSTONE; HARWOOD; PADLEY, 1994).

A confirmação da ocorrência da reação de interesterificação é freqüentemente realizada pelo monitoramento da cor, ponto de fusão e perfil de sólidos. Segundo vários autores o desenvolvimento da cor marrom é insuficiente para confirmar o rearranjo completo dos ácidos graxos nas moléculas de glicerol (GRIMALDI; GONÇALVES; ANDO, 2005).

A Tabela 2.6 apresenta a composição triacilglicerólica quanto ao número de carbonos das matérias-primas e suas misturas antes da interesterificação química, obtidas mediante interpolação.

Tabela 2.6. Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras iniciais de PO/HPKO obtida por CG.

NC	100/0	95/5*	90/10*	85/15*	80/20*	75/25*	0/100
C28	-	0,01	0,02	0,03	0,03	0,04	0,17
C30	-	0,02	0,05	0,07	0,10	0,12	0,49
C32	-	0,20	0,39	0,59	0,79	0,98	3,93
C34	-	0,36	0,72	1,08	1,44	1,80	7,21
C36	-	1,27	2,54	3,81	5,08	6,35	25,4
C38	-	0,91	1,83	2,74	3,65	4,57	18,27
C40	-	0,48	0,96	1,44	1,92	2,40	9,59
C42	-	0,51	1,01	1,52	2,02	2,53	10,12
C44	-	0,35	0,70	1,05	1,39	1,74	6,97
C46	-	0,24	0,49	0,73	0,98	1,22	4,88
C48	6,73	6,69	6,66	6,62	6,59	6,55	5,98
C50	46,32	44,14	41,96	39,78	37,60	35,43	2,76
C52	43,51	41,45	39,39	37,33	35,27	33,22	2,35
C54	3,44	3,36	3,28	3,21	3,13	3,05	1,88

*Valores interpolados das misturas PO/HPKO 100/0 e 0/100

Tabela 2.7. Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras iniciais de PO/HPKO antes da interesterificação química.

NC	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25	0/100
C28	-	-	-	-	-	-	0,17
C30	-	-	-	-	-	-	0,49
C32	-	0,18	0,30	0,74	0,73	1,13	3,93
C34	-	0,21	0,70	0,92	1,51	1,58	7,21
C36	-	0,55	1,91	3,83	4,72	5,75	25,40
C38	-	0,49	1,47	2,53	3,49	4,37	18,27
C40	-	1,00	0,74	1,68	1,97	2,55	9,59
C42	-	0,26	0,57	1,55	1,90	2,30	10,12
C44	-	0,38	0,44	1,01	1,52	1,62	6,97
C46	-	0,61	0,82	1,04	1,37	1,67	4,88
C48	6,74	7,91	7,18	6,95	7,09	8,07	5,97
C50	46,33	43,60	43,21	40,05	38,75	35,06	2,75
C52	43,52	40,84	39,62	35,44	33,58	32,68	2,34
C54	3,44	3,98	3,04	4,21	3,35	2,89	1,88

A Tabela 2.7 apresenta a composição triacilglicerólica quanto ao número de carbonos das matérias-primas e suas misturas antes da interesterificação química obtidas experimental-

mente, as mesmas que apresentaram de 32 a 54 átomos de carbono, enquanto que os valores interpolados apresentaram 28 a 30 átomos de carbono.

Pode-se observar, comparando as Tabelas 2.6 e 2.7, que é possível obter uma boa estimativa das composições em triacilgliceróis fazendo uma interpolação simples das proporções das misturas. No entanto, notase que valores resultantes da interpolação abaixo de 0,05 não tiveram correspondência na análise experimental direta. Portanto, podemos concluir que valores muito baixos podem ser descartados quando obtidos desta forma.

A composição em triacilgliceróis (TAG) do óleo de palmiste totalmente hidrogenado apresenta-se próxima da encontrada na literatura, 9% para C42 e 7% para C44. A diferença mais significativa do óleo de palmiste totalmente hidrogenado quando comparada com o óleo de palmiste é encontrada para C48, principalmente devido às contribuições de C18:0, C18:0, C12:0 e C14:0, C16:0, C18:0. Dois novos triacilgliceróis estão presentes em amostras hidrogenadas C50 e C52, provavelmente originado de C16:0, C16:0, C18:0 e C16:0, C18:0, C18:0, respectivamente. Estes triacilgliceróis apresentam-se somente em níveis inferiores a 3% (SIEW, 2001)

Segundo Grimaldi (1999), os TAG com 50 e 52 carbonos são os mais abundantes no óleo de palma antes da interesterificação, contribuindo com cerca de 36% e 40% respectivamente em sua composição e os TAGs com 48 e 54 carbonos estão presentes em aproximadamente 10% e 16%. Após a reação de interesterificação química o C52 continua sendo o mais abundante, presente em aproximadamente 38% e o C54 foi o que teve maior incremento após interesterificação.

A Tabela 2.8 apresenta a composição triacilglicerólica quanto ao número de carbonos das matérias-primas e suas misturas após o processo de interesterificação.

As figuras a seguir apresentam uma comparação entre os valores percentuais de triacilgliceróis obtidos antes e depois do processo de interesterificação com diferentes proporções de óleo de palmiste. Por exemplo, no caso da Figura 2.2, observamos que a distribuição em triacilgliceróis antes e depois da interesterificação encontra-se concentrada entre os grupos C48 até C54 para o óleo de palma. Pela distribuição quase homogênea de seus triacilgliceróis, há uma concentração intensa de grupamentos carboxílicos na faixa de altos números de carbono.

Pode-se observar nas Figuras 2.2 a 2.7 da composição percentual em triacilgliceróis, que existe uma tendência marcante de acúmulo na distribuição para os grupos C48 e C52, ten-

Tabela 2.8. Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras interesterificadas de PO/HPKO obtida por CG.

NC	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25	0/100
C28	-	-	-	-	0,25	0,10	0,62
C30	-	-	0,41	0,21	0,48	0,51	0,44
C32	-	-	0,38	0,19	0,46	0,66	2,90
C34	-	-	0,81	0,61	0,60	0,78	4,70
C36	-	0,72	0,17	0,54	0,80	0,92	17,55
C38	-	1,17	1,30	1,61	0,53	0,98	16,76
C40	-	0,34	1,01	0,80	2,27	3,78	13,72
C42	-	0,27	2,31	1,88	3,89	6,66	20,94
C44	-	1,66	6,06	6,60	9,26	10,10	10,32
C46	-	5,80	9,24	13,28	16,11	18,19	5,39
C48	12,59	14,86	16,06	18,07	19,23	18,75	5,42
C50	39,56	35,57	29,59	26,17	21,31	19,60	0,88
C52	40,89	34,42	27,03	24,69	20,78	15,92	0,29
C54	6,96	5,19	5,64	5,25	4,01	3,05	0,05

dência observada antes do processo de interesterificação.

Após o processo de interesterificação, observa-se que existe uma melhor distribuição dos grupos de triacilgliceróis, mas com uma marcada tendência de acúmulo entre os grupos C44 até C52. Observou-se também que a medida que a proporção de óleo de palmiste totalmente hidrogenado aumenta (a partir de 90/10), existe um acréscimo do teor de C36 e C38.

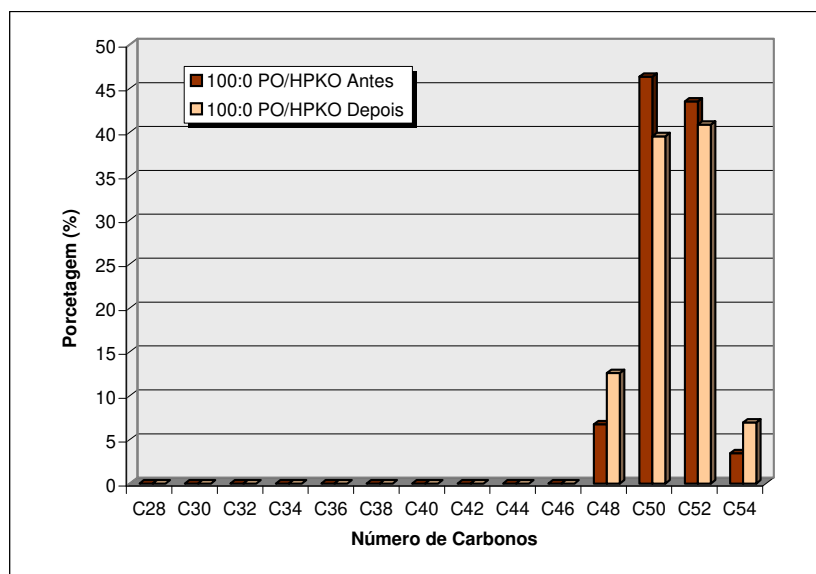


Figura 2.2. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos do óleo de palma antes e após a interesterificação.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

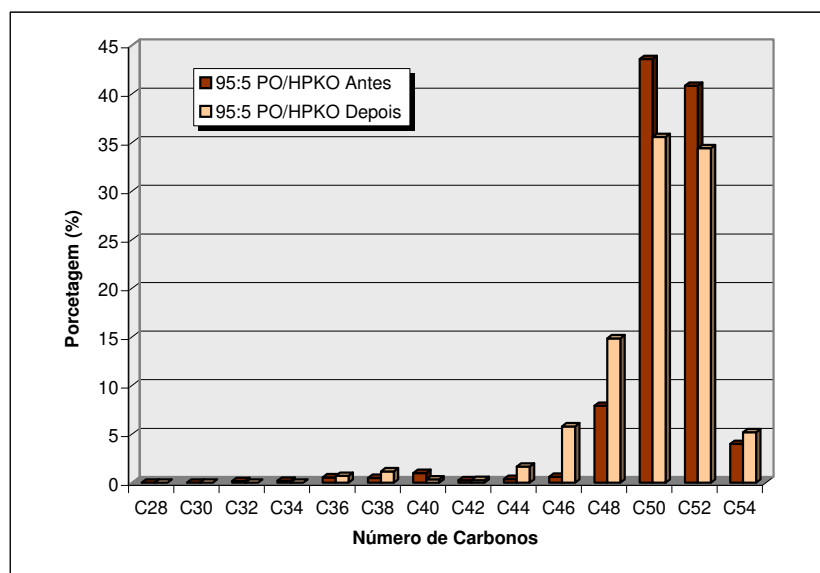


Figura 2.3. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura 95/5 PO/HPKO antes e após a interesterificação.

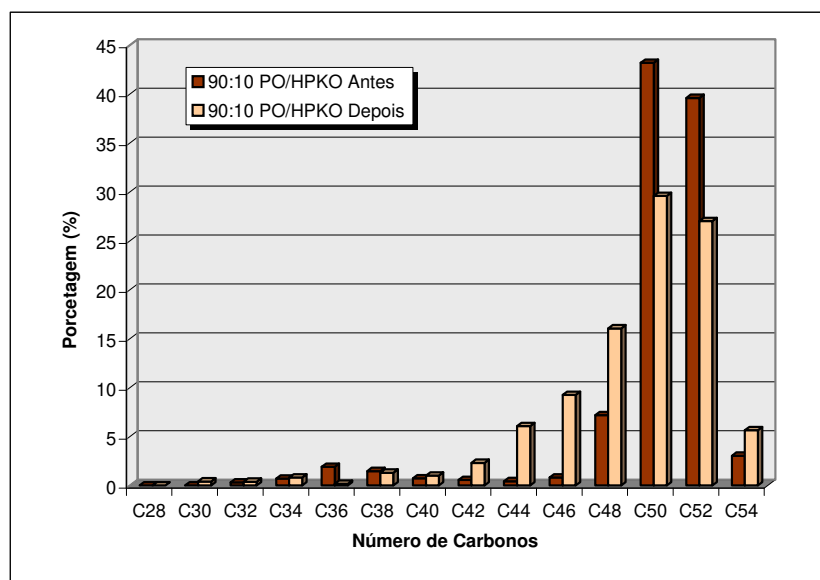


Figura 2.4. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura 90/10 PO/HPKO antes e após a interesterificação.

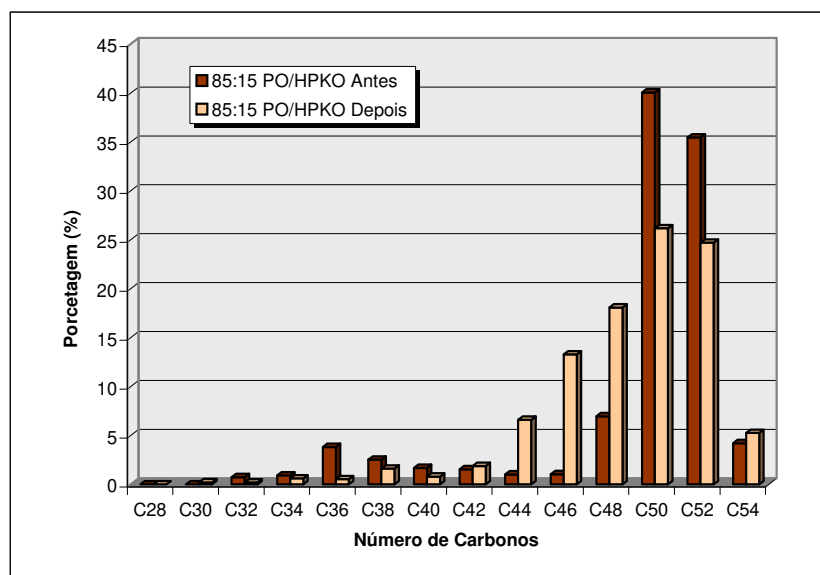


Figura 2.5. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura 85/15 PO/HPKO antes e após a interesterificação.

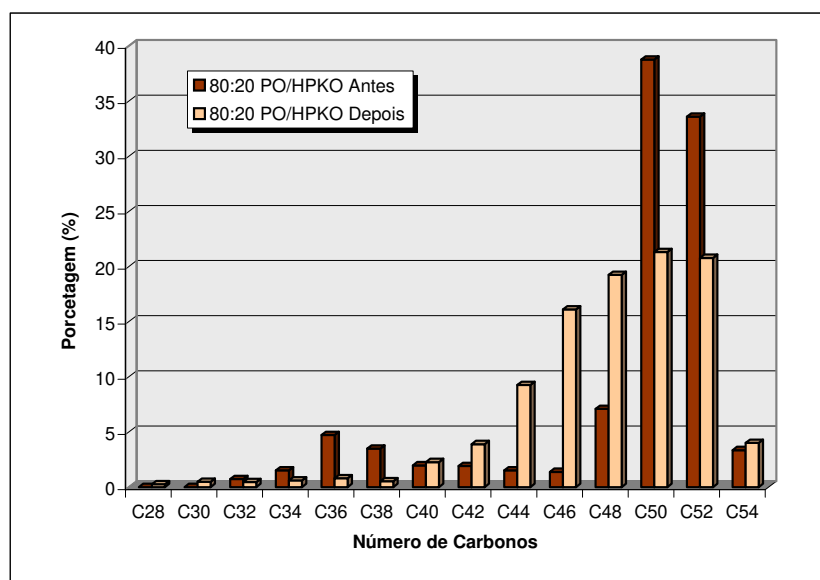


Figura 2.6. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura 80/20 PO/HPKO antes e após a interesterificação.

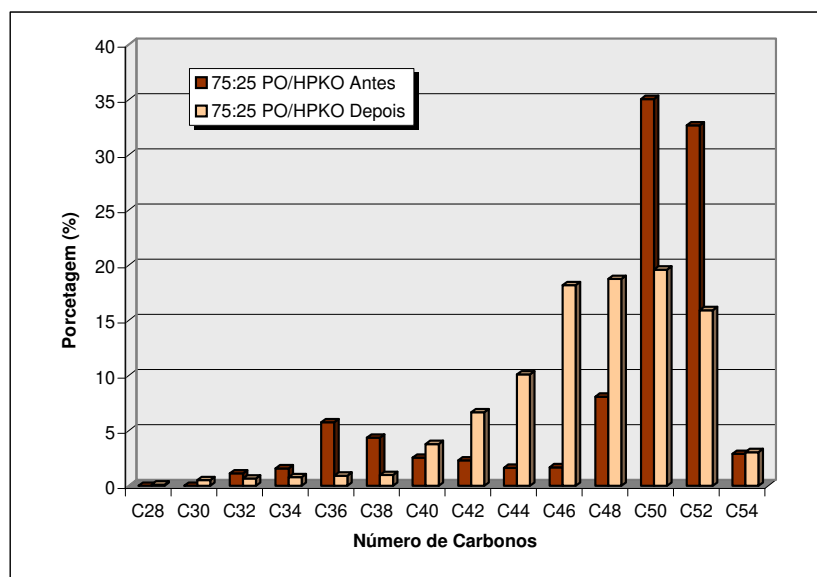


Figura 2.7. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura 75/25 PO/HPKO antes e após a interesterificação.

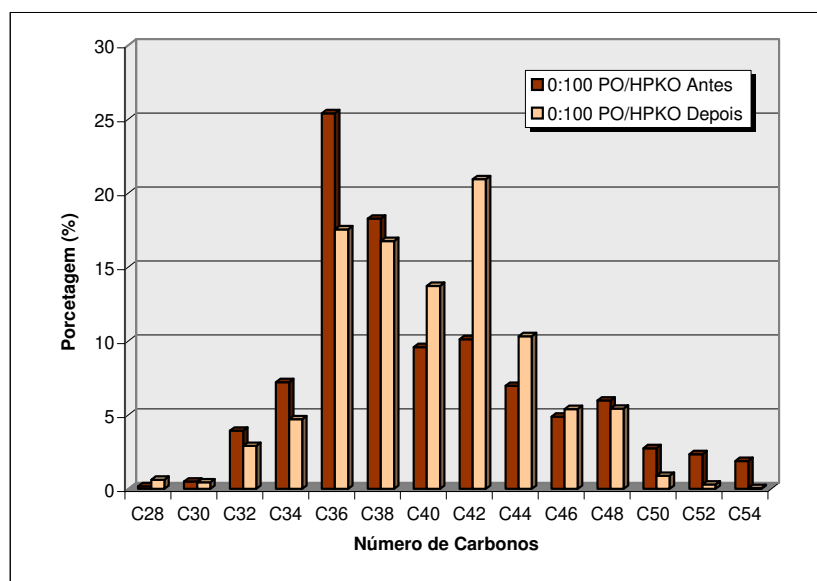


Figura 2.8. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura 0/100 PO/HPKO antes e após a interesterificação.

Por outro lado, observando a Figura 2.8, percebe-se o efeito da interesterificação sobre o óleo de palmiste totalmente hidrogenado. Novamente observa-se uma redistribuição dos grupos de triacilgliceróis em relação à proporção original. No entanto, neste caso, os grupos com maior porcentagem antes da interesterificação correspondem a C36 e C38, sendo que

depois da mesma, a tendência é o acúmulo entre C36 e C42.

A Tabela 2.9 mostra a composição em triacilgliceróis individuais, com os valores das proporções calculados por interpolação, enquanto que a Tabela 2.10 mostra os valores obtidos experimentalmente. Embora o cálculo geral da interpolação mostre ser útil para a estimativa da proporção em triacilgliceróis, pode-se observar que tal cálculo falha quando realizado de forma individual, devido à tendência dos grupos individuais. Tal fato pode ser comprovado pela observação do grupo C48, no qual a estimativa geral mostra-se de acordo com o valor experimental, mas a estimativa individual não pode ser aplicada, pois à medida que a proporção de PPP aumenta, a de MPO diminui, o que não condiz com a lógica geral da interpolação.

Tabela 2.9. Composição em triacilgliceróis individuais e quanto ao número de carbonos (NC) das amostras iniciais de PO/HPKO antes da interesterificação química.

NC	Triacilgliceróis	100/0	95/5*	90/10*	85/15*	80/20*	75/25*	0/100
C28	CyCC	-	0,01	0,02	0,03	0,03	0,04	0,17
C30	CyCLa	-	0,02	0,05	0,07	0,10	0,12	0,49
C32	CyLaLa	-	0,20	0,39	0,59	0,79	0,98	3,93
C34	CLaLa	-	0,36	0,72	1,08	1,44	1,80	7,21
C36	LaLaLa	-	1,27	2,54	3,81	5,08	6,35	25,40
C38	LaLaM	-	0,91	1,83	2,74	3,65	4,57	18,27
C40	LaLaP	-	0,48	0,96	1,44	1,92	2,40	9,59
C42	LaLaS	-	0,51	1,01	1,52	2,02	2,53	10,12
C44	LaMS	-	0,35	0,70	1,05	1,39	1,74	6,97
C46	LaPS	-	0,24	0,49	0,73	0,98	1,22	4,88
C48	PPP	4,36	4,15	3,93	3,71	3,49	3,27	-
	MOP	2,37	2,26	2,14	2,02	1,90	1,78	-
	LaSS	-	0,30	0,60	0,90	1,19	1,49	5,97
C50	POP	30,45	28,92	27,40	25,88	24,36	22,83	-
	PLP	15,89	15,09	14,30	13,51	12,71	11,92	-
	MSS	-	0,14	0,28	0,41	0,55	0,69	2,75
C52	POO	29,83	28,33	26,84	25,35	23,86	22,37	-
	POL	10,47	9,95	9,42	8,90	8,38	7,85	-
	POS/PSS	3,22	3,18	3,13	3,09	3,04	3,00	2,34
C54	SOS/SOO	1,12	1,06	1,00	0,95	0,89	0,84	-
	OOO	1,69	1,61	1,52	1,44	1,35	1,27	-
	OOL/OLL	0,63	0,60	0,57	0,54	0,50	0,47	-
	SSS	1,63	1,64	1,66	1,67	1,68	1,69	1,88

*Valores interpolados das misturas PO/HPKO 100/0 e 0/100

Tabela 2.10. Composição em triacilgliceróis individuais e quanto ao número de carbonos (NC) das amostras iniciais de PO/HPKO antes da interesterificação química.

NC	triacilgliceróis	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25	0/100
C28	CyCC	-	-	-	-	-	-	0,17
C30	CyCLa	-	-	-	-	-	-	0,49
C32	CyLaLa	-	0,18	0,30	0,74	0,73	1,13	3,93
C34	CLaLa	-	0,21	0,70	0,92	1,51	1,58	7,21
C36	LaLaLa	-	0,55	1,91	3,83	4,72	5,75	25,40
C38	LaLaM	-	0,49	1,47	2,53	3,49	4,37	18,27
C40	LaLaP	-	1,00	0,74	1,68	1,97	2,55	9,59
C42	LaLaS	-	0,26	0,57	1,60	1,90	2,30	10,12
C44	LaMS	-	0,38	0,44	1,01	1,52	1,62	6,97
C46	LaPS	-	0,61	0,82	1,04	1,37	1,67	4,88
C48	PPP	4,36	4,93	4,80	5,81	7,09	8,07	-
	MOP	2,37	2,13	0,47	1,15	-	-	-
	LaSS	-	0,85	1,91	-	-	-	5,97
C50	POP	30,45	28,64	29,86	28,53	26,02	25,04	-
	PLP	15,89	14,96	13,36	11,52	12,74	10,02	-
	MSS	-	-	-	-	-	-	2,75
C52	POO	29,83	28,54	28,49	24,96	23,26	23,67	-
	POL	10,47	10,40	8,69	9,05	8,87	9,01	-
	POS/PSS	3,22	1,90	2,43	1,43	1,45	-	2,34
C54	SOS/SOO	1,12	1,28	0,88	1,17	1,04	0,92	-
	OOO	1,69	2,26	1,71	2,26	1,77	1,57	-
	OOL/OLL	0,63	0,43	0,45	0,77	0,54	0,40	-
	SSS	-	-	-	-	-	-	1,88

2.3.3 Pontos de amolecimento e fusão

O comprimento da cadeia carbônica de ácidos graxos, o grau de saturação e a posição dos ácidos graxos na estrutura do glicerol são fatores que influenciam as propriedades físicas, químicas e a funcionalidade das gorduras. Para os nutricionistas estes mesmos fatores afetam a biodisponibilidade, que por sua vez afeta a contribuição energética. O ponto de fusão, ponto de amolecimento, a viscosidade, o comportamento de fases e o perfil de sólidos das gorduras são ditados pela composição e pelo arranjo dos ácidos graxos nos triacilgliceróis (KOSMARK, 1996). A compatibilidade das gorduras nas misturas binárias e ternárias pode ser monitorada pelas medidas nas mudanças dos pontos de fusão e conteúdo de gordura sólida (ALI-MOHAMAD; EMBONG; FLINGOH, 1992).

A Tabela 2.11 mostra os pontos de amolecimento e fusão para as misturas binárias do óleo de palma e palmiste totalmente hidrogenado, antes e depois da interesterificação química.

Tabela 2.11. Pontos de amolecimento e de fusão das misturas PO/HPKO antes e depois da interesterificação.

Amostras	P.F.	P.F.	P.A.	P.A.
	Antes (°C)	Após (°C)	Antes (°C)	Após (°C)
95/5	33,6	40,1	31,5	38,5
90/10	34,0	39,3	33,0	38,2
85/15	34,4	38,7	32,6	36,8
80/20	35,4	38,7	33,8	37,0
75/25	35,6	38,4	33,1	36,1

mica. Os resultados indicam que tanto os pontos de fusão como de amolecimento antes da interesterificação são menores que os obtidos depois do processo. Os pontos de fusão e amolecimento em ambos os casos não apresentaram variação significativa, no entanto, observou-se um incremento do ponto de fusão e do ponto de amolecimento depois da interesterificação, oscilando no intervalo de 38,4 até 40,1 °C e 36,1 até 38,5 °C, sendo que antes da interesterificação os pontos de fusão e amolecimento eram menores 33,6 até 35,6 °C e 31,5 até 33,1 °C, respectivamente. Os valores do ponto de fusão das amostras são apresentados na Figura 2.9.

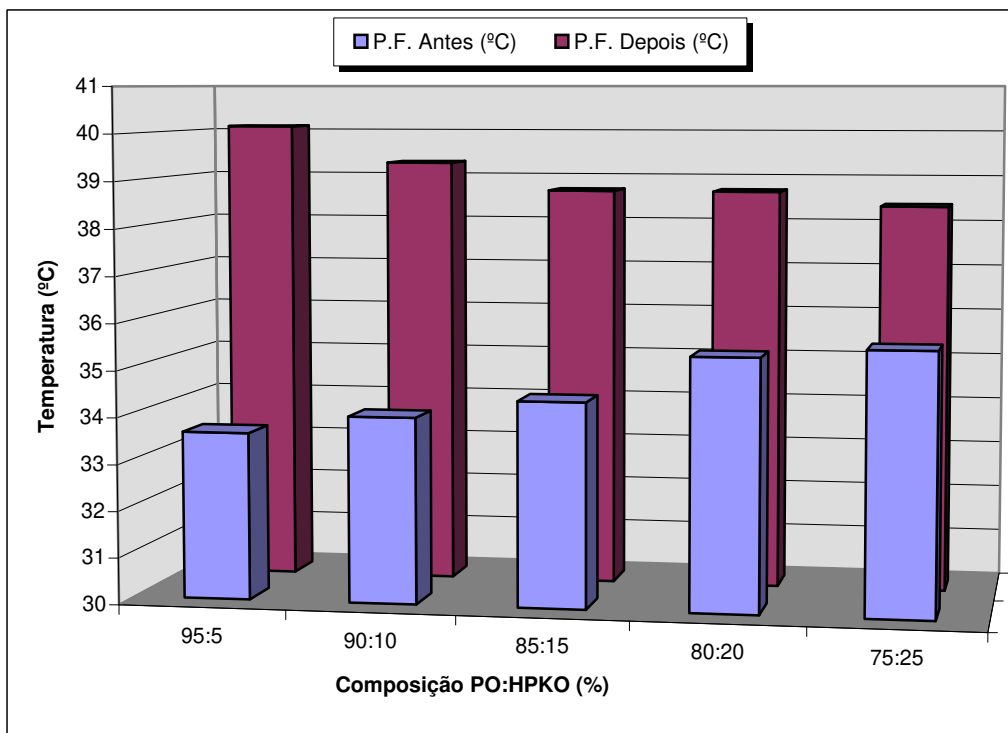


Figura 2.9. Diagrama dos pontos de fusão das misturas PO/HPKO antes e depois da interesterificação (calculado com 5% de sólidos).

2.3.4 Conteúdo de gordura sólida

De maneira geral as gorduras são semi-sólidas ou parcialmente sólidas. O índice ou conteúdo de gordura que se encontra no estado sólido a uma determinada temperatura pode ser medido através de diferentes métodos analíticos. Há relação direta entre o conteúdo de gordura sólida e a consistência da gordura, mas não necessariamente linear (LANNES; GIOELLI, 1995). Os métodos mais utilizados para a determinação da curva de sólidos são: o conteúdo de gordura sólida, através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear e o índice de gordura sólida, determinado pela Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).

A curva de sólidos é a principal ferramenta para a especificação de gorduras utilizadas como base para margarinas e outros produtos gordurosos. O conteúdo de gordura sólida é fundamental na especificação de óleos e gorduras destinados à produção de margarinas e gorduras especiais. Sua leitura deve ser realizada em pelo menos 4 temperaturas diferentes, como por exemplo: 10, 20, 30 e 35°C, dependendo do tipo de produto considerado (YOUNG, 1985).

Os resultados do conteúdo de gordura sólida das amostras em função da temperatura antes e depois da interesterificação, estão apresentados nas Tabelas 2.12 e 2.13, representando a média de duas determinações. Estes mesmos resultados estão representados graficamente nas Figuras 2.10 a 2.15. Em todas as misturas observa-se que o aumento da temperatura provocou a diminuição do conteúdo de gordura sólida devido à fusão dos cristais.

Tabela 2.12. Conteúdo de gordura sólida (%) das amostras individuais e das misturas antes da reação de interesterificação química.

Amostra	Conteúdo de gordura sólida (%)							
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
100:0 PO/HPKO	53,0	33,8	21,4	13,5	8,3	5,0	2,8	1,4
95:5 PO/HPKO	50,0	32,2	20,5	12,7	7,6	4,2	1,9	0,4
90:10 PO/HPKO	50,2	33,3	21,7	13,7	8,1	4,3	1,7	0,0
85:15 PO/HPKO	51,2	34,2	22,4	14,2	8,5	4,6	1,9	0,0
80:20 PO/HPKO	53,3	36,4	24,3	15,7	9,6	5,3	2,2	0,0
75:25 PO/HPKO	56,0	37,8	25,1	16,1	9,9	5,4	2,3	0,2
0:100 PO/HPKO	94,6	93,6	85,9	70,7	38,1	14,9	7,1	2,4

Tabela 2.13. Conteúdo de gordura sólida (%) das amostras individuais e das misturas após a interesterificação química.

Amostra	Conteúdo de gordura sólida (%)							
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
100:0 PO/HPKO	56,6	42,4	31,2	22,6	15,8	10,6	6,5	3,3
95:5 PO/HPKO	58,8	43,9	32,2	22,9	15,5	9,7	5,1	1,5
90:10 PO/HPKO	59,7	44,8	32,8	23,2	15,5	9,3	4,3	0,3
85:15 PO/HPKO	60,8	45,5	33,2	23,3	15,3	8,9	3,7	0,0
80:20 PO/HPKO	62,2	46,8	34,3	24,1	15,9	9,2	3,7	0,0
75:25 PO/HPKO	63,8	47,6	34,6	24,1	15,6	8,8	3,3	0,0
0:100 PO/HPKO	89,2	85,2	70,2	52,0	25,5	2,7	0,2	0,0

Os resultados das curvas de sólidos demonstraram que as amostras apresentam perfis semelhantes não possibilitando a obtenção de misturas com faixas variadas de conteúdo de gordura sólida em função da temperatura. Pode-se observar que a adição de óleo de palmiste totalmente hidrogenado provocou aumento no CGS antes da interesterificação.

Comparando as curvas do teor de sólidos das diferentes misturas binárias, mostradas nas Figuras 2.10 a 2.15, observa-se um nítido aumento do teor de sólidos depois da interesterificação. Nota-se também que a partir da proporção de PO/HPKO de 80:20 o teor de sólidos na temperatura de 40°C permanece praticamente o mesmo antes e depois da interesterificação. No caso do óleo de palmiste totalmente hidrogenado (HPKO) a interesterificação química provocou diminuição do CGS, fenômeno similar reportado por Goh (1994). Esta característica realça a possível substituição de HPKO em aplicações como um substituto láurico de manteiga de cacau.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

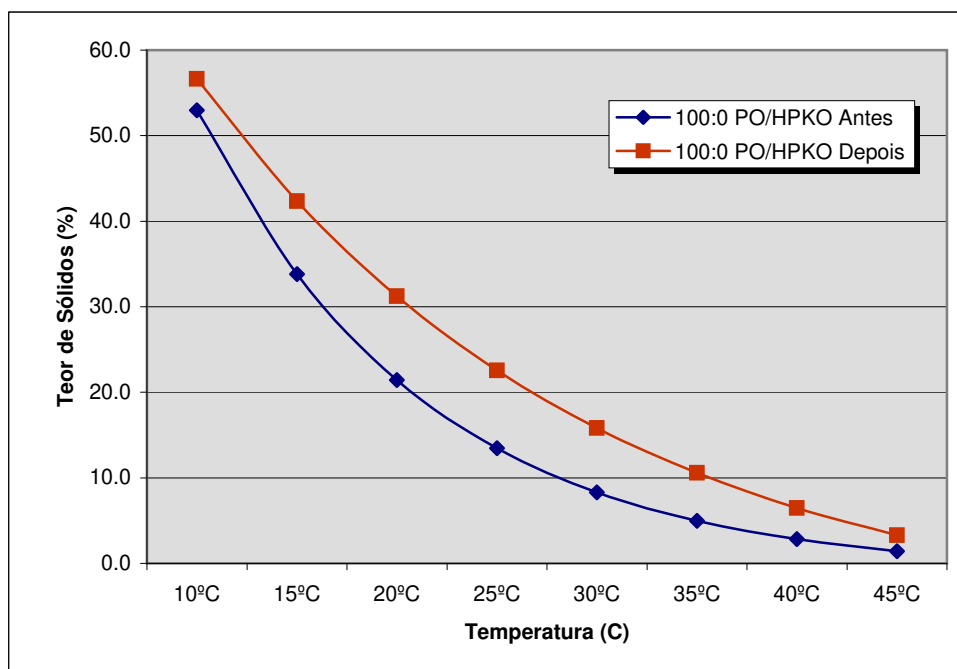


Figura 2.10. Curva de sólidos em óleo de palma antes e depois da interesterificação.

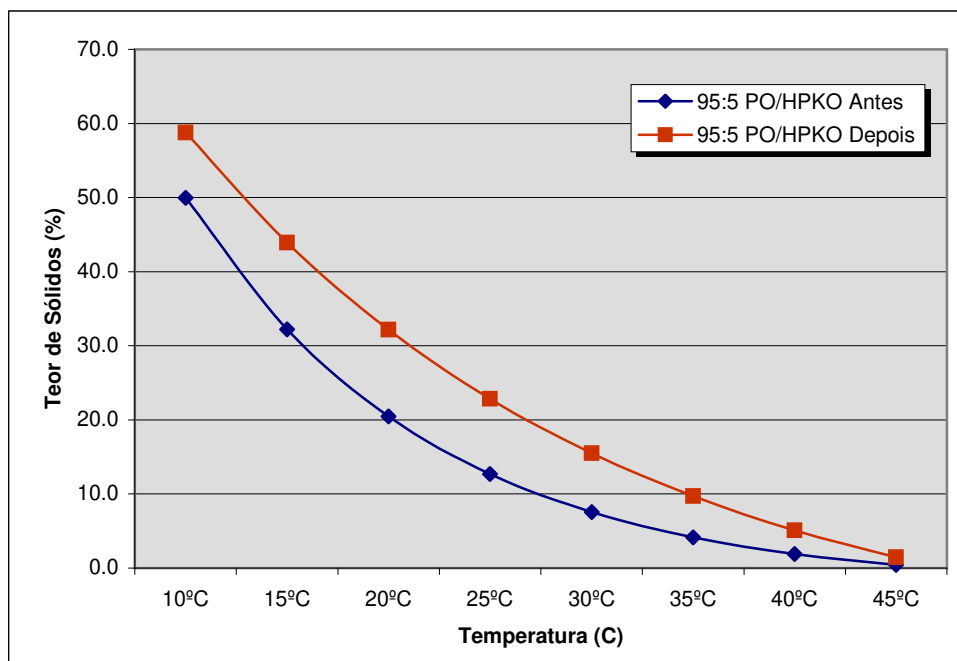


Figura 2.11. Conteúdo de gordura sólida para as amostras 95/5 PO/HPKO antes e depois da interesterificação.

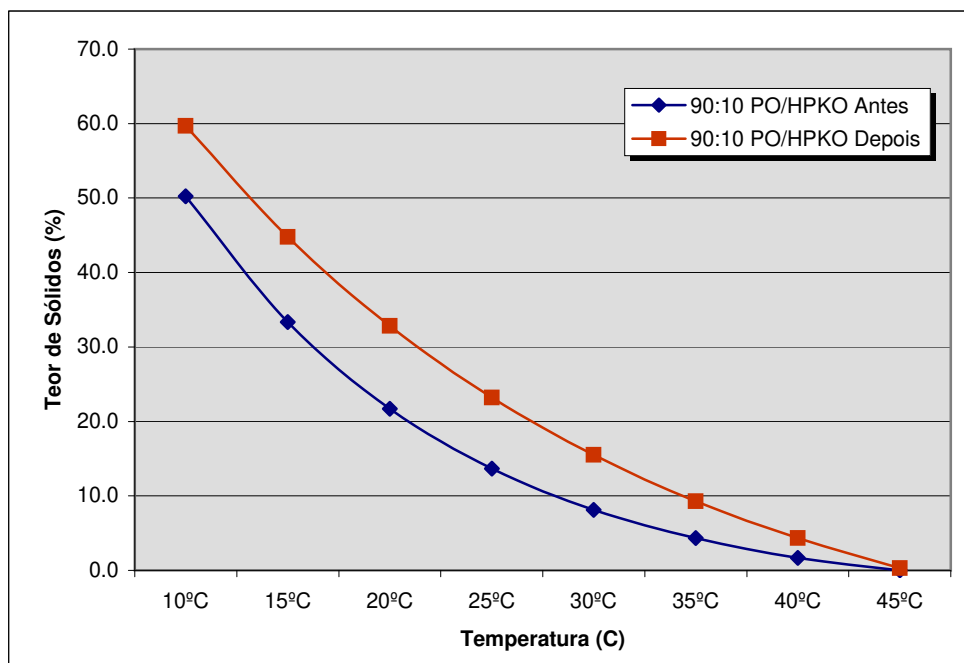


Figura 2.12. Conteúdo de gordura sólida para as amostras 90/10 PO/HPKO antes e depois da interesterificação.

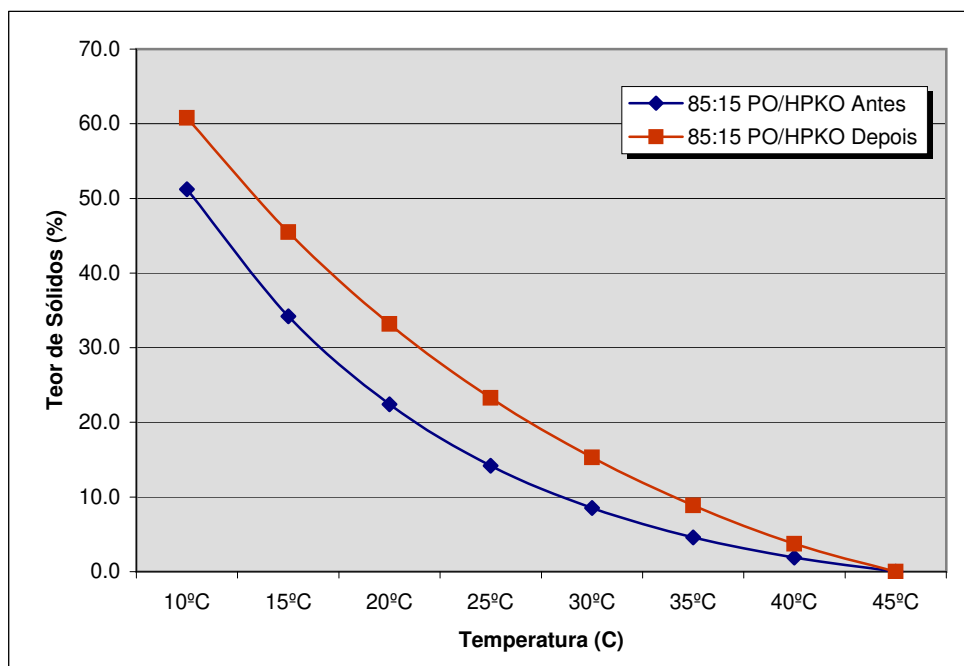


Figura 2.13. Conteúdo de gordura sólida para as amostras 85/15 PO/HPKO antes e depois da interesterificação.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

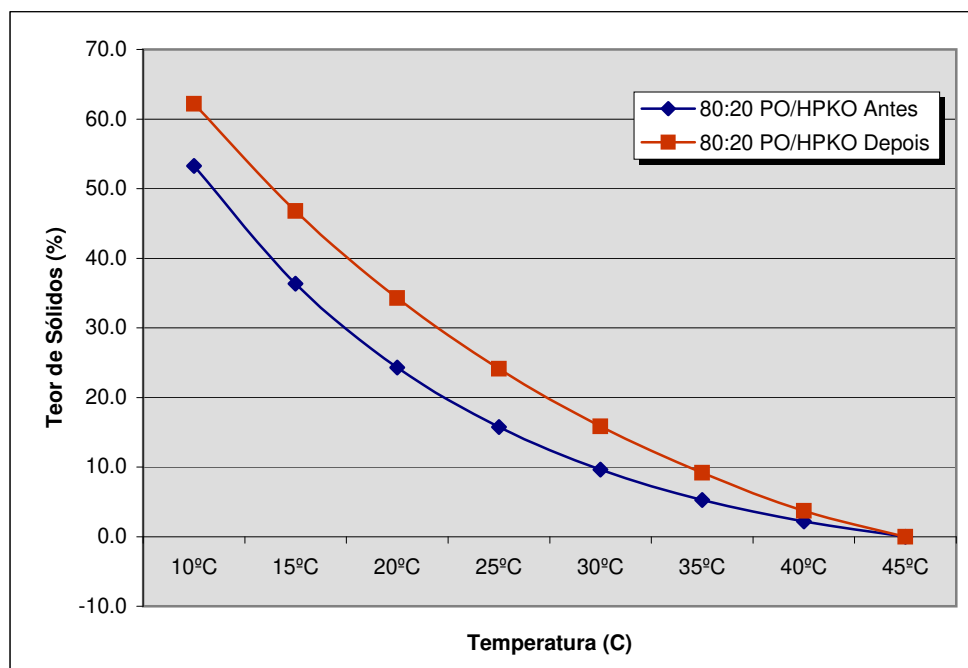


Figura 2.14. Conteúdo de gordura sólida para as amostras 80/20 PO/HPKO antes e depois da interesterificação.

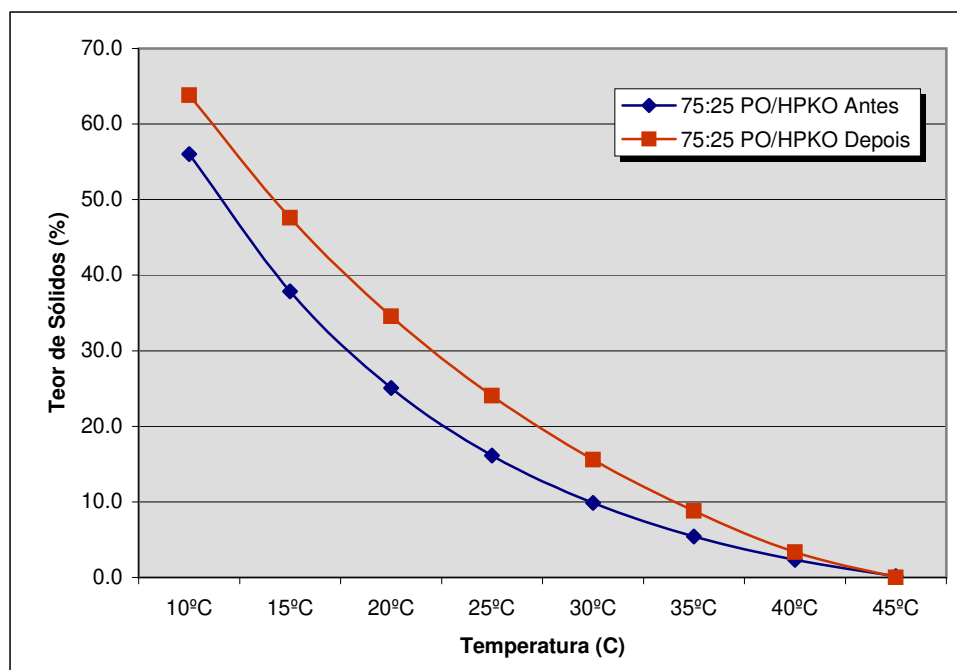


Figura 2.15. Conteúdo de gordura sólida para as amostras 75/25 PO/HPKO antes e depois da interesterificação.

A partir dos valores do índice de gordura sólida foram construídos os diagramas de curvas iso-sólidos. Nas Figuras 2.16 e 2.17 observa-se, que não houve depressão nas curvas de sólidos das misturas antes da interesterificação, o que indica que não houve formação nítida de misturas eutéticas. Após a interesterificação as curvas a 5% de sólidos e 10% de sólidos para as misturas PO/HPKO 90/10, 85/15, 80/20 e 75/25 apresentaram pequena depressão. Ramli, Said e Loon (2005) estudaram misturas de gordura do leite de cabra e óleo de palmiste totalmente hidrogenado HPKO/GMF. Todas as misturas não mostraram efeito eutético e as curvas de iso-sólidos apresentaram um comportamento quase linear.

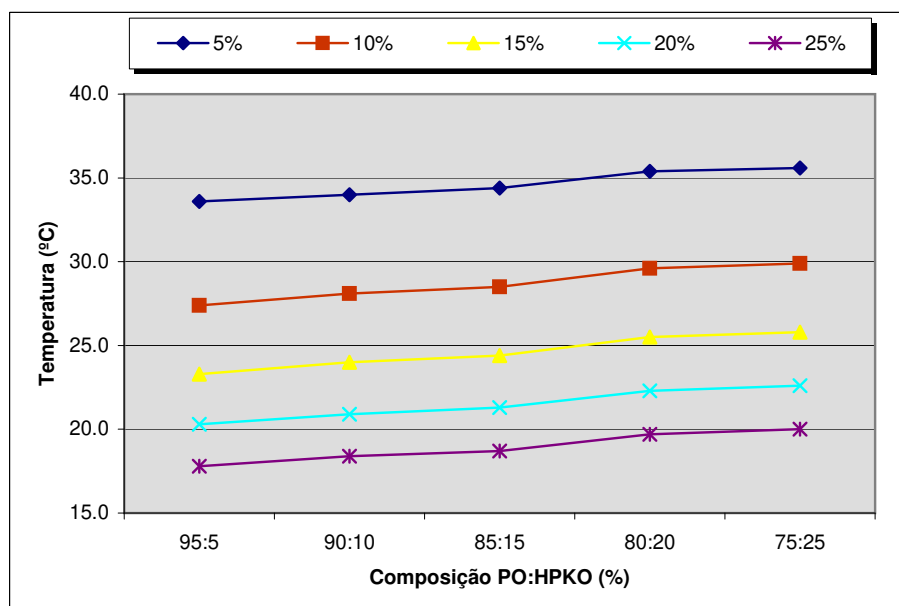


Figura 2.16. Diagrama de curvas de iso-sólidos em misturas binárias de PO/HPKO antes da interesterificação.

Pode-se estabelecer a priori que amostras interesterificadas ou não envolvendo estas matérias-primas não devem apresentar durante a estocagem problemas de miscibilidade ou de separação de fases durante o uso. Isto minimiza custos e representa uma boa indicação do uso de diferentes frações, desde que se possa indicá-las para um uso específico a partir deste trabalho.

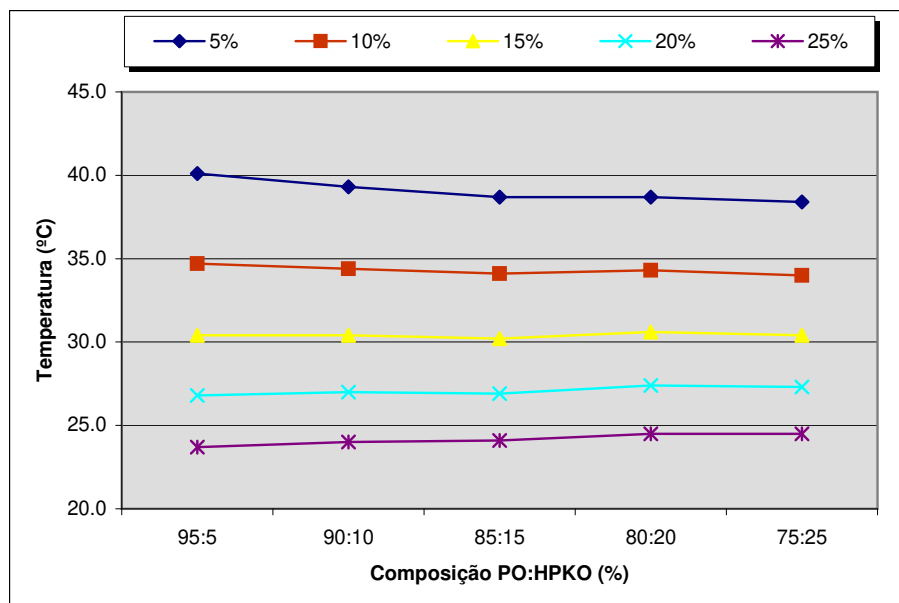


Figura 2.17. Diagrama de curvas de iso-sólidos em misturas binárias de PO/HPKO depois da interesterificação.

2.3.5 Análise de Consistência

A textura de uma gordura é uma das propriedades mais importantes pois influencia fortemente a textura percebida nos produtos alimentícios (BRUNELLO; MAC-GAULEY; MARANGONI, 2003). As propriedades de textura de um produto gorduroso solidificado estão amplamente relacionadas ao tipo de cristal formado. Gorduras com cristais na forma β' são mais macias, propiciam boa aeração e propriedades de cremosidade. Contrariamente, a forma polimórfica β tende a produzir cristais granulares largos, gerando produtos arenosos e com baixo potencial de aeração (SATO, 2001).

O óleo de palma, com tendência de cristalização na forma β' , consiste em uma opção atrativa para o preparo de bases de produtos com características de espalhabilidade. Entretanto, devido à sua composição triglicerídica peculiar e alto teor de diacilgliceróis, apresenta baixa velocidade de cristalização e tendência ao fenômeno de pós-endurecimento. Assim, seu uso isolado pode resultar em estrutura final quebradiça. A reação de interesterificação, principalmente com adição de óleos láuricos como o óleo de palmiste, pode colaborar sobremaneira para a diminuição destes problemas (LIDA; ALI, 1998).

Observado os dados obtidos em relação ao valor de *yield value* antes e depois da in-

teresterificação, verifica-se que a temperatura tem uma forte influência em ambos os casos. No entanto, observando a Tabela 2.14 e a Figura 2.18 vê-se que o aumento da temperatura provoca uma rápida queda da consistência fazendo com que a uma temperatura de 15°C a redução do valor de *yield value* seja de 5 a 7 vezes aproximadamente. Pode-se dizer que as curvas de consistência neste caso apresentam uma tendência de redução exponencial. Antes da interesterificação não foi possível determinar a consistência da mistura PO/HPKO (95/5), pois a amostra apresentou-se líquida à temperatura de 30°C. A consistência é diminuída com o aumento da temperatura, que provoca a fusão gradual dos cristais e conseqüentemente a destruição da rede cristalina, que confere plasticidade à gordura (DEMAN, 1983).

Depois da interesterificação, os resultados evidenciaram que a diminuição da consistência das amostras, de forma linear, proporciona ganho na sua estabilidade em relação à temperatura, conforme mostrado na Tabela 2.15. As curvas também mostram que a consistência da mistura aumenta proporcionalmente ao conteúdo de HPKO de uma forma quase linear.

Tabela 2.14. Consistência em função da temperatura das misturas PO/HPKO antes da interesterificação (gf/cm²)

T(°C)	PO/HPKO (95:5)	PO/HPKO (90:10)	PO/HPKO (85:15)	PO/HPKO (80:20)	PO/HPKO (75:25)
5 °C	34384,3	35707,7	29841,7	28216,5	25511,9
10 °C	16508,2	15398,3	12623,5	13890,2	14685,5
15 °C	5571,4	5978,5	5387,3	6810,2	8053,1
20 °C	1368,7	2032,5	2327,0	3324,6	4249,7
25 °C	229,4	636,6	1011,5	1616,7	2115,8
30 °C	0,0	169,4	446,4	782,7	1027,2

Tabela 2.15. Consistência em função da temperatura das misturas PO/HPKO interesterificadas (gf/cm²)

T(°C)	PO/HPKO (95:5)	PO/HPKO (90:10)	PO/HPKO (85:15)	PO/HPKO (80:20)	PO/HPKO (75:25)
5°C	11098,38	11209,16	14479,15	17204,18	17049,79
10°C	9965,26	10865,16	11311,82	14556,57	16224,44
15°C	7126,66	7509,11	8730,90	9997,18	10858,80
20°C	4008,40	5007,26	6143,77	6876,00	9066,42
25°C	3017,81	4390,87	5936,68	7086,70	8539,17
30°C	295,20	2238,38	2563,87	2681,39	2884,93
35°C	-	192,13	365,47	-	1203,35

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

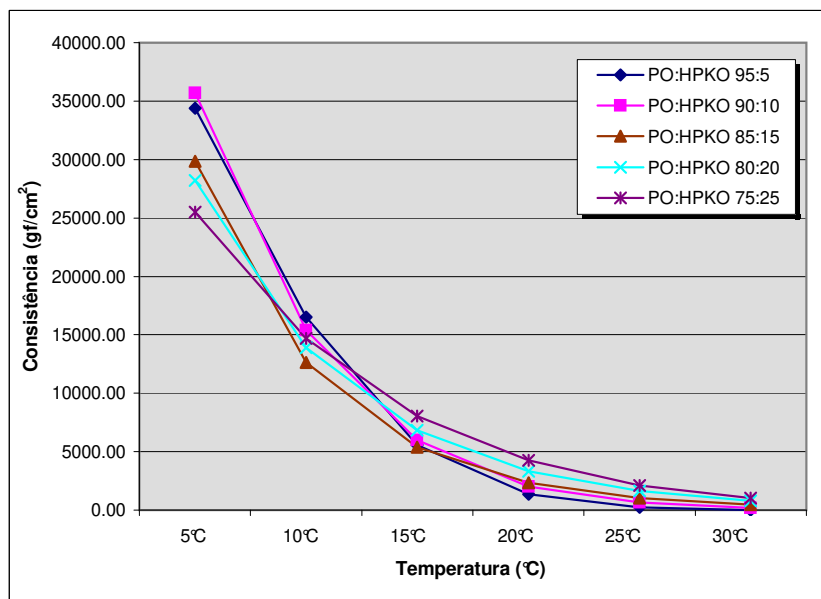


Figura 2.18. Comparação dos valores de *yield value* em amostras de PO:HPKO antes da interesterificação.

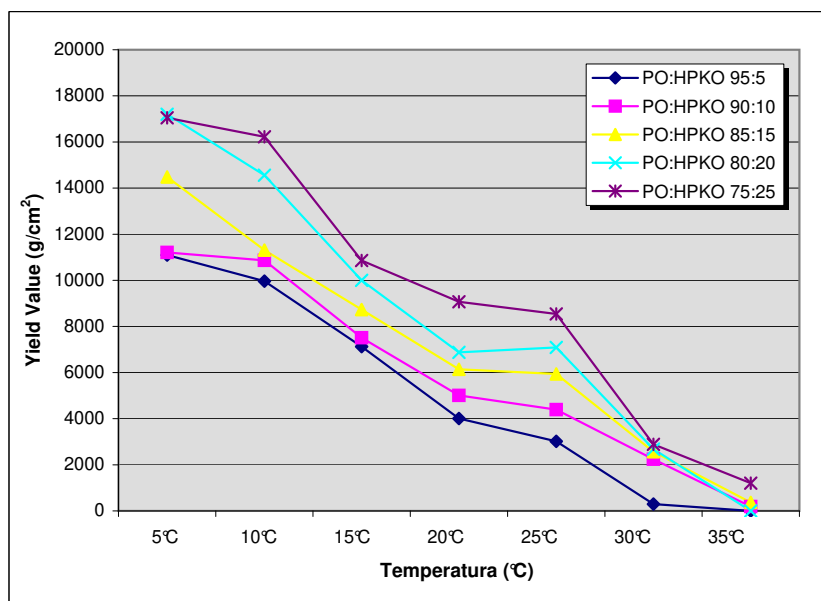


Figura 2.19. Comparação dos valores de "yield value" em amostras de PO:HPKO depois da interesterificação.

2.3.6 Estudo das curvas de fusão e cristalização obtidas por DSC

Em todas as reações laboratoriais observou-se a mudança de cor para marrom escuro nas amostras com a introdução do *slurry* de catalisador ao sistema, indicando que o processo de interesterificação poderia estar ocorrendo. A comprovação da eficiência do processo foi obtida através da análise térmica das amostras desenvolvidas através do DSC, comparando as amostras antes e depois do processo de interesterificação.

Os termogramas de fusão fornecem informação valiosa do perfil de fusão das gorduras, como por exemplo a forma como derretem na boca durante a mastigação. Podem também ser usados para monitorar a interação física das gorduras nas diferentes misturas e mudanças nas características térmicas (ALI-MOHAMAD; DIMICK, 1994).

Composições de óleos de palma (PO) e palmiste (PKO), antes e após o processo de interesterificação, foram caracterizadas por Grimaldi *et al.* (2001) através de curvas de fusão e cristalização determinadas pela técnica de DSC. Os resultados mostraram para as curvas de fusão valores de temperatura *onset* desde -19,6°C, para os picos mais insaturados, até 20,7°C para os mais saturados. Esta técnica permitiu verificar que a reação de interesterificação, de forma geral, acarretou o aumento da velocidade de cristalização das frações e promoveu melhor compatibilidade entre os óleos de palma e palmiste.

Nassu e Gonçalves (1999) utilizaram a calorimetria de varredura diferencial no estudo do comportamento térmico de 14 amostras de óleos e gorduras refinados ou modificados por processos como hidrogenação, fracionamento e interesterificação, de diferentes origens vegetais (soja, algodão, palma, babaçu e palmiste). Através das curvas de fusão e cristalização obtidas, foram determinados parâmetros como temperaturas (ponto final de fusão e inicial de cristalização, pico máximo e *onset*) e entalpias de mudança de fase, encontrando-se valores e perfis característicos para cada amostra, de acordo com sua composição em ácidos graxos.

Noor-Lida, Kalyana e Nor-Aini (2006) utilizaram DSC para avaliar o comportamento térmico de gorduras obtidas através de interesterificação química do óleo de palma (PO), óleo de girassol (SFO) e oleína de palmiste (PKOo), em 16 diferentes proporções. Os resultados mostraram que misturas binárias de PO e PKOo tiveram menor consistência e menos energia foi necessária para fundir as gorduras. Nas misturas PO/SFO/PKOo a interesterificação alterou significativamente as propriedades de fusão e as misturas com maior proporção de

PKOo mostraram maior entalpia final e parcial de fusão.

Ramli, Said e Loon (2005) estudaram as características de fusão, através de DSC em misturas de óleo de palmiste totalmente hidrogenado e gordura do leite de cabra (HPKO/GMF). A temperatura de pico das misturas não interesterificadas diminuiu conforme o aumento da proporção de GMF. As misturas interesterificadas mostraram menores temperaturas de pico quando comparadas com as misturas não interesterificadas. A maior proporção de GMF originou redução na entalpia de fusão para as misturas antes e após a interesterificação.

As Tabelas 2.16 a 2.22 resumem os dados de temperatura *onset* (°C), entalpia de fusão e cristalização (J/g), temperatura de pico (°C) e temperatura final de fusão (°C) das curvas de fusão e cristalização obtidas para as composições PO/HPKO antes e depois da reação de interesterificação.

Tabela 2.16. Temperatura *onset* (°C) das curvas de fusão obtidas por DSC para as amostras PO/HPKO antes e depois da interesterificação

Amostra	Antes			Depois		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3
PO/HPKO 100:0	-12,81	16,75	-	7,65	18,82	-
PO/HPKO 95:5	-10,26	18,52	-	-19,39	8,38	-
PO/HPKO 90:10	-11,49	18,13	-	-19,63	8,33	-
PO/HPKO 85:15	0,03	8,71	17,53	-19,89	7,46	-
PO/HPKO 80:20	-1,51	8,56	16,82	-19,85	7,02	-
PO/HPKO 75:25	-2,96	8,44	-	-20,02	5,71	-
PO/HPKO 0:100	21,46	-	-	-	-	-

De acordo com a Tabela 2.16, existe marcante diferença nos valores de temperatura entre os T_{onset} obtidos para ambos os picos antes da interesterificação para proporções de óleo de palmiste totalmente hidrogenado (HKPO) menores que 15% (85/15). À medida que a proporção de HPKO vai aumentando, os valores de temperatura *onset* dos picos das curvas de fusão convergem para um intervalo de valores entre -3 e 8°C. De forma detalhada, quando a proporção de PO/HPKO é superior a 85/15, a temperatura *onset* converge para 0°C para o primeiro pico e em 8,5°C para o segundo.

Depois do processo de interesterificação observou-se que os valores de temperatura *onset* para ambos os picos ficam estáveis em volta de -20°C para o primeiro pico e entre 6 e 8,5°C para o segundo. Tal fato indica que a interesterificação da mistura contribui para sua estabilidade em termos de variação calórica. Em outras palavras, as características térmicas das mistura são mais previsíveis, independentemente da proporção de HPKO presente.

A entalpia de fusão corresponde ao calor latente, isto é, a energia que deve ser fornecida a amostra para que ocorra fusão completa dos cristais. Os valores de entalpia para as amostras obtidas através das curvas de DSC, estão apresentados na Tabela 2.17.

Tabela 2.17. Entalpia de fusão (J/g) das curvas de fusão obtidas por DSC para as amostras PO/HPKO antes e depois da interesterificação.

Amostra	Antes			Depois		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3
PO/HPKO 100:0	23,00	27,61	-	27,28	54,54	-
PO/HPKO 95:5	25,70	29,23	-	6,55	54,50	-
PO/HPKO 90:10	32,96	34,55	-	10,33	63,30	-
PO/HPKO 85:15	2,49	17,30	36,72	8,26	68,48	-
PO/HPKO 80:20	3,35	14,12	34,01	7,42	75,27	-
PO/HPKO 75:25	8,14	47,64	-	5,75	83,10	-
PO/HPKO 0:100	121,05	-	-	-	-	-

A entalpia de fusão das diferentes amostras antes da interesterificação mostra tendência incremental a medida que a proporção de óleo de palmiste totalmente hidrogenado aumenta na mistura.

Observando a Tabela 2.17 vemos que antes da interesterificação, a entalpia de fusão (J/g), ou energia necessária para atingir o completo ponto de fusão é quase a mesma para proporções de PO/HPKO menores ou iguais a 10%, para ambos picos. A entalpia das curvas de fusão diminui drasticamente nas proporções acima de 15%.

Depois do processo de interesterificação, nota-se um incremento dos níveis de entalpia para ambos os picos, aumento consideravelmente maior no caso da curva que representa maiores temperaturas (segundo pico). Tal fato indica uma maior dificuldade para fundir as amostras nas condições de análise, possivelmente devido à formação de triacilgliceróis com número intermediário de carbonos.

A Tabela 2.18 mostra as temperaturas de pico das curvas de fusão entre as amostras PO/HPKO. Após o processo de interesterificação, as temperaturas de pico de todas as misturas aumentaram, indicando que a fusão das amostras precisou de maior quantidade de energia.

A temperatura final de fusão obtida por DSC pode ser considerada o ponto onde termina o fenômeno da fusão, isto é, o ponto onde todos os cristais passaram para a forma líquida (NASSU, 1994; NASSU; GONÇALVES, 1999). Observa-se que a inclusão de HPKO na mistura, tanto antes como depois do processo de interesterificação, contribui à estabilidade térmica

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 2.18. Temperatura de pico (°C) das curvas de fusão para as amostras PO/HPKO antes e depois da interesterificação.

Amostra	Antes			Depois		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3
PO/HPKO 100:0	1,33	22,58	-	10,92	41,08	-
PO/HPKO 95:5	2,35	37,6	-	-2,98	40,1	-
PO/HPKO 90:10	1,93	22,43	-	-3,15	34,43	-
PO/HPKO 85:15	4,52	21,18	10,85	-0,17	21,75	-
PO/HPKO 80:20	3,6	21,52	10,77	-4,07	33,52	-
PO/HPKO 75:25	2,35	22,18	-	-2,25	22,42	-
PO/HPKO 0:100	32,85	-	-	-	-	-

do ponto final de fusão, corroborando a observação feita em relação ao valor da temperatura *onset*.

Tabela 2.19. Temperatura final de fusão (°C) das curvas de fusão para as amostras PO/HPKO antes e depois da interesterificação.

Amostra	Antes			Depois		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3
PO/HPKO 100:0	-	-	-	-	-	-
PO/HPKO 95:5	-12,87	14,48	-	3,02	43,44	-
PO/HPKO 90:10	12,10	41,19	-	4,52	43,07	-
PO/HPKO 85:15	6,83	41,40	12,92	2,61	42,24	-
PO/HPKO 80:20	5,35	41,78	13,73	3,35	42,20	-
PO/HPKO 75:25	3,85	42,06	-	1,79	41,26	-
PO/HPKO 0:100	38,22	-	-	-	-	-

Tabela 2.20. Temperatura *onset* (°C) das curvas de cristalização obtidas por DSC para as amostras PO/HPKO antes e depois da interesterificação.

Amostra	Antes			Depois		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3
PO/HPKO 100:0	3,16	17,08	-	7,78	25,97	-
PO/HPKO 95:5	3,51	17,24	-	7,08	21,55	-
PO/HPKO 90:10	4,33	18,42	-	7,16	21,2	-
PO/HPKO 85:15	4,54	18,99	-	7,28	21,24	-
PO/HPKO 80:20	4,5	19,45	-	6,69	21,81	-
PO/HPKO 75:25	-5,47	20,04	-	6,24	20,23	-
PO/HPKO 0:100	18,17	-	-	-	-	-

As Tabelas 2.20 a 2.22 resumem os dados de temperatura *onset* (°C), entalpia de cristalização (J/g) e temperatura de pico (°C) das curvas de cristalização obtidas para as misturas PO/HPKO antes e depois da reação de interesterificação. Observando esses resultados

Tabela 2.21. Entalpia de cristalização (J/g) das curvas de cristalização obtidas por DSC para as amostras PO/HPKO antes e depois da interesterificação.

Amostra	Antes			Depois		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3
PO/HPKO 100:0	-27,95	-10,19	-	-31,71	-21,58	-
PO/HPKO 95:5	-32,73	-11,58	-	-20,73	-16,91	-
PO/HPKO 90:10	-31,47	-11,43	-	-26,17	-15,41	-
PO/HPKO 85:15	-32,89	-11,41	-	-22,8	-15,53	-
PO/HPKO 80:20	-29,29	-11,8	-	-21,57	-16,05	-
PO/HPKO 75:25	-33,78	-12,37	-	-20,66	-16,63	-
PO/HPKO 0:100	-115,16	-	-	-	-	-

Tabela 2.22. Temperatura de pico (°C) das curvas de cristalização para as amostras PO/HPKO antes e depois da interesterificação.

Amostra	Antes			Depois		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3
PO/HPKO 100:0	0.63	15.97	-	5.63	22.3	-
PO/HPKO 95:5	-0.2	16.3	-	4.47	18.8	-
PO/HPKO 90:10	-0.2	17.3	-	4.33	19	-
PO/HPKO 85:15	-0.2	17.97	-	4.13	18.63	-
PO/HPKO 80:20	-0.37	18.3	-	-9.03	18.8	-
PO/HPKO 75:25	3.63	19.63	-	3.13	18.47	-
PO/HPKO 0:100	14.47	-	-	-	-	-

pode-se observar que no processo de cristalização a energia que o sistema perde é maior após a interesterificação, o que resulta em uma cristalização a uma maior temperatura, fato confirmado ao compararmos os picos de cristalização obtidos antes e depois da interesterificação. A média da diferença entre a temperatura dos picos de cristalização aumentou entre 3 e 5°C após a reação de interesterificação.

A interesterificação não teve um efeito muito significativo na mudança da entalpia de cristalização do sistema para as diferentes misturas. Mesmo depois da interesterificação, embora a média da entalpia encontrada tenha mudado, os valores de entalpia flutuam entre -20,66 a -26,17 (J/g) para o primeiro pico e -15,41 a -16,91 (J/g) para o segundo, nas diferentes proporções de mistura.

A seguir, as Figuras 2.20 e 21 apresentam os termogramas comparativos das diferentes misturas binárias de PO/HPKO após o processo de interesterificação.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

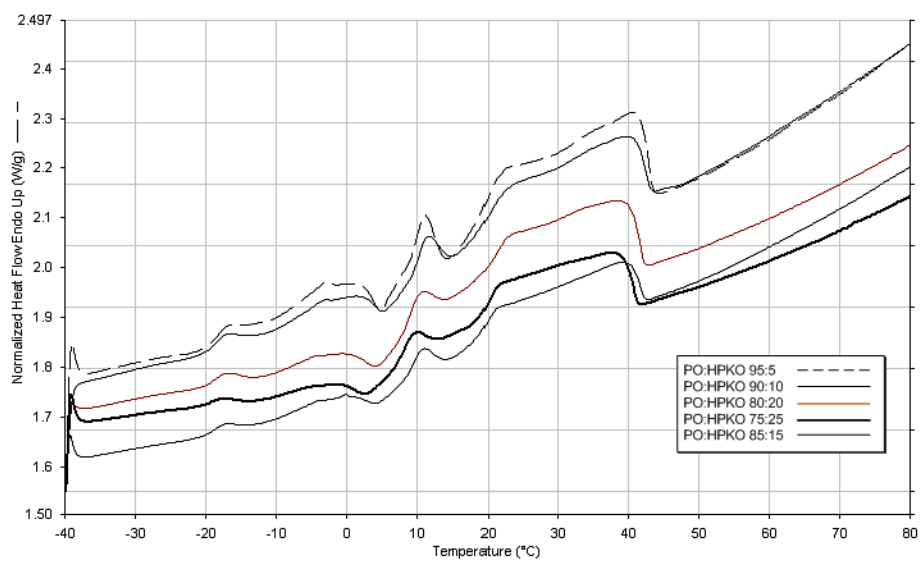


Figura 2.20. Comparação das curvas de fusão PO/HPKO após a interesterificação.

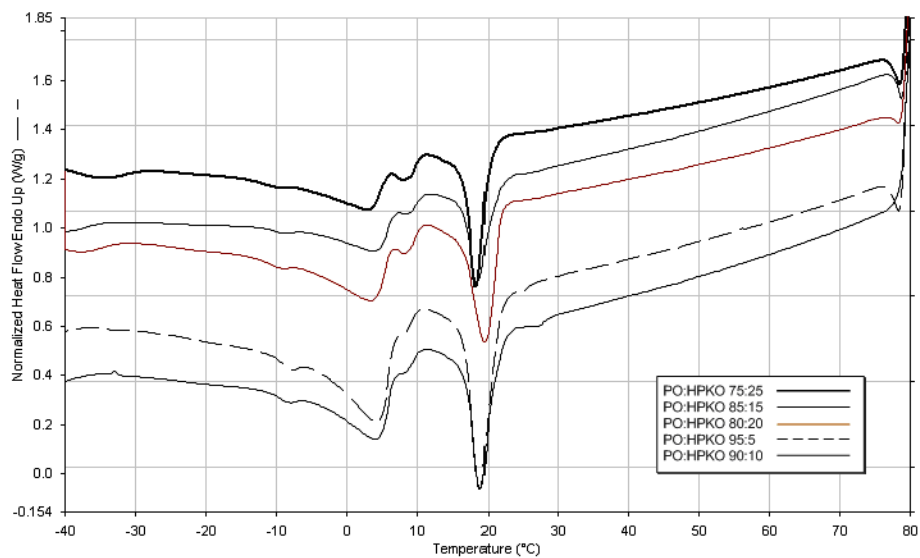


Figura 2.21. Comparação das curvas de cristalização PO/HPKO após a interesterificação.

2.4 Conclusões

Os óleos de palma e palmiste totalmente hidrogenado após interesterificação química fornecem frações oleosas nas diferentes proporções testadas que apresentam 30% de sólidos a 20°C, 15% de sólidos a 15°C e 8,8 a 9,7% de sólidos a 35°C, aumentando o leque de aplicações alimentícias.

O ponto de fusão antes da interesterificação de 33-35°C para as diferentes frações elevou-se para 38-40°C.

Os óleos de palmiste totalmente hidrogenado e palma não formam misturas eutéticas.

Óleo de palmiste totalmente hidrogenado adicionado na proporção de 5 a 25% ao óleo de palma apresentou aumento da consistência. A contribuição de 5% de HPKO foi suficiente para apresentar variações consideráveis de consistências nas temperaturas de 10°C a 35°C. A interesterificação originou frações com características de espalhabilidade muito duras.

Referências Bibliográficas

ALI-MOHAMAD, A. R.; DIMICK, P. S. Thermal analysis of palm mid-fraction, cocoa butter and milk fat blends by Differential Scanning Calorimetry. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 71, n. 4, p. 299–302, 1994.

ALI-MOHAMAD, A. R.; EMBONG, M. S.; FLINGOH, C. H. O. Elaeis. **The International Journal of Oil Palm Research and Development**, v. 4, p. 721–726, 1992.

ANTONIOSI-FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by hRGC. **Chromatographia**, v. 40, p. 557–562, 1995.

AOCS. **Official Methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, 2004.

BALCÃO, V. M.; KEMPPINEM, A.; MALCATA, F. X.; KALO, P. J. Modification of butterfat by selective hydrolysis and interesterification by lipase: Process and product characterization. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 10, p. 1347–1358, 1998.

BASIRON, Y. Palm oil. **Inform**, v. 11, n. 1, 2000. Champaign.

BERGER, K. G.; ONG, S. H. The industrial uses palm and coconut oils. **Oléagineux**, v. 40, n. 12, p. 613–621, 1985.

BERGER, K. Y.; IDRIS, N. A. Formulation of zero-trans acid shortenings and margarines and other food fats with products of the oil palm. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 82, n. 11, p. 775–482, 2005.

BRASIL. 1º **Anuário Brasileiro do Biodiesel**. 2007. URL: <http://www.anuariobiodiesel.com.br/materias-primas.html>. Acesso em 2007-04-20.

BRUNELLO, N.; MAC-GAULEY, S. E.; MARANGONI, A. G. Mechanical properties of cocoa butter in relation to its crystallization behavior and microestrutura. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v. 36, p. 525–532, 2003.

- CODEX-ALIMENTARIUS. **Codex Stantard for Named Vegetable Oils**. 2005. URL: <http://www.codexalimentarius.net/download/standards/336/CXS210e.pdf>. Acesso em 2007-06-15.
- D'AGOSTINI, D. **Obtenção de lipídios estruturados por interesterificação de triacilgliceróis de cadeia média e longa**. Tese (Doutorado) — Faculdade Ciências Farmacêuticas da USP, São Paulo, 2001.
- D'AGOSTINI, D.; FERRAZ, R. C.; GIOIELLI, L. A. Consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 36, n. 1, p. 147–155, 2000.
- D'AGOSTINI, D.; GIOIELLI, L. A. Distribuição estereoespecífica de lipídios estruturados a partir de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 38, n. 3, p. 345–354, 2002.
- DEMAN, J. M. Consistency of fat: a review. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 1, p. 82–87, 1983.
- DEMAN, L.; SHEN, C. F.; DEMAN, J. F. Composition, physical and textural characteristics of soft (tub) margarines. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 68, n. 2, 1991.
- DUNS, M. L. Palm oil in margarines and shortening. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 62, n. 2, p. 408–410, 1985.
- GIOIELLI, L. A. Interesterificação de óleos e gorduras. **Revista Engenharia de Alimentos**, v. 4, n. 21, p. 22–24, 1998.
- GODOY, A. M. **Produção de Interesterificados de óleos de Palma e Palmiste para Aplicação Industrial**. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Tecnologia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2001.
- GOH, E. M. Formulation of lauric oil-containing food products and their performance. **Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications**, p. 98–103, 1994.
- GOH, E. M. Applications and uses of palm and palm, kernel oil in speciality products. **Malaysian Oil Science and Technology**, v. 11, n. 1, p. 46–50, 2002.
- GRIMALDI, R. **Alternativas tecnológicas para a produção de gorduras especiais**. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1999.
- GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. G. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. **Revista Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 633–636, 2005. São Paulo.

- GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; GIOIELLI, L. A.; SIMÕES, I. S. Interactions in interesterified palm and palm kernel oils mixtures. ii - Microscopy and differential scanning calorimetry. **Grasas y Aceites**, v. 52, n. 6, p. 363–368, 2001.
- GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, F. B. **The lipid handbook**. 2da. ed.. ed. London: Chapman & Hall, 1994. 551 pág.
- HAIGHTON, A. J. The measurement of the hardness of margarine and fat with cone penetrometers. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 36, n. 8, p. 345–348, 1959.
- HARTMAN, L.; LAGO, R. **Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids**. Campinas, 1973.
- HASHIMT, A. A palm oil's contribution to the world oils and fat requirements. In: IASC. **World Congress of the IASC**. London, 2000.
- KOSMARK, R. Salatrim: properties and application. **Food Technology**, v. 50, n. 4, p. 98–101, 1996.
- LANNES, S. C. S.; GIOELLI, L. A. Características físico-químicas da manteiga de cacau e sucedâneos comerciais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 15, n. 1, p. 89–94, 1995.
- LANNING, S. J. Chemical interesterification of palm, palm kernel and coconut oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 62, n. 2, p. 400–407, 1985.
- LARQUE, E.; ZAMORA, S.; GIL, A. Dietary trans fatty acids in early life: a review. **Early Human Development**, v. 65, p. 31–41, 2001.
- LIDA, A. M. D. N.; ALI, A. R. Physico-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 11, p. 1625–1631, 1998.
- LIST, G. R. Decreasing trans and saturated fatty acid content in food oils. **Food Technology**, v. 58, n. 1, p. 23–31, 2004.
- MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. The influence of chemical interesterification on physicochemical properties of complex fat systems. 1. Melting and crystallization. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 10, p. 1265–1271, 1998.
- NASSU, R. T. **Estudo do comportamento térmico de oleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC)**. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1994.
- NASSU, R. T.; GONÇALVES, L. A. G. Determination of melting point of vegetable oils and fats by differential scanning calorimetry (DSC) technique. **Grasas y Aceites**, v. 50, n. 1, p. 16–22, 1999.

- NESARETNAM, K.; ROBERTSON, N.; BASIRON, Y.; MACPHIE, C. S. Application of hydrogenated palm kernel oil and palm stearin in whipping cream. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 61, n. 4, p. 401–407, 1993.
- NOOR-LIDA, H. M. D.; KALYANA, S.; NOR-AINI, I. DSC study on the melting properties of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein blends before and after chemical interesterification. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 8, p. 739–745, 2006.
- PETRAUSKAITE, V. Physical and chemical properties of trans-free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil blends. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 4, p. 489–493, 1998.
- RAMLI, N.; SAID, M.; LOON, N. T. Physicochemical characteristics of binary mixtures of hydrogenated palm kernel oil and goat milk fat. **Journal of Food Lipids**, v. 12, p. 243–260, 2005.
- RITTNER, H. **Óleo de palma: Processamento e Utilização**. 1ra. ed.. ed. São Paulo: [s.n.], 1996. 320 p.
- ROZENDAAL, A. Interesterification of oils and fats. **Inform**, v. 3, n. 11, p. 1232–1237, 1992.
- SAMBANTHAMURTHI, R.; SUNDRAM, K.; TAN, Y. A. Chemistry and biochemistry of palm oil. **Progress in Lipid Research**, v. 39, p. 507–558, 2000. Oxford.
- SATO, K. Crystallization behavior of fats and lipids: a review. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 2255–2265, 2001.
- SIEW, W. L. Crystallisation and melting behaviour of palm kernel oil and related products by differential scanning calorimetry. **European Journal of Lipid Science Technology**, v. 103, p. 729–734, 2001.
- TANG, T. S.; CHONG, M. S. A. Malaysian kernel stearin, palm olein and hydrogenated products. **PORIM Technology**, v. 16, 1995.
- VIEIRA, T. M. F. S.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; OETTERER, M. Uso do óleo de palma em alimentos. **Sociedade Brasileira de Ciência de Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 2, p. 186–191, 1997. Campinas.
- YOUNG, F. V. K. Interchangeability of fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 62, n. 2, p. 372–376, 1985.

Capítulo 3

Interesterificação Química entre Óleo de Palma e Estearina de Palma

3.1 Introdução

A interesterificação química tem sido usada por muito tempo para obter óleos e gorduras com apelo funcional. A mesma modifica as propriedades físicas dos óleos pelo rearranjo da distribuição dos ácidos graxos no glicerol, sem alterar sua composição química. Com o interesse crescente sobre o impacto nutricional dos ácidos graxos *trans* sobre a saúde, a interesterificação tornou-se mais popular para a preparação de gorduras funcionais com baixos teores ou zero *trans* (NORIZZAH *et al.*, 2004).

O óleo de palma é, por muitas razões, o óleo fracionado mais importante. Primeiro, este óleo dificilmente pode ser aproveitado sem o processo de fracionamento, do qual são obtidas oleína e a estearina e segundo, porque é um dos principais óleos no mercado mundial. O óleo de palma, sua oleína e a estearina são amplamente utilizados na fabricação de margarinas e *shortenings* em todo o mundo. Uma vez que não requer de um custoso processo de hidrogenação, este óleo torna-se mais econômico sob o ponto de vista industrial, além de evitar a formação de ácidos graxos *trans*, formados durante a hidrogenação parcial.

Segundo definição do Codex-Alimentarius (2005), a estearina de palma é a fração com alto ponto de fusão obtida do fracionamento do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e sua composição em ácidos graxos está apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Composição em ácidos graxos do óleos de palma e da estearina de palma.

Ácido Graxo	Óleo de Palma	Estearina de Palma
C 12:0	N.D. - 0,5	0,1 - 0,5
C 14:0	0,5 - 2,0	1,0 - 2,0
C 16:0	39,3 - 47,5	48,0 - 74,0
C 16:1	N.D. - 0,6	N.D. - 0,2
C 18:0	3,5 - 6	3,9 - 6,0
C 18:1	36,0 - 44,0	15,5 - 36,0
C 18:2	9,0 - 12,0	3,0 - 10,0
C 18:3	N.D. - 0,5	N.D. - 0,5
C 20:0	N.D. - 1,0	N.D. - 1,0
C 20:1	N.D.	N.D. - 0,4
C 20:2		N.D.
C 22:0		N.D. - 0,2

N.D.: Não detectado

Fonte: (CODEX-ALIMENTARIUS, 2005)

A estearina de palma é a fração mais saturada e sólida do óleo de palma. Sua composição em ácidos graxos é variável dependendo do processo empregado para obtê-la, variando de 53% a 88% para ácidos graxos saturados, 16% a 37% para ácidos graxos monoinsaturados e 3% a 10% para ácidos graxos poliinsaturados. O fracionamento consiste em operações de resfriamento e filtração sem uso de aditivos químicos. Por seu alto teor de trigliceróis saturados de elevado ponto de fusão, a estearina de palma é sólida a temperatura ambiente. Devido as suas características físicas peculiares este produto substitui com vantagens diversas gorduras hidrogenadas na indústria de alimentos e por não ter sido submetida a processos de hidrogenação artificial é livre de ácidos graxos *trans* (AGROPALMA, 2007).

Existem diversas vantagens no uso da estearina de palma como um componente na produção de gorduras interesterificadas. A principal utilização da estearina de palma é como base dura na formulação de margarinas industriais e gorduras técnicas. Ela também pode ser usada em outros tipos de margarinas, fornecendo uma diversidade de ácidos graxos necessários para produzir gorduras duras β' estáveis. A composição da estearina de palma não é constante, pois depende do tipo de processamento utilizado (DEMAN, 2000).

Pontes *et al.* (2003) avaliaram as características da gordura resultante da interesterificação química do óleo de palma (OP - 75%) e da estearina de palma (EP - 25%), realizada em planta-piloto. A gordura interesterificada apresentou teores de sólidos maiores que os da mistura na faixa analisada e o ponto de fusão passou de 39,1 °C para 42,2 °C. Enquanto os trigliceróis mono e dissaturados diminuíram, os triinsaturados aumentaram. A gordura

3.1. INTRODUÇÃO

obtida apresentou características adequadas para ser utilizada tanto para recheio de biscoito quanto para uso geral.

Azadmard-Damirchi (2007) estudou a interesterificação química de misturas de azeite de oliva/estearina de palma, com o intuito de avaliar o comportamento dos componentes minoritários nos *blends*. Os resultados indicaram que os esteróis foram esterificados com os ácidos graxos em maior grau a uma temperatura de 120°C (7%) do que a 90°C (4%). Apesar da temperatura do processo e das diversas etapas para produzir o produto interesterificado, houve menores perdas nos índices de fitosteróis e tocoferol.

Norizzah *et al.* (2004) reportaram a interesterificação química de misturas de estearina de palma (PS) e oleína de palmiste (PKOo), nas proporções de 20/80 a 80/20 (m/m). O ponto de fusão, teor de gordura sólida, composição triacilglicerídica, termograma de fusão, forma polimórfica e morfologia dos cristais foram avaliados para as misturas antes e após a interesterificação. Os resultados indicaram que todas as misturas interesterificadas apresentaram menor ponto de fusão e menores teores de triacilgliceróis altamente saturados em relação às misturas originais. A interesterificação química acarretou alteração na morfologia dos cristais. A análise de difração de Raios X, revelou que todas as misturas interesterificadas apresentaram a forma polimórfica β' . Os produtos obtidos apresentaram características para serem empregados na produção de margarinas, *shortenings*, cremes e produtos similares.

Dez diversas formulações de *frankfurters* foram produzidas com misturas interesterificadas de óleo de palma, estearina de palma, óleo de algodão e óleo de avelã e foram comparadas ao produto controle, produzido com gordura animal. A adição do óleo e das misturas interesterificadas afetaram a umidade, índice de gordura e os valores de pH dos *frankfurters*. De acordo com as medidas de cor, o valor do brilho (L^*) da maioria das amostras contendo misturas interesterificadas foi maior que o controle. Os *frankfurters* com 100% de óleo de algodão interesterificado ou as misturas com 66.6% e 83.4% apresentaram a relação mais alta de ácidos graxos poliinsaturados/ácidos graxos saturados (PUFA/SFA) (0,4). A avaliação sensorial dos *frankfurters* produzidos com 100% de óleo de algodão e óleo de avelã ou com suas misturas interesterificadas não teve diferença significativa com o controle. Quanto aos outros tratamentos restantes, foram classificados como aceitáveis (ÖZVURAL; VURA, 2007).

As mudanças nas propriedades reológicas durante a cristalização e no tamanho e morfologia dos cristais das misturas de óleo de canola com porcentagens variáveis de estearina de palma e oleína de palma foram estudados por Jirasubkunakorn *et al.* (2007). Os cristais for-

mados nas três misturas foram estudados quanto a diferentes métodos microscópicos, que mostraram a formação de *clusters* com 3 a 5 unidades de esferulitos nos estágios avançados da cristalização. As misturas com maior proporção de estearina da palma (POS) tiveram taxas de nucleação mais altas quando observadas no microscópio de luz polarizada, e estas causaram mudanças mais rápidas nas propriedades reológicas da gordura durante a cristalização (27% m/m de POS, 12 minutos; 22% m/m de POS, 13.5 minutos; 17% m/m de POS, 15 minutos).

As propriedades físicas da gordura de porco e do *blend* óleo de canola/estearina de palma foram caracterizadas com respeito as suas propriedades de nucleação e cristalização. Os resultados mostraram diminuição significativa no conteúdo de gordura sólida em ambos os sistemas e não houve nenhuma modificação detectável da forma polimórfica (CAMPBELL; GOFF; ROUSSEAU, 2002).

Noor-Lida *et al.* (2001) estudaram o processo de interesterificação química de misturas em diferentes proporções de estearina da palma (POs), óleo de girassol (SFO) e oleína de palma (PKOo). A composição de ácidos graxos, composição em triacilgliceróis (TAG), conteúdo de gordura sólida (SFC) e o comportamento polimórfico das misturas interesterificadas foram analisados e comparados com as propriedades das misturas não interesterificadas. Após interesterificação novos triacilgliceróis foram formados e as concentrações de diversos triacilgliceróis foram alteradas. Cristais β' foram observados nas misturas não interesterificadas, enquanto que as misturas interesterificadas POs/SFO mostraram cristais β . As misturas interesterificadas de 41,2%-53,1% de POs, 0,0%-23,8% de PKOo e 35,0%-51,2% de SFO são apropriadas em formulações de produtos para países tropicais.

Chong e Zaliha (2006) estudaram a cristalização da estearina de palma utilizando calorimetria de varredura diferencial acoplada a difração de Raios X, utilizando taxas de 1°C/min a 5°C/min. Para 1°C a estearina de palma cristalizou primeiramente na forma α e rapidamente foi transformada na forma β' . Quando esfriada de forma adicional, alguns dos cristais β' foram transformados em cristais β . Próximo ao ponto de fusão da estearina, os cristais β' são totalmente convertidos em cristais β , mesmo antes de ocorrer fusão completa dos cristais. Os autores concluíram que, para atingir o equilíbrio nos estudos de cristalização, sugere-se usar uma taxa de 1°C/min.

Visando a obtenção de gorduras *zero-trans*, Mayamol *et al.* (2004) estudaram em escala piloto diversas formulações utilizando estearina de palma (POS) e óleo de arroz (RBO). Os

3.1. INTRODUÇÃO

efeitos das condições de processamento, tais como a taxa de agitação, a temperatura de cristalização e a composição das misturas na estrutura cristalina dos *shortenings* foram estudados. Os produtos foram avaliados usando DSC, difração de Raios X e HPLC. A formulação com 50% de POS e 50% de RBO mostraram características de fusão e resfriamento similares às daquelas das amostras comerciais hidrogenadas dos *vanaspati*. Os estudos de difração de Raios X demonstraram que a forma cristalina β' foi a predominante nos *shortenings*.

Nor-Aini *et al.* (1999) reportaram a formulação de quatro amostras de *vanaspati trans-free* usando misturas de óleo de palma, estearina de palma e oleína de palma (PO-POs-POo) (grupo A) e misturas de óleo de palma, estearina de palma e oleína de palmiste (PO-POs-PKOo) (grupo B). O índice de iodo da estearina de palma utilizada neste estudo foi de 30 e 44. A redução da quantidade de óleo de palma e o incremento na proporção de estearina resultou no aumento do ponto de fusão, em altos valores de *yield value* e na interação eutética das misturas PO-POs-PKOo. A forma cristalina β' foi predominante nas misturas contendo PO-POs-POo e uma formulação na mistura (PO-POs-PKOo) apresentou forma cristalina β .

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da interesterificação química entre o óleo de palma e a estearina de palma em escala laboratorial, como alternativa na produção de novas frações oleosas isentas de ácidos graxos *trans* e avaliar o efeito da porcentagem de estearina de palma na mistura, temperatura de reação e teor de catalisador sobre o ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida e consistência.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Matéria Prima

Para a realização da interesterificação química foram utilizados os materiais descritos a seguir:

- Óleo de Palma (PO) e Estearina de Palma (POS), ambos fornecidos pela empresa AGRO-PALMA.
- Catalisador para interesterificação (metóxido de sódio) pela empresa ALLDRICH.

3.2.2 Fluxograma do Processo

A realização da parte experimental está esquematizada no fluxograma da Figura 3.1. As amostras foram analisadas após a mistura e após a reação de interesterificação química.

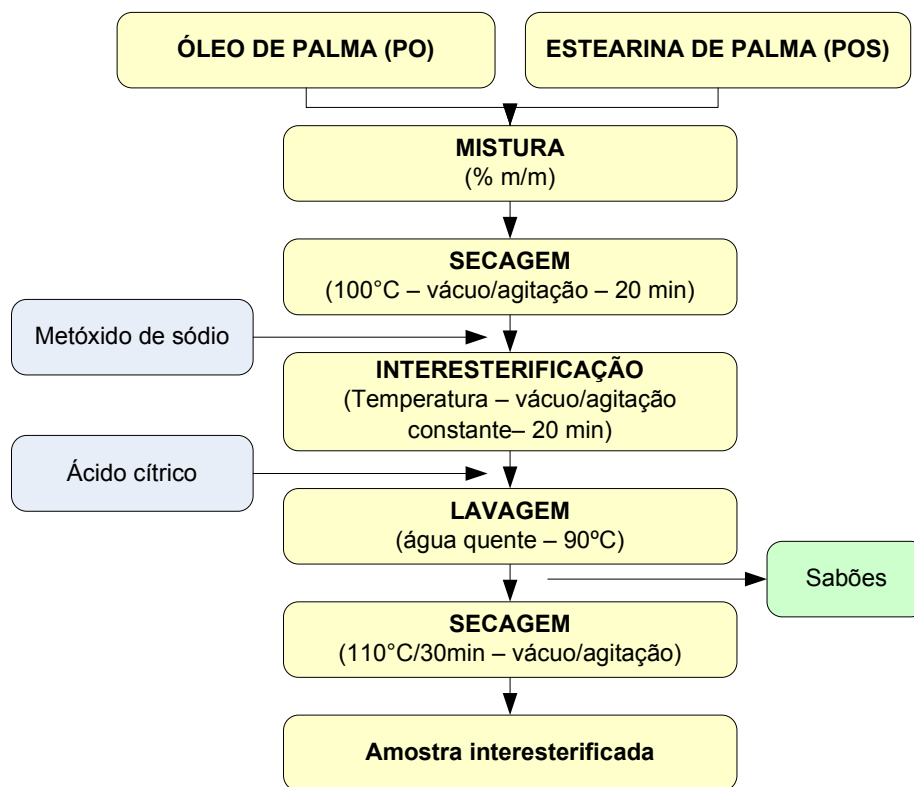


Figura 3.1. Fluxograma do processo de interesterificação PO/POS.

3.2.3 Testes Preliminares

Para o estudo dos ensaios preliminares nas misturas binárias foi realizada uma análise preliminar para examinar o comportamento do ponto de fusão com respeito à porcentagem de estearina de palma na mistura. O arranjo do experimento é apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Proporções das misturas binárias dos ensaios preliminares.

Mistura	Componentes		Ponto de Fusão (°C)
	PO (%)	POS (%)	
1	95	5	40,6
2	81	19	42
3	67	33	45
4	52	48	45
5	75	25	43

Realizando a análise preliminar dos dados da Tabela 3.2, podemos ver que a partir de uma proporção de estearina de palma de 33% não existe uma marcante variação do ponto de fusão, permanecendo estável em 45°C. Decidiu-se então utilizar o intervalo de 5 a 35% de estearina de palma para a realização dos experimentos.

3.2.4 Misturas

Para este estudo foi empregado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 , com 3 repetições na condição central e 4 ensaios nos pontos axiais, totalizando 11 ensaios para cada nível de metóxido de sódio. Os níveis de metóxido de sódio escolhidos foram 0,2% e 0,4%. Resumindo, as variáveis independentes empregadas (x_1 , x_2 , x_3) foram: Proporção de estearina de palma (%), Temperatura (°C) e Concentração de catalisador: metóxido de sódio (%) nas faixas de estudo apresentadas na Tabela 3.3.

Os limites do componente estearina de palma foram estabelecidos com base nos resultados obtidos para o ponto de fusão dos testes preliminares. No caso da variável temperatura e concentração de catalisador, optou-se pelos valores máximos e mínimos apresentados nos diversos trabalhos da literatura, como apresentado na Tabela 3.4.

Tabela 3.3. Delineamento experimental para o processo de interesterificação química das misturas de PO/POS.

Amostra	Níveis codificados			Níveis reais		
	x_1 Estearina	x_2 Temp. (°C)	x_3 Cat. (%)	x_1 Estearina	x_2 Temp. (°C)	x_3 Cat. (%)
1	-1	-1	-1	9,4	67	0,2
2	+1	-1	-1	30,6	67	0,2
3	-1	+1	-1	9,4	103	0,2
4	+1	+1	-1	30,6	103	0,2
5	0	0	-1	20	85	0,2
6	0	0	-1	20	85	0,2
7	0	0	-1	20	85	0,2
8	-1,41	0	-1	5	85	0,2
9	+1,41	0	-1	35	85	0,2
10	0	-1,41	-1	20	60	0,2
11	0	+1,41	-1	20	110	0,2
12	-1	-1	+1	9,4	67	0,4
13	+1	-1	+1	30,6	67	0,4
14	-1	+1	+1	9,4	103	0,4
15	+1	+1	+1	30,6	103	0,4
16	0	0	+1	20	85	0,4
17	0	0	+1	20	85	0,4
18	0	0	+1	20	85	0,4
19	-1,41	0	+1	5	85	0,4
20	+1,41	0	+1	35	85	0,4
21	0	-1,41	+1	20	60	0,4
22	0	+1,41	+1	20	110	0,4

Tabela 3.4. Faixas de temperatura e concentração de catalisador utilizados em diversos trabalhos científicos de interesterificação química.

Temperatura	% Catalisador	Autor
95°C	0,3%	(ZEITOUN, 1993)
90°C	0,2%	(PETRAUSKAITE, 1998)
110°C	0,2%	(LIDA; ALI, 1998)
70°C	0,5%	(KOK, 1999)
110°C	0,2%	(NORIZZAH <i>et al.</i> , 2004)
80°C	0,2%	(KHATOON; REDDY, 2005)

3.2.5 Interesterificação Química

A reação de interesterificação química foi induzida usando metóxido de sódio como catalisador (PETRAUSKAITE, 1998). Cada uma das misturas binárias preparadas foi previamente

fundida até a completa fusão dos cristais e efetivou-se a homogeneização, para depois serem transferidas para um balão de vidro (200 g). As misturas binárias de PO/POS foram depois secas em balão de vidro, sob pressão reduzida a aproximadamente 95-100°C, até ausência total de turbidez da amostra. Utilizou-se 0,2% e 0,4% (m/m) de catalisador metóxido de sódio, fazendo-se um *slurry* com o óleo original. Manteve-se a temperatura correspondente para cada ensaio do planejamento experimental, verificando-se a formação de coloração marrom e deixou-se continuar a reação sob vácuo (20 min), agitando-se a mesma constantemente. Em seguida, adicionou-se uma solução aquosa de ácido cítrico de 5%, depois, transferiu-se a mistura para um funil separatório para retirada da fase aquosa. Após várias lavagens com água quente obteve-se fase aquosa límpida. Secou-se a amostra sob vácuo por 30 min a 110°C. A Figura 3.1 mostra um fluxograma do processo.

3.2.6 Métodos Analíticos

1. Para o cálculo do Teor de Ácidos Graxos Livres (%) utilizou-se o método AOCS Ca 5a-40 (2004), resposta dada em % ácido palmítico (fator 25,6).
2. Para o cálculo do Índice de Peróxido o método usado foi o AOCS Cd 8b-90, (AOCS, 2004).
3. Para a determinação do Índice de Iodo calculado o método foi o AOCS Cd 1c-85 (AOCS, 2004). Este cálculo é advindo da composição em ácidos graxos.
4. Para determinar o Índice de Saponificação calculado utilizou-se o método AOCS Cd 3a-94 (AOCS, 2004). Conforme item anterior, calculado a partir de % de ácidos graxos.
5. Para a determinação da Composição em Ácidos Graxos: os ácidos graxos foram determinados de acordo com o método AOCS Ce 1-62 (AOCS, 2004), em cromatógrafo de fase gasosa CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM, dotado de coluna capilar DB – 23 AGILENT (50% cyanopropyl-methylpolysiloxano), dimensões 60m, Øint: 0,25 mm, 0,25 mm filme. As condições da separação cromatográfica foram: temperatura do forno de 110°C-5min, 110°C-215°C (5°C/min), 215°C-24min; temperatura do detector: 280°C; temperatura do injetor 250°C; gás de arraste: hélio; razão split 1:50; volume injetado: 1,0µL. As quantificações foram realizadas após esterificação (HARTMAN; LAGO, 1973).

6. Para a determinação da Composição Triacilglicerólica (TG) foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa usando Cromatógrafo Gasoso Capilar – CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM; coluna capilar: DB-17 HT AGILENT CATALOG: 122-1811 (50% phenyl) – methylpolysiloxane, dimensões 15 m, Øint: 0,25 mm, 0,15 μ m filme. As condições de operação do cromatógrafo foram: fluxo coluna = 1,00 mL/min.; velocidade linear = 40 cm/seg; temperatura do detector: 375°C; temperatura do injetor: 360°C; temperatura Forno: 250 - 350°C – (5°C/min), 350°C – 20 minutos; gás de arraste: hélio; volume injetado: 1,0 μ L, split 1:30.
7. Composição em TG através de distribuição 2,3-random-2 random – por computador (Programa 1,2,3 óleos, (ANTONIOSI-FILHO; MENDES; LANÇAS, 1995)).
8. Conteúdo de Gordura Sólida (RNM pulsante) - método AOCS Cd 16b-93 (2004). Método direto, temperagem para gorduras não estabilizadas, leitura das amostras em série, nas temperaturas de 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C.
9. Ponto de amolecimento. Foi determinado pelo método do tubo capilar aberto, imerso em água sob agitação e aquecimento, de acordo com o método oficial Cc 3-25 da AOCS (2004). As amostras foram analisadas em triplicata.
10. Análise do Comportamento Térmico, segundo o método de Calorimetria de varredura diferencial (DSC) AOCS Cj 1-94 (2004); Condições da análise: 10 mg de amostras foram fundidas em placas de alumínio(com tampa) apropriadas; A programação do resfriamento foi de 80°C até -40°C à velocidade de 10°C/min. As amostras foram previamente estabilizadas por 30 min a -40°C e posteriormente aquecidas a 5°C/min até 80°C.Utilizou-se equipamento DSC-7 da Perkin Elmer acoplado ao *Thermal Analysis Controller Cooler TAC 7/DX*. O sistema de análise de dados utilizado foi o software *Pyris Series Thermal Analysis Systems*.
11. Consistência. Foi determinada utilizando o analisador de textura TA-XT2i, fabricado pela *Stable Micro Systems* com capacidade de 50 kg, controlado pelo programa *Texture Expert*. As misturas foram aquecidas em forno de microondas, até a temperatura de 60-70°C, para a completa fusão dos cristais, e depois acondicionadas em cápsulas de vidro com capacidade de 30 mL. O acondicionamento foi efetuado por 24 horas em estufa a temperatura controlada de 5°C para a recristalização da gordura e posteri-

ormente, por 24 horas em estufa a temperatura controlada de 0 a 35°C, em intervalos de 5°C. Foi utilizado cone de acrílico com ponta não truncada e ângulo de 40°. Os testes foram realizados em triplicata nas seguintes condições:

- Distância = 10 mm;
- Velocidade = 2 mm/s;
- Tempo = 5 s;
- Determinação da força em compressão (kgf);
- Triplicata: três compressões em pontos diferentes para cada amostra (D'AGOSTINI; FERRAZ; GIOIELLI, 2000).
- As amostras foram analisadas quanto ao *yield value*. Para o cálculo do *yield value* foi utilizada a Equação 3.1, proposta por Haighton (1959).

$$C = \frac{K \times W}{p^{1,6}} \quad (3.1)$$

Onde:

- C = *yield value* (gf/cm²)
- K = fator dependente do ângulo do cone, 40° (para ângulo de 40°, K é igual a 5840).
- W = peso total do sistema (força em compressão), em gf.
- p = profundidade de penetração em 0,1 mm.

Considerando as condições dos testes de compressão realizadas com o analisador de textura, a equação 3.1 assume a forma da equação 3.2.

$$C = \frac{5840 \times W}{100^{1,6}} \quad (3.2)$$

3.2.7 Análise Estatística

Os modelos de regressão obtidos a partir dos dados de ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida e consistência das misturas de PO/POS foram analisados estatisticamente por Análise de Variância (ANOVA) e Teste de Duncan para determinação de diferença significativa ($p \leq 0,05$).

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Caracterização das Matérias Primas

As Tabelas 3.5 e 3.6 apresentam a caracterização das matérias-primas quanto à composição em ácidos graxos, ponto de fusão, acidez e índice de peróxido.

Tabela 3.5. Caracterização das matérias-primas (óleo de palma e estearina de palma).

Análises	Óleo de Palma	Estearina de Palma
AGL (% ác. palmítico)	0,030 ± 0,001	0,031 ± 0,04
Índice de peróxido (meq/Kg óleo)	0,090 ± 0,02	0,10 ± 0,02
A.G. Saturados (%)	48,88	61,68
A.G. Insaturados (%)	50,97	38,11
Ponto de fusão (°C)	34,95 ± 0,01	50,1 ± 0,2

Tabela 3.6. Composição em ácidos graxos das misturas PO/POS.

AG	Proporções de PO/POS (%)						
	100/0	95/5	90,6/9,4	80/20	69,4/30,6	65/35	0/100
C8:0	0	0	0	0	0	0	0
C10:0	0	0	0	0	0	0	0
C12:0	0,25	0,25	0,26	0,27	0,28	0,29	0,37
C14:0	0,88	0,90	0,91	0,94	0,97	0,99	1,19
C16:0	42,34	42,93	43,46	44,72	45,98	46,51	54,25
C16:1	0,17	0,17	0,17	0,16	0,15	0,15	0,11
C18:0	4,87	4,90	4,93	5,00	5,06	5,09	5,48
C18:1	41,05	40,57	40,14	39,11	38,08	37,66	31,35
C18:2trans	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17	0,17	0,22
C18:2	9,35	9,20	9,08	8,77	8,45	8,33	6,42
C18:3	0,24	0,24	0,23	0,22	0,21	0,2	0,12
C20:0	0,38	0,38	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
C20:1	0,15	0,15	0,15	0,14	0,13	0,13	0,10
C22:0	0,07	0,07	0,06	0,06	0,05	0,05	0
C24:0	0,09	0,08	0,08	0,07	0,06	0,06	0
Saturados	48,88	49,52	50,08	51,44	52,8	53,36	61,68
Monoinsaturados	41,38	40,89	40,45	39,41	38,37	37,94	31,56
Poliinsaturados	9,59	9,44	9,31	8,98	8,66	8,53	6,55
Índice de Iodo (g,iodo/100g)	52	52	51	50	48	48	39
Índice de saponificação (mg KOH/g)	198	198	198	199	199	199	201

Os valores obtidos experimentalmente para a acidez estão de acordo com os resultados encontrados na literatura, sendo que o Codex-Alimentarius (2005) estipula acidez máxima

de 0,6 mgKOH/g para óleos vegetais comestíveis refinados e índice de peróxido máximo de 10 meq/kg. A estearina de palma apresentou acidez e índice de peróxido próximos ao declarado pela especificação do fornecedor (AGROPALMA, 2007).

A composição em ácidos graxos do óleo de palma e sua estearina obtidos experimentalmente não diferem da apresentada pelo Codex-Alimentarius (2005). A estearina de palma, fração mais saturada obtida pelo fracionamento do óleo de palma, apresentou elevação do teor de ácido palmítico e diminuição do teor de oléico quando comparada ao óleo de palma, com um total de ácidos graxos saturados de 61,68%. Os resultados mostraram que os ácidos graxos saturados constituem a grande maioria para as duas matérias-primas. A adição da estearina de palma ao óleo de palma provocou incremento no teor de ácidos graxos saturados e diminuição dos monoinsaturados e poliinsaturados.

Os resultados dos índices de iodo e saponificação calculados para o óleo de palma estão de acordo com o Codex-Alimentarius (2005) variando de 50-55 (g.iodo/100g) e de 190-209 (mg KOH/g), respectivamente. Os resultados obtidos para a estearina de palma mostraram-se de acordo com os dados da especificação comercial do produto (AGROPALMA, 2007).

3.3.2 Composição em triacilgliceróis

As Tabelas 3.7 e 3.8 mostram as variações na composição em triacilgliceróis das amostras quanto ao número de carbonos das misturas antes e após a interesterificação química obtidas experimentalmente. A composição triacilglicerídica é um importante parâmetro de avaliação da reação de interesterificação química, pois permite verificar o rearranjo dos triacilgliceróis.

Segundo Sonoda *et al.* (2004) os triacilgliceróis (TAG) com 50 e 52 carbonos são os mais abundantes na estearina de palma antes da interesterificação, contribuindo com cerca de 42 e 30% respectivamente em sua composição.

As misturas não interesterificadas de PO/POS apresentaram predominância de triacilgliceróis com 50 e 52 carbonos. Nestas misturas observou-se que com o aumento na proporção de estearina de palma decresceu a porcentagem de C52 e aumentou a porcentagem de C48.

Analizando os resultados da Tabela 3.8, ou seja, os valores obtidos após interesterificação química, observa-se que as amostras 8 e 19 apresentam ligeira variação na concentração de triacilgliceróis entre elas para 0,2% e 0,4% de catalisador. Entretanto, houve aumento de C48 e diminuição de C50 e 52 quando comparadas com as amostras não interesterificadas

Tabela 3.7. Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras iniciais de PO/POS antes da interesterificação química.

PO	POS	Porcentagem (%)				
		C46	C48	C50	C52	C54
100	0	0	6,74	46,33	43,52	3,44
95	5	0	8,51	42,85	41,51	7,12
90,6	9,4	0	10,23	43,24	40,61	5,91
80	20	0	11,97	44,28	37,64	6,11
69,4	30,6	0	13,72	44,82	36,07	5,38
65	35	0,61	14,12	45,20	36,01	5,74
0	100	1,12	22,65	47,25	25,74	3,24

PO: Óleo de Palma

POS: Estearina de Palma

Tabela 3.8. Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras interesterificadas de PO/POS obtida por CG.

Amostra	PO	POS	Metóxido	Temp (°C)	Porcentagem (%)				
					C46	C48	C50	C52	C54
1	90,6	9,4	0,2	67	0,72	14,34	39,68	38,25	7,00
2	69,4	30,6	0,2	67	0,99	15,78	41,65	35,30	6,27
3	90,6	9,4	0,2	103	1,12	13,46	39,71	36,78	8,93
4	69,4	30,6	0,2	103	0,57	12,59	42,74	37,48	6,59
5	80	20	0,2	85	0,92	12,84	40,58	39,31	6,34
6	80	20	0,2	85	0,93	13,97	39,56	37,71	7,83
7	80	20	0,2	85	0,69	13,22	41,12	38,91	6,04
8	95	5	0,2	85	1,06	12,97	39,06	39,07	7,84
9	65	35	0,2	85	0,98	15,58	41,27	35,91	6,26
10	80	20	0,2	60	1,22	13,81	40,39	38,36	6,21
11	80	20	0,2	110	0,76	13,89	40,77	38,64	5,92
12	90,6	9,4	0,4	67	1,04	15,26	40,78	36,57	6,36
13	69,4	30,6	0,4	67	0,95	14,90	41,29	36,60	6,25
14	90,6	9,4	0,4	103	1,32	12,41	39,51	38,51	8,24
15	69,4	30,6	0,4	103	1,04	13,34	37,50	39,15	8,97
16	80	20	0,4	85	0,97	13,68	39,66	38,12	7,56
17	80	20	0,4	85	0,98	13,95	39,62	37,56	7,89
18	80	20	0,4	85	0,81	14,69	39,47	37,18	7,95
19	95	5	0,4	85	0,60	13,25	38,65	39,26	8,24
20	65	35	0,4	85	1,53	13,64	38,32	37,73	8,78
21	80	20	0,4	60	1,15	13,85	39,71	38,30	6,99
22	80	20	0,4	110	0,94	10,05	38,33	45,76	4,54

PO: Óleo de Palma

POS: Estearina de Palma

(PO/POS 95/5).

As amostras 1, 3, 12 e 14 não apresentaram variação entre elas, nas porcentagens dos grupos de triacilgliceróis, após análise estatística ANOVA ($p \leq 0,05$) comparando os grupos com os fatores tanto de temperatura como de concentração de catalisador. Após a interesterificação houve um incremento no teor de C48 e decréscimo de C50 e C52 como no caso anterior. Os teores de C48 e C54, dependendo da temperatura de reação, apresentaram variação. Assim a temperatura mostrou ter maior efeito que o teor de catalisador.

Observa-se nas amostras 5, 6, 7 (0,2% catalisador) e 16, 17, 18 (0,4% catalisador) um decréscimo de C50 e incremento de C48. Após realizar a análise ANOVA correspondente concluiu-se que tais diferenças não foram significativas. Por sua vez a contribuição de C52 e C54 mantiveram os mesmos valores apresentados nas amostras antes da interesterificação. Por outra parte, nestas mesmas amostras notou-se que as temperaturas de reação 60 e 85°C não apresentaram variação nos valores de composição triglicerídica, não apresentando o mesmo efeito na temperatura de 110°C na qual C52 aumentou consideravelmente.

Podemos observar nas amostras 2, 4, 13, 15 com 30,6% de estearina de palma, diferentes concentrações de catalisador e temperatura e nas amostras 9, 20 com 35% de estearina de palma, com diferente concentração de catalisador, apresentaram quase a mesma composição percentual em triacilgliceróis. Existe uma tendência de acumulação na distribuição para os grupos C52 e C54, a redução de C50 e C48 apresentou um pequeno acréscimo em algumas amostras e em outras manteve-se constante. Após o processo de interesterificação, novamente observamos que existe influencia da temperatura de 103°C.

3.3.3 Ponto de Fusão

A Tabela 3.9 apresenta a média do ponto de fusão das misturas, antes e após interesterificação química. A estearina de palma apresentou ponto de fusão de 50,1°C, valor semelhante ao encontrado por Pantzaris (2000), que determinou o ponto de fusão da estearina de palma como sendo de 44-56°C.

O decréscimo no ponto de fusão de misturas contendo estearina de palma e oleína de palmiste interesterificadas quimicamente foi observado por Norizzah *et al.* (2004). Segundo este autor existe relação entre o aumento do ponto de fusão e o incremento da quantidade de estearina de palma na mistura devido ao elevado teor de triacilgliceróis de alto ponto fusão, tais como POP e PPP da estearina.

Norlida, Ali-Mohamad e Muhadhir (1996) estudaram sistemas ternários de misturas de gorduras contendo óleo de palma (Índice de Iodo 52), estearina de palma (POS1; II:32 e POS2; I.I.:40) e óleo de palmiste (I.I.:17). As interações físicas destas misturas foram analisadas com relação à formulação de margarinas baseadas em misturas de óleo de palma. Os resultados demonstraram que a estearina de palma aumentou o ponto de fusão das misturas, enquanto que o óleo de palmiste reduziu o ponto de fusão das mesmas.

Tabela 3.9. Pontos de fusão da mistura PO/POS antes e após a interesterificação química.

Amostra	PO	POS	Temp (°C)	P.F. Antes (°C)	P.F. Após 0,2% (°C)*	P.F. Após 0,4% (°C)*
1	95	5	85	34,9	41,2	40,6
2	90,6	9,4	67	35,0	41,7	43,3
3	90,6	9,4	103	35,0	41,6	40,9
4	80	20	60	38,2	42,7	42,1
5	80	20	85	38,2	42,6	42,7
6	80	20	85	38,2	42,6	42,5
7	80	20	85	38,2	42,6	42,5
8	80	20	110	38,2	42,9	42,3
9	69,4	30,6	67	40,7	43,4	42,8
10	69,4	30,6	103	40,7	40,7	43,0
11	65	35	85	42,3	43,6	41,4

PO: Óleo de Palma

POS: Estearina de Palma

P.F.: Ponto de Fusão

* As porcentagens correspondem aos níveis de catalisador de 0,2% e 0,4%.

A Figura 3.2 mostra os pontos de fusão para as 22 amostras antes e após a interesterificação química, dividindo dois grupos de 11 amostras cada, as que foram interesterificadas utilizando níveis de catalisador (MeONa) de 0,2% e 0,4%, respectivamente. Nas figuras, as amostras foram ordenadas pela porcentagem de estearina de palma. Podemos observar que antes da interesterificação química existe uma correlação entre a porcentagem de estearina e o ponto de fusão. Esta correlação tende a desaparecer após o processo.

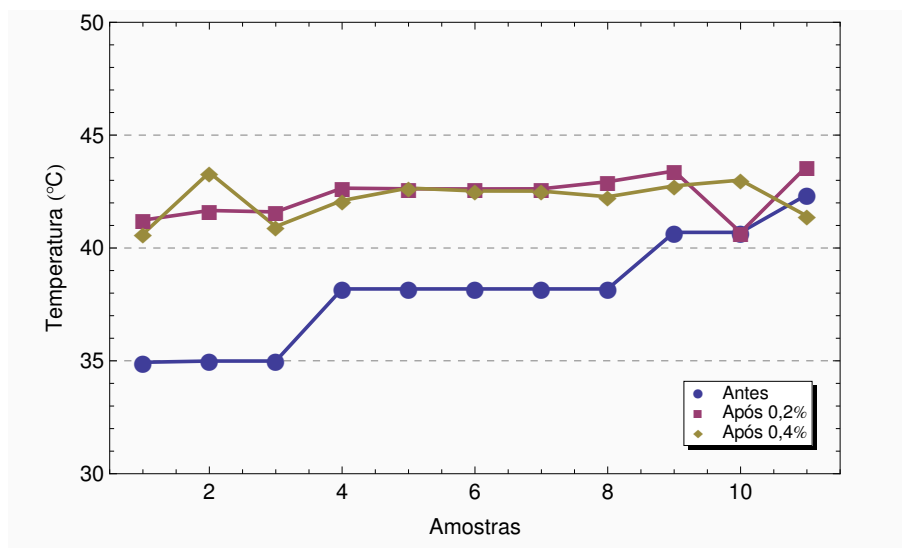


Figura 3.2. Ponto de fusão das misturas PO/POS com 0,2% e 0,4% de catalisador.

Análise Estatística

Comprovou-se que a correlação entre a proporção de estearina e o ponto de fusão antes da interesterificação é estatisticamente significativa para um nível de confiança de 95% (Tabela 3.10). O modelo obtido entre a porcentagem de estearina (%) e o ponto de fusão (°C) está representado pela Equação 3.3.

$$T_{fusao} = 32,98 + 0,2581 \%_{estearina} \quad (3.3)$$

Tabela 3.10. ANOVA para o modelo de regressão linear antes da interesterificação.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F-Calc	p-Valor
Regressão	1	59,92	59,92	544,51	< 0,00001
Resíduos	9	0,99	0,11		
Total	10	60,91			

Podemos observar também na Figura 3.3 que a explicação dos valores previstos para o modelo antes do processo de interesterificação é muito boa. A Tabela 3.10 mostra o valores da ANOVA para o modelo de regressão encontrado.

A correlação encontrada anteriormente desaparece após o processo de interesterificação, sendo necessária a análise dos fatores tais como: temperatura de reação e quantidade de

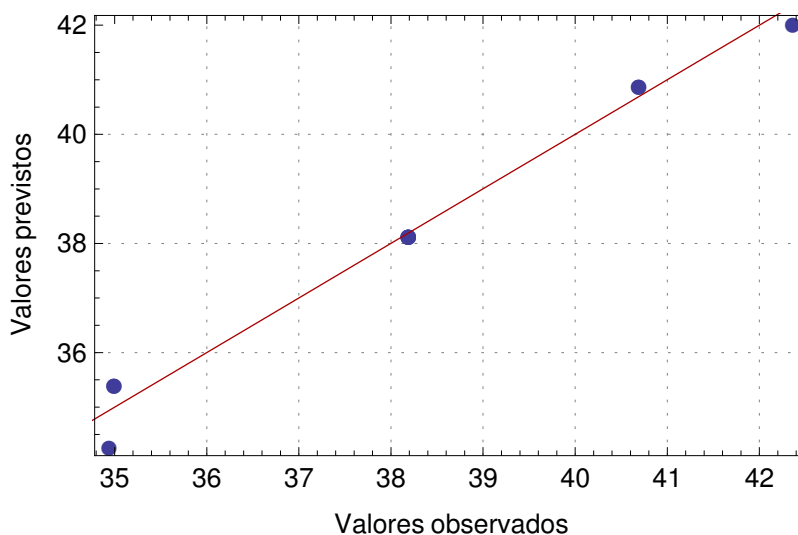


Figura 3.3. Valores experimentais e previstos para o modelo de regressão antes da interesterificação.

catalisador, para poder explicar o comportamento do ponto de fusão.

Não houve interação entre os componentes após o processo de interesterificação em relação ao ponto de fusão. Nenhum efeito linear, quadrático ou de interação entre as variáveis apresentou significância ($p < 0,05$) para ambos os níveis de catalisador. Ou seja, não foi possível estabelecer um modelo para a resposta ponto de fusão em função destas variáveis. As Tabelas 3.11 e 3.12 apresentam a análise dos efeitos para a resposta ponto de fusão considerando níveis de catalisador de 0,2% e 0,4%.

Tabela 3.11. Análise dos efeitos para a resposta ponto de fusão após a interesterificação com 0,2% de catalisador.

	Coeficiente	Erro Padrão	t-calc	p-valor
Média	33,535	8,733	3,840	0,0121
x_1^2	-0,003	0,003	-0,860	0,4293
x_2^2	0,000	0,001	-0,335	0,7512
x_1	0,448	0,217	2,062	0,0942
x_2	0,114	0,188	0,605	0,5714
x_1x_2	-0,003	0,002	-1,648	0,1603

Tabela 3.12. Análise dos efeitos para a resposta ponto de fusão após interesterificação com 0,4% de catalisador.

	Coeficiente	Erro Padrão	t-calc	p-valor
Média	48,207	7,484	6,442	0,0013
x_1^2	-0,005	0,003	-1,883	0,1184
x_2^2	0,000	0,001	0,173	0,8694
x_1	-0,071	0,186	-0,380	0,7194
x_2	-0,110	0,161	-0,683	0,5248
x_1x_2	0,003	0,002	1,922	0,1126

3.3.4 Conteúdo de gordura sólida

A quantidade de cristais de gordura nas misturas oleosas, determinada pelo teor de gordura sólida, é responsável por muitas características dos produtos gordurosos, incluindo a aparência geral, as propriedades sensoriais, a facilidade de espalhamento e a exudação do óleo (LIDA; ALI, 1998)

A Tabela 3.13 apresenta o conteúdo de gordura sólida das amostras às temperaturas de 10°C a 45°C, quando houve fusão completa de todas as amostras.

O conteúdo de gordura sólida das amostras não interesterificadas (Tabela 3.13) aumentou com a adição de estearina de palma, e diminuiu com o aumento da temperatura de análise. Os resultados de conteúdo de gordura sólida das amostras em função da temperatura após a interesterificação estão apresentados na Tabela 3.14. Após a interesterificação química as amostras apresentaram, de modo geral, aumento do conteúdo de gordura sólida nas temperaturas acima de 10°C.

Karabulut, Turan e Ergin (2004) determinaram o conteúdo de gordura sólida dos *blends* interesterificados e não interesterificados de óleo de canola/estearina de palma (CO/POS) e de óleo de algodão/estearina de palma (CSO/POS) às temperaturas de 10°C a 45°C. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que as misturas apresentaram maiores teores de sólidos a baixas temperaturas e antes da interesterificação química. O máximo conteúdo de gordura na temperatura de 10°C para os *blends* CO/POS e CSO/POS contendo 40% de estearina foram de 15% e 19% aproximadamente.

Norizzah *et al.* (2004) submeteram misturas de estearina de palma (PS) e oleína de palmiste (PKOo) nas proporções de PS/PKOo 20/80, 40/60, 60/40 e 80/20 a interesterificação química. As misturas interesterificadas e não interesterificadas apresentaram perfis seme-

Tabela 3.13. Conteúdo de gordura sólida das amostras de PO/POS antes da interesterificação química.

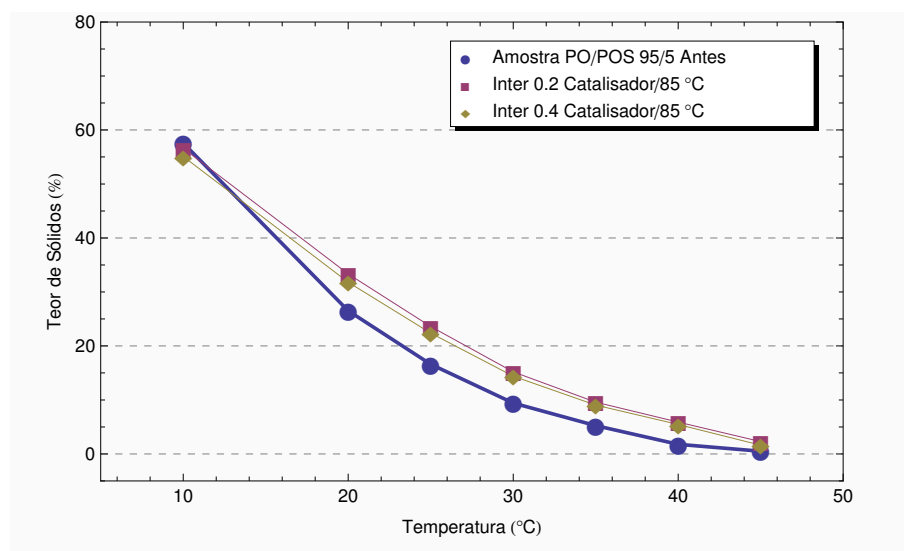
Amostra	PO	POS	Conteúdo de Gordura Sólida (%)						
			10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
1	90,60	9,40	58,64	28,19	18,07	10,22	5,71	2,36	1,14
2	69,40	30,60	63,51	37,06	25,59	15,74	9,61	5,37	3,05
3	90,60	9,40	58,64	28,19	18,07	10,22	5,71	2,36	1,14
4	69,40	30,60	63,51	37,06	25,59	15,74	9,61	5,37	3,05
5	80,00	20,00	61,00	32,65	22,00	13,00	7,80	3,99	1,85
6	80,00	20,00	61,00	32,65	22,00	13,00	7,80	3,99	1,85
7	80,00	20,00	61,00	32,65	22,00	13,00	7,80	3,99	1,85
8	95,00	5,00	57,57	26,52	16,60	9,42	5,24	1,77	0,50
9	65,00	35,00	59,96	38,57	27,15	17,19	10,66	6,52	3,48
10	80,00	20,00	61,00	32,65	22,00	13,00	7,80	3,99	1,85
11	80,00	20,00	61,00	32,65	22,00	13,00	7,80	3,99	1,85
12	90,60	9,40	58,64	28,19	18,07	10,22	5,71	2,36	1,14
13	69,40	30,60	63,51	37,06	25,59	15,74	9,61	5,37	3,05
14	90,60	9,40	58,64	28,19	18,07	10,22	5,71	2,36	1,14
15	69,40	30,60	63,51	37,06	25,59	15,74	9,61	5,37	3,05
16	80,00	20,00	61,00	32,65	22,00	13,00	7,80	3,99	1,85
17	80,00	20,00	61,00	32,65	22,00	13,00	7,80	3,99	1,85
18	80,00	20,00	61,00	32,65	22,00	13,00	7,80	3,99	1,85
19	95,00	5,00	57,57	26,52	16,60	9,42	5,24	1,77	0,50
20	65,00	35,00	59,96	38,57	27,15	17,19	10,66	6,52	3,48
21	80,00	20,00	61,00	32,65	22,00	13,00	7,80	3,99	1,85
22	80,00	20,00	61,00	32,65	22,00	13,00	7,80	3,99	1,85

lhantes de conteúdo de gordura sólida, sendo este incrementado com o aumento da quantidade de PS nas misturas. A adição de oleína de palmiste à estearina de palma abaixou o conteúdo de gordura sólida em todas as temperaturas de análise. As misturas interesterificadas PS/PKOo contendo de 20%-60% de estearina de palma apresentaram ponto de fusão abaixo da temperatura corporal. Estas misturas poderiam ser adequadas para margarinas, *shortenings* e outros produtos similares, que exigem um perfil mais suave de derretimento, abaixo da temperatura corporal.

As Figuras 3.4 a 3.8 apresentam as curvas do conteúdo de gordura sólida antes e após interesterificação química para as diferentes proporções de PO/POS, temperaturas de reação e níveis de catalisador.

Tabela 3.14. Conteúdo de gordura sólida das amostras de PO/POS após interesterificação química.

Amostra	PO	POS	Cat.	T.(°C)	Conteúdo de gordura sólida (%)						
					10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
1	90,6	9,4	0,2	67	57,43	34,17	24,37	15,94	10,49	6,37	2,25
2	69,4	30,6	0,2	67	61,80	40,09	26,53	19,23	11,54	8,19	2,78
3	90,6	9,4	0,2	103	57,36	34,05	24,45	15,81	10,44	6,22	2,56
4	69,4	30,6	0,2	103	57,67	34,26	23,24	15,16	9,00	5,45	2,38
5	80,0	20,0	0,2	85	60,76	36,52	26,08	17,02	11,60	7,21	3,04
6	80,0	20,0	0,2	85	60,38	37,11	26,74	17,05	11,60	7,24	2,98
7	80,0	20,0	0,2	85	60,57	36,80	26,00	17,04	11,50	7,24	2,96
8	95,0	5,0	0,2	85	56,61	33,33	23,59	15,20	9,60	5,90	2,28
9	65,0	35,0	0,2	85	62,05	40,00	26,37	19,33	11,75	8,48	2,81
10	80,0	20,0	0,2	60	60,03	37,03	26,87	17,61	11,51	7,10	3,25
11	80,0	20,0	0,2	110	60,05	37,05	26,90	17,31	11,53	7,28	3,48
12	90,6	9,4	0,4	67	61,18	38,18	27,79	18,58	11,66	7,95	3,32
13	69,4	30,6	0,4	67	60,34	37,59	27,37	18,10	11,47	7,33	3,07
14	90,6	9,4	0,4	103	53,37	32,30	20,75	14,83	8,64	5,68	1,04
15	69,4	30,6	0,4	103	59,08	37,06	24,66	17,88	11,39	7,82	2,46
16	80,0	20,0	0,4	85	59,10	37,45	24,52	17,67	10,83	7,30	2,50
17	80,0	20,0	0,4	85	58,60	36,35	24,33	17,31	10,22	7,05	2,30
18	80,0	20,0	0,4	85	58,90	37,40	24,35	17,56	10,40	7,10	2,30
19	95,0	5,0	0,4	85	55,10	31,81	22,38	14,40	9,04	5,46	1,61
20	65,0	35,0	0,4	85	56,08	33,10	23,33	15,21	9,49	6,10	1,75
21	80,0	20,0	0,4	60	59,43	35,82	25,62	16,86	11,07	6,74	2,68
22	80,0	20,0	0,4	110	59,50	35,30	25,30	16,49	11,04	6,76	3,00

**Figura 3.4.** Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para amostras de PO/POS (95/5) antes e após interesterificação.

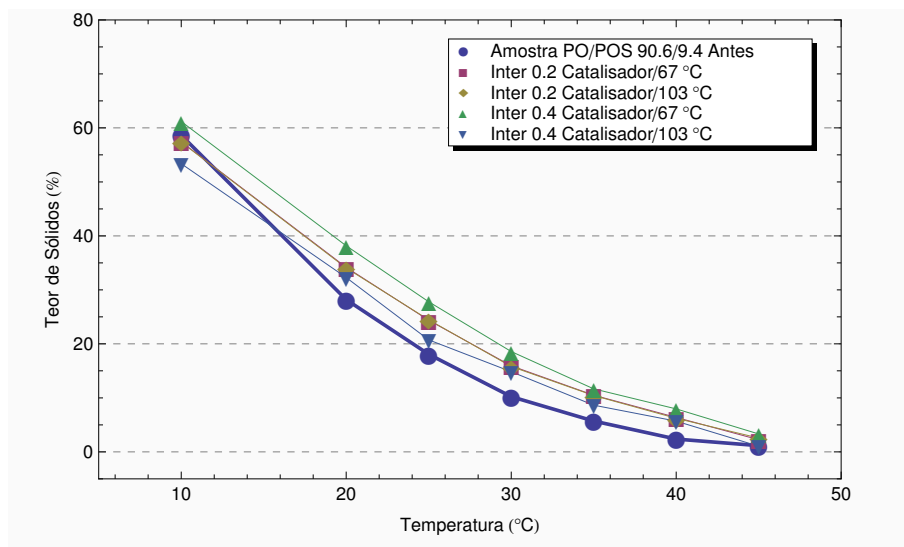


Figura 3.5. Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para amostras de PO/POS (90,6/9,4) antes e após interesterificação.

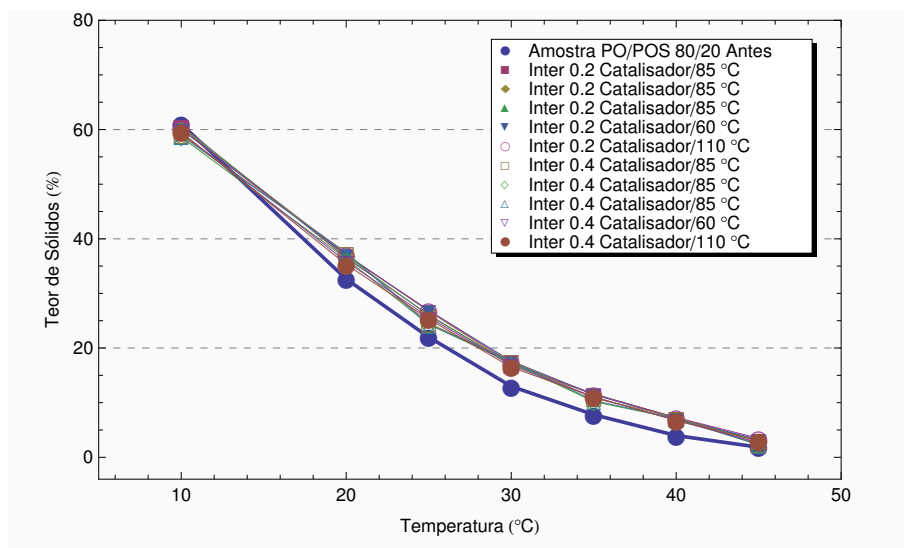


Figura 3.6. Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para amostras de PO/POS (80/20) antes e após interesterificação.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

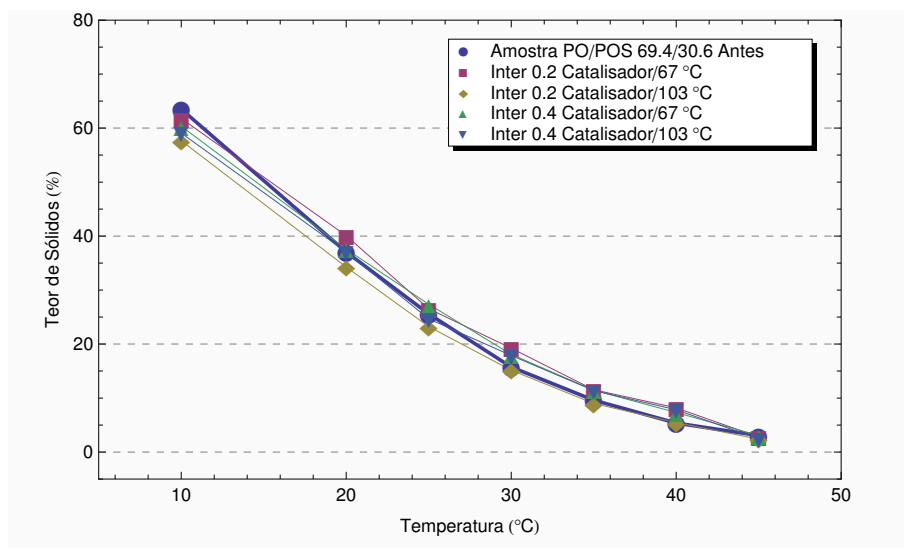


Figura 3.7. Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para amostras de PO/POS (69,4/30,6) antes e após interesterificação.

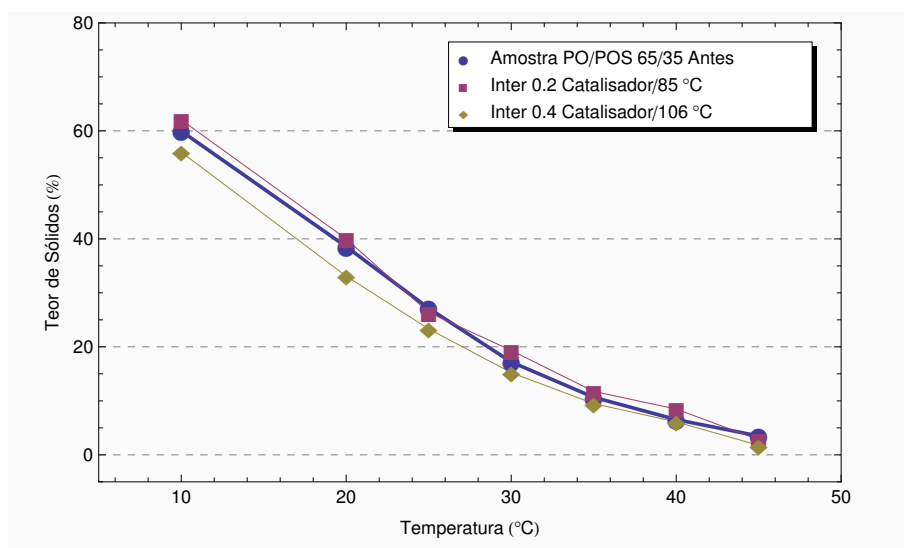


Figura 3.8. Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para amostras de PO/POS (65/35) antes e após interesterificação.

O efeito eutético ocorre em função da baixa intersolubilidade no estado sólido dos triacilgliceróis, e pode ser caracterizado pela depressão nas linhas de iso-sólidos (CHIU; GIOIELLI, 2002).

O efeito eutético em misturas não interesterificadas contendo estearina de palma (PS) e oleína de palmiste (PKOo) foi observado por Norizzah *et al.* (2004). Segundo estes autores

o comportamento eutético nas misturas não interesterificadas, ocorre devido às diferenças existentes entre as dimensões moleculares dos triacilgliceróis e a forma polimórfica dos cristais entre as gorduras.

A Figura 3.9 apresenta o diagrama de curvas de iso-sólidos para as misturas de PO/POS antes do processo de interesterificação nas proporções de 95/5, 90,6/9,4, 80/20, 69,4/30,6 e 65/35. Observa-se que não houve depressão nas curvas de sólidos das misturas, o que confirma que as misturas não apresentaram efeito eutético antes da interesterificação química, como encontrado por Norizzah *et al.* (2004) nas misturas de estearina de palma e oleína de palmiste.

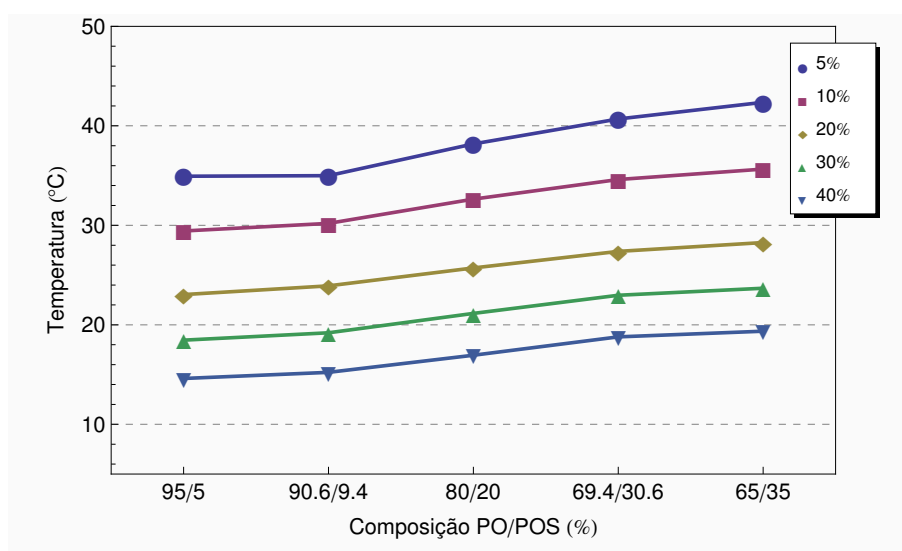


Figura 3.9. Diagrama da curva de iso-sólidos nas misturas PO/POS antes da interesterificação.

Análise estatística do conteúdo de gordura sólida

Foram testados diversos modelos para representar o conteúdo de gordura sólida nas amostras de PO/POS após o processo de interesterificação. De forma análoga à análise realizada com o ponto de fusão, optou-se por realizar os cálculos de forma separada para os dois níveis de catalisador propostos na parte experimental, de 0,2% e 0,4%, respectivamente. Assim, cada análise comporta um DCCR 2² completo, com três repetições no ponto central.

O modelo geral para explicar os valores obtidos nas análises com 0,2% de catalisador é representado pela equação 3.4. A significância estatística dos coeficientes foi determinada de

forma individual para cada temperatura de análise. Podemos observar que a interação dos componentes é necessária para poder gerar um modelo adequado.

$$Y_2 = c_1 + c_2x_1x_2 + c_3x_1^2x_2 + c_4x_1^2x_2^2 \quad (3.4)$$

Onde x_1 e x_2 representam os níveis de % de estearina de palma e a temperatura de reação, respectivamente e Y_2 é a porcentagem do conteúdo de gordura sólida obtido como resposta para as amostras interesterificadas com 0,2% de catalisador. Os coeficientes do modelo de regressão múltipla calculados a partir dos resultados experimentais do conteúdo de gordura sólida estão apresentados na Tabela 3.15. O modelo simplificado omite os coeficientes que não tiveram significância estatística de acordo com a análise de variância ANOVA.

Tabela 3.15. Coeficientes dos modelos obtidos para a análise das misturas PO/POS após interesterificação química com 0,2% de catalisador (MeONa).

Temperatura de análise	c_1	c_2	c_3	c_4
10°C	54,16	0,0054	0,00013	$-2,49 \times 10^{-6}$
20°C	31,13	0,0046	0,00019	$-2,90 \times 10^{-6}$
25°C	21,58	0,0049	0,00005	$-1,82 \times 10^{-6}$
30°C	14,21	0,0023	0,00013	$-1,84 \times 10^{-6}$
35°C	8,48	0,0031	0,00004	$-1,31 \times 10^{-6}$
40°C	5,05	0,0019	0,00008	$-1,22 \times 10^{-6}$
45°C	1,54	0,0017	-	$-4,03 \times 10^{-6}$

A Tabela 3.16 apresenta os indicadores de F-Calculado e p-valor obtidos para os modelos do conteúdo de gordura sólida encontrados a partir dos resultados nas diferentes temperaturas de análise. A medida que a temperatura de análise foi aumentando, a porcentagem dos valores explicados pelo modelo ou coeficiente de correlação (R^2) foi diminuindo, refletindo a instabilidade na composição da mistura decorrente do aumento da temperatura.

As Figuras 3.10, 3.11 e 3.12 mostram as curvas de contorno e as superfícies de resposta para o conteúdo de gordura sólida nas temperaturas de 10°C, 20°C e 35°C das misturas de PO/POS interesterificadas com 0,2% de catalisador. Podemos verificar que, com temperaturas de reação mais baixas o conteúdo de sólidos é diretamente dependente da quantidade de estearina na mistura, e à medida que a temperatura de reação aumenta, o mesmo tende a diminuir. Tal fato confirma a interação não linear dos componentes em determinadas faixas de temperatura de reação.

Tabela 3.16. Indicadores dos modelos obtidos para a análise de misturas PO/POS após interesterificação química com 0,2% de catalisador (MeONa).

Temperatura de análise	G.L. (regres.; resíd.)	F-Calculado	p-valor	R ²
10°C	(3;7)	22,99	0,00053	0,9078
20°C	(3;7)	23,08	0,00052	0,9082
25°C	(3;7)	7,70	0,01278	0,7674
30°C	(3;7)	14,14	0,00235	0,8584
35°C	(3;7)	7,55	0,01344	0,7639
40°C	(3;7)	8,72	0,00919	0,7890
45°C	(2;8)	8,11	0,01190	0,6875

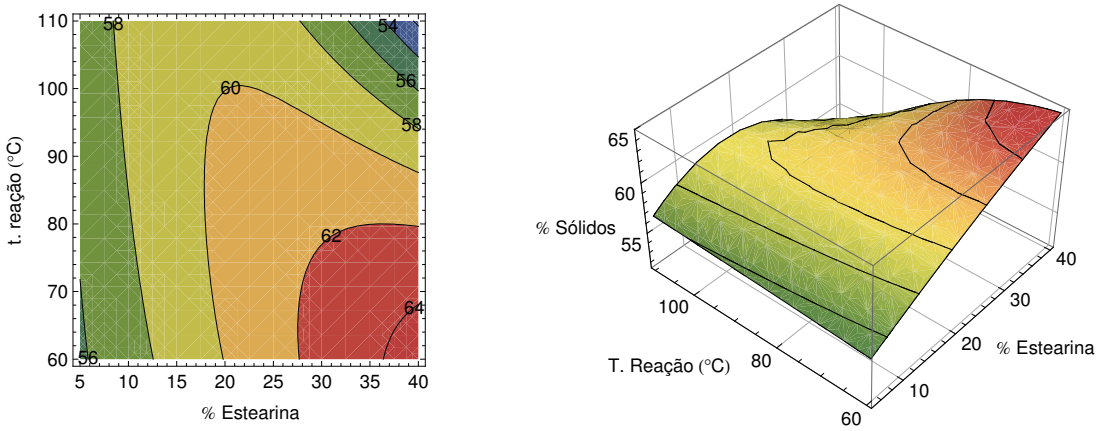


Figura 3.10. Curvas de contorno e gráfico de superfície a 10°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,2% de catalisador.

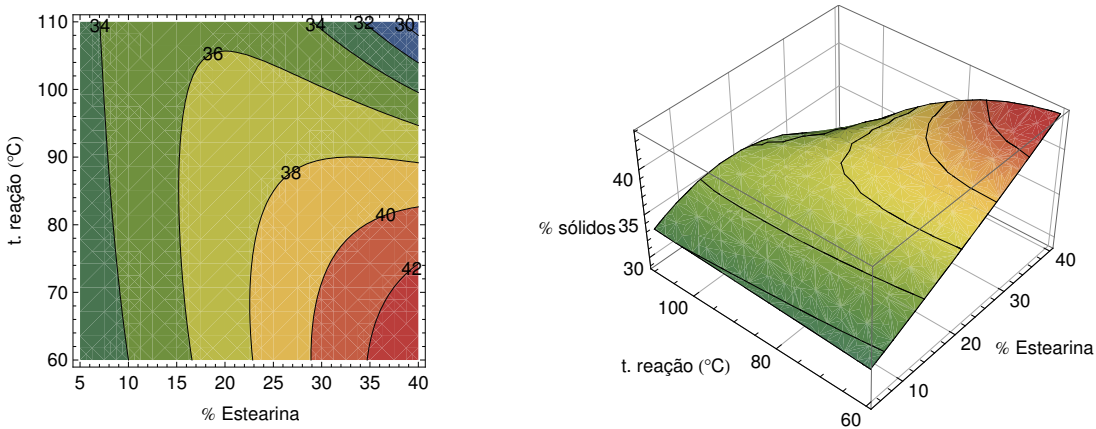


Figura 3.11. Curvas de contorno e gráfico de superfície a 20°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,2% de catalisador.

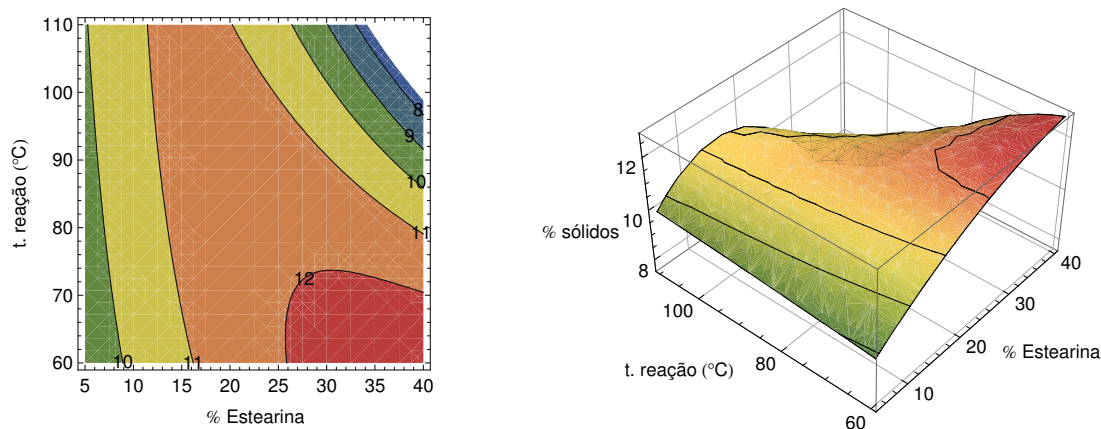


Figura 3.12. Curvas de contorno e gráfico de superfície a 35°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,2% de catalisador.

Quando as misturas foram interesterificadas utilizando o nível de catalisador de 0,4% foi obtido um modelo diferente ao anterior. O referido modelo de regressão múltipla encontrado está representado na equação 3.5 e sugere que as formas lineares da porcentagem de estearina de palma e da temperatura de reação tem um papel mais ativo no conteúdo de gordura sólida quando um nível de catalisador maior é aplicado. Em outras palavras a adição de catalisador parece incrementar o efeito dos componentes na mistura.

$$Y_3 = c_1 + c_2x_1 + c_3x_1^2 + c_4x_1^2x_2 + c_5x_2^2 + c_6x_1x_2^2 \quad (3.5)$$

Na Equação 3.5, x_1 e x_2 representam os níveis de % de estearina de palma e temperatura de reação, respectivamente e, Y_3 é a porcentagem do conteúdo de gordura sólida obtido como resposta para as amostras interesterificadas com 0,4% de catalisador. Os coeficientes do modelo de regressão múltipla neste caso são apresentados na Tabela 3.17.

Tabela 3.17. Coeficientes dos modelos obtidos para a análise de misturas PO/POS após interesterificação química com 0,4% de catalisador (MeONa).

Temp. de análise	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
10°C	77,96	-1,56	0,073	-0,00100	-0,0034	0,00028
20°C	41,50	-	-	-0,00017	-0,0016	0,00009
25°C	45,63	-1,85	0,086	-0,00107	-0,0032	0,00028
30°C	20,32	-	-	-0,00010	-0,0010	0,00005
35°C	19,29	-0,74	0,034	-0,00045	-0,0015	0,00013
40°C	8,58	-	-	-0,00006	-0,0005	0,00003
45°C	9,56	-0,65	0,030	-0,00039	-0,0011	0,00010

A Tabela 3.18 apresenta os indicadores dos modelos encontrados para explicar o conteúdo de gordura sólida nas misturas interesterificadas com 0,4% de catalisador. Pode-se observar que as relações do p-valor para todos os modelos indicam significância estatística ($p < 0,05$). O coeficiente de correlação (R^2) dos modelos com 5 graus de liberdade (10°C, 25°C, 35°C e 45°C) foi melhor do que nos modelos com 3 (20°C, 30°C e 40°C), devido ao fato de que não foi possível encontrar um modelo ajustado para essas temperaturas de análise.

Tabela 3.18. Indicadores dos modelos obtidos para a análise de misturas PO/POS após interesterificação química com 0,4% de catalisador (MeONa).

Temperatura de análise	G.L. (regres.; resíd.)	F-Calc	p-valor	R^2
10°C	(5;5)	24,00	0,00166	0,9600
20°C	(3;7)	6,26	0,02154	0,7285
25°C	(5;5)	16,86	0,00379	0,9440
30°C	(3;7)	5,21	0,03336	0,6907
35°C	(5;5)	8,89	0,01580	0,8989
40°C	(3;7)	4,90	0,03833	0,6776
45°C	(5;5)	32,29	0,00082	0,9700

De maneira geral, os modelos encontrados indicam que houve uma interação complexa entre a porcentagem de estearina e a temperatura de reação das amostras. Foi necessário testar vários tipos de interações antes de chegar a um modelo final que explicasse de forma satisfatória a interação dos componentes em relação à porcentagem de gordura sólida. Apesar do modelo possuir 5 graus de liberdade para as amostras com 0,2% de catalisador e entre 3 e 5 para as amostras com 0,4%, os intervalos de confiança foram adequados para validar o modelo e a pouca variância entre os valores dos coeficientes de uma mesma coluna é um indicador da estabilidade do mesmo.

A seguir são apresentados os gráficos de contorno e superfície de resposta com base nos modelos gerados nas temperaturas de 10°C, 20°C e 35°C com 0,4% de catalisador. As amostras interesterificadas com 0,4% de catalisador apresentaram um melhor rendimento em relação ao conteúdo de gordura sólida nas faixas com menor porcentagem de estearina de palma.

Observando as curvas de contorno das Figuras 3.13, 3.14 e 3.15 é possível constatar que existe uma região de estabilidade onde o efeito dos fatores maximiza a porcentagem de gordura sólida na mistura. Na curva de contorno e na superfície de resposta do conteúdo de gordura a 10°C pode-se visualizar que é possível maximizar o conteúdo de gordura sólida

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

com baixas quantidades de estearina de palma, aproximadamente na faixa de 8% a 17% utilizando uma temperatura de reação de aproximadamente 60°C a 70°C. Este comportamento é muito semelhante ao apresentado pelo conteúdo de gordura a 20°C e 35°C. No caso do conteúdo de gordura a 20°C encontrou-se uma região de estabilidade entre os valores de 9 e 17% de estearina de palma e 60°C a 90°C de temperatura de reação o que incrementaria a facilidade de controle do processo de interesterificação nessa temperatura. Finalmente, pode-se verificar através da curva de contorno e superfície de resposta do conteúdo de gordura sólida a 35°C que os valores de estearina de palma de 5% a 15% e temperatura de reação de 60°C a 80°C são os que maximizam a porcentagem de gordura sólida.

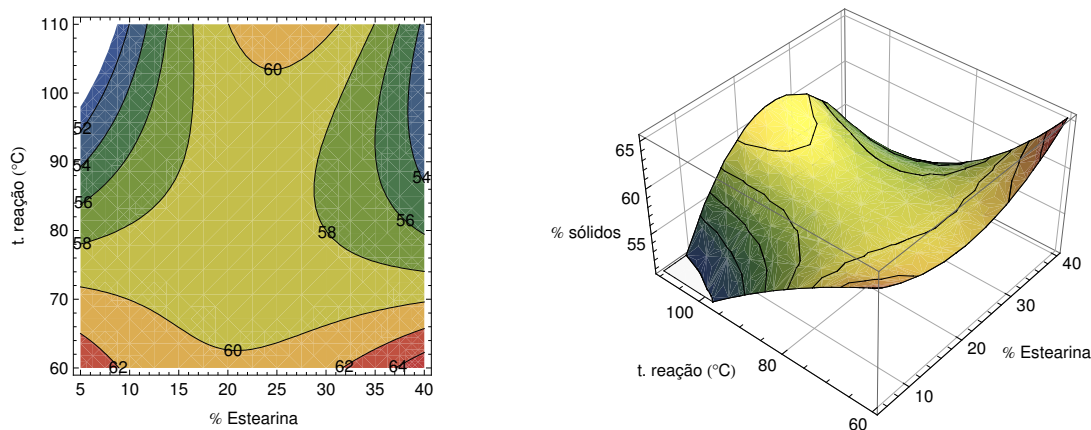


Figura 3.13. Curvas de contorno e gráfico de superfície a 10°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,4% de catalisador.

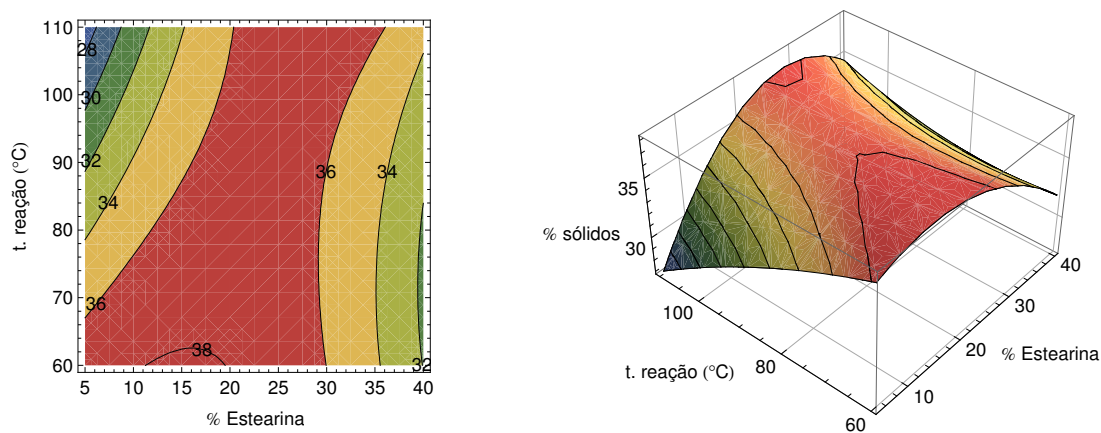


Figura 3.14. Curvas de contorno e gráfico de superfície a 20°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,4% de catalisador.

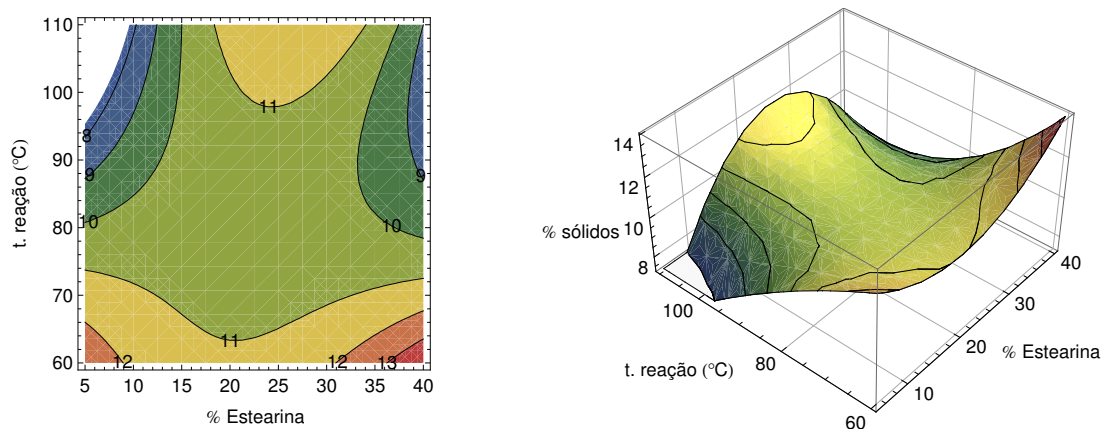


Figura 3.15. Curvas de contorno e gráfico de superfície a 35°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,4% de catalisador.

Notamos que existe, também, uma acentuada diminuição da porcentagem de gordura sólida quando a quantidade de estearina de palma aumenta e os níveis de temperatura de reação são inadequados, na faixa de 75°C a 100°C para todos os casos.

Para mostrar o efeito dos fatores das misturas em relação ao conteúdo de gordura é apresentada a Tabela 3.19 onde são mostradas as condições ótimas de porcentagem de estearina de palma e temperatura de reação utilizados para gerar valores máximos e mínimos de conteúdo de gordura sólida de acordo com os modelos de regressão múltipla encontrados.

Tabela 3.19. Valores máximos e mínimos de conteúdo de gordura sólida estimados pelos modelos de regressão múltipla.

	PO	POS	Temp. Reação (°C)	Conteúdo de Gordura Sólida (%)
10°C (máx)	92,5	7,5	60,0	63,85
10°C (mín)	66,5	33,5	87,8	56,25
20°C (máx)	86,5	13,5	79,0	38,77
20°C (mín)	69,0	31,0	86,6	32,41
35°C (máx)	93,0	7,0	60,0	12,78
35°C (mín)	69,1	30,9	85,9	9,31

3.3.5 Análise da Consistência

A textura, medida como consistência ou plasticidade, é uma das mais importantes características dos produtos gordurosos e é primariamente determinada pelas propriedades físicas dos óleos e gorduras (LIDA; ALI, 1998). Esta propriedade pode ser considerada um as-

pecto funcional das gorduras plásticas, que são misturas de cristais de gordura sólida e óleo líquido, e que suportam determinados níveis de tensões antes de se deformarem. Os cristais de gordura formam uma rede tridimensional, que confere plasticidade ao material (DEMAN, 1983).

Neste trabalho o termo *yield value* é tratado como consistência. Uma gordura pode ser considerada espalhável na faixa entre 100 e 1000 gf/cm², no entanto, os valores ideais de *yield value* estão compreendidos na faixa de 200 a 800 gf/cm².

As Tabelas 3.20 e 3.21 apresentam a consistência das misturas antes e após a interesterificação química em temperaturas de 5°C a 30°C com intervalos de 5°C. Os resultados apresentados na Tabela 3.20 demonstraram que a adição de estearina de palma provocou incremento na consistência de todas as misturas não interesterificadas.

Tabela 3.20. Consistência (gf/cm²) em função da temperatura das misturas PO/POS antes da interesterificação química.

Amostras		Consistência (gf/cm ²)					
PO	POS	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C
95,0	5,0	24643,0	9508,2	4386,1	992,2	268,6	103,5
90,6	9,4	28123,1	10706,2	4792,7	1119,4	307,2	117,1
80,0	20,0	30563,6	12165,9	5115,3	1725,7	614,7	244,8
69,4	30,6	30659,8	15647,9	8622,7	3488,0	1522,0	777,5
65,0	35,0	34337,4	17998,6	10026,2	4385,5	2039,8	1068,5

Analisando a Tabela 3.21 podemos concluir que os resultados obtidos para as diferentes amostras interesterificadas apresentaram altos valores de *yield value* sendo consideradas, segundo a classificação de Haighton (1959), como muito duras e com *yield value* superior a 1500 gf/cm², com exceção das amostras analisadas a 30°C que apresentaram valores na faixa de 211,9 gf/cm² a 1204,4 gf/cm². É importante observar que a variação da consistência das amostras para a condição de ponto central, onde se avalia a repetibilidade do processo, apresenta ligeira variação nas temperaturas de 5°C, 10°C, 15°C onde o desvio padrão dos valores destas amostras é menor, aumentando com temperaturas superiores a 20°C, sendo este um indicador da dificuldade de repetir os resultados nessas temperaturas.

As Figuras 3.16 a 3.20 apresentam as curvas de consistência antes e após a interesterificação química para as diferentes proporções de PO/POS, temperaturas de reação e níveis de catalisador. A interesterificação provocou queda generalizada na consistência das misturas, principalmente em temperaturas mais baixas (< 10°C). O efeito contrário foi visualizado

Tabela 3.21. Consistência (gf/cm²) em função da temperatura das misturas PO/POS interesterificadas.

Amostras				Consistência gf/cm ²					
PO	POS	Cat. (%)	T. (°C)	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C
90,6	9,4	0,2	67	18893,5	11351,1	6500,9	4815,4	3280,4	411,4
69,4	30,6	0,2	67	19681,8	11429,9	8652,9	5159,3	3773,7	723,7
90,6	9,4	0,2	103	15049,1	10015,6	6281,6	3497,2	3416,4	243,8
69,4	30,6	0,2	103	15913,4	6621,8	3921,2	3192,5	2073,7	820,5
80	20	0,2	85	17705,6	15340,7	11584,3	7011,9	2798,8	505,6
80	20	0,2	85	17646,0	15778,2	12842,3	7430,5	2679,8	440,6
80	20	0,2	85	17675,8	15559,4	12213,3	7221,2	2739,3	473,1
95	5	0,2	85	15107,8	12764,7	7455,6	4578,5	2881,1	424,9
65	35	0,2	85	29032,5	18199,5	10490,6	7663,1	5216,0	1204,4
80	20	0,2	60	16186,0	16182,3	10999,7	4644,7	3576,6	503,2
80	20	0,2	110	19422,1	13375,3	9493,2	4560,0	3520,3	430,6
90,6	9,4	0,4	67	19311,2	15141,8	9270,4	4905,1	3341,7	845,6
69,4	30,6	0,4	67	23139,2	13781,7	8790,8	3166,5	2542,8	843,1
90,6	9,4	0,4	103	14634,8	10521,0	7003,5	3127,8	2397,5	211,9
69,4	30,6	0,4	103	17654,5	12847,5	10405,7	5752,1	3326,6	467,2
80	20	0,4	85	17625,6	12971,6	8475,2	4699,5	2850,1	407,2
80	20	0,4	85	17890,3	13210,3	8831,4	5024,8	2601,3	469,1
80	20	0,4	85	17757,9	13091,0	8653,3	4862,1	2725,7	438,1
95	5	0,4	85	15800,5	9608,2	5609,0	2262,9	1022,7	234,4
65	35	0,4	85	14943,3	8336,3	4293,9	2106,5	1398,6	389,9
80	20	0,4	60	13150,4	12722,4	8299,1	4270,0	2603,4	610,0
80	20	0,4	110	14515,3	12904,7	9048,5	3593,8	1724,2	434,1

quando as temperaturas foram mais elevadas com exceção das misturas interesterificadas com 0,4% de catalisador e contendo mais de 30% de estearina de palma.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

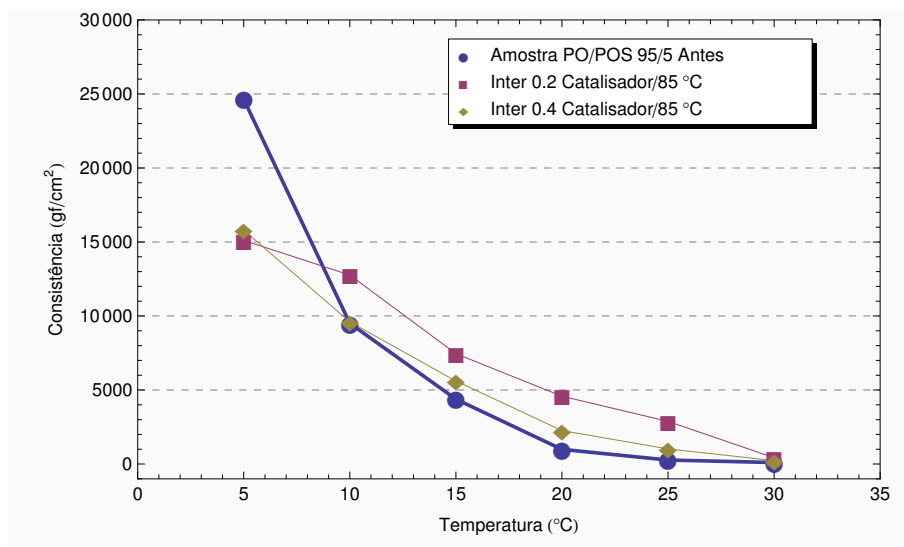


Figura 3.16. Consistência em função da temperatura para as amostras PO/POS 95/5 antes e após a interesterificação química.

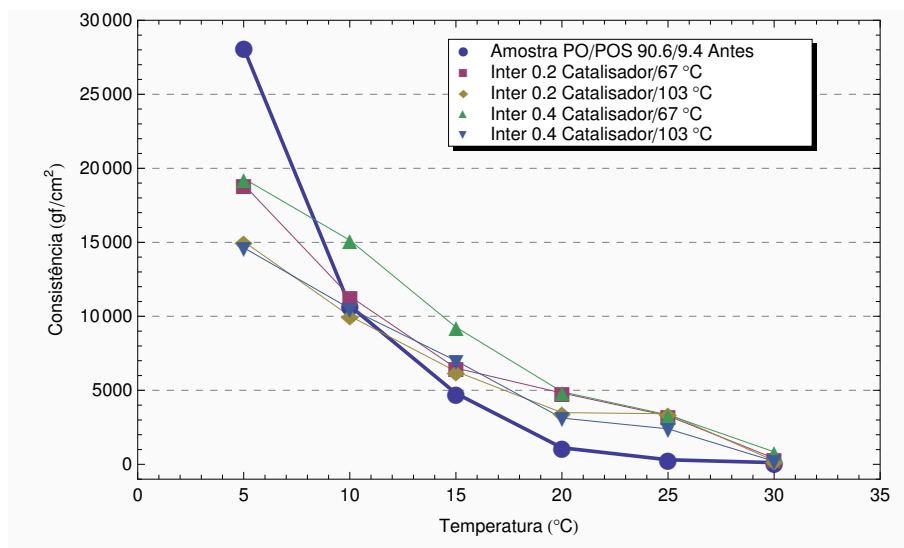


Figura 3.17. Consistência em função da temperatura para as amostras PO/POS 90,6/9,4 antes e após a interesterificação química.

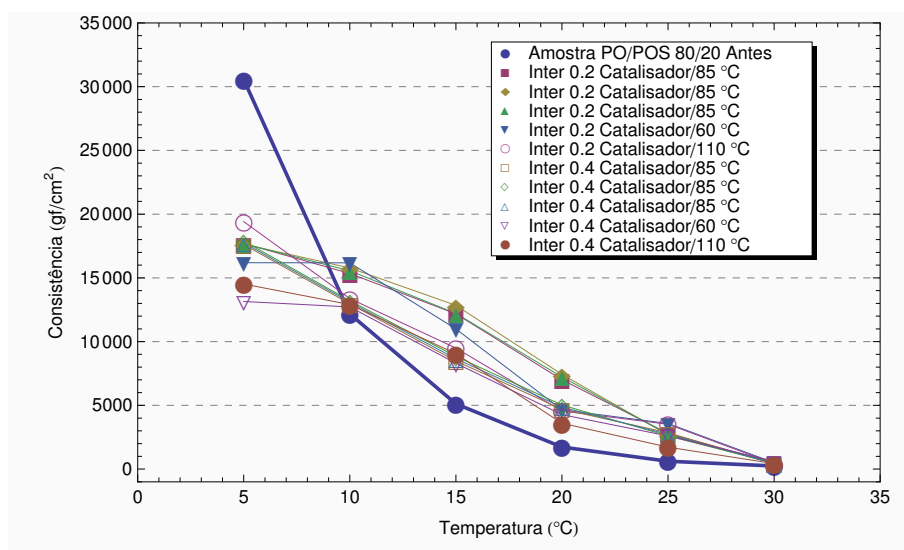


Figura 3.18. Consistência em função da temperatura para as amostras PO/POS 80/20 antes e após a interesterificação química.

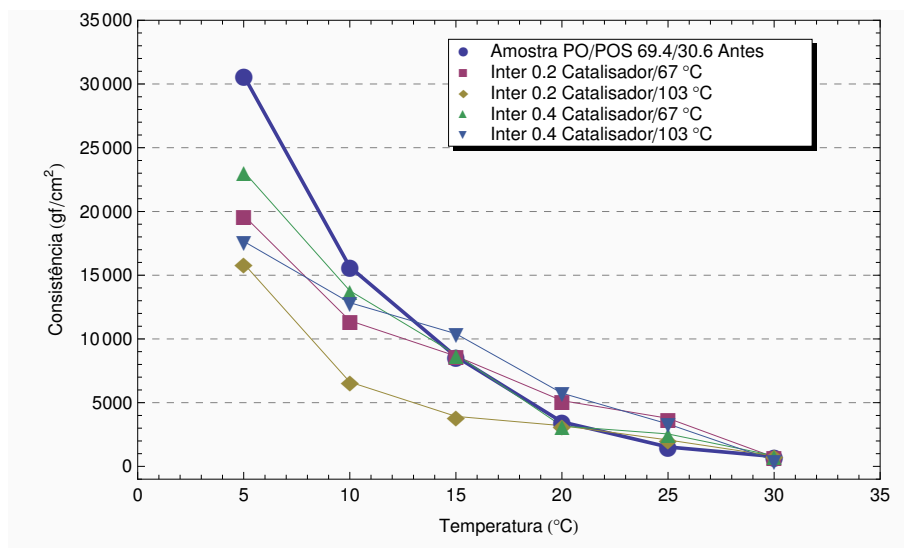


Figura 3.19. Consistência em função da temperatura para as amostras PO/POS 69,4/30,6 antes e após a interesterificação química.

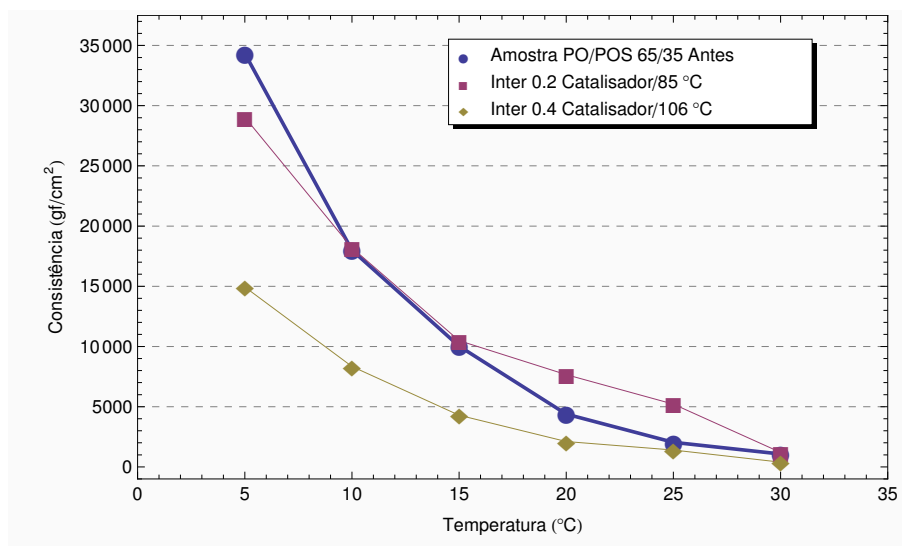


Figura 3.20. Consistência em função da temperatura para as amostras PO/POS 65/35 antes e após a interesterificação química.

A consistência de todas as misturas diminuiu em função do aumento da temperatura de análise. Este fenômeno pode ser explicado pela fusão gradual dos cristais em decorrência do aumento de temperatura e conseqüente destruição da rede cristalina, que confere plasticidade à gordura (DEMAN, 1983). A mudança da consistência em função da temperatura é denominada plasticidade (ERICKSON, 1995).

As amostras apresentaram uma queda da consistência menos acentuada após a interesterificação química, o que indica que o rearranjo provocou melhora na sua plasticidade. As amostras que apresentaram maior valor de consistência na maior parte das temperaturas de análise foram PO/POS 65/35, 0,2% de catalisador e 85°C de temperatura de reação, atingindo 29.032,54 gf/cm² à temperatura de 5°C e 1204,41 gf/cm² à temperatura de 30°C e PO/POS 69,4/30,6, 0,4% de catalisador a 67°C, variando de 23.1039,23 gf/cm² a 5°C até 843,08 gf/cm² à temperatura de 30°C.

De maneira geral, a interesterificação química mostrou-se eficiente para diminuir a consistência das misturas em todas as temperaturas de análise, pois antes da interesterificação elas se apresentaram muito duras.

Análise estatística da consistência

O modelo geral utilizado para explicar os valores de consistência das amostras interesterificadas foi similar ao modelo apresentado para o conteúdo de gordura sólida.

Existe uma forte correlação entre o conteúdo de gordura sólida e a consistência das amostras interesterificadas. Para corroborar com tal afirmação foram escolhidas três amostras interesterificadas contendo diferentes quantidades de estearina, temperaturas de reação e níveis de catalisador e foram geradas as curvas mostradas na Figura 3.21 onde comparamos o conteúdo de gordura sólida com a consistência para as amostras com 9,4%, 5,0%, 30,6% de estearina de palma, 67°C, 85°C, 103°C de temperatura de reação e 0,2%, 0,2%, 0,4% de catalisador, respectivamente. Em outras palavras, obtendo-se dados suficientes de conteúdo de gordura sólida, é possível reproduzir a curva de consistência correspondente a uma determinada amostra utilizando o modelo aproximado da Equação 3.6:

$$Y_{consist} = 290,96\%_{gordura} - 4489,3 \quad (3.6)$$

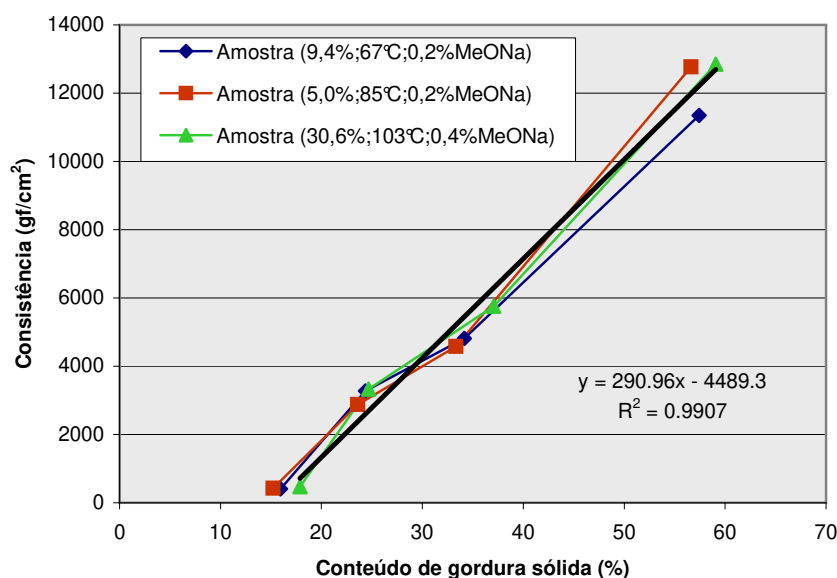


Figura 3.21. Curvas de correlação entre o conteúdo de gordura sólida e a consistência para três amostras aleatórias com diferentes fatores.

O modelo geral com as variáveis codificadas que representam a consistência em gf/cm^2 em função da porcentagem de estearina de palma e temperatura de reação na faixa estudada, após a interesterificação química com 0,2% de catalisador, é mostrado na Equação 3.7.

$$Y_4 = c_1 + c_2x_1 + c_3x_2 + c_4x_1x_2 + c_5x_1x_2^2 + c_6x_1^2 + c_7x_2^2 + c_8\exp(x_1) \quad (3.7)$$

Onde x_1 e x_2 representam os níveis de porcentagem de estearina de palma e a temperatura de reação, respectivamente, e Y_4 é a consistência, obtida como resposta para as amostras

interesterificadas com 0,2% de catalisador. Os coeficientes do modelo de regressão múltipla calculados a partir dos resultados experimentais da consistência são apresentados na Tabela 3.22. Podemos observar que o valor absoluto dos coeficientes varia em cada caso, reflexo das complexas interações entre os fatores. Nem todos os fatores (ou suas combinações) tiveram o valor de $p < 0,05$, portanto, estes não foram considerados na tabela de efeitos.

Tabela 3.22. Coeficientes dos modelos de consistência obtidos para a análise de misturas PO/POS após interesterificação química com 0,2% de catalisador (MeONa).

Temp. Análise	Coeficientes							
	$m(c_1)$	$x_1(c_2)$	$x_2(c_3)$	$x_1x_2(c_4)$	$x_1x_2^2(c_5)$	$x_1^2(c_6)$	$x_2^2(c_7)$	$e^{x_1}(c_8)$
5°C	19172.3	-	-22.05	-	-	-	-	7.40×10^{-12}
10°C	5978.7	-	-	28.50	-0.188	-29.09	-	6.73×10^{-12}
15°C	-3.5	-	-	31.80	-0.204	-30.96	-	3.45×10^{-12}
20°C	910.9	-	-	14.97	-0.096	-14.44	-	2.69×10^{-12}
25°C	12966.3	-	-246.05	-	-0.010	1.45	1.58	1.58×10^{-12}
30°C	532.9	-31.89	-	-	-	1.38	-	-

A Tabela 3.23 apresenta os indicadores de F-Calculado e p-valor obtidos para os modelos de consistência encontrados a partir dos resultados experimentais nas diferentes temperaturas de análise. A maioria dos modelos apresentou bons valores do coeficiente de correlação (R^2) e do p-valor, com exceção das amostras analisadas à temperatura de 20°C. Podemos observar que a medida que a temperatura de análise aumenta, a temperatura de reação vai perdendo influência no processo e a temperatura de 30°C os valores da porcentagem de estearina foram suficientes para elaborar o modelo de regressão.

Tabela 3.23. Indicadores dos modelos de consistência obtidos para a análise das misturas PO/POS após a interesterificação química com 0,2% de catalisador (MeONa).

Temperatura de análise	G.L. (regres.; resid.)	F-Calculado	p-valor	R^2
5°C	(2;8)	20,42	0,0007	0,8361
10°C	(4;6)	6,79	0,0204	0,8191
15°C	(4;6)	6,99	0,0191	0,8234
20°C	(4;6)	5,16	0,0380	0,7748
25°C	(5;5)	11,59	0,0088	0,9206
30°C	(2;8)	52,33	< 0,0001	0,9290

Para o nível de catalisador de 0,4% o modelo de regressão múltipla encontrado está representado pela Equação 3.8. Os coeficientes do modelo de regressão múltipla, neste caso, são apresentados na Tabela 3.24.

$$Y_4 = c_1 + c_2x_1 + c_3x_2 + c_4x_1x_2 + c_5x_1^2 + c_6x_2^2 + c_7\exp(x_1) \quad (3.8)$$

Tabela 3.24. Coeficientes dos modelos de consistência obtidos para a análise das misturas PO/POS após a interesterificação química com 0,4% de catalisador (MeONa).

Temperatura de análise	Coeficientes						
	m (c_1)	x_1 (c_2)	x_2 (c_3)	x_1x_2 (c_4)	x_1^2 (c_5)	x_2^2 (c_6)	e^{x_1} (c_7)
5°C	21384,9	-420,83	-	-	15,64	-0,375	$-5,15 \times 10^{-12}$
10°C	19378,4	-	-121,02	4,18	-7,29	-	$-2,68 \times 10^{-12}$
15°C	10891,1	-	-71,36	3,71	-5,40	-	$-3,11 \times 10^{-12}$
20°C	7893,39	-	-81,56	4,03	-7,69	-	$-0,90 \times 10^{-12}$
25°C	4568,53	-	-40,45	1,53	-2,52	-	$-0,08 \times 10^{-12}$
30°C	1266,44	-	-11,40	0,13	-	-	$-0,18 \times 10^{-12}$

A Tabela 3.25 apresenta os indicadores dos modelos encontrados para explicar os valores da consistência nas misturas interesterificadas com 0,4% de catalisador. Pode-se observar que as relações do p-valor e do coeficiente de correlação (R^2) indicam uma alta significância dos modelos encontrados, para um nível de confiança de $p < 0,05$.

Tabela 3.25. Indicadores dos modelos de consistência obtidos para a análise das misturas PO/POS após interesterificação química com 0,4% de catalisador (MeONa).

Temperatura de análise	G.L. (regres.; resíd.)	F-Calculado	p-valor	R^2
5°C	(4;6)	1,53	0,3047	0,5051
10°C	(4;6)	5,63	0,0314	0,7895
15°C	(4;6)	13,49	0,0037	0,8999
20°C	(4;6)	6,02	0,0270	0,8005
25°C	(4;6)	1,75	0,2564	0,5389
30°C	(3;7)	4,61	$< 0,0439$	0,6641

Nas Figuras 3.22 e 3.23 são apresentadas as curvas de contorno e superfície de resposta da consistência para a temperatura de 30°C e ambos níveis de catalisador: 0,2% e 0,4%. Esses gráficos foram escolhidos por apresentarem valores de consistência na faixa de 200 a 800 gf/cm², considerados como valores ideais de *yield value* para que a gordura seja considerada plástica e espalhável.

Observando a Figura 3.22 podemos verificar que não existe influência da temperatura de reação na temperatura de análise de 30°C.

Através da análise de superfície de resposta e curva de contorno da Figura 3.23, pode-se verificar que existe grande influência da ambos fatores nos níveis de consistência, sendo que

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

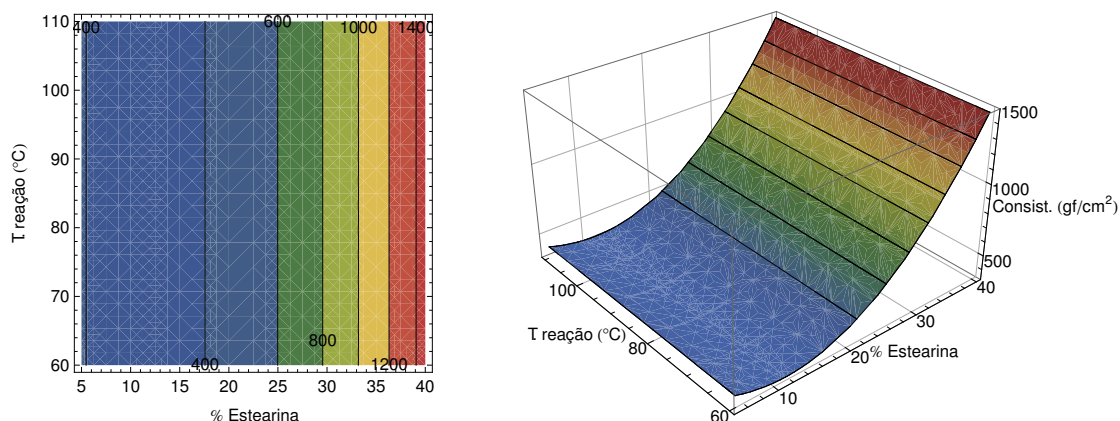


Figura 3.22. Curvas de contorno e gráfico de superfície da consistência a 30°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,2% de catalisador.

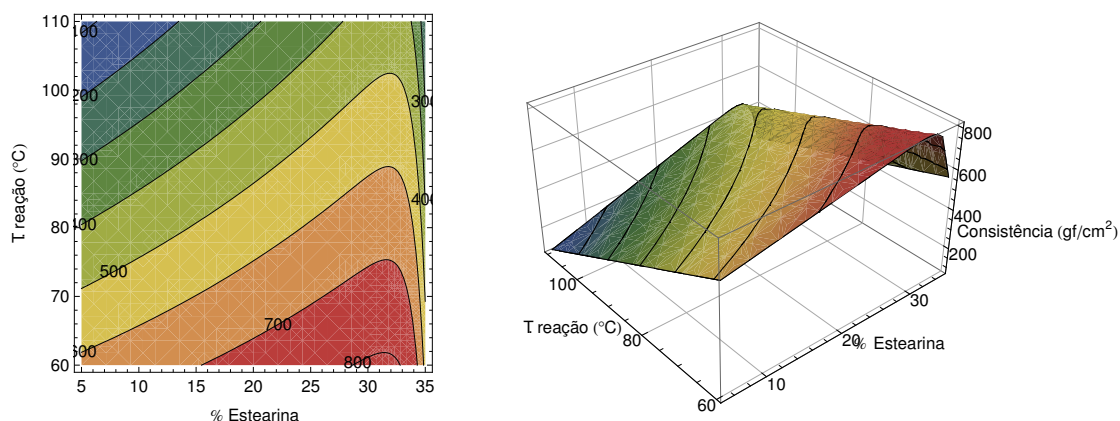


Figura 3.23. Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta da consistência a 30°C das amostras interesterificadas de PO/POS com 0,4% de catalisador.

a região que apresentou menores valores de *yield value* encontra-se na faixa de 25 a 34% de estearina de palma e 80 a 100°C de temperatura de reação.

3.3.6 Estudo das curvas de fusão e cristalização obtidas por DSC

As propriedades físicas de maior interesse da manteiga de cacau e das gorduras em geral são os fenômenos de fusão e cristalização, que acompanham o conteúdo de gordura sólida e o comportamento polimórfico. Grande parte desta informação pode ser obtida utilizando uma técnica que mede a mudança de energia ocorrida durante o resfriamento e o aquecimento de uma amostra de gordura com relação a uma referência. Esta técnica é a Calori-

metria de Varredura Diferencial ou *Differential Scanning Calorimetry*. Durante a cristalização, o comportamento térmico é mais simples, porém na fusão o comportamento das gorduras é muito mais complexo, sendo em geral refletido pela presença de vários picos explicados pela fusão das formas mais instáveis e a recristalização em outras mais estáveis (GILABERT-ESCRIVÁ, 2002).

Os resultados das propriedades térmicas de fusão e cristalização das amostras PO/POS obtidos por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) são apresentados a seguir:

Fusão

As Tabelas 3.26 a 3.28 apresentam os valores das temperaturas *onset*, entalpia de fusão e temperatura de pico, respectivamente, para as amostras de PO/POS antes do processo de interesterificação. A variação na faixa de temperatura *onset* (Tabela 3.26) observada para as amostras antes da interesterificação foi de -10,6°C a -8,4°C para o pico 1 e de 17,2°C a 19,7°C para o pico 2. Em ambos os casos não houve diferenças acentuadas nas temperaturas de início do processo de fusão. No entanto, podemos observar ligeira tendência ao aumento da temperatura *onset* no segundo pico à medida que a quantidade de estearina de palma aumenta. A correlação anteriormente mencionada acontece também quando observamos o desenvolvimento da temperatura de pico apresentada na Tabela 3.28, de forma proporcional à temperatura *onset*. Em outras palavras, existe estreita correlação entre ambas as medidas.

No caso da entalpia de fusão para as amostras não interesterificadas, os valores estiveram na faixa de 22,42 J/g a 32,54 J/g para o pico 1 e 26,97 J/g a 55,89 J/g para o pico 2. Observou-se grande variação no valor da entalpia para ambos os picos em relação à porcentagem de estearina de palma, destacando-se a amostra com 30,6% de estearina de palma, a mesma que apresentou os maiores valores de entalpia em ambos os picos, sendo no caso do segundo, 72% mais alto do que a segunda amostra (35% de estearina), com maior entalpia de fusão. A entalpia do segundo pico foi maior do que a do primeiro nas amostras com maior conteúdo de estearina.

As Tabelas 3.29 a 3.31 apresentam os valores das temperaturas *onset*, entalpia de fusão e temperatura de pico, respectivamente, para as amostras de PO/POS após o processo de interesterificação química.

A maioria das amostras interesterificadas de PO/POS analisadas por DSC apresentaram 3 picos nos termogramas gerados. A temperatura *onset* do primeiro pico variou na faixa

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 3.26. Temperatura *onset* (°C) em curvas de fusão das amostras PO/POS antes da interesterificação química.

PO	POS	Pico 1	Pico 2
95,0	5,0	-10,586	17,433
90,6	9,4	-8,474	17,266
80,0	20,0	-10,666	19,016
69,4	30,6	-11,203	19,000
65,0	35,0	-10,584	19,683

Tabela 3.27. Entalpia de fusão (J/g) das amostras PO/POS antes da interesterificação química.

PO	POS	Pico 1	Pico 2
95,0	5,0	28,143	26,971
90,6	9,4	32,546	31,085
80,0	20,0	26,145	32,383
69,4	30,6	39,856	55,887
65,0	35,0	22,422	32,400

Tabela 3.28. Temperatura de pico (°C) em curvas de fusão das amostras PO/POS antes da interesterificação química.

PO	POS	Pico 1	Pico 2
95,0	5,0	0,133	16,800
90,6	9,4	0,133	16,966
80,0	20,0	1,300	19,300
69,4	30,6	1,633	20,466
65,0	35,0	0,8	20,633

de -19,3°C a -10,6°C, no segundo de 4,8°C a 10,4°C e, no terceiro, de 8,86°C a 18,9°C. A interesterificação das misturas com 0,4% de catalisador apresentou melhor desempenho para evitar o fenômeno de recristalização observado nas misturas não interesterificadas. No caso das amostras interesterificadas com 0,2% de catalisador observou-se oscilação do valor da temperatura *onset* para todas as amostras o que não ocorreu com os valores das amostras interesterificadas com 0,4% de catalisador que apresentaram um comportamento homogêneo.

Os valores de entalpia de fusão (Tabela 3.30) das amostras de PO/POS interesterificadas para o primeiro pico estiveram na faixa de 5,45 J/g a 26,13 J/g. De forma geral, os valores de entalpia das amostras interesterificadas com 0,2% de catalisador foram maiores do que das amostras com 0,4%, exceto no caso das amostras com PO/POS de 80/20 interesterificada na temperatura de reação de 60°C, onde a entalpia da amostra interesterificada com 0,4% de

Tabela 3.29. Temperatura *onset* (°C) em curvas de fusão das amostras PO/POS após a interesterificação química.

PO	POS	Temp (°C)	Catalisador (%)	Pico 1	Pico 2	Pico 3
90,6	9,4	67	0,2	-18,793	-	14,677
69,4	30,6	67	0,2	-19,095	9,290	16,757
90,6	9,4	103	0,2	-18,757	-	14,581
69,4	30,6	103	0,2	-10,743	-	18,850
80,0	20,0	85	0,2	-10,420	8,312	17,300
80,0	20,0	85	0,2	-10,696	9,097	16,546
80,0	20,0	85	0,2	-9,872	8,7045	16,923
95,0	5,0	85	0,2	-19,060	-	15,270
65,0	35,0	85	0,2	-18,892	8,936	16,772
80,0	20,0	60	0,2	-10,853	-	8,864
80,0	20,0	110	0,2	-19,326	8,639	17,369
90,6	9,4	67	0,4	-17,320	5,166	17,920
69,4	30,6	67	0,4	-17,687	5,266	17,098
90,6	9,4	103	0,4	-18,542	6,918	16,474
69,4	30,6	103	0,4	-19,110	6,333	17,192
80,0	20,0	85	0,4	-17,409	6,067	16,844
80,0	20,0	85	0,4	-19,019	8,474	17,493
80,0	20,0	85	0,4	-18,214	7,271	17,169
95,0	5,0	85	0,4	-17,890	5,765	16,495
65,0	35,0	85	0,4	-17,799	5,706	15,966
80,0	20,0	60	0,4	-19,275	4,789	16,443
80,0	20,0	110	0,4	-18,575	7,144	17,071

catalisador foi maior do que a amostra com 0,2%.

No caso do segundo pico, este não foi identificado em algumas das amostras interesterificadas com 0,2% de catalisador como mostrado nas Tabelas 3.29 a 3.31. Mas em todos os casos, a entalpia de fusão deste pico nas amostras interesterificadas com 0,4% de catalisador foi maior.

Finalmente, a entalpia de fusão (Tabela 3.30) no terceiro pico apresentou um comportamento heterogêneo para ambos níveis de catalisador, comportamento que também foi notado no caso do conteúdo de gordura sólida para diferentes níveis de catalisador. Neste caso, os valores de entalpia de fusão variaram entre 37,94 J/g e 78,5 J/g. Cabe destacar que os valores superiores foram obtidos por duas amostras: a primeira com 5% de PO/POS, 85°C de temperatura de reação e 0,2% de catalisador e a segunda com 20% de PO/POS, 60°C de temperatura de reação e 0,4% de catalisador.

Os valores obtidos indicam que as gorduras interesterificadas com 0,2% de catalisador

Tabela 3.30. Entalpia de fusão (J/g) das amostras PO/POS após a interesterificação química.

PO	POS	Temp (°C)	Catalisador (%)	Pico 1	Pico 2	Pico 3
90,6	9,4	67	0,2	11,277	-	53,405
69,4	30,6	67	0,2	10,474	4,401	46,622
90,6	9,4	103	0,2	10,077	-	54,967
69,4	30,6	103	0,2	26,132	-	37,938
80,0	20,0	85	0,2	9,813	5,857	46,772
80,0	20,0	85	0,2	10,000	3,829	42,037
80,0	20,0	85	0,2	9,9065	4,843	44,405
95,0	5,0	85	0,2	14,856	-	78,840
65,0	35,0	85	0,2	8,507	4,473	51,555
80,0	20,0	60	0,2	10,016	-	50,537
80,0	20,0	110	0,2	9,498	5,592	46,361
90,6	9,4	67	0,4	5,450	6,182	46,079
69,4	30,6	67	0,4	7,982	8,920	53,261
90,6	9,4	103	0,4	10,394	8,823	56,705
69,4	30,6	103	0,4	13,861	10,425	71,599
80,0	20,0	85	0,4	9,598	8,826	49,473
80,0	20,0	85	0,4	7,514	5,754	43,085
80,0	20,0	85	0,4	8,556	7,290	46,279
95,0	5,0	85	0,4	8,174	9,532	42,161
65,0	35,0	85	0,4	7,132	7,851	45,713
80,0	20,0	60	0,4	17,446	13,371	78,849
80,0	20,0	110	0,4	9,317	8,763	49,420

foram mais difíceis de fundir nas condições de análise, com a exceção mencionada anteriormente.

Os dados de temperatura de pico apresentados na Tabela 3.31 das amostras após a interesterificação química apresentaram-se semelhantes para ambos níveis de concentração de catalisador, sendo superiores quando comparados com os valores de temperatura de pico das amostras não interesterificadas. Este fato sugere que a fusão das amostras tornou-se mais difícil após o processo.

Tabela 3.31. Temperatura de pico (°C) em curvas de fusão das amostras PO/POS após a interesterificação química.

PO	POS	Temp (°C)	Catalisador (%)	Pico 1	Pico 2	Pico 3
90,6	9,4	67	0,2	-2,734	-	41,016
69,4	30,6	67	0,2	-3,000	12,166	41,833
90,6	9,4	103	0,2	-2,317	-	41,600
69,4	30,6	103	0,2	2,350	-	40,933
80,0	20,0	85	0,2	-0,167	11,166	40,916
80,0	20,0	85	0,2	-3,317	11,766	40,766
80,0	20,0	85	0,2	-1,742	11,466	40,841
95,0	5,0	85	0,2	-2,067	-	41,433
65,0	35,0	85	0,2	-3,150	11,933	41,933
80,0	20,0	60	0,2	-3,067	-	41,433
80,0	20,0	110	0,2	-2,982	11,600	41,433
90,6	9,4	67	0,4	-3,084	10,333	39,833
69,4	30,6	67	0,4	-2,984	9,850	40,016
90,6	9,4	103	0,4	-2,484	10,933	40,600
69,4	30,6	103	0,4	-2,834	11,583	40,500
80,0	20,0	85	0,4	-2,734	10,350	41,823
80,0	20,0	85	0,4	-2,984	11,350	41,516
80,0	20,0	85	0,4	-2,859	10,850	41,670
95,0	5,0	85	0,4	-2,667	9,833	38,166
65,0	35,0	85	0,4	-2,984	9,266	39,516
80,0	20,0	60	0,4	-2,650	10,266	40,016
80,0	20,0	110	0,4	-2,584	11,083	41,166

As Figuras 3.24 e 3.25 mostram os termogramas de fusão das amostras de PO/POS com 95/5 e 69,4/30,6 antes e após o processo de interesterificação química. Essas amostras foram escolhidas por serem as mais representativas em relação à forma da curva. Podemos observar, nas curvas antes da interesterificação, que ambas as amostras apresentaram parte da curva de fusão abaixo da linha de base. Tal característica foi observada por Nassu e Gonçalves (1999) num estudo realizado com óleo de palma sendo considerada a porção da curva abaixo da linha de base um efeito exotérmico, ou seja, a recristalização de uma parcela da gordura seguida da sua fusão junto da fração sólida do óleo em estudo. Este mesmo efeito exotérmico foi verificado para a estearina da gordura de frango antes e após a interesterificação química (CHIU, 2006).

Após a interesterificação química verificou-se a atenuação do efeito exotérmico ou inclusive sua exclusão para algumas amostras. Tal fato está relacionado ao aumento da velocidade de cristalização pelo processo de interesterificação, evitando que houvesse cristalização

simultânea associada ao processo de fusão.

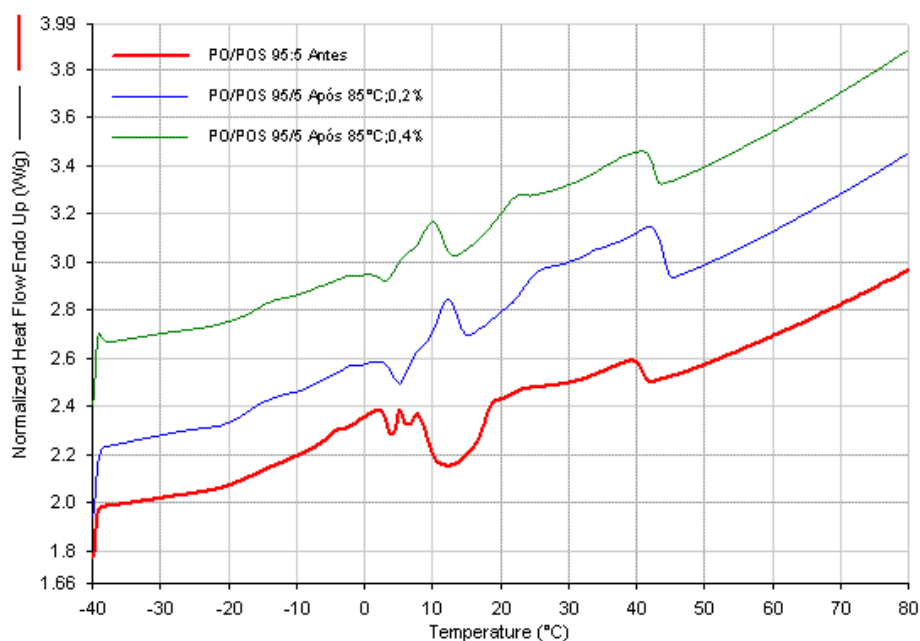


Figura 3.24. Curvas de fusão antes e após a reação de interesterificação químicas das amostras PO/POS de 95/5.

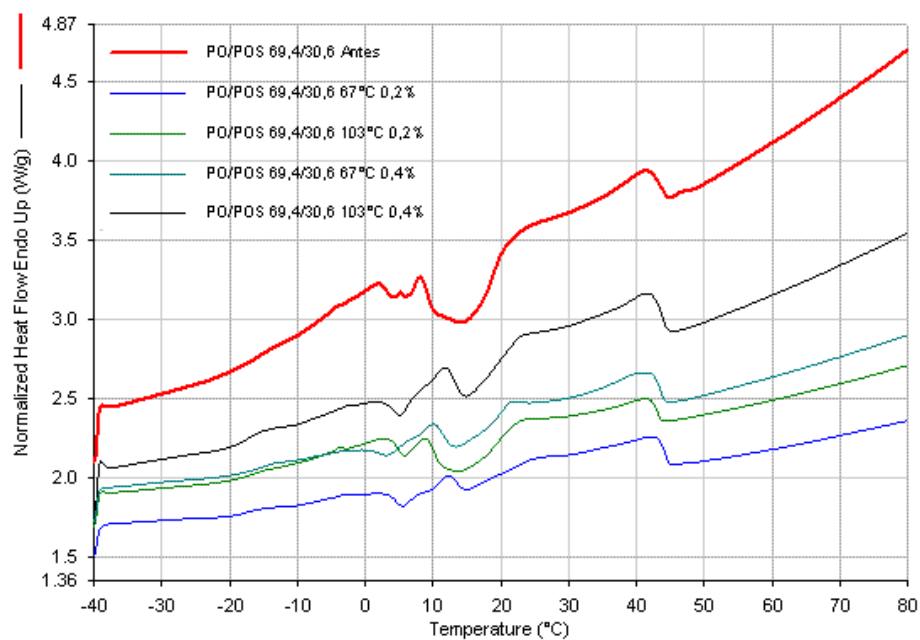


Figura 3.25. Curvas de fusão antes e após a reação de interesterificação químicas das amostras PO/POS de 69,4/30,6.

Os termogramas evidenciaram que a amostra não interesterificada contendo 5% de estearina de palma requer menos energia para ser fundida do que a amostra com 30,6%. Contudo, após o processo de interesterificação foi observado comportamento heterogêneo nos termogramas: para as amostras de PO/POS de 95/5. Pode-se observar que quando foi interesterificada com 0,2% de nível de catalisador ela precisou de mais energia para fundir do que antes da interesterificação. Já com a amostra interesterificada com 0,4% de catalisador, ocorreu o contrário, como é evidenciado pela Figura 3.24. No caso das amostras com PO/POS de 69,4/30,6 (Figura 3.25), a única que manteve perfil semelhante à curva antes da interesterificação foi a amostra interesterificada com 0,4% de catalisador e 103°C de temperatura de reação, sendo que todas as demais mostraram um perfil menor.

Conforme a Figura 3.24, podemos observar que a temperatura final ou temperatura de fusão da amostra de PO/POS 95/5 (41,6°C) aumentou após o processo de interesterificação química, sendo maior na amostra interesterificada com 0,2% (44,7°C) que com 0,4% (43,2°C), fato corroborado pela análise do ponto de fusão mostrada na Tabela 3.9.

As temperaturas finais obtidas para os termogramas das mistura de PO/POS 67,4/30,6 estiveram na faixa de 43,7°C a 44,9°C. A menor temperatura final neste caso foi a da mistura interesterificada em 103°C de temperatura de reação e 0,2% de catalisador.

Cristalização

As Tabelas 3.32 a 3.34 apresentam os valores das temperaturas *onset*, entalpia de cristalização e temperatura de pico, respectivamente, para as amostras de PO/POS antes do processo de interesterificação química.

Tabela 3.32. Temperatura *onset* (°C) em curvas de cristalização das amostras PO/POS antes da interesterificação química.

PO	POS	Pico 1	Pico 2
65,0	35,0	3,939	21,963
69,4	30,6	4,953	21,500
80,0	20,0	4,403	20,820
90,6	9,4	2,846	17,837
95,0	5,0	3,216	17,797

Os termogramas gerados para estas amostras mostraram a existência de dois picos. A variação na faixa de temperatura *onset* (Tabela 3.32) observada para as amostras antes da interesterificação foi de 2,8°C a 5,0°C para o pico 1 e de 17,8°C a 22,0°C para o pico 2. Em

Tabela 3.33. Entalpia de cristalização (J/g) das amostras PO/POS antes da interesterificação química.

PO	POS	Pico 1	Pico 2
65,0	35,0	-26,499	-18,101
69,4	30,6	-40,490	-24,043
80,0	20,0	-26,056	-13,885
90,6	9,4	-28,420	-13,564
95,0	5,0	-29,577	-11,878

Tabela 3.34. Temperatura de pico (°C) em curvas de cristalização das amostras PO/POS antes da interesterificação química.

PO	POS	Pico 1	Pico 2
65,0	35,0	0,8	20,633
69,4	30,6	1,633	20,466
80,0	20,0	1,300	19,300
90,6	9,4	0,133	16,966
95,0	5,0	0,133	16,800

ambos os casos não houve diferenças acentuadas na temperaturas de início do processo de cristalização. No entanto, podemos observar também uma ligeira tendência ao aumento da temperatura *onset* no segundo pico a medida que a quantidade de estearina de palma aumenta. Este fato está de acordo com os valores de temperatura *onset* encontrados para o óleo de palma, que foram identificados em torno de 1,8°C e 28,6°C para a estearina de palma por Nassu e Gonçalves (1999).

A correlação anteriormente mencionada também ocorreu quando observamos o desenvolvimento da temperatura de pico como observado na Tabela 3.34. Em outras palavras, ela aumenta à medida que a quantidade de estearina de palma aumenta nas amostras.

No caso da entalpia de cristalização (Tabela 3.33) para as amostras não interesterificadas os valores estiveram na faixa de -40,49 J/g a -26,06 J/g para o pico 1 e -24,04 J/g a -11,89 J/g para o pico 2. A entalpia de cristalização para o segundo pico foi aumentando em termos absolutos a medida que a porcentagem de estearina foi aumentada nas amostras até a concentração de 30,6%. A partir desse ponto houve diminuição do valor absoluto da entalpia, fato observado para ambos os picos. Novamente, a amostra contendo 30,6% de estearina de palma apresentou os maiores valores, em termos absolutos, de entalpia de cristalização.

As Tabelas 3.35 a 3.37 apresentam os valores das temperaturas *onset*, entalpia de cristalização e temperatura de pico, respectivamente, para as amostras de PO/POS após o processo

de interesterificação química.

Todas as amostras interesterificadas de PO/POS analisadas por DSC apresentaram 2 picos nos termogramas gerados. A temperatura *onset* (Tabela 3.35) do primeiro pico variou na faixa de 5,1°C a 8,1°C e no segundo de 21,2°C a 25,5°C. Houve diferença significativa no comportamento da temperatura *onset* para todos os picos entre as amostras interesterificadas com diferentes níveis de catalisador.

Os valores de entalpia de cristalização das amostras de PO/POS interesterificadas (Tabela 3.36) para o primeiro pico estiveram na faixa de -39,77 J/g a -17,76 J/g. Foi observada grande variabilidade no valor da entalpia de cristalização para ambos os níveis de catalisador, sendo que as amostras interesterificadas com 0,4% de catalisador apresentaram os dois maiores valores, em termos absolutos, de entalpia. Esses valores ocorreram para as amostras com porcentagem de estearina e temperatura de reação de 30,6% a 103°C e 20% a 60°C, respectivamente.

Tabela 3.35. Temperatura *onset* (°C) em curvas de cristalização das amostras PO/POS após a interesterificação química.

PO	POS	Temp (°C)	Metóxido	Pico 1	Pico 2
90,6	9,4	67	0,2	6,979	25,454
69,4	30,6	67	0,2	7,477	24,828
90,6	9,4	103	0,2	7,292	24,106
69,4	30,6	103	0,2	5,106	23,089
80,0	20,0	85	0,2	7,190	23,029
80,0	20,0	85	0,2	6,925	24,426
80,0	20,0	85	0,2	7,058	23,728
95,0	5,0	85	0,2	7,702	25,271
65,0	35,0	85	0,2	7,793	23,973
80,0	20,0	60	0,2	7,179	25,160
80,0	20,0	110	0,2	7,213	23,241
90,6	9,4	67	0,4	7,476	22,850
69,4	30,6	67	0,4	7,142	21,827
90,6	9,4	103	0,4	7,057	21,248
69,4	30,6	103	0,4	8,147	24,655
80,0	20,0	85	0,4	7,253	21,815
80,0	20,0	85	0,4	7,230	23,315
80,0	20,0	85	0,4	7,242	22,565
95,0	5,0	85	0,4	6,815	21,565
65,0	35,0	85	0,4	6,996	21,087
80,0	20,0	60	0,4	7,863	23,378
80,0	20,0	110	0,4	7,067	21,676

Tabela 3.36. Entalpia de cristalização (J/g) das amostras PO/POS após a interesterificação química.

PO	POS	Temp (°C)	Metóxido	Pico 1	Pico 2
90,6	9,4	67	0,2	-24,544	-15,624
69,4	30,6	67	0,2	-23,204	-16,960
90,6	9,4	103	0,2	-25,137	-15,894
69,4	30,6	103	0,2	-26,658	-15,464
80,0	20,0	85	0,2	-24,101	-16,345
80,0	20,0	85	0,2	-22,119	-15,532
80,0	20,0	85	0,2	-23,110	-15,939
95,0	5,0	85	0,2	-32,538	-21,312
65,0	35,0	85	0,2	-24,813	-19,034
80,0	20,0	60	0,2	-22,569	-16,273
80,0	20,0	110	0,2	-24,906	-16,739
90,6	9,4	67	0,4	-17,758	-17,893
69,4	30,6	67	0,4	-19,849	-19,093
90,6	9,4	103	0,4	-27,308	-18,605
69,4	30,6	103	0,4	-34,432	-25,084
80,0	20,0	85	0,4	-21,407	-17,152
80,0	20,0	85	0,4	-23,039	-16,700
80,0	20,0	85	0,4	-22,223	-16,926
95,0	5,0	85	0,4	-23,099	-15,624
65,0	35,0	85	0,4	-19,592	-15,697
80,0	20,0	60	0,4	-39,765	-29,646
80,0	20,0	110	0,4	-25,689	-18,967

As temperaturas de pico nas curvas de cristalização mostraram-se semelhantes aos valores de temperatura de pico obtidos antes da interesterificação, no caso do pico 2. Após o processo de interesterificação química, os valores de temperatura de pico quase não apresentaram variação para ambos os níveis de catalisador. Em relação ao pico 1, houve incremento da temperatura de pico após a interesterificação.

Tabela 3.37. Temperatura de pico (°C) em curvas de cristalização das amostras PO/POS após a interesterificação química.

PO	POS	Temp (°C)	Metóxido	Pico 1	Pico 2
90,6	9,4	67	0,2	4,666	23,500
69,4	30,6	67	0,2	4,633	21,966
90,6	9,4	103	0,2	4,633	21,966
69,4	30,6	103	0,2	2,133	20,466
80,0	20,0	85	0,2	4,633	21,633
80,0	20,0	85	0,2	4,800	21,300
80,0	20,0	85	0,2	4,717	21,467
95,0	5,0	85	0,2	4,466	22,800
65,0	35,0	85	0,2	4,633	20,800
80,0	20,0	60	0,2	4,800	22,300
80,0	20,0	110	0,2	4,466	21,466
90,6	9,4	67	0,4	4,966	21,466
69,4	30,6	67	0,4	4,130	20,466
90,6	9,4	103	0,4	4,133	19,800
69,4	30,6	103	0,4	5,633	22,133
80,0	20,0	85	0,4	4,300	20,300
80,0	20,0	85	0,4	4,633	21,133
80,0	20,0	85	0,4	4,467	20,717
95,0	5,0	85	0,4	4,633	20,133
65,0	35,0	85	0,4	3,966	19,300
80,0	20,0	60	0,4	4,966	20,300
80,0	20,0	110	0,4	4,500	20,500

As Figuras 3.26 e 3.27 mostram os termogramas de cristalização das amostras de PO/POS com 95/5 e 69,4/30,6 antes e após o processo de interesterificação química. Essas amostras foram escolhidas por serem as mais representativas em relação à forma da curva.

As curvas de cristalização das misturas PO/POS 95/5 e 69,4/30,6 antes e após a interesterificação química apresentaram dois picos distintos atribuídos às duas soluções sólidas que se formam pela mistura de óleo de palma e estearina de palma. O pico maior é correspondente à fração mais sólida (fração estearina) e o menor, corresponde à fração oleína. Tan e Che-Man (2002) obtiveram perfis idênticos aos encontrados no presente estudo para o óleo de palma e para a estearina de palma, utilizando velocidades de resfriamento na faixa de 1 a 20°C/min.

Após o processo de interesterificação química verificou-se aumento na velocidade de cristalização das amostras de PO/POS 95/5 apresentando temperatura final de cristalização maior. No caso das misturas de PO/POS 69,4/30,6 houve o mesmo comportamento com

exceção para a amostra interesterificada a 103°C e 0,2% de catalisador. De forma geral, a entalpia de cristalização tende a aumentar após a interesterificação, o que significa que existe maior fluxo de calor, o que explicaria o menor tempo requerido para as amostras interesterificadas cristalizarem.

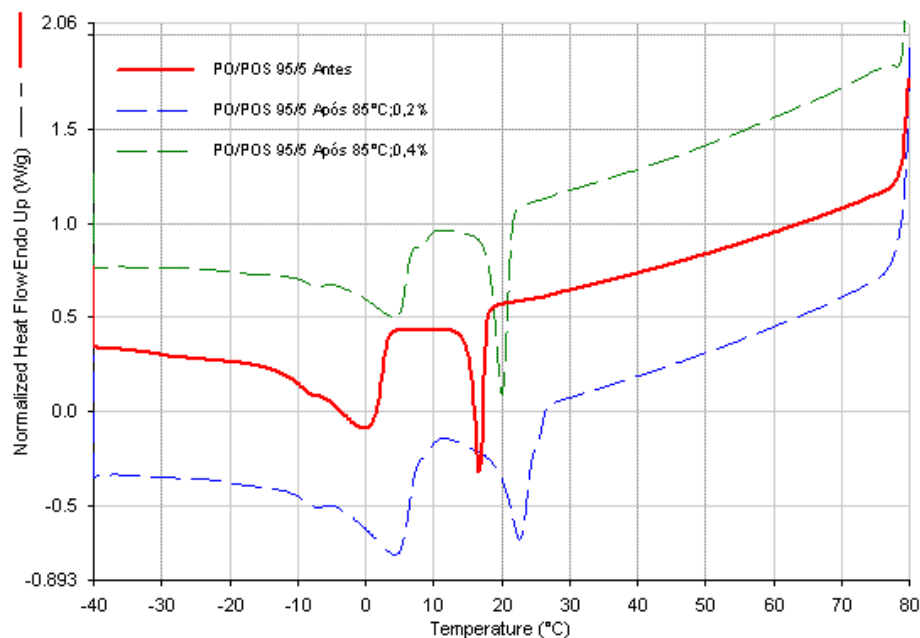


Figura 3.26. Curvas de cristalização antes e após a reação de interesterificação química das amostras PO/POS de 95/5.

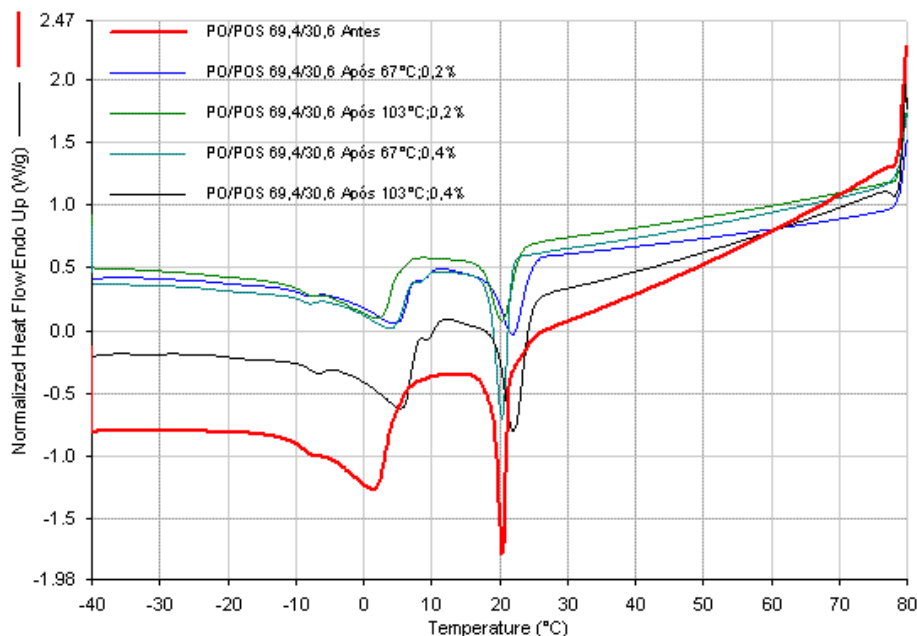


Figura 3.27. Curvas de cristalização antes e após a reação de interesterificação química das amostras PO/POS de 69,4/30,6.

3.3.7 Conclusões

Os pontos de fusão das misturas PO/POS verificados antes da interesterificação química apresentaram correlação estatisticamente significativa com a porcentagem de estearina de palma. Contudo a mesma tendeu a desaparecer após o processo de interesterificação, ou seja, não houve interação entre os componentes, não sendo possível estabelecer um modelo para a resposta ponto de fusão em função das variáveis porcentagem de estearina de palma e temperatura de reação, para ambos teores de catalisador.

Com relação ao conteúdo de gordura sólida das amostras PO/POS não interesterificadas foi possível observar o aumento com a adição de estearina de palma e diminuição com o incremento da temperatura de análise. As misturas interesterificadas com 0,2% de catalisador a temperaturas de reação mais baixas apresentaram conteúdo de sólidos diretamente dependente da quantidade de estearina na mistura. À medida que a temperatura de reação aumenta, o conteúdo de sólidos tendeu a diminuir. A interesterificação com 0,4% de catalisador sugere que a porcentagem de estearina de palma e a temperatura de reação apresentam maior influência no conteúdo de gordura sólida. As amostras interesterificadas com 0,4% de catalisador apresentaram melhor rendimento em relação ao conteúdo de gordura sólida nas

faixas com menor porcentagem de estearina de palma.

A adição de estearina de palma ao óleo de palma nas misturas não interesterificadas provocou incremento da consistência em todas as temperaturas analisadas. A interesterificação química provocou queda generalizada na consistência das misturas principalmente em temperaturas mais baixas. A curva de consistência das misturas apresentou diminuição de sua inclinação mostrando que a interesterificação provocou melhora na plasticidade das misturas. Nas misturas interesterificadas com 0,2% de catalisador a influência da variável temperatura de reação foi diminuindo à medida que a temperatura de análise foi aumentando. Com relação às amostras interesterificadas com 0,4% de catalisador a influência de ambas as variáveis, tanto porcentagem de estearina, quanto temperatura de reação mantiveram-se para todas as temperaturas.

Referências Bibliográficas

AGROPALMA. **Estearina de Palma**. 2007. Disponível em:

<<http://www.agropalma.com.br/default.aspx?pagid=GPDDVLVN>>. Acesso em: 02-Ago-2007.

ANTONIOSI-FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by hRGC. **Chromatographia**, v. 40, p. 557–562, 1995.

AOCS. **Official Methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, 2004.

AZADMARD-DAMIRCHI, S. S. **Olive Oil: Phytosterols, Tracing of Adulteration with Hazelnut Oil and Chemical Interesterification**. Tese (Doutorado) — Faculty of Natural Resources and Agricultural Sciences. Department of Food Science, Uppsala, Sweden, 2007. ISSN 1652-6880, ISBN 91-576-7335-0.

CAMPBELL, S. D.; GOFF, H. D.; ROUSSEAU, D. Comparision of crystallization properties of a palm stearin/canola oil blend and lard in bulk and emulsified form. **Food Research International**, v. 35, p. 935–944, 2002.

CHIU, M. C. **Síntese de lipídios estruturados por interesterificação de gordura de frango e triacilgliceróis de cadeia média**. Tese (Doutorado) — Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP, São Paulo, 2006. 177 pág.

CHIU, M. C.; GIOIELLI, L. A. Conteúdo de gordura sólida da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 151–157, 2002.

CHONG, C. L.; ZALIHA, O. Effect of DSC cooling rate on crystallisation of palm stearin. In: WORLD CONFERENCE AND EXHIBITION ON OILSEED AND VEGETABLE OIL UTILIZATION. Istanbul, Turkey, 2006.

- CODEX-ALIMENTARIUS. **Codex Stantard for Named Vegetable Oils**. 2005. URL: <http://www.codexalimentarius.net/download/standards/336/CXS210e.pdf>. Acesso em 2007-06-15.
- D'AGOSTINI, D.; FERRAZ, R. C.; GIOIELLI, L. A. Consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 36, n. 1, p. 147–155, 2000.
- DEMAN, J. M. Consistency of fat: a review. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 1, p. 82–87, 1983.
- DEMAN, J. M. Use of palm stearine as a component of interesterified blends. **Society of Chemical Industry**, 2000. Guelph, Canada.
- ERICKSON, D. R. Hydrogenation and base stock formulation procedures. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Champaign, Illinois: AOCS, 1995. p. 277–296.
- GILABERT-ESCRIVÁ, M. Fatty acid and triacylglycerol composition and termal behavior of fats from seeds of brazilian amazonian theobroma species. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v. 82, p. 1425–1431, 2002.
- HAIGHTON, A. J. The measurement of the hardness of margarine and fat with cone penetrometers. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 36, n. 8, p. 345–348, 1959.
- HARTMAN, L.; LAGO, R. **Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids**. Campinas, 1973.
- JIRASUBKUNAKORN, W.; BELL, A. E.; GORDON, M.; SMITH, K. Effects of variation in the palm stearin: Palm olein ratio on the crystallisation of a low-trans shortening. **Food Chemistry**, v. 103, n. 2, p. 477–485, 2007.
- KARABULUT, I.; TURAN, S.; ERGIN, G. Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. **European Food Research and Technology**, v. 218, p. 224–229, 2004.
- KHATOON, S.; REDDY, S. R. Y. Plastic fats with zero trans fatty acids by interesterification of mango, mahua and palm oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 107, p. 786–791, 2005.
- KOK, L. L. Trans-free margarine from highly saturated soybean oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 10, p. 1175–1181, 1999.
- LARQUE, E.; ZAMORA, S.; GIL, A. Dietary trans fatty acids in early life: a review. **Early Human Development**, v. 65, p. 31–41, 2001.

- LIDA, A. M. D. N.; ALI, A. R. Physico-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 11, p. 1625–1631, 1998.
- MAYAMOL, P. N.; SAMUEL, T.; BALACHANDRAN, C.; SUNDARESAN, A.; ARUMUGHAN., C. Zero-trans shortening using palm stearin and rice bran oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 81, n. 4, p. 407–413, 2004.
- NASSU, R. T.; GONÇALVES, L. A. G. Determination of melting point of vegetable oils and fats by differential scanning calorimetry (DSC) technique. **Grasas y Aceites**, v. 50, n. 1, p. 16–22, 1999.
- NOOR-LIDA, H. M. D.; SIEW, W. L.; CHONG, C. L.; KALYANA, S. Characteristics of simple and chemically interesterified blends containing palm stearin, sunflower oil and palm kernel olein and potential application of the blends in fats spread formulations. **Oil Palm Bulletin**, v. 43, 2001.
- NOR-AINI, I.; MAIMON, C. H. C.; HANIRAH, H.; ZAWIAH, S.; CHE-MAN, Y. B. Trans-free vanaspati containing ternary blends of palm oil-palm stearin-palm olein and palm oil-palm stearin-palm kernel olein. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 5, p. 643–648, May 1999.
- NORIZZAH, A. R.; CHONG, C. L.; CHEOW, C. S.; ZALIHA, O. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of palm stearin and palm kernel olin blends. **Food Chemistry**, v. 86, p. 229–235, 2004.
- NORLIDA, H. M.; ALI-MOHAMAD, A. R.; MUHADHIR, I. Blending of palm oil, palm stearin and palm kernel oil in the preparation of table and pastry margarine. **International Journal of Food Science and Nutrition**, v. 47, n. 1, p. 71–74, 1996.
- ÖZVURAL, E. B.; VURA, H. Utilization of interesterified oil blends in the production of frankfurters. *Meat Science*. In Press, Corrected Proof. Accepted 8 June 2007. Available online 3 July. 2007.
- PANTZARIS, T. P. **Pocketbook of palm oil uses**. 5th. ed. Kuala Lumpur: Malaysian Palm Oil Board, 2000.
- PETRAUSKAITE, V. Physical and chemical properties of trans-free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil blends. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 4, p. 489–493, 1998.
- PONTES, A. E. R.; AIRES, G. S. B.; ORMENESE, R. S. C.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G. Interesterificação química de óleo de palma e estearina de palma. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL: TENDENCIAS E INOVAÇÕES EM TECNOLOGIA DE ÓLEOS E GORDURAS. Campinas, 2003.

SONODA, T.; TAKATA, Y.; UENO, S.; SATO, K. DSC and synchrotron-radiation X-ray diffraction studies on crystallization and polymorphic behavior of palm stearin in bulk and oil-in water emulsion states. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, n. 4, p. 365–373, 2004.

TAN, C. P.; CHE-MAN, Y. B. Differential scanning calorimetric analysis of palm, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation. **Food Chemistry**, v. 76, p. 89–102, 2002.

ZEITOUN, M. A. M. Physical properties of interesterified fat blends. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 70, n. 5, p. 467–471, 1993.

Capítulo 4

Interesterificação Química de Misturas de Estearina de Palma e do Óleo de Soja

4.1 Introdução

A soja é originária da China e do Japão, e conhecida há mais de cinco mil anos. Foi introduzida na Europa no século XVIII. No Brasil, sua introdução data do final do século XIX, no estado da Bahia. A soja e seus subprodutos também têm enorme importância para a balança comercial brasileira.

Os principais produtores mundiais de soja são os Estados Unidos, Brasil, Argentina e China. A produção mundial de soja para a safra 2006/2007 é de 236,08 milhões de toneladas com uma área cultivada de 93,9 milhões de hectares (USDA, 2006).

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja. Na safra 2006/2007, esta cultura ocupou uma área de 20,687 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 58,4 milhões de toneladas. Os Estados Unidos, maior produtor mundial do grão, responderam pela produção de 86,77 milhões de toneladas de soja. A produtividade média da soja brasileira é de 2823 Kg por hectare, chegando a alcançar cerca de 3000 Kg/ha no estado de Mato Grosso, o maior produtor brasileiro de soja (EMBRAPA, 2006).

O óleo de soja é obtido dos grãos da soja (*Glycine máx*). Seu emprego apresenta muitas vantagens, tais como: alto conteúdo de ácidos graxos essenciais e alto índice de iodo, que

permite a sua hidrogenação produzindo grande variedade de gorduras plásticas, e refino com baixas perdas (POUZET, 1996).

A produção de óleo de soja durante o ano de 2005/2006 foi de 5,71 milhões de toneladas. Para o ano de 2006/2007, estima-se que a produção deste óleo alcance 5,51 milhões de toneladas, com consumo interno aproximado de 3,2 milhões de toneladas (ABIOVE, 2007).

O óleo de soja apresenta alto conteúdo de ácido graxo linoléico e baixo teor de ácidos graxos saturados, o que o torna mais desejável nutricionalmente que os outros óleos mais saturados (GUNSTONE; HARWOOD; PADLEY, 1994).

As composições em ácidos graxos da estearina de palma e do óleo de soja são apresentados na Tabela 4.1 (CODEX-ALIMENTARIUS, 2005).

Tabela 4.1. Composição em ácidos graxos da estearina de palma e do óleo de soja

Ácido Graxo	Óleo de Soja	Estearina de Palma
C 12:0		0,1 – 0,5
C 14:0		1,0 -2,0
C 16:0	8,0 – 13,5	48,0-74,0
C 16:1	0,0 – 0,2	N.D. - 0,2
C 18:0	2,0 – 5,4	3,9-6,0
C 18:1	17,0- 30,0	15,5-36,0
C 18:2	48,0 – 59,0	3,0-10,0
C 18:3	4,5 – 11,0	N.D. - 0,5
C 20:0	0,1 – 0,6	N.D. – 1,0
C 20:1	0,0 – 0,3	N.D. - 0,4
C 20:2		N.D.
C 22:0	0,3 – 0,7	N.D. - 0,2

N.D: Não detectado.

Fonte: Codex-Alimentarius (2005).

Silva e Gioielli (2006) estudaram misturas binárias de banha e óleo de soja em diferentes proporções (80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80) e submetidas à reação de interesterificação química com o intuito de obter lipídios estruturados que apresentassem características semelhantes às da gordura do leite humano. A composição em ácidos graxos, índice de iodo, conteúdo de gordura sólida, consistência e ponto de fusão foram analisados nas misturas antes e após a interesterificação. A adição de óleo de soja provocou decréscimo no conteúdo de gordura sólida e na consistência da banha. A interesterificação química alterou o comportamento destas propriedades nas misturas binárias da banha com o óleo de soja, em todas as proporções, possivelmente em função do aumento de triacilgliceróis di e trissaturados produzidos pela randomização. As interações entre banha e óleo de soja apresentaram efeito

monotético, antes e após a interesterificação química. Dentre as misturas modificadas, as que continham banha com 20 e 40% de óleo de soja foram as que mais se aproximaram da composição em ácidos graxos dos lipídios do leite humano.

Misturas de óleo de palma - óleo de soja (PO/SBO) e misturas de banha - óleo de canola (LCO) submetidas à interesterificação química foram estudadas utilizando microscopia de luz polarizada e analisando o comportamento polimórfico dos cristais por Rousseau e Marangoni (1998). Partículas cristalinas (esferulitos), com tamanho de 10-20 μm , foram detectadas no óleo de palma (PO). A morfologia cristalina da gordura de palma não foi muito alterada com a adição do óleo de soja (SBO) com exceção de uma redução gradual no tamanho dos esferulitos em função do incremento de SBO na mistura. A interesterificação química não alterou significativamente o PO ou a mistura PO/SBO em relação à morfologia cristalina. As misturas não interesterificadas de PO/SBO tiveram predominância de polimorfos β' . A interesterificação química conduziu a um aumento na proporção da forma polimórfica β em PO e PO/SBO.

Marangoni e Rousseau (1998) estudaram os efeitos da interesterificação química na mistura de óleo de palma (PO) com óleo de soja (SBO), e banha com óleo de canola, tanto na fusão quanto no comportamento de cristalização. O óleo de palma apresentou teor de gordura sólida de aproximadamente 68% a 0°C, que diminuiu 30% entre 10 e 20°C. A interesterificação química mostrou um perfil de fusão para todas as misturas de (PO/SBO) entre 5 e 40°C. Ambos os sistemas exibiram comportamento monotético. O *dropping point* após a interesterificação aumentou para as misturas de PO/SBO com proporção maior a 80% de PO, e diminuiu nas misturas de PO/SBO com proporção inferior a 70% de PO.

Kowalska *et al.* (2005) estudaram a interesterificação da estearina e da oleína de sebo bovino com óleo de soja utilizando metóxido de sódio e lipases imobilizadas a partir de *Rhizomucor miehei* (Lipozyme IM) e *Candida ligúria* (Novozyme 435) como catalisadores. Os autores verificaram que após a interesterificação o ponto de fusão e o conteúdo de gordura sólida das misturas com estearina foram inferiores, em comparação com as amostras não interesterificadas. Para as misturas interesterificadas contendo oleína e óleo de soja, o ponto de fusão e o teor de gordura sólida foram diferentes aos observados nas misturas com estearina. A composição em ácidos graxos antes e depois da interesterificação permaneceu inalterada, mas sua distribuição nas posições *sn* - 1,3 e *sn* - 2 foram modificadas dependendo do catalisador utilizado.

Misturas interesterificadas de óleo de soja e óleos totalmente hidrogenados em diferentes proporções foram estudados para produção de margarinas comerciais e *shortenings*. Propriedades físicas, como ponto de fusão, teor de gordura sólida e estrutura cristalina, bem como propriedades químicas das misturas dos óleos antes e após a interesterificação foram determinadas e comparadas com as de margarinas comerciais e *shortenings*. Os resultados mostraram que a mistura contendo 85% de óleo de soja e 15% de óleo totalmente hidrogenado poderia ser utilizada como gordura para panificação. Por outro lado, a mistura contendo 80% de óleo de soja: 20% óleo totalmente hidrogenado foi adequada para preparação de gorduras para bolo, enquanto a mistura contendo 70% de SBO e 30% de óleo totalmente hidrogenado pode ser utilizada como gordura para fritura. Estudos com difração de raios X, mostraram que a desejável estabilidade da estrutura cristalina foi obtida através do processo de interesterificação (ZOMORRODI *et al.*, 2003).

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da interesterificação química entre a estearina de palma e o óleo de soja em escala laboratorial, como alternativa à produção de novas frações oleosas isentas de ácidos graxos *trans*, e avaliar o efeito da porcentagem de estearina de palma na mistura e a temperatura de reação sobre o ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida e consistência.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Matéria-Prima

Para a realização da interesterificação química foram utilizados os materiais descritos a seguir:

- Estearina de palma (POS), fornecida pelo grupo AGROPALMA.
- Óleo de soja refinado (SBO) Liza (CARGILL) adquirido no varejo.
- Catalisador para interesterificação (metóxido de sódio), comercializado pela empresa ALLDRICH.

4.2.2 Fluxograma do Processo

A realização da parte experimental está esquematizada no fluxograma da Figura 4.1. As amostras foram analisadas após mistura e após a reação de interesterificação química.

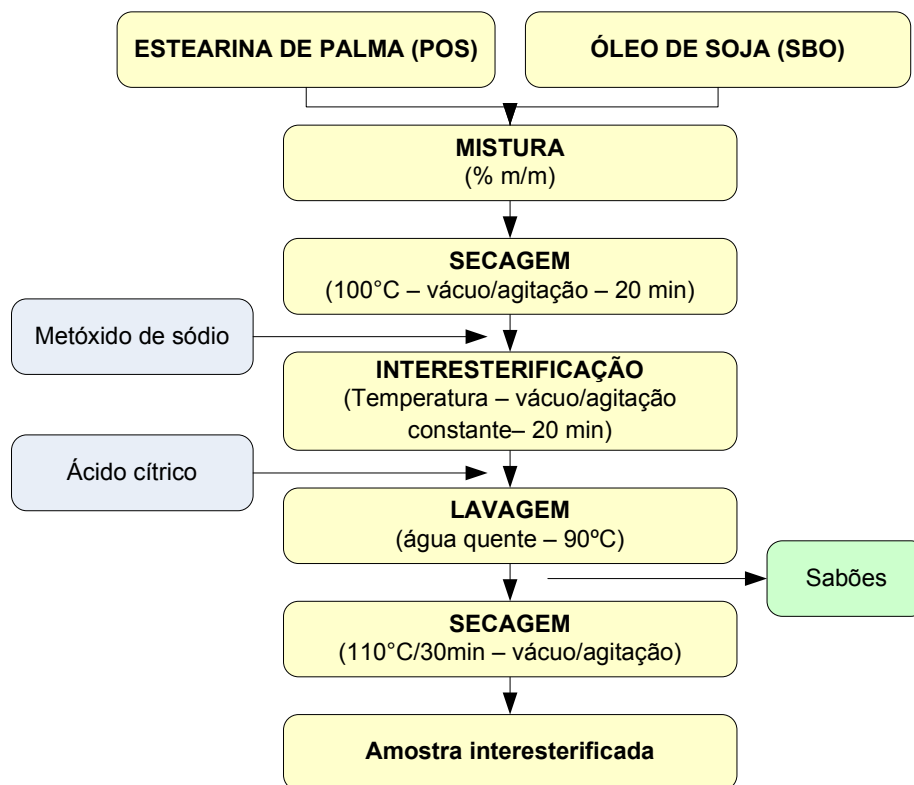


Figura 4.1. Fluxograma do processo de interesterificação química da mistura POS/SBO.

4.2.3 Misturas

Para este estudo foi empregado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 , com 3 repetições na condição central e 4 ensaios nos pontos axiais, totalizando 11 ensaios. As variáveis independentes empregadas (x_1 e x_2) foram: estearina de palma (%) e temperatura de reação nas faixas de estudo apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Delineamento experimental para o processo de interesterificação química das misturas de POS/SBO.

Mistura	Níveis Codificados		Níveis Reais	
	x_1 Estearina de Palma (%)	x_2 Temp. (°C)	x_1 Estearina de Palma (%)	x_2 Temp. (°C)
1	-1	-1	32,9	84
2	+1	-1	47,1	84
3	-1	+1	32,9	106
4	+1	+1	47,1	106
5	1,41	0	50	95
6	0	1,41	40	110
7	-1,41	0	30	95
8	0	-1,41	40	80
9	0	0	40	95
10	0	0	40	95
11	0	0	40	95

4.2.4 Interesterificação Química

A reação de interesterificação química foi induzida utilizando metóxido de sódio como catalisador (PETRAUSKAITE, 1998). Cada uma das misturas binárias preparadas foi previamente fundida até a completa fusão dos cristais e efetivou-se a homogeneização, para depois serem transferidas para um balão de vidro (200 g). As misturas binárias de POS/SBO foram depois secas em balão de vidro, sob pressão reduzida a aproximadamente 95-100°C, até ausência total de turbidez na amostra. Utilizou-se 0,4% (m/m) de catalisador metóxido de sódio, fazendo-se um *slurry* com o óleo original. Manteve-se a temperatura correspondente para cada ensaio do planejamento experimental, verificando-se a formação de coloração marrom e deixou-se prosseguir a reação sob vácuo (20 min), agitando-se a mesma constantemente. Em seguida, adicionou-se uma solução aquosa de ácido cítrico a 5%. Depois, transferiu-se a mistura para um funil separatório para retirada da fase aquosa. Após

várias lavagens com água quente obteve-se uma fase aquosa límpida. Secou-se a amostra sob vácuo por 30 min a 110°C.

4.2.5 Métodos Analíticos

1. Para o cálculo do Teor de Ácidos Graxos Livres (%) utilizou-se o método AOCS Ca 5a-40 (2004), resposta dada em % ácido palmítico (fator 25,6).
2. Para o cálculo do Índice de Peróxido o método usado foi o AOCS Cd 8b-90, (AOCS, 2004).
3. Para a determinação do Índice de Iodo calculado o método foi o AOCS Cd 1c-85 (AOCS, 2004). Este cálculo é advindo da composição em ácidos graxos.
4. Para determinar o Índice de Saponificação calculado utilizou-se o método AOCS Cd 3a-94 (AOCS, 2004). Conforme item anterior, calculado a partir de % de ácidos graxos.
5. Para a determinação da Composição em Ácidos Graxos: os ácidos graxos foram determinados de acordo com o método AOCS Ce 1-62 (AOCS, 2004), em cromatógrafo de fase gasosa CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM, dotado de coluna capilar DB – 23 AGILENT (50% cyanopropyl-methylpolysiloxano), dimensões 60m, Øint: 0,25 mm, 0,25 mm filme. As condições da separação cromatográfica foram: temperatura do forno de 110°C-5min, 110°C-215°C (5°C/min), 215°C-24min; temperatura do detector: 280°C; temperatura do injetor 250°C; gás de arrastre: hélio; razão split 1:50; volume injetado: 1,0 µL. As quantificações foram realizadas após esterificação (HARTMAN; LAGO, 1973).
6. Para a determinação da Composição Triacilglicerólica (TG) foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa usando Cromatógrafo Gasoso Capilar – CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM; coluna capilar: DB-17 HT AGILENT CATALOG: 122-1811 (50% phenyl) – methylpolysiloxane, dimensões 15 m, Øint: 0,25 mm, 0,15 µm filme. As condições de operação do cromatógrafo foram: fluxo coluna = 1,00 mL/min.; velocidade linear = 40 cm/seg; temperatura do detector: 375°C; temperatura do injetor: 360°C; temperatura Forno: 250 - 350°C – (5°C/min), 350°C – 20 minutos; gás de arrastre: hélio; volume injetado: 1,0 µL, split 1:30.

7. Composição em TG através de distribuição 2,3-random-2 random – por computador (Programa 1,2,3 óleos, (ANTONIOSI-FILHO; MENDES; LANÇAS, 1995)).
8. Conteúdo de Gordura Sólida (RNM pulsante) - método AOCS Cd 16b-93 (2004). Método direto, temperagem para gorduras não estabilizadas, leitura das amostras em série, nas temperaturas de 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C.
9. Ponto de amolecimento. Foi determinado pelo método do tubo capilar aberto, imerso em água sob agitação e aquecimento, de acordo com o método oficial Cc 3-25 da AOCS (2004). As amostras foram analisadas em triplicata.
10. Análise do Comportamento Térmico, segundo o método de Calorimetria de varredura diferencial (DSC) AOCS Cj 1-94 (2004); Condições da análise: 10 mg de amostras foram fundidas em placas de alumínio (com tampa) apropriadas; A programação do resfriamento foi de 80°C até -40°C à velocidade de 10°C/min. As amostras foram previamente estabilizadas por 30 min a -40°C e posteriormente aquecidas a 5°C/min até 80°C. Utilizou-se equipamento DSC-7 da Perkin Elmer acoplado ao *Thermal Analysis Controller Cooler TAC 7/DX*. O sistema de análise de dados utilizado foi o software *Pyris Series Thermal Analysis Systems*.
11. Consistência. Foi determinada utilizando o analisador de textura TA-XT2i, fabricado pela *Stable Micro Systems* com capacidade de 50 kg, controlado pelo programa *Texture Expert*. As misturas foram aquecidas em forno de microondas, até a temperatura de 60-70°C, para a completa fusão dos cristais, e depois acondicionadas em cápsulas de vidro com capacidade de 30 mL. O acondicionamento foi efetuado por 24 horas em estufa a temperatura controlada de 5°C para a recristalização da gordura e posteriormente, por 24 horas em estufa a temperatura controlada de 0 a 35°C, em intervalos de 5°C. Foi utilizado cone de acrílico com ponta não truncada e ângulo de 40°. Os testes foram realizados em triplicata nas seguintes condições:
 - Distância = 10 mm;
 - Velocidade = 2 mm/s;
 - Tempo = 5 s;
 - Determinação da força em compressão (kgf);

- Triplicata: três compressões em pontos diferentes para cada amostra (D'AGOSTINI; FERRAZ; GIOIELLI, 2000).
- As amostras foram analisadas quanto ao *yield value*. Para o cálculo do *yield value* foi utilizada a Equação 4.1, proposta por Haighton (1959).

$$C = \frac{K \times W}{p^{1,6}} \quad (4.1)$$

Onde:

- $C = \text{yield value (gf/cm}^2\text{)}$
- $K = \text{fator dependente do ângulo do cone, } 40^\circ \text{ (para ângulo de } 40^\circ, K \text{ é igual a } 5840\text{)}.$
- $W = \text{peso total do sistema (força em compressão), em gf.}$
- $p = \text{profundidade de penetração em } 0,1 \text{ mm.}$

Considerando as condições dos testes de compressão realizadas com o analisador de textura, a equação 4.1 assume a forma da equação 4.2.

$$C = \frac{5840 \times W}{100^{1,6}} \quad (4.2)$$

4.2.6 Análise Estatística

Os modelos de regressão obtidos a partir dos dados de ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida e consistência das misturas de PO/POS foram analisados estatisticamente por Análise de Variância (ANOVA) e Teste de Duncan para determinação de diferença significativa ($p \leq 0,05$).

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Caracterização das Matérias-Primas

A Tabela 4.3 mostra a caracterização das matérias-primas através do ponto de fusão, acidez e índice de peróxido. Os valores encontrados de acidez e índice de peróxido estão em conformidade com os recomendados pelo Codex-Alimentarius (2005), que estabelece acidez máxima para óleos refinados de 0,6 mgKOH/g e índice de peróxido máximo de 10 meq/Kg.

Tabela 4.3. Caracterização das matérias-primas (estearina de palma e óleo de soja).

Análises	Estearina de Palma	Óleo de Soja
AGL (% ac. palmítico)	0,031 ± 0,04	0,03
Índice de peróxido (meq/Kg)	0,10 ± 0,02	0,30
AG Saturados (%)	61,68	16,19
AG Insaturados (%)	38,11	83,38
Ponto de fusão (°C)	50,1 ± 0,2	-

A Tabela 4.4 apresenta a composição em ácidos graxos das misturas e seus componentes, onde estão listados seus principais ácidos graxos. A composição em ácidos graxos obtida experimentalmente para a estearina de palma e para o óleo de soja estão de acordo com a literatura consultada (CODEX-ALIMENTARIUS, 2005; SILVA; GIOIELLI, 2006).

Tabela 4.4. Composição em ácidos graxos das misturas POS/SBO.

Ácidos Graxos	Proporções de POS/SBO (%)						
	100/0	50/50	47,1/52,9	40/60	32,9/67,1	30/70	0/100
C8:0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C10:0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C12:0	0,37	0,18	0,17	0,15	0,12	0,11	0,00
C14:0	1,19	0,64	0,61	0,53	0,45	0,42	0,09
C16:0	54,25	32,73	31,49	28,43	25,38	24,13	11,22
C16:1	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09
C18:0	5,48	4,64	4,59	4,47	4,35	4,30	3,79
C18:1	31,35	27,49	27,27	26,72	26,17	25,95	23,64
C18:2 <i>trans</i>	0,22	0,32	0,33	0,35	0,36	0,37	0,43
C18:2	6,42	29,87	31,23	34,56	37,89	39,25	53,31
C18:3 <i>trans</i>	0,00	0,32	0,34	0,39	0,44	0,45	0,65
C18:3	0,12	2,75	2,91	3,28	3,65	3,81	5,38
C20:0	0,39	0,40	0,40	0,40	0,41	0,41	0,41
C20:1	0,10	0,20	0,21	0,22	0,24	0,24	0,31
C22:0	0,00	0,25	0,26	0,30	0,34	0,35	0,50
C24:0	0,00	0,09	0,09	0,11	0,12	0,12	0,18
Saturados	61,68	38,93	37,61	34,38	31,16	29,84	16,19
Monoinsaturados	31,56	27,80	27,58	27,04	26,51	26,29	24,03
Poliinsaturados	6,55	32,95	34,48	38,23	41,97	43,51	59,35
Índice de Iodo (g. iodo/100g)	39	83	85	92	98	101	127
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	201	197	197	197	196	196	194

Os resultados mostraram que os ácidos graxos saturados da estearina de palma constituem 61,68% da composição total em ácidos graxos, sendo predominantes os ácidos palmí-

tico e oléico. A adição do óleo de soja à estearina de palma provocou redução no teor de ácidos graxos saturados e concomitante aumento no teor de ácidos graxos poliinsaturados.

De acordo com o Codex-Alimentarius (2005), os índices de iodo e de saponificação calculados do óleo de soja variam de 124-139 (g.iodo/100g) e de 189-195 (mgKOH/g) . Os resultados obtidos para o óleo de soja situam-se na faixa da legislação e, no caso da estearina de palma, os resultados apresentaram-se de acordo com os dados da especificação do produto (AGROPALMA, 2007).

4.3.2 Composição em triacilgliceróis

As Tabelas 4.5 e 4.6 mostram as variações na composição em triacilgliceróis quanto ao número de átomos de carbono das misturas de POS/SBO antes e após a interesterificação química.

As misturas não interesterificadas de POS/SBO (Tabela 4.5) apresentaram predominância de triacilgliceróis com 52 carbonos. Nestas misturas observou-se que com o aumento na proporção de estearina de palma, as porcentagens de C46, C48 e C52 mantiveram-se quase constantes, C50 apresentou incremento, e C54 e C56 diminuíram conforme a mistura teve maior porcentagem de estearina de palma.

Tabela 4.5. Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras POS/SBO antes da interesterificação química.

POS	SBO	Número de Carbonos					
		C46	C48	C50	C52	C54	C56
0,0	100,0			7,99	37,30	50,23	4,47
32,9	67,1	0,32	7,15	23,63	34,81	30,88	3,20
40,0	60,0	0,43	8,81	27,28	34,11	27,39	1,97
47,1	52,9	0,52	10,58	31,19	35,23	21,18	1,29
100,0	0,0	1,12	22,65	47,25	25,74	3,24	0,00

Tabela 4.6. Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras POS/SBO após a interesterificação química.

POS	SBO	Temp (°C)	Número de Carbonos				
			C46	C48	C50	C52	C54
32,9	67,1	84	0,00	1,59	19,55	43,38	35,46
32,9	67,1	106	0,00	2,07	24,49	57,82	15,63
40,0	60,0	95	0,00	2,63	24,98	50,62	21,77
47,1	52,9	106	0,00	3,60	21,26	56,90	18,12

Podemos verificar através das Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, que houve um rearranjo ou a randomização dos ácidos graxos nos triacilgliceróis após o processo de interesterificação química. As maiores mudanças aconteceram com a porcentagem do número de carbonos C50, C52 e C54. De forma geral, o número de carbonos do triacilglicerol com C52 foi predominante em todas as misturas após a interesterificação, e tendeu a aumentar à medida que a proporção de estearina aumentou, sendo que a quantidade de carbonos C50 e C54 mostrou efeito contrário, o que pode ser verificado com os dados apresentados na Tabela 4.6.

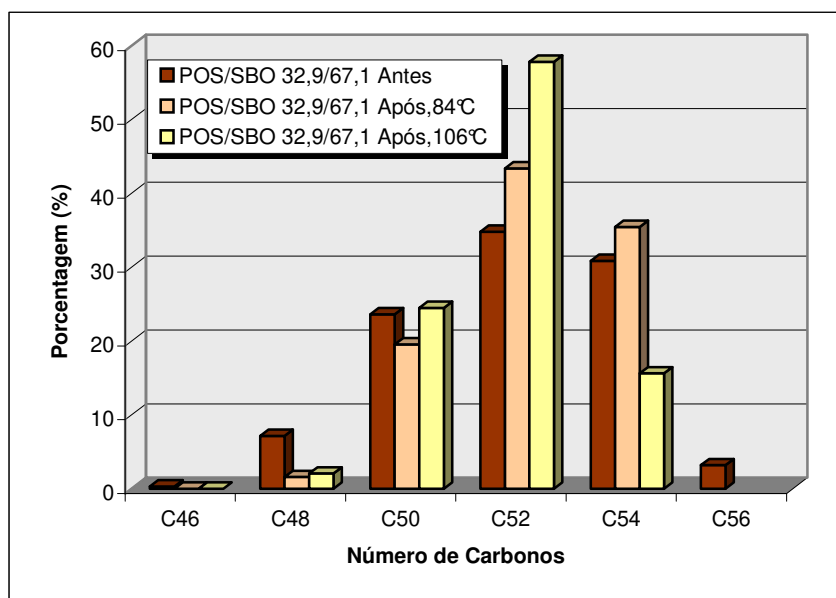


Figura 4.2. Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras POS/SBO 32,9/67,1 antes e após a interesterificação química.

A Figura 4.2 evidencia o papel da temperatura de reação no rearranjo dos ácidos graxos, sendo que o número de carbonos aumenta ou diminui quando a temperatura de reação muda, principalmente para o número de carbonos C52 e C54.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

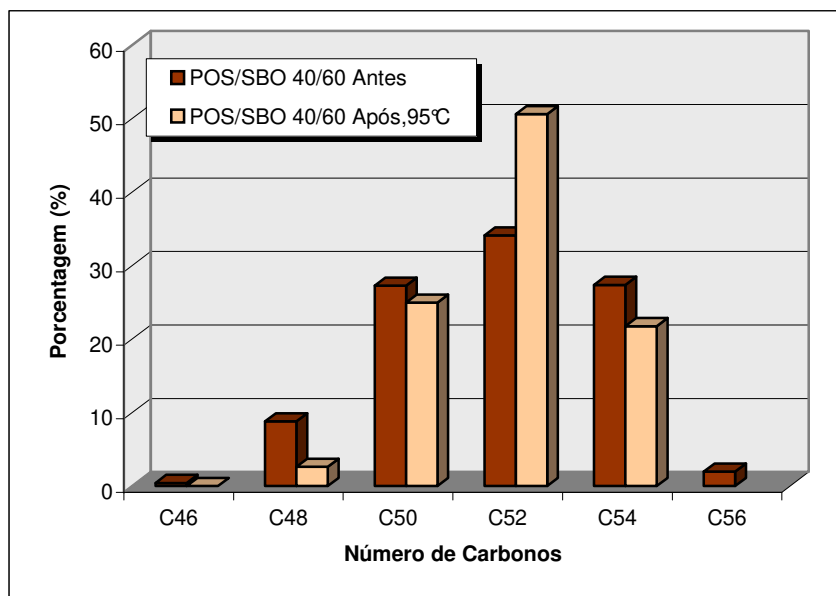


Figura 4.3. Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras POS/SBO 40/60 antes e após a interesterificação química.

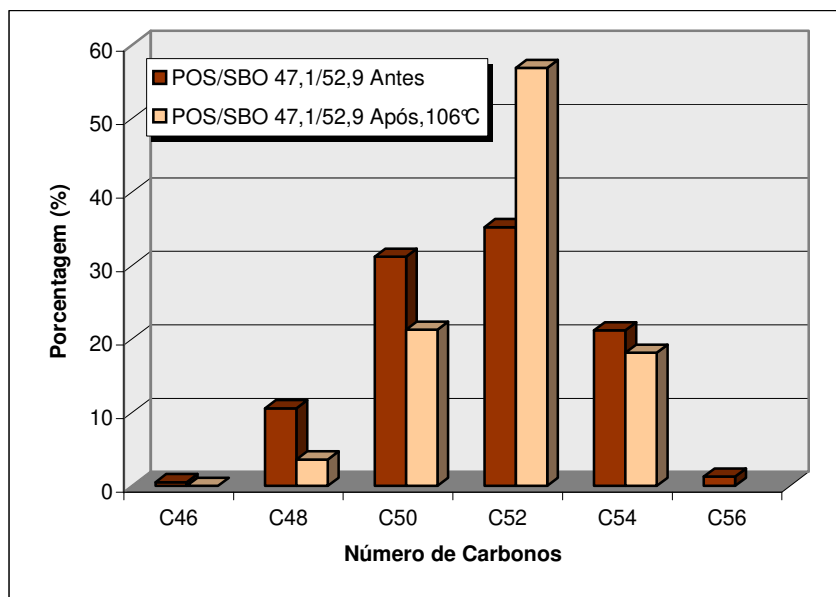


Figura 4.4. Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) das amostras POS/SBO 47,1/52,9 antes e após a interesterificação química.

4.4 Ponto de Fusão

A Tabela 4.7 e a Figura 4.5 apresentam os pontos de fusão das amostras antes e após a reação de interesterificação química. Os resultados indicaram uma reduzida faixa de variação dos pontos de fusão nas amostras estudadas antes da interesterificação. Após a interesterificação química, as amostras apresentaram redução absoluta do ponto de fusão, variando de 37,23°C a 43,44°C (antes da interesterificação) para 19,44°C a 30,74°C nas diferentes misturas de POS/SBO (após a reação). Este decréscimo no ponto de fusão também foi observado por Petrauskaite (1998) e pode ser explicado pelo decréscimo na proporção de triacilgliceróis. Os valores de ponto de fusão encontrados nesse estudo para as misturas de POS/SBO após a interesterificação de 40/60 e 50/50 foram de 41,0°C e 44,5°C, respectivamente, valores estes superiores aos encontrados no presente estudo. A diferença mais notável entre ambos os experimentos foi o tempo de reação, que para este estudo foi de 20 min., já Petrauskaite (1998) utilizou um tempo de interesterificação de 90 min.

Tabela 4.7. Pontos de fusão para as amostras POS/SBO antes e após a interesterificação química.

Amostra	POS	SBO	Temp (°C)	Ponto de fusão (°C)	
				Antes	Após
1	32,9	67,1	84	39,24	20,69
2	47,1	52,9	84	43,44	28,98
3	32,9	67,1	106	39,24	20,43
4	47,1	52,9	106	43,44	29,40
5	50,0	50,0	95	44,13	30,74
6	40,0	60,0	110	41,51	25,37
7	30,0	70,0	95	37,23	19,44
8	40,0	60,0	80	41,51	23,55
9	40,0	60,0	95	41,51	25,60
10	40,0	60,0	95	41,51	25,56
11	40,0	60,0	95	41,51	25,52

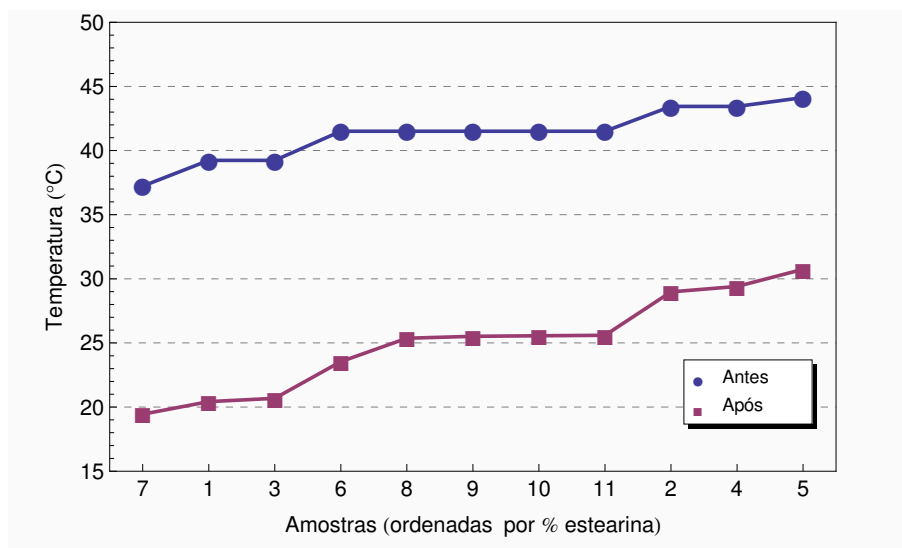


Figura 4.5. Pontos de fusão das misturas POS/SBO antes e após a interesterificação química.

Análise Estatística do Ponto de Fusão

A análise estatística demonstrou correlação linear entre a quantidade de estearina de palma e o ponto de fusão das amostras de POS/SBO antes da interesterificação química, para um nível de confiança de $p < 0,05$. O modelo encontrado neste caso está representado pela Equação 4.3:

$$T_{fusao} = 28,47 + 0,3205 \%_{estearina} \quad (4.3)$$

Podemos observar na Figura 4.6 os valores previstos pelo modelo em relação aos valores experimentais, antes do processo de interesterificação. A Tabela 4.8 mostra o valores da ANOVA para o modelo de regressão encontrado, demonstrando que houve um bom ajuste do modelo.

Após o processo de interesterificação química foi agregado mais um fator: a temperatura de reação. O modelo encontrado para explicar, através da análise estatística os valores obtidos, é mostrado na equação 4.4:

$$Y_1 = -37.838 + 0.586x_1 + 0.806x_2 - 0.0041x_2^2 \quad (4.4)$$

Onde x_1 e x_2 representam os níveis de porcentagem de estearina de palma e a temperatura de reação, respectivamente. Y_1 é o ponto de fusão obtido como resposta para as amos-

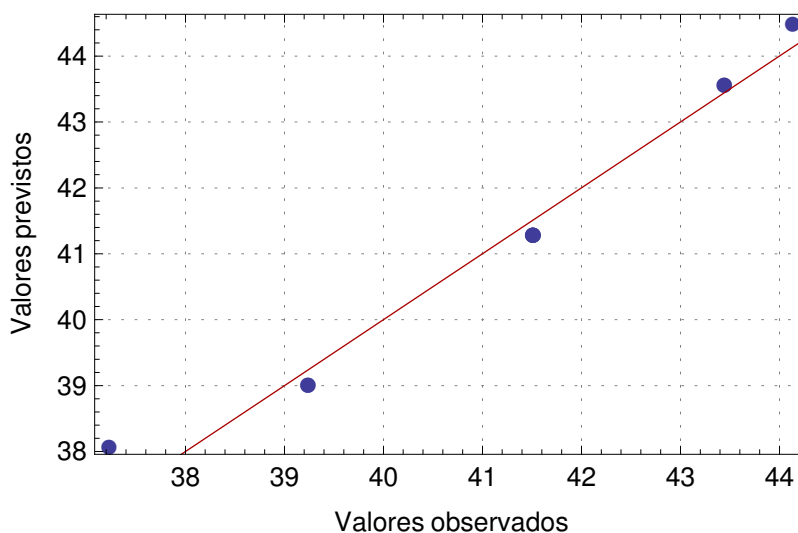


Figura 4.6. Valores experimentais e previstos para o modelo de regressão antes da interesterificação química para as misturas de POS/SBO.

Tabela 4.8. ANOVA para o modelo de regressão linear do ponto de fusão das misturas de POS/SBO antes da interesterificação química.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F-Calc	p-Valor
Regressão	1	41,269	41,269	300,356	< 0,00001
Resíduos	9	1,2366	0,1374		
Total	10	42,5056			

Varição explicada (R^2)=0,978; F-Calc_{1;9;0,05}=5,12

tras interesterificadas. Os coeficientes do modelo apresentado são mostrados na Tabela 4.9. Podemos observar que, para um nível de confiança de $p < 0,05$, a porcentagem de estearina (fator x_1) teve maior influência no ponto de fusão obtido após a interesterificação, pois o valor de t-Calc foi muito maior (27,03).

Tabela 4.9. Coeficientes do modelo de regressão do ponto de fusão para as amostras interesterificadas de POS/SBO.

	Coeficientes	Erro Padrão	t-calc	p-valor
Média	-37,838	13,795	-2,743	0,029
x_1	0,586	0,022	27,030	< 0,001
x_2	0,806	0,292	2,764	0,028
x_2^2	-0,004	0,002	-2,660	0,032

A partir do modelo encontrado (Equação 4.4) foi gerada a curva de contorno e superfície de resposta (Figura 4.7) para o ponto de fusão após a interesterificação, onde pode-se

confirmar a forte influência do fator x_1 (porcentagem de estearina de palma). Podemos também observar que, apesar da pequena influência da temperatura de reação no processo de interesterificação, os valores máximos do ponto de fusão foram gerados na faixa de 95°C a 105°C.

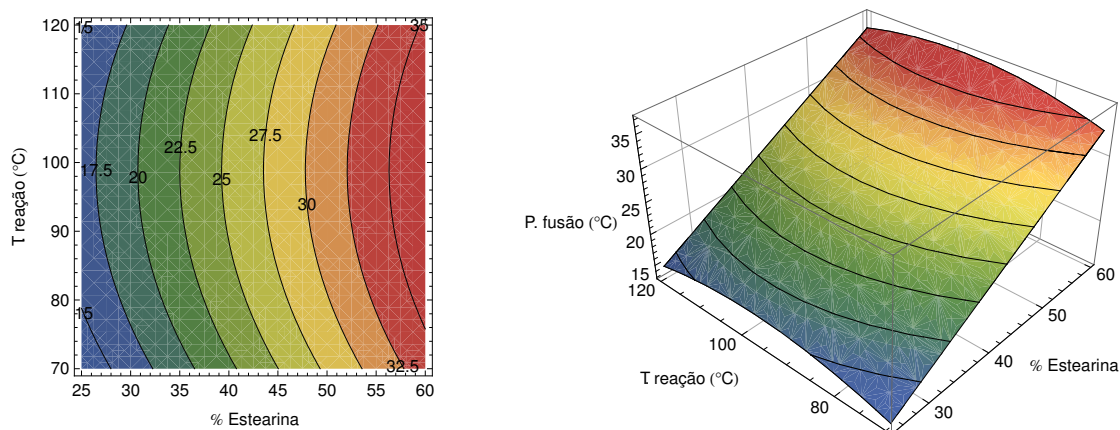


Figura 4.7. Curvas de contorno e superfície de resposta do ponto de fusão das misturas POS/SBO após interesterificação química.

4.5 Conteúdo de gordura sólida

A Tabela 4.10 apresenta o conteúdo de gordura sólida das amostras POS/SBO nas temperaturas de 10°C a 45°C. Observa-se que o conteúdo de gordura sólida das amostras de POS/SBO não interesterificadas aumentou com a adição de estearina de palma e diminuiu com o aumento da temperatura de análise devido à fusão gradativa dos cristais. Petruskaite (1998) encontrou o mesmo comportamento para misturas de estearina de palma e óleo de soja. Por outro lado, as misturas que continham 40% e 50% de estearina de palma após a interesterificação apresentaram maiores valores de conteúdo de gordura sólida quando comparados com os resultados obtidos neste trabalho. Segundo este autor, o conteúdo de gordura sólida a 10°C para as misturas POS/SBO 40/60 e 50/50 foram de 34,6% e 43,0%, respectivamente.

Silva e Gioielli (2006) determinaram o conteúdo de gordura sólida das misturas binárias da banha e óleo de soja as temperaturas de 10°C a 40°C, sendo que os resultados obtidos antes da interesterificação química demonstraram que o aumento da temperatura e a adição de óleo de soja provocaram diminuição no conteúdo de gordura sólida das misturas.

Tabela 4.10. Conteúdo de gordura sólida para as amostras de POS/SBO antes da interesterificação química.

Amostra	POS	SBO	Conteúdo de Gordura Sólida (%)						
			10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
1	32,9	67,1	22,44	14,37	12,00	8,86	6,98	4,58	1,72
2	47,1	52,9	33,75	22,11	17,84	13,72	10,79	7,35	3,94
3	32,9	67,1	22,44	14,37	12,00	8,86	6,98	4,58	1,72
4	47,1	52,9	33,75	22,11	17,84	13,72	10,79	7,35	3,94
5	50,0	50,0	37,07	23,99	18,78	14,38	11,06	8,08	4,23
6	40,0	60,0	28,04	18,25	14,69	11,34	8,72	5,95	2,48
7	30,0	70,0	20,10	12,97	10,52	7,97	5,89	3,92	1,32
8	40,0	60,0	28,04	18,25	14,69	11,34	8,72	5,95	2,48
9	40,0	60,0	28,04	18,25	14,69	11,34	8,72	5,95	2,48
10	40,0	60,0	28,04	18,25	14,69	11,34	8,72	5,95	2,48
11	40,0	60,0	28,04	18,25	14,69	11,34	8,72	5,95	2,48

Os resultados do conteúdo de gordura sólida das amostras em função da temperatura após a interesterificação química estão apresentados na Tabela 4.11. Após a interesterificação química as amostras apresentaram diminuição acentuada do conteúdo de gordura sólida, diminuição que foi sendo gradativamente menor à medida que a quantidade de estearina de palma foi aumentando nas amostras.

Chiu, Gioielli e Solis (2002) citaram que a baixa quantidade de triacilgliceróis saturados (<3%) é responsável pelo pequeno teor de gordura sólida à temperatura ambiente (3-10% a 20°C). Esta característica é referente a gordura de frango.

Tabela 4.11. Conteúdo de gordura sólida para as amostras de POS/SBO após a interesterificação química.

Amostra	POS	SBO	Temp (°C)	Conteúdo de Gordura Sólida (%)					
				10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
1	32,9	67,1	84	13,95	5,48	3,20	1,86	0,32	0,00
2	47,1	52,9	84	28,26	11,33	7,67	4,58	2,94	0,49
3	32,9	67,1	106	14,04	5,42	2,93	1,62	0,00	0,00
4	47,1	52,9	106	26,29	11,81	6,86	4,75	2,69	0,00
5	50,0	50,0	95	31,41	13,12	8,36	5,37	3,08	1,18
6	40,0	60,0	110	22,74	8,15	5,21	3,06	1,59	0,00
7	30,0	70,0	95	11,77	4,70	2,24	1,40	0,00	0,00
8	40,0	60,0	80	19,63	8,22	4,43	2,93	0,92	0,00
9	40,0	60,0	95	22,57	7,96	5,30	3,20	1,62	0,00
10	40,0	60,0	95	22,22	8,38	5,36	3,00	1,44	0,00
11	40,0	60,0	95	22,34	7,99	5,37	2,94	1,43	0,00

4.5. CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA

Os pontos centrais para as respostas de conteúdo de gordura sólida nas diferentes temperaturas de análise apresentaram pequena variação (de 1% a 7%, em termos relativos), indicando uma boa repetibilidade do processo.

As Figuras 4.8 a 4.12 apresentam as curvas do conteúdo de gordura sólida antes e após a interesterificação química para as diferentes proporções de POS/SBO e temperaturas de reação. Podemos observar que o decréscimo do conteúdo de gordura sólida após a interesterificação química vai diminuindo a medida que aumenta a porcentagem de estearina de palma nas misturas.

Segundo Lida e Ali (1998) o teor de gordura sólida não superior a 32% entre 4 e 10°C determina a facilidade de espalhabilidade dos produtos na temperatura de refrigeração, entre 20 e 22°C, determina a estabilidade dos produtos e sua resistência contra o efeito de exsudação dos óleos e o conteúdo de gordura sólida entre 35 e 37°C determina as propriedades de aroma e maciez dos produtos na boca. Os valores de conteúdo de gordura sólida que melhor correspondem com estes valores são os apresentados pela amostra POS/SBO 50/50, o qual pode ser melhor visualizado observando a Figura 4.12.

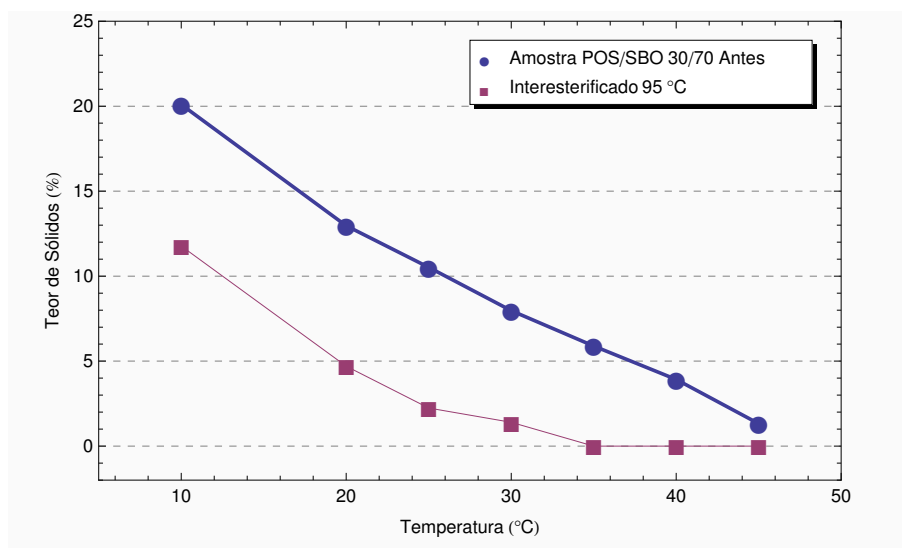


Figura 4.8. Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras de POS/SBO (30/70) antes e após a interesterificação química.

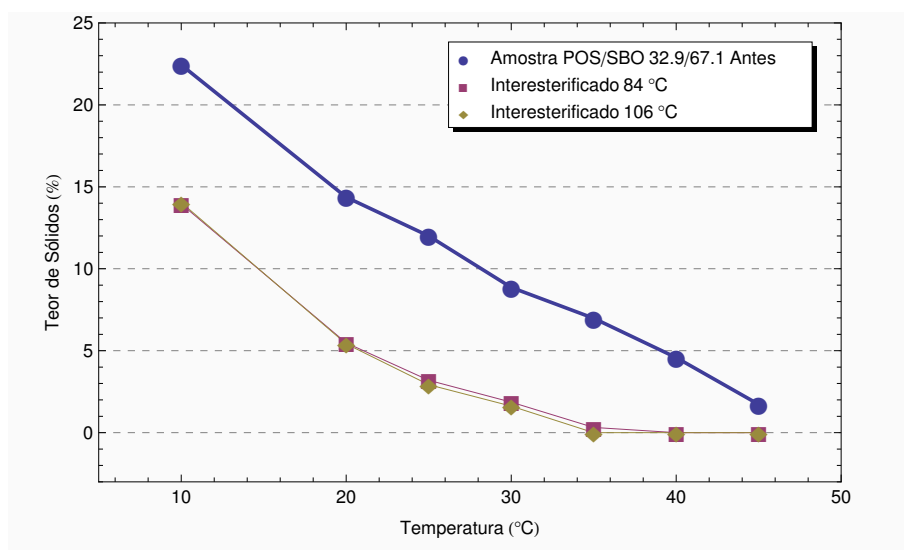


Figura 4.9. Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras de POS/SBO (32,9/67,1) antes e após a interesterificação química.

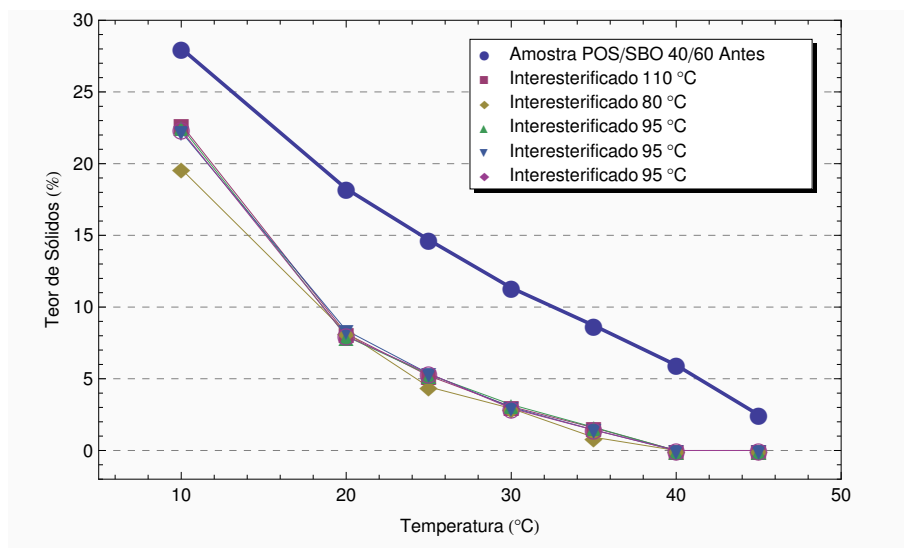


Figura 4.10. Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras de POS/SBO (40/60) antes e após a interesterificação química.

4.5. CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA

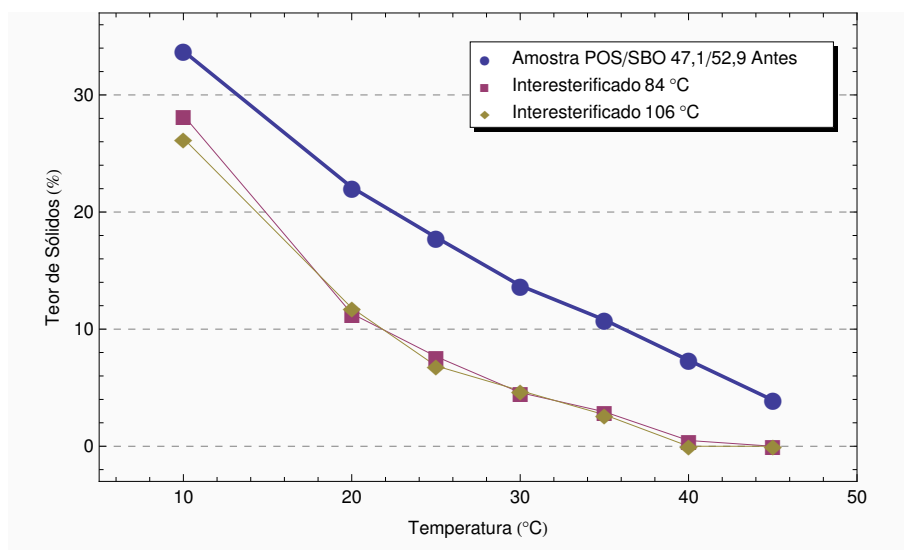


Figura 4.11. Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras de POS/SBO (47,1/52,9) antes e após a interesterificação química.

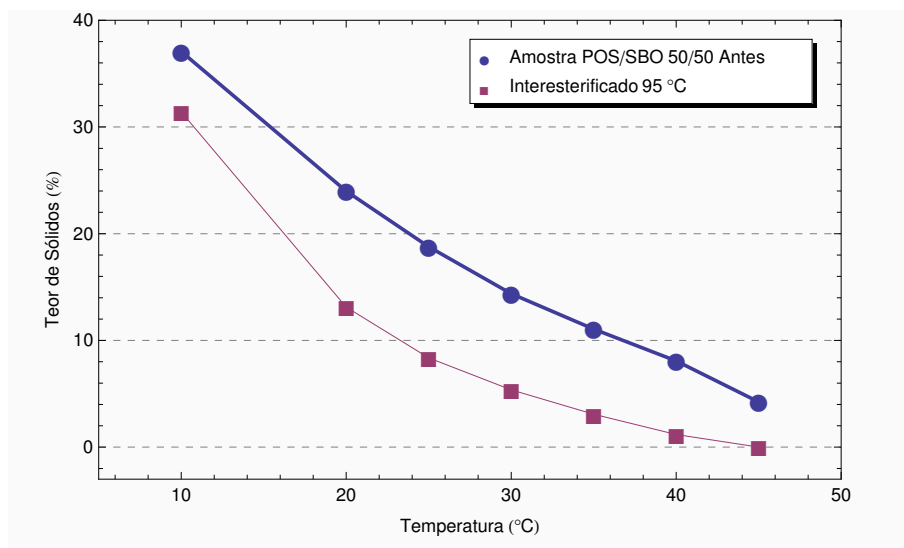


Figura 4.12. Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras de POS/SBO (50/50) antes e após a interesterificação química.

A Figura 4.13 apresenta o diagrama de curvas de iso-sólidos para as misturas de POS/SBO antes do processo de interesterificação química para as misturas nas proporções de 30/70, 32,9/67,1, 40/60, 47,1/52,9 e 50/50. As temperaturas exibidas nas curvas de iso-sólidos indicaram tendência a aumentar na medida em que uma maior quantidade de estearina foi adicionada às amostras. Tal aumento esteve na faixa de 4°C para a curva correspondente a 5% de sólidos, e até 10°C para a curva com 25% de sólidos.

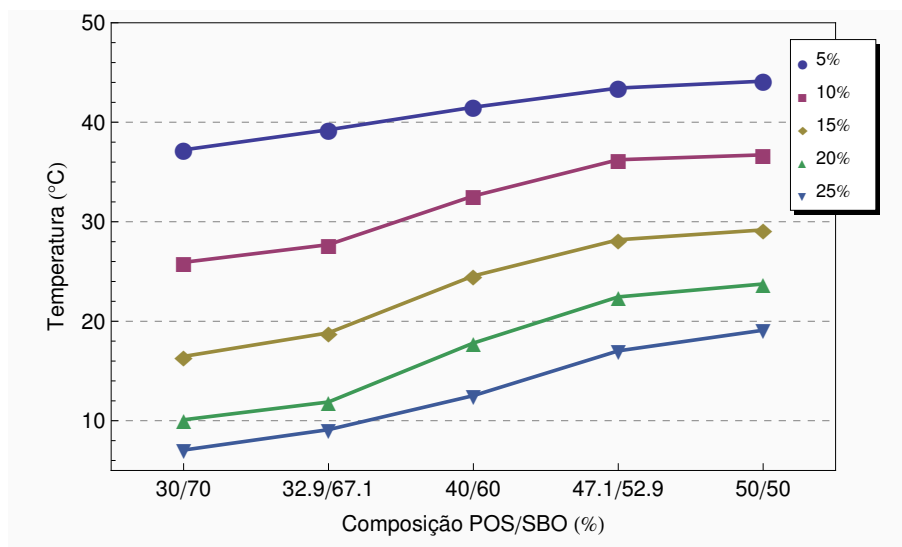


Figura 4.13. Diagrama de curvas de iso-sólidos nas misturas POS/SBO antes da interesterificação química.

Verificando o comportamento das misturas através das curvas de iso-sólidos observamos que não houve depressão alguma para nenhuma das mesmas. Este fato é um indicador de que as misturas não apresentaram efeito eutético.

Análise estatística do conteúdo de gordura sólida

Foram testados diversos modelos para representar o conteúdo de gordura sólida nas amostras de POS/SBO após o processo de interesterificação. O modelo encontrado para explicar os valores obtidos experimentalmente está representado pela Equação 4.5. No mesmo, as variáveis codificadas x_1 e x_2 representam a porcentagem de estearina de palma e a temperatura de reação, respectivamente. Y_2 representa o valor explicado pelo modelo para o conteúdo de gordura sólida. Podemos observar que este modelo representa uma correlação linear entre os fatores dos experimentos. Através dos resultados experimentais obtidos para

4.5. CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA

o conteúdo de gordura sólida foi possível determinar os coeficientes do modelo de regressão múltipla apresentados na Tabela 4.12.

$$Y_2 = c_1 + c_2x_1 + c_3x_2 \quad (4.5)$$

Os valores de p-valor para os coeficientes de x_1 e x_2 também foram apresentados na Tabela 4.12 para mostrar que a temperatura de reação não teve influência significativa, do ponto de vista estatístico (com um nível de significância de $p < 0,05$) sobre o conteúdo de gordura sólida, para as amostras estudadas.

Tabela 4.12. Coeficientes dos modelos obtidos para a análise das misturas POS/SBO após a interesterificação química.

Temperaturas de Análise	c_1	c_2	c_3	p-valor x_1	p-valor x_2
10°C	-19,60	0,959	0,0282	< 0,0001	0,502
20°C	-8,99	0,426	0,0038	< 0,0001	0,765
25°C	-6,84	0,301	-0,0002	< 0,0001	0,987
30°C	-5,05	0,202	0,0012	< 0,0001	0,845
35°C	-5,75	0,171	0,0040	< 0,0001	0,643

A Tabela 4.13 apresenta os indicadores de F-Calculado e p-valor obtidos para os modelos de conteúdo de gordura sólida encontrados a partir dos resultados nas diferentes temperaturas de análise. Todos os modelos apresentaram bons valores do coeficiente de correlação (R^2) e do p-valor.

Tabela 4.13. Indicadores dos modelos obtidos para a análise das misturas POS/SBO após a interesterificação química.

Temperaturas de Análise	G.L. (regres.; resíd.)	F-Calc	p-valor	R^2
10°C	(2;8)	126,34	< 0,0001	0,9693
20°C	(2;8)	256,57	< 0,0001	0,9846
25°C	(2;8)	138,41	< 0,0001	0,9719
30°C	(2;8)	223,46	< 0,0001	0,9824
35°C	(2;8)	88,72	< 0,0001	0,9569

Os modelos encontrados para as diferentes temperaturas de análise demonstraram que o conteúdo de gordura sólida é quase que exclusivamente uma função linear da porcentagem de estearina de palma da mistura. As Figuras 4.14 a 4.16 mostram as curvas de contorno e a superfície de resposta para as temperaturas de análise de 10°C, 20°C e 35°C.

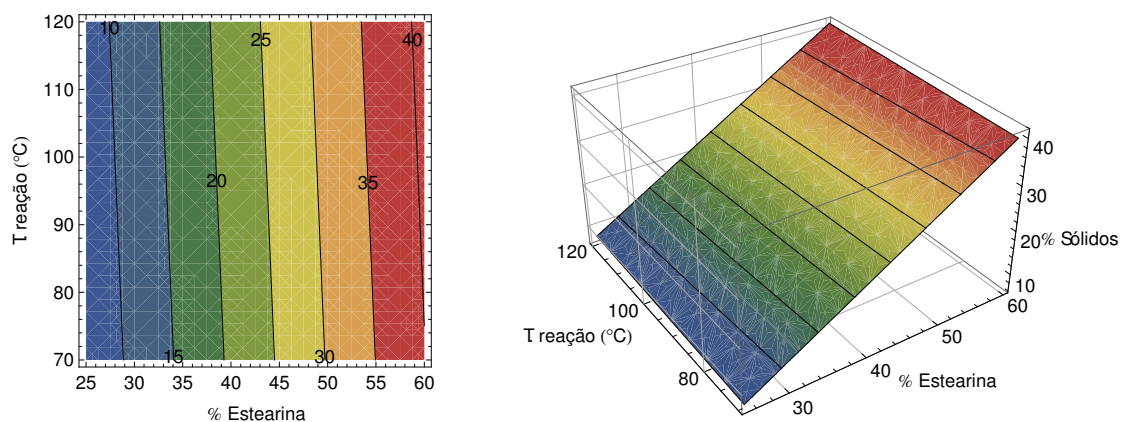


Figura 4.14. Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta a 10°C das amostras interesterificadas de POS/SBO.

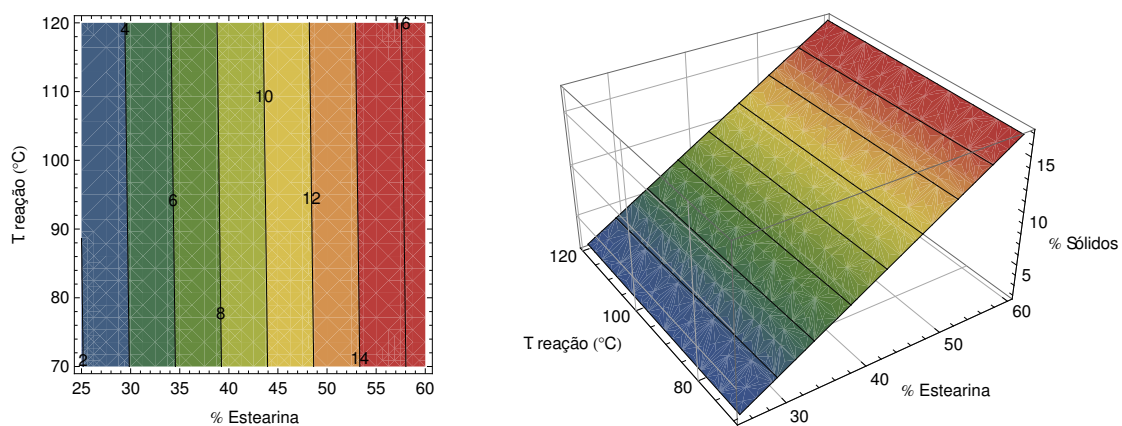


Figura 4.15. Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta a 20°C das amostras interesterificadas de POS/SBO.

4.5. CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA

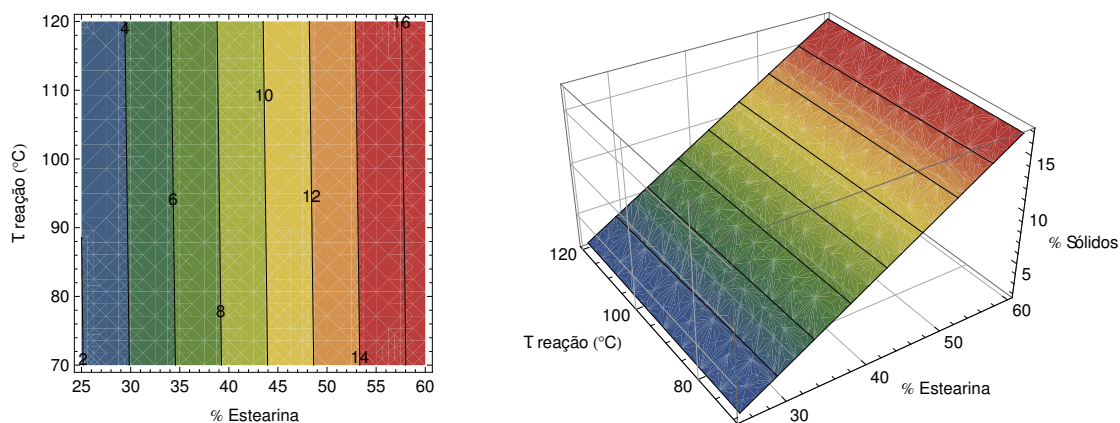


Figura 4.16. Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta a 35°C das amostras interesterificadas de POS/SBO.

4.5.1 Análise da Consistência

As Tabelas 4.14 e 4.15 apresentam os valores da consistência das amostras antes e após a interesterificação química, calculadas como *yield value*, em temperaturas de 5°C a 25°C. O valor zero de consistência significa que o produto em análise apresenta consistência muito baixa, de modo que o equipamento não possui sensibilidade suficiente para detectá-la. Este produto geralmente apresenta-se como um fluido viscoso.

Entre todas as amostras, a amostra POS/SBO 50/50 não interesterificada (Tabela 4.14) apresentou o maior valor de consistência em cada temperatura de análise, que variou de 4437,6 gf/cm² a 5°C até 490,5 gf/cm² a 25°C. A amostra POS/SBO 30/70 antes da interesterificação não apresentou textura suficiente para sua determinação nas temperaturas acima de 10°C. Também pode-se observar que a consistência das misturas foi diminuída em função do aumento de temperatura. Esse fenômeno pode ser explicado pela fusão gradual dos cristais e conseqüente destruição da rede cristalina, que confere plasticidade à gordura (DEMAN, 1983). De forma contrária, a adição de estearina de palma provocou incremento na consistência das misturas. A adição de 50% de estearina de palma provocou um aumento de 14 vezes na consistência (4437,6 gf/cm² a 5°C) quando comparado com o valor de consistência na mistura contendo 30% de estearina de palma (310,9 gf/cm² a 5°C).

Da mesma maneira, foi observada diminuição da consistência em função do aumento da temperatura nas amostras interesterificadas (Tabela 4.15). Em temperaturas mais altas, ape-

Tabela 4.14. Consistência em função da temperatura das misturas POS/SBO antes da interesterificação química (gf/cm²).

Amostras		Consistência (gf/cm ²)				
POS	SBO	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
30,0	70,0	310,9	101,2	0,0	0,0	0,0
32,9	67,1	430,2	162,5	123,4	61,1	0,0
40,0	60,0	1643,3	523,0	203,0	185,4	167,4
47,1	52,9	2739,3	1154,1	683,3	486,4	385,0
50,0	50,0	4437,6	1513,1	723,9	516,5	490,5

nas os triacilgliceróis contendo maiores teores de ácidos graxos saturados de cadeia longa cristalizam, formando a rede cristalina responsável pela consistência (i.e., plasticidade) da gordura. Em temperaturas mais baixas, maior quantidade de triacilgliceróis participa do processo de cristalização, incluindo os que apresentam ácidos graxos insaturados e saturados de cadeia curta e média (RODRIGUES-RACT, 2006).

Tabela 4.15. Consistência em função da temperatura das misturas POS/SBO interesterificadas (gf/cm²).

Amostras			Consistência gf/cm ²				
POS	SBO	Temp. (°C)	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
32,9	67,1	84,0	224,7	0,0	0,0	0,0	0,0
47,1	52,9	84,0	3107,2	1457,3	391,5	114,2	95,4
32,9	67,1	106,0	140,7	0,0	0,0	0,0	0,0
47,1	52,9	106,0	765,3	459,1	148,3	133,9	62,9
50,0	50,0	95,0	2996,3	1661,8	578,2	266,4	177,4
40,0	60,0	110,0	2130,3	409,2	135,8	0,0	0,0
30,0	70,0	95,0	197,9	0,0	0,0	0,0	0,0
40,0	60,0	80,0	1518,7	1157,9	449,0	201,7	108,2
40,0	60,0	95,0	1659,3	872,5	136,7	0,0	0,0
40,0	60,0	95,0	1696,6	761,9	118,2	0,0	0,0
40,0	60,0	95,0	1627,6	953,4	133,9	0,0	0,0

A consistência das misturas antes e após a interesterificação química pode ser melhor observada através das curvas de consistência apresentadas nas Figuras 4.17 a 4.21.

A consistência das misturas POS/SBO foi alterada pela interesterificação química. A interesterificação provocou acentuada diminuição da consistência nas misturas POS/SBO que continham 30% e 32,9% de estearina de palma em todas as temperaturas de análise. Por outro lado, as misturas que continham 40% de POS tiveram seu valor de consistência incrementado nas temperaturas de 10 e 15°C e as amostras com 47,1% e 50% de estearina de

4.5. CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA

palma apresentaram ligeiro incremento nas menores temperaturas e redução nas temperaturas superiores a 15°C.

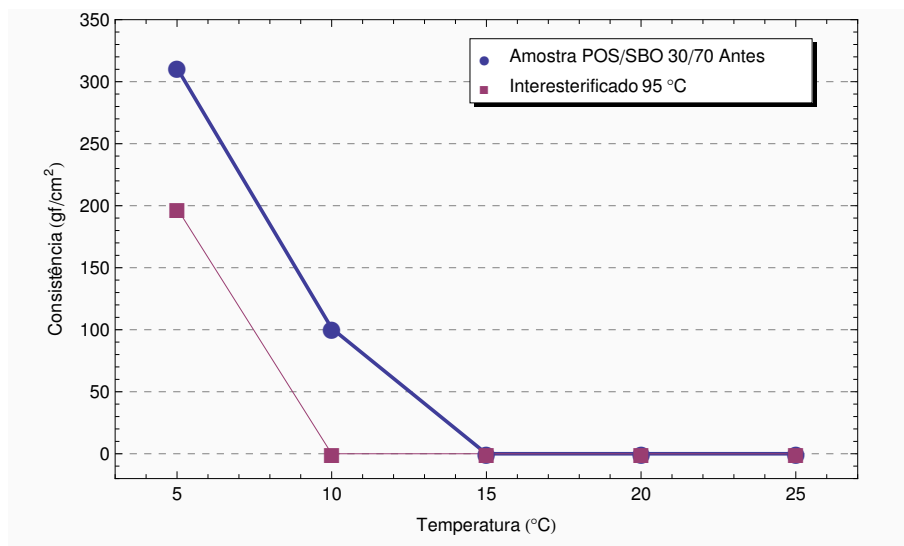


Figura 4.17. Consistência em função da temperatura para as amostras POS/SBO 30/70 antes e após a interesterificação química.

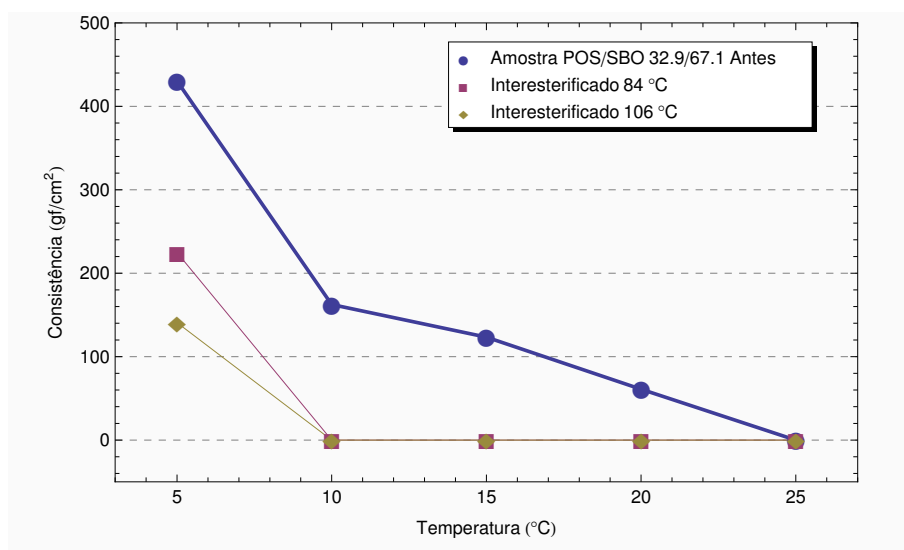


Figura 4.18. Consistência em função da temperatura para as amostras POS/SBO 32,9/67,1 antes e após a interesterificação química.

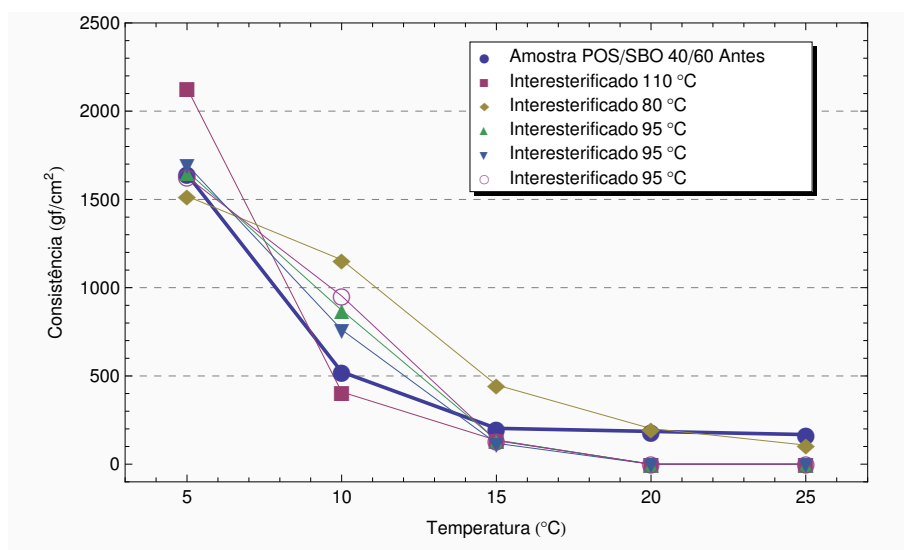


Figura 4.19. Consistência em função da temperatura para as amostras POS/SBO 40/60 antes e após a interesterificação química.

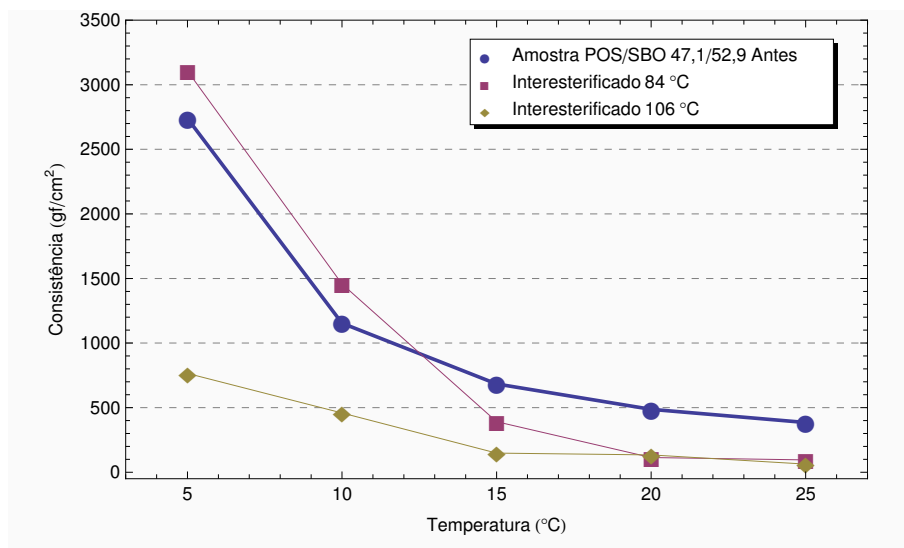


Figura 4.20. Consistência em função da temperatura para as amostras POS/SBO 47,1/52,9 antes e após a interesterificação química.

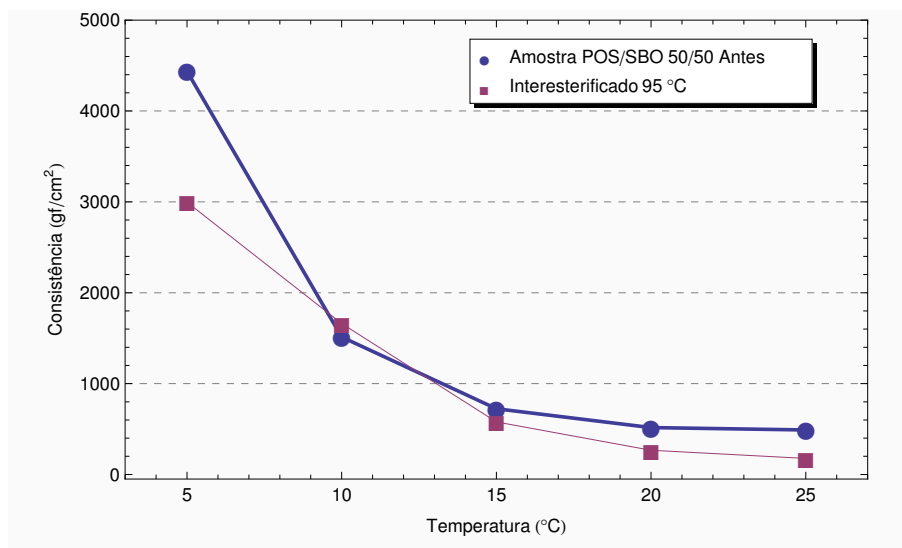


Figura 4.21. Consistência em função da temperatura para as amostras POS/SBO 50/50 antes e após a interesterificação química.

Análise estatística da consistência

O modelo com as variáveis codificadas que representa a consistência em gf/cm^2 em função da porcentagem de estearina de palma e da temperatura de reação, na faixa estudada de misturas de POS/SBO, é mostrado a seguir na Equação 4.6.

$$Y_2 = c_1 + c_2x_1 + c_3x_2 + c_4x_1x_2 + c_5x_1^2x_2^2 \quad (4.6)$$

Onde x_1 e x_2 representam a porcentagem de estearina de palma e a temperatura de reação, respectivamente. Y_2 é a consistência, obtida como resposta para as amostras de POS/SBO interesterificadas. Os coeficientes do modelo de regressão múltipla calculados a partir dos resultados experimentais da consistência são apresentados na Tabela 4.16. O termo estatisticamente mais significativo do modelo, na maioria das temperaturas de análise, foi a quantidade de estearina, representada pelo coeficiente c_2 .

A Tabela 4.17 apresenta os indicadores dos modelos encontrados para explicar os valores de consistência nas misturas interesterificadas. Pode-se observar que as relações do p-valor e do coeficiente de correlação (R^2) indicaram alta significância dos modelos encontrados para $p < 0,05$. No entanto a porcentagem de valores explicados (R^2) diminui à medida que a temperatura aumentou devido às amostras apresentarem um valor de consistência muito

Tabela 4.16. Coeficientes dos modelos de consistência obtidos para a análise das misturas POS/SBO após a interesterificação química.

Temperatura de análise	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
5°C	-23616,9	492,3	134,5	-	-0,00050
10°C	-3539,8	138,5	-	-	-0,00009
15°C	-767,4	43,6	-	-0,2069	-
20°C	-167,1	23,9	-	-	-

baixo, não detectado pelo equipamento.

Tabela 4.17. Indicadores dos modelos de consistência obtidos para a análise das misturas POS/SBO após a interesterificação química.

Temperatura de análise	G.L. (regres.; resíd.)	F-Calc	p-valor	R ²
5°C	(3;7)	10,42	0,005642	0,8171
10°C	(2;8)	28,79	0,000222	0,8780
15°C	(2;8)	13,49	0,002735	0,7713
20°C	(1;9)	9,29	0,013841	0,5079

As Figuras 4.22 a 4.25 apresentam as curvas de contorno e os gráfico de superfície de resposta para a consistência das misturas interesterificadas a 5°C, 10°C, 15°C e 20°C. É possível observar que a consistência dependeu da interação de ambas as variáveis: estearina de palma e a temperatura de reação. Para obter a faixa ótima de consistência (200 a 800 gf/cm²) e ser considerada uma gordura plástica e espalhável nas temperaturas de 5°C e 10°C a porcentagem de estearina deveria estar entre 27% e 35%, e a temperatura de reação ser de 70°C a 100°C. Já a temperatura de 15°C exigiria uma maior porcentagem de estearina de palma (30% a 52%) para atingir essa faixa considerada ótima, e utilizando temperaturas de reação de 70°C a 80°C. O gráfico de superfície de resposta na temperatura de 20°C mostrou que a consistência é quase que exclusivamente dependente da porcentagem de estearina de palma. No entanto, este resultado deve ser confirmado devido ao fato que várias amostras apresentaram valor muito baixo de consistência, dificultando a análise estatística.

4.5. CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA

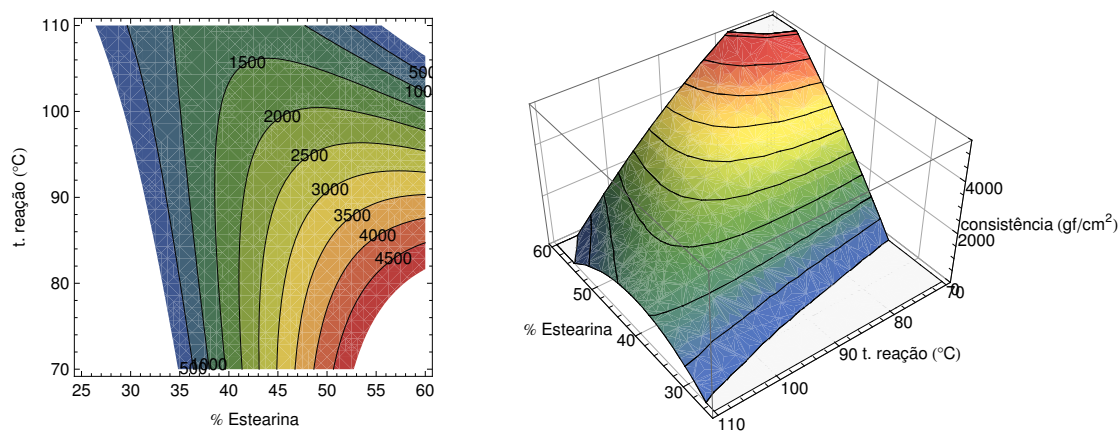


Figura 4.22. Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta da consistência a 5°C das amostras interesterificadas de POS/SBO.

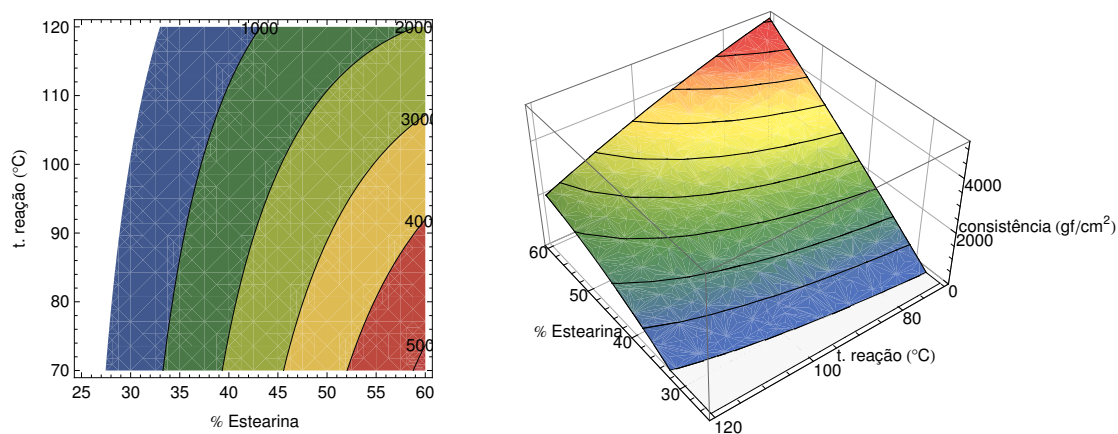


Figura 4.23. Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta da consistência a 10°C das amostras interesterificadas de POS/SBO.

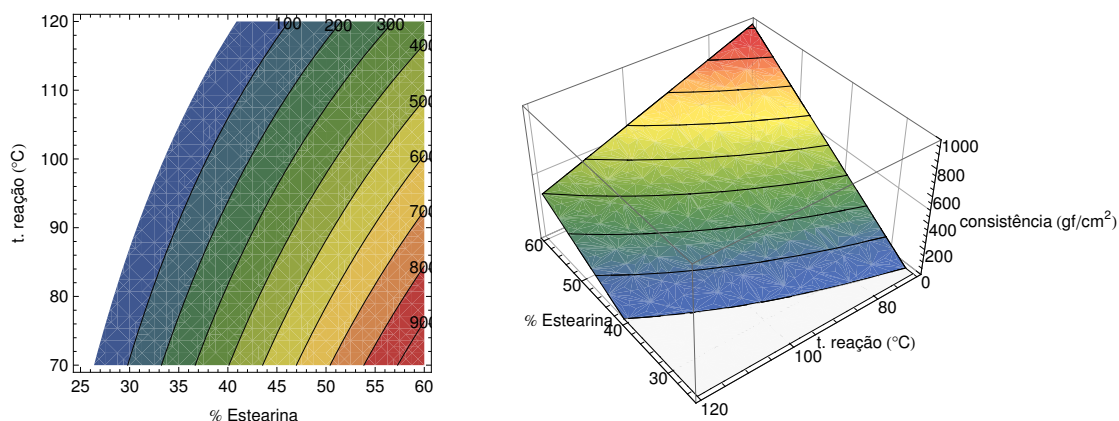


Figura 4.24. Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta da consistência a 15°C das amostras interesterificadas de POS/SBO.

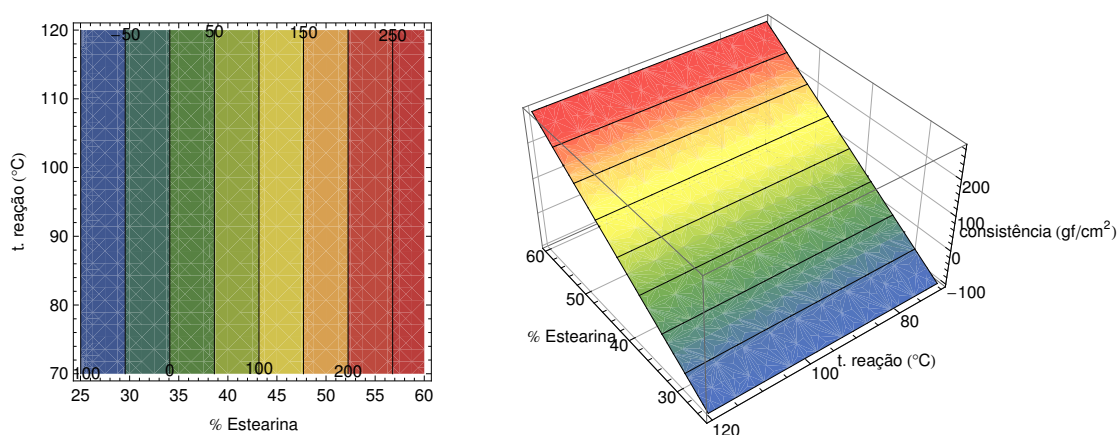


Figura 4.25. Curvas de contorno e gráfico de superfície de resposta da consistência a 20°C das amostras interesterificadas de POS/SBO.

4.5.2 Estudo das curvas de fusão e cristalização obtidas por DSC

De acordo com Tan e Che-Man (2002) o aspecto mais relevante no estudo das propriedades físicas dos óleos e gorduras está relacionado às mudanças de estado sólido-líquido e vice-versa. Em outras palavras, fusão e cristalização. A cristalização de um óleo líquido resulta em uma contração do seu volume e em um fluxo positivo (exotérmico) de calor. A fusão de uma gordura resulta na expansão do seu volume e em um fluxo de calor negativo (endotérmico).

É sabido que o comportamento dos processos de fusão e cristalização de óleos e gorduras comestíveis são duas das características mais importantes que determinam a sua aplicabilidade em vários tipos de produtos alimentícios. Tanto a fusão como a cristalização podem ser mensuradas através do DSC. Eles podem ser tanto processos endotérmicos como exotérmicos. De forma geral, óleos e gorduras podem exibir um comportamento térmico extremamente complexo (TAN; CHE-MAN, 2000), que pode ser altamente dependente da composição química e do protocolo aplicado nos experimentos com DSC. O perfil térmico dos óleos e gorduras comestíveis pode ser uma fonte de informações acerca da natureza da transição térmica e pode, além disso, servir como modelo para um determinado óleo ou gordura.

Fusão

As Tabelas 4.18 e 4.19 apresentam os valores das temperaturas *onset* e entalpia de fusão para as amostras de POS/SBO antes do processo de interesterificação química. A variação na faixa de temperatura *onset* (Tabela 4.18) observada para as amostras antes da interesterificação foi de $-26,37^{\circ}\text{C}$ a $-25,77^{\circ}\text{C}$ para o pico 1 e de $12,43^{\circ}\text{C}$ a $17,89^{\circ}\text{C}$ para o pico 2. Em ambos os casos não houve diferenças acentuadas nas temperaturas de início do processo de fusão, com exceção da amostra de POS/SBO de 32,9/67,1 no segundo pico, a mesma que apresentou um valor *onset* de $17,89^{\circ}\text{C}$.

No caso da entalpia de fusão (Tabela 4.19) podemos observar um incremento dos valores do segundo pico à medida que a porcentagem de estearina de palma aumenta. Tal fato é compatível com o comportamento da amostra, já que à medida que ela é mais saturada, maior sua entalpia de fusão. Os valores máximo e mínimo das temperaturas finais de fusão foram de $42,0^{\circ}\text{C}$ (POS/SBO 30/70) e de $44,1^{\circ}\text{C}$ (POS/SBO 47,1/52,9), respectivamente.

Tabela 4.18. Temperatura *onset* ($^{\circ}\text{C}$) em curvas de fusão das amostras POS/SBO antes do processo de interesterificação química.

POS	SBO	Pico 1	Pico 2
30,0	70,0	-25,868	12,433
32,9	67,1	-25,774	17,899
40,0	60,0	-26,271	12,683
47,1	52,9	-25,935	14,183
50,0	50,0	-26,378	13,183

Os valores das temperaturas *onset* e entalpia de fusão para as amostras de POS/SBO após o processo de interesterificação química são mostrados na Tabela tab:onset-fusao-pos-sbo-

Tabela 4.19. Entalpia de fusão (J/g) das amostras POS/SBO antes do processo de interesterificação química.

POS	SBO	Pico 1	Pico 2
30,0	70,0	16,682	18,590
32,9	67,1	25,800	24,623
40,0	60,0	26,746	32,601
47,1	52,9	17,543	35,518
50,0	50,0	20,246	36,215

após e tab:entalpia-fusao-pos-sbo-após. A faixa de de temperatura *onset* observada para as amostras após a interesterificação foi de -34,76°C a -22,40°C para o pico 1, de -5,27°C a 0,64°C para o pico 2 e de 7,10°C a 15,18°C para o pico 3. Comparando os valores de temperatura *onset* do pico 2 antes da interesterificação com os valores do pico 3 após a interesterificação, observa-se que existe ligeira variação. A observação anterior sugere que a interesterificação não altera as características do início de fusão das misturas.

Tabela 4.20. Temperatura *onset* (°C) em curvas de fusão das amostras POS/SBO após a interesterificação química.

POS	SBO	Temp (°C)	Pico 1	Pico 2	Pico 3
32,9	67,1	84	-23,990	-4,028	8,541
47,1	52,9	84	-34,180	-0,413	15,182
32,9	67,1	106	-32,019	-4,420	7,096
47,1	52,9	106	-34,769	0,137	12,977
50,0	50,0	95	-22,429	0,642	15,602
40,0	60,0	110	-32,248	-2,240	9,588
30,0	70,0	95	-32,261	-5,270	14,727
40,0	60,0	80	-32,777	-2,324	12,885
40,0	60,0	95	-32,086	-2,250	13,613
40,0	60,0	95	-33,305	-1,442	10,851
40,0	60,0	95	-31,918	-1,904	13,753

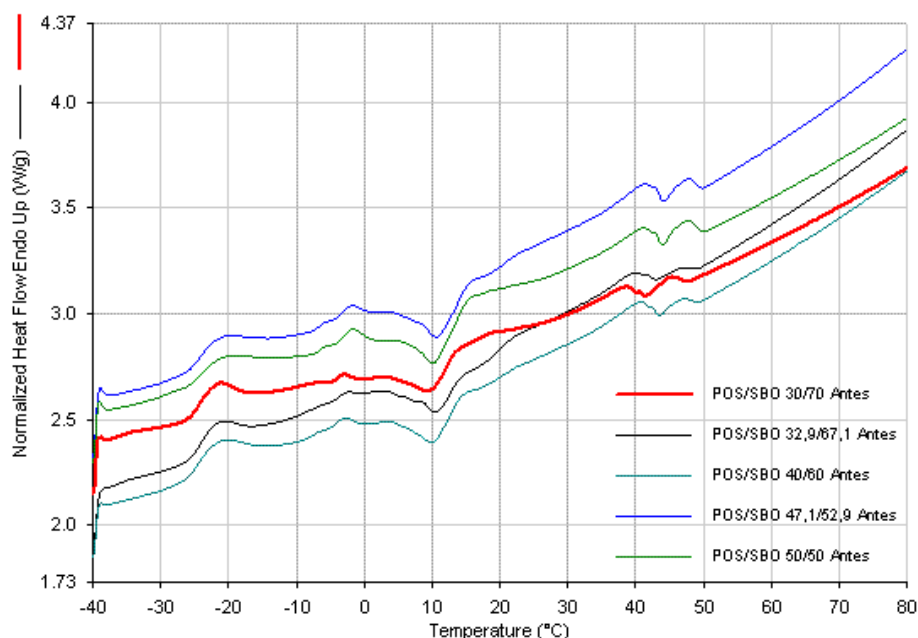
Após a interesterificação química os valores de entalpia de fusão (Tabela 4.21) foram inferiores aos valores obtidos antes da interesterificação. Este fato indicou a necessidade de menor quantidade de energia para a fusão das amostras analisadas.

A Figura 4.26 apresenta as cinco curvas de fusão para as amostras POS/SBO com diferentes proporções de estearina de palma e óleo de soja antes do processo de interesterificação química. Podemos observar que o formato das curvas é semelhante entre si e que o segundo pico apresenta uma forma mais alargada. Segundo Nassu (1994) o óleo de soja apresenta um pico bem característico por volta de -25°C, sendo que a fusão dessa amostra ocorre bem

Tabela 4.21. Entalpia de fusão (J/g) das amostras POS/SBO após o processo de interesterificação química.

POS	SBO	Temp (°C)	Pico 1	Pico 2	Pico 3
32,9	67,1	84	6,696	13,629	5,138
47,1	52,9	84	4,21	15,62	15,517
32,9	67,1	106	7,97	12,966	8,393
47,1	52,9	106	4,271	12,553	18,557
50,0	50,0	95	3,104	13,324	15,751
40,0	60,0	110	5,922	11,411	9,935
30,0	70,0	95	8,931	12,632	10,568
40,0	60,0	80	5,355	15,547	12,488
40,0	60,0	95	5,386	12,176	12,426
40,0	60,0	95	6,319	16,242	13,472
40,0	60,0	95	4,881	12,493	13,324

abaixo de 0°C, temperaturas compatíveis com as encontradas para o primeiro pico nos termogramas das misturas antes da interesterificação.

**Figura 4.26.** Curvas de fusão antes da interesterificação química das amostras POS/SBO.

Observando as curvas de fusão antes da interesterificação (Figura 4.26) podemos observar que todas elas apresentam o efeito exotérmico mencionado por Nassu e Gonçalves (1999) na faixa de 5 a 15°C, aproximadamente. Este efeito, observado nos termogramas pode ser um indicador da existência de formas polimórficas diferentes, segundo foi observado por Cébula e Smith (1991). Após a interesterificação química observa-se que tal efeito de fu-

são e cristalização simultânea desaparece, como pode ser visualizado nos termogramas das Figuras 4.27, 4.28 e 4.29.

Após o processo de interesterificação verifica-se o surgimento de um pico na faixa de -30 a -10°C, sendo que o segundo pico, antes correspondendo ao primeiro nas amostras não interesterificadas, torna-se mais alto e estreito, significando que existe uma maior interação entre os componentes da amostra. No caso do terceiro pico, correspondente ao segundo das amostras não interesterificadas, mostrou diminuição da área, ou seja, da entalpia de fusão, mas sem perda da forma da curva. Este mesmo comportamento foi apresentado em todas as amostras após o processo de interesterificação.

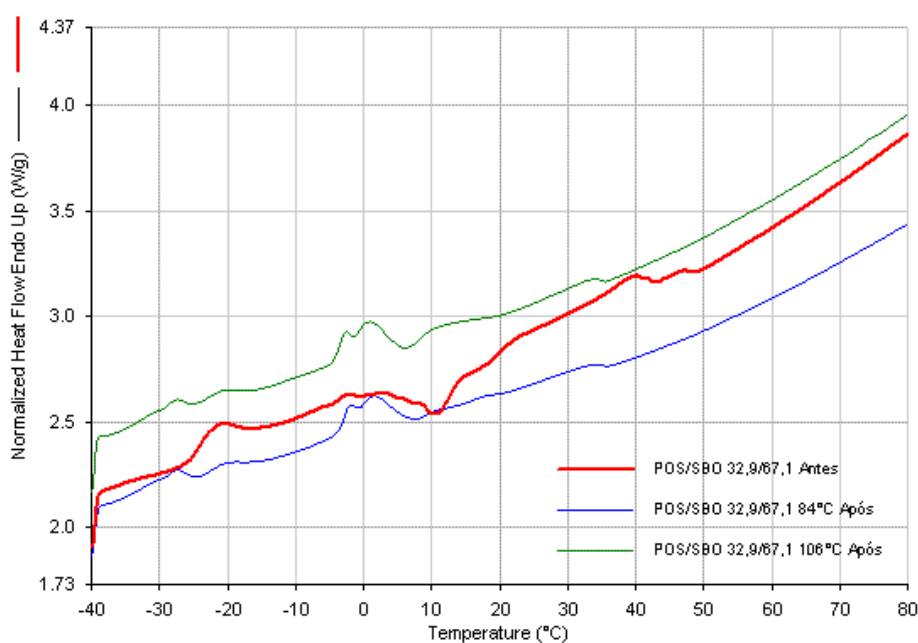


Figura 4.27. Curvas de fusão antes e após a reação de interesterificação química das amostras POS/SBO de 32,9/67,1.

4.5. CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA

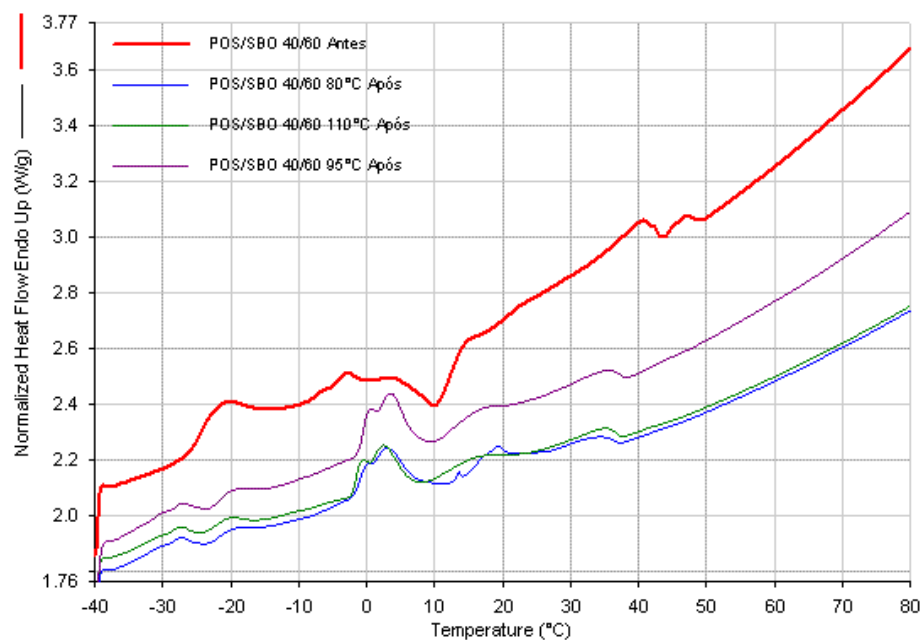


Figura 4.28. Curvas de fusão antes e após a reação de interesterificação química das amostras POS/SBO de 40/60.

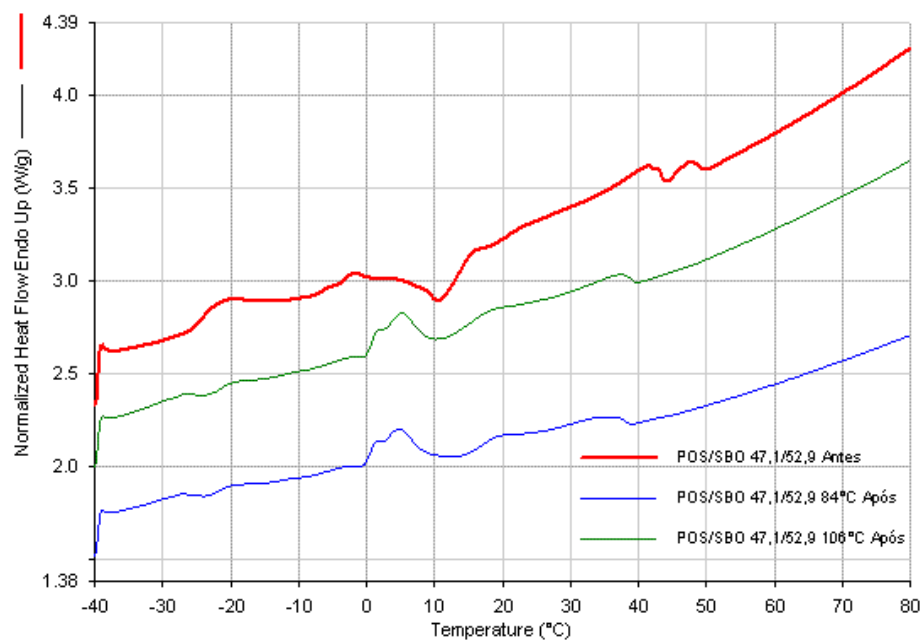


Figura 4.29. Curvas de fusão antes e após a reação de interesterificação química das amostras POS/SBO de 47,1/52,9.

Cristalização

As Tabelas 4.22 e 4.23 apresentam os valores das temperaturas *onset* e entalpia de cristalização para as amostras de POS/SBO antes do processo de interesterificação química. Os termogramas gerados para estas amostras mostraram a existência de dois picos. A variação na faixa de temperatura *onset* (Tabela 4.22) observada para as amostras antes da interesterificação foi de -4,5°C a 0,9°C para o pico 1 e de 17,3°C a 21,6°C para o pico 2, sendo que em ambos os casos não houve diferenças acentuadas na temperaturas de início do processo de cristalização. Foi observada uma ligeira tendência ao aumento da temperatura *onset* no segundo pico à medida que a quantidade de estearina de palma aumentou, ou seja, as amostras com maior conteúdo de estearina começaram a cristalizar mais rapidamente.

Tabela 4.22. Temperatura *onset* (°C) em curvas de cristalização das amostras POS/SBO antes da interesterificação química.

POS	SBO	Pico 1	Pico 2
30,0	70,0	-4,508	17,371
32,9	67,1	-2,789	20,242
40,0	60,0	-2,202	20,113
47,1	52,9	-0,925	20,964
50,0	50,0	-1,086	21,621

Tabela 4.23. Entalpia de cristalização (J/g) das amostras POS/SBO antes da interesterificação química.

POS	SBO	Pico 1	Pico 2
30,0	70,0	-17,061	-12,245
32,9	67,1	-34,413	-11,947
40,0	60,0	-29,261	-11,704
47,1	52,9	-42,951	-14,392
50,0	50,0	-25,741	-12,695

As entalpias de cristalização (Tabela 4.23) variaram de -17,1 a -42,9 J/g para o pico 1 e de -14,4 a 11,7 J/g para o pico 2. Foi observada grande variação dos valores de entalpia para ambos os picos, não havendo correlação estatística significativa entre o valor de entalpia e o grau de saturação das amostras.

Observando as curvas de cristalização na Figura 4.30, podemos perceber que houve certa correlação entre o formato do segundo pico e a quantidade de estearina de palma, notando-se que quando a quantidade de estearina é menor, o pico apresenta uma forma mais alar-

gada, a mesma vai ficando mais estreita e comprida a medida que a porcentagem de estearina aumenta. Contrariamente, o perfil da amostra de POS/SBO 30/70 não se encaixa nesta correlação.

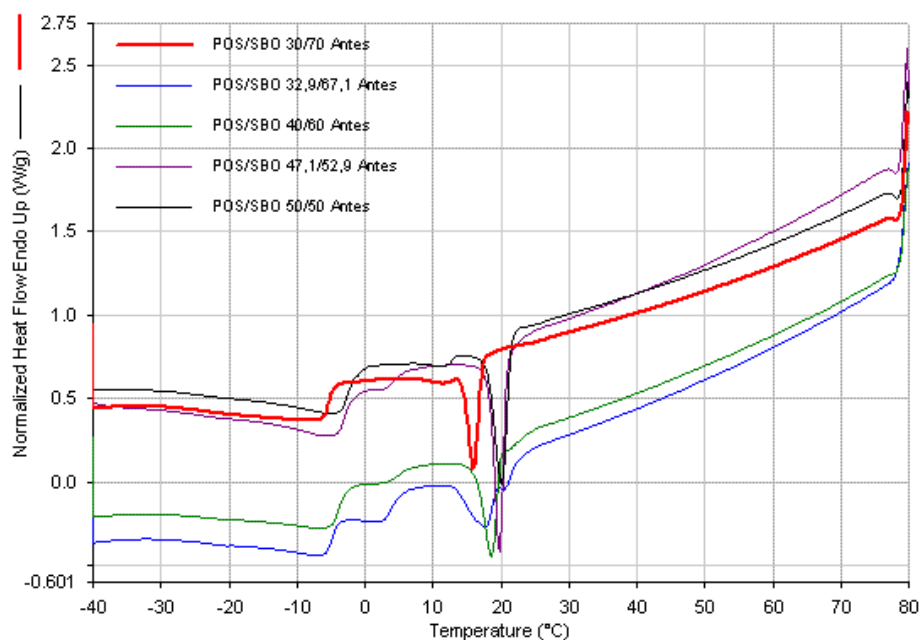


Figura 4.30. Curvas de cristalização antes da interesterificação química das amostras POS/SBO.

Após o processo de interesterificação as temperaturas *onset* apresentadas na Tabela 4.24 para o primeiro pico foram de 1,9°C a 4,1°C, e de 10,5°C a 18,1°C para o segundo pico. Comparando estes valores com os apresentados antes do processo de interesterificação, houve um aumento da temperatura *onset* no caso do primeiro pico e uma diminuição no segundo. Neste último, tal diminuição foi da ordem de 5°C aproximadamente. Este fato é indicador do efeito da interesterificação na amostra de POS/SBO sendo que ela retarda o processo de cristalização.

Observando os valores de entalpia de cristalização das amostras de POS/SBO apresentadas na Tabela 4.25, verifica-se que houve um aumento generalizado dos valores em ambos os picos após o processo de interesterificação. Os valores de entalpia para o primeiro pico foram de -18,8 J/g para a amostra com 47,1% de estearina até -9,4 J/g na amostra com 32,9%. No caso do segundo pico, a variação registrada foi de -7,8 J/g na amostra com 40% de estearina a -2,0 J/g para a amostra com 30% de estearina.

Se compararmos os valores de entalpia e temperatura *onset* das amostras interesterifi-

cadras com 47,1% e 32,9% de estearina, a primeira começa a cristalizar antes da segunda, apresentando menor entalpia de cristalização. Isto indica que a amostra interesterificada com 47,1% de estearina teve maior facilidade para cristalizar.

Tabela 4.24. Temperatura *onset* (°C) em curvas de cristalização das amostras POS/SBO após interesterificação química.

POS	SBO	Temp (°C)	Pico 1	Pico 2
32,9	67,1	84	3,167	11,129
47,1	52,9	84	3,931	18,179
32,9	67,1	106	2,731	10,504
47,1	52,9	106	4,427	15,879
50,0	50,0	95	4,531	18,588
40,0	60,0	110	3,618	14,512
30,0	70,0	95	1,963	13,945
40,0	60,0	80	2,901	16,345
40,0	60,0	95	3,538	14,718
40,0	60,0	95	4,126	14,952
40,0	60,0	95	3,294	15,653

Tabela 4.25. Entalpia de cristalização (J/g) das amostras POS/SBO após interesterificação química.

POS	SBO	Temp (°C)	Pico 1	Pico 2
32,9	67,1	84	-9,473	-2,079
47,1	52,9	84	-19,379	-6,325
32,9	67,1	106	-18,292	-2,696
47,1	52,9	106	-18,836	-5,855
50,0	50,0	95	-17,855	-6,621
40,0	60,0	110	-14,051	-4,145
30,0	70,0	95	-10,591	-5,03
40,0	60,0	80	-12,293	-6,323
40,0	60,0	95	-9,772	-7,841
40,0	60,0	95	-16,596	-4,901
40,0	60,0	95	-9,924	-5,487

As Figuras 4.31 a 4.33 apresentam as curvas de cristalização antes e após a interesterificação química das amostras de POS/SBO 32,9/67,1; 40/60 e 47,1/52,9, respectivamente. Pode-se observar nos termogramas antes e após interesterificação a presença de dois picos, os que apresentam um formato mais estreito e agudo antes do processo, característicos de grupos homogêneos de triacilgliceróis (GRIMALDI *et al.*, 2001). Este formato muda para uma forma mais alargada após o processo de interesterificação, verificando-se diminuição generalizada da altura dos picos.

4.5. CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA

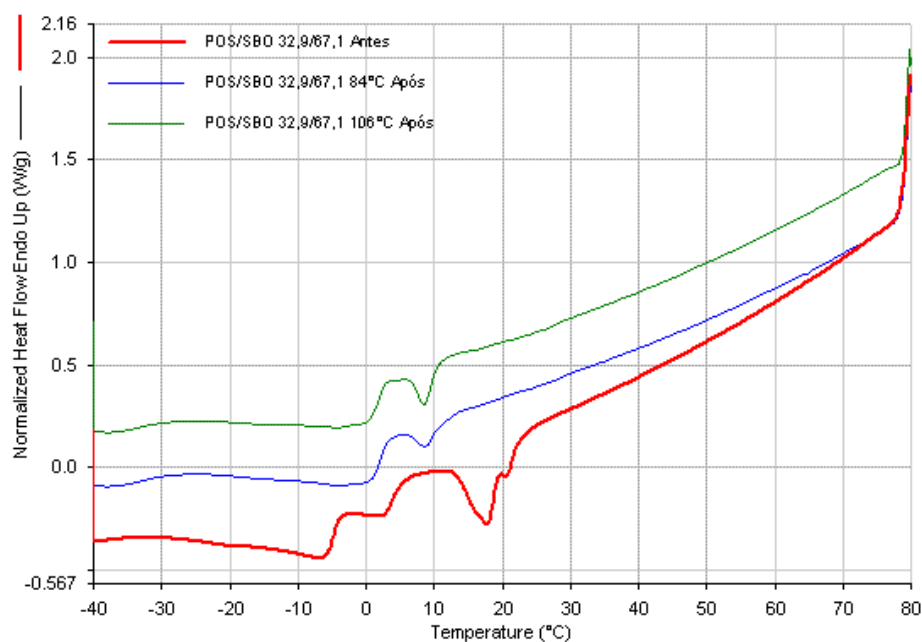


Figura 4.31. Curvas de cristalização antes e após a reação de interesterificação química das amostras POS/SBO de 32,9/67,1.

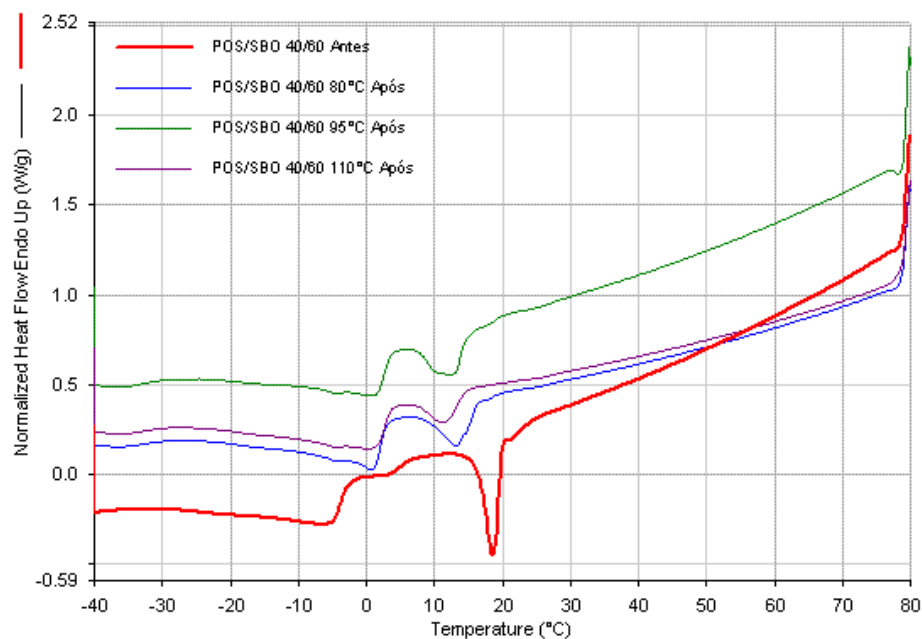


Figura 4.32. Curvas de cristalização antes e após a reação de interesterificação química das amostras POS/SBO de 40/60.

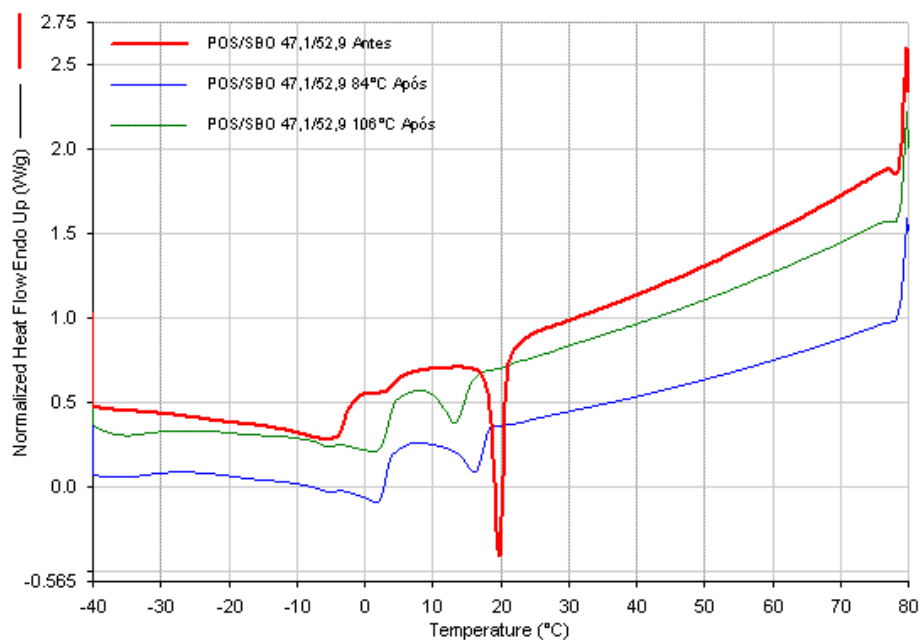


Figura 4.33. Curvas de cristalização antes e após a reação de interesterificação química das amostras POS/SBO de 47,1/52,9.

4.6 Conclusões

As misturas da estearina e palma e o óleo de soja, após interesterificação química apresentaram redução absoluta do ponto de fusão, variando de 37,23°C a 43,44°C (antes da interesterificação) para 19,44°C a 30,74°C.

O conteúdo de gordura sólida das amostras de POS/SBO não interesterificadas aumentou com a adição de estearina de palma e, após interesterificação química, houve diminuição do conteúdo de gordura sólida, gradativamente menor a medida que a quantidade de estearina de palma foi incrementada nas amostras. A temperatura de reação não teve influência estatisticamente significativa. Este estudo permitiu verificar através das curvas de iso-sólidos que as misturas não apresentaram efeito eutético.

A consistência das misturas POS/SBO foi alterada pela interesterificação química, diminuindo nas misturas que continham 30%, 32,9% e 50% de estearina de palma, e apresentando um ligeiro incremento nas demais proporções. Para obter um gordura considerada plástica e espalhável, a porcentagem de estearina deveria estar entre 27% e 35%, e a temperatura de reação ser de 70°C a 100°C.

A interesterificação química diminuiu o efeito exotérmico (fusão e cristalização simultânea) apresentado nas misturas POS/SBO não interesterificadas.

Referências Bibliográficas

ABIOVE. **Estatística mensal-soja e derivados 2005/2006**. 2007. Disponível em:

<<http://www.abiove.com.br/>>. Acesso em: 12-Set-2007.

AGROPALMA. **Estearina de Palma**. 2007. Disponível em:

<<http://www.agropalma.com.br/default.aspx?pagid=GPDDVLVN>>. Acesso em: 02-Ago-2007.

ANTONIOSI-FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by hRGC. **Chromatographia**, v. 40, p. 557–562, 1995.

AOCS. **Official Methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, 2004.

CÉBULA, D. J.; SMITH, K. W. Differential Scanning Calorimetry of confectionary fats. pure triglycerides: effects of cooling and heating rate variation. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 68, p. 591–595, 1991.

CHIU, M. C.; GIOIELLI, L. A.; SOLIS, V. E. S. Fracionamento de la grasa abdominal del pollo. **Grasas y Aceites**, v. 53, n. 3, p. 298–303, 2002.

CODEX-ALIMENTARIUS. **Codex Stantard for Named Vegetable Oils**. 2005. Disponível em:

<<http://www.codexalimentarius.net/download/standards/336/CXS210e.pdf>>. Acesso em: 2007-06-15.

D'AGOSTINI, D.; FERRAZ, R. C.; GIOIELLI, L. A. Consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 36, n. 1, p. 147–155, 2000.

DEMAN, J. M. Consistency of fat: a review. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 1, p. 82–87, 1983.

EMBRAPA. **A soja**. 2006. Disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br>>. Acesso em: 15-Set-2007.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; GIOIELLI, L. A.; SIMÕES, I. S. Interactions in interesterified palm and palm kernel oils mixtures. ii - Microscopy and differential scanning calorimetry. **Grasas y Aceites**, v. 52, n. 6, p. 363–368, 2001.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, F. B. **The lipid handbook**. 2da. ed.. ed. London: Chapman & Hall, 1994. 551 pág.

HAIGHTON, A. J. The measurement of the hardness of margarine and fat with cone penetrometers. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 36, n. 8, p. 345–348, 1959.

HARTMAN, L.; LAGO, R. **Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids**. Campinas, 1973.

KOWALSKA, M.; KOWALSKI, B.; BEKAS, W.; STEPNIAK, S. Modification of beef tallow stearin and olein by chemical and enzymatic interesterification with soybean oil. **Journal of Food Technology**, v. 3, n. 2, p. 247–254, 2005.

LARQUE, E.; ZAMORA, S.; GIL, A. Dietary trans fatty acids in early life: a review. **Early Human Development**, v. 65, p. 31–41, 2001.

LIDA, A. M. D. N.; ALI, A. R. Physico-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 11, p. 1625–1631, 1998.

MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. The influence of chemical interesterification on physicochemical properties of complex fat systems. 1. Melting and crystallization. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 10, p. 1265–1271, 1998.

NASSU, R. T. **Estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC)**. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1994.

NASSU, R. T.; GONÇALVES, L. A. G. Determination of melting point of vegetable oils and fats by differential scanning calorimetry (DSC) technique. **Grasas y Aceites**, v. 50, n. 1, p. 16–22, 1999.

PETRAUSKAITE, V. Physical and chemical properties of trans-free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil blends. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 4, p. 489–493, 1998.

POUZET, A. Presentation of some results of the concerted action on the management of oilseed crops in the european union. **OCL - Oleagineux Corps Gras Lipides**, v. 6, n. 1, p. 6–21, 1996.

RODRIGUES-RACT, J. N. **Desenvolvimento de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura do leite, óleo de girassol, ésteres de fitosteróis para aplicação em spreads.** Tese (Doutorado) — Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, São Paulo, 2006.

ROUSSEAU, D.; MARANGONI, A. G. Tailoring the textural attributes of butter fa/canola oil blends via rhizopus arrhizus lipase-catalyzed interesterification. 1. compositional modification. **Journal of Agronomical Food Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 2368–2374, 1998.

SILVA, R. C. D.; GIOIELLI, L. A. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 2, p. 223–235, 2006. São Paulo.

TAN, C. P.; CHE-MAN, Y. B. Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: comparison of thermal properties and chemical composition. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 77, n. 2, p. 143–155, 2000.

TAN, C. P.; CHE-MAN, Y. B. Differential scanning calorimetric analysis of palm, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation. **Food Chemistry**, v. 76, p. 89–102, 2002.

USDA. **Statistic: Foreign Agricultural Service.** 2006. Disponível em: <<http://www.usda.gov/>>. Acesso em: 20-Fev-2007.

ZOMORRODI, S.; SHOKRANI, R.; SHAHEDI, M.; DOKHANI, S. Interesterification of mixtures of soybean oil with fully hydrogenated oil for production of shortenings. **Iranian Journal of Agricultural Sciences**, v. 34, n. 3, p. 587–595, 2003.

Capítulo 5

Microscopia de Luz Polarizada

5.1 Introdução

Pesquisas na área de cristalização de gorduras utilizam metodologias de DSC (*Differential Scanning Calorimetry* ou Calorimetria Diferencial de Varredura), difração de raios-X, RMN (Ressonância Magnética Nuclear) e diferentes técnicas de microscopia (MARANGONI, 2005). No entanto, a técnica de análise microscópica acoplada ao processamento da imagem provou ser o método mais sensível e adequado para o estudo dos eventos iniciais da cristalização de gorduras (WRIGHT; NARINE; MARANGONI, 2000).

Muitas técnicas microscópicas são utilizadas no estudo da cristalização de gorduras. A microscopia de luz polarizada pode distinguir entre fases líquidas e sólidas porque os cristais são anisotrópicos e a gordura líquida é isotrópica (ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996).

Na tecnologia de processamento das gorduras um aspecto fundamental é sua tendência à cristalização. A relação entre microestrutura e processamento de alimentos está baseada no fato de que o comportamento dos cristais de gordura altera as propriedades do produto. É imprescindível o uso de técnicas apropriadas para o entendimento das relações existentes entre estrutura cristalina e propriedades físico-químicas (AGUILERA; STANLEY; BAKER, 2000).

Na cristalização a velocidade de nucleação aumenta de forma exponencial com o aumento da supersaturação, enquanto a velocidade de crescimento é linearmente proporcional à supersaturação. O número de cristais aumenta e o tamanho dos cristais diminui quando a cristalização ocorre a baixas temperaturas. O resfriamento rápido a baixa temperatura, seguido de agitação intensa, leva à formação de cristais pequenos, como os encontrados

na margarina. Por outro lado, o resfriamento lento sob agitação suave leva à formação de cristais grandes facilmente visíveis a olho nú. Neste caso, os cristais podem formar aglomerados de esferulitos com tamanhos de centenas de micrômetros (TIMMS, 1985; GIOIELLI; SIMÕES; RODRIGUES, 2003).

A organização hierárquica dos níveis estruturais na rede cristalina da gordura é melhor elucidada pelo exame dos níveis estruturais formados na rede quando a gordura cristaliza a partir do estado líquido. O crescimento da rede sólida começa com sítios iniciais de nucleação, que crescem formando cristais maiores quando moléculas adicionais de triacilgliceróis cristalizam. Estes cristais maiores formam elementos microestruturais com aproximadamente o mesmo tamanho ($< 10 \mu\text{m}$), que então se agregam em grupos maiores, chamados de microestruturas ($> 100 \mu\text{m}$). Estes grupos se empacotam de modo regular e homogêneo, formando os blocos estruturais da rede cristalina da gordura. Entre os elementos microestruturais e as microestruturas fica a fase líquida da rede (óleo) (MARANGONI; ROUSSEAU, 1998; MARANGONI, 2002).

A textura de produtos gordurosos depende das propriedades macroscópicas da gordura. Dentre essas propriedades, pode-se citar a espalhabilidade de margarinas e manteigas. As propriedades macroscópicas são influenciadas particularmente pela microestrutura das gorduras. Por isso, é importante considerar os efeitos da microestrutura para posterior análise das propriedades macroscópicas (NARINE; MARANGONI, 1999).

Em um óleo líquido as moléculas estão em movimento caótico e a uma determinada temperatura um pouco acima do ponto de fusão do óleo, algumas poucas moléculas se empacotam formando pequenos aglomerados, como em um cristal, que se formam e se dissociam dinamicamente. Estes aglomerados crescem mais e mais com a diminuição da temperatura e por fim um núcleo cristalino é formado (LARSSON, 1994).

Uma vez que um núcleo cristalino se formou, este começa a crescer pela incorporação de outras moléculas, na configuração correta e no lugar correto, no cristal em crescimento. Estas moléculas provêm da camada de líquido adjacente, que é continuamente preenchida pelo líquido supersaturado que está ao redor do cristal. A diferença de potencial químico de uma molécula que está na solução para uma que já faz parte do cristal é o que determina sua taxa de crescimento. Esta diferença está diretamente relacionada ao superesfriamento de um óleo ou a supersaturação de uma solução. A taxa de crescimento de um cristal é diretamente proporcional ao superesfriamento e inversamente proporcional à viscosidade da solução.

5.1. INTRODUÇÃO

Quanto mais alta é a viscosidade, mais difícil se torna a troca de matéria entre a fase líquida e a superfície do cristal e mais lento será seu crescimento (LARSSON, 1994; TIMMS, 1995; HUI, 1996).

A estrutura, composição e formas polimórficas dos cristais de gordura são os critérios mais importantes para as propriedades funcionais dos *shortenings* (MAYAMOL *et al.*, 2004). A taxa de cristalização também depende de fatores internos, como a forma polimórfica, morfologia do cristal e eventuais defeitos (LARSSON, 1994; TIMMS, 1995; HUI, 1996).

Devido às interações atrativas entre os cristais, estes tendem a formar aglomerados. Os cristais muito grandes, que podem ser observados durante a cristalização, são normalmente compostos por vários cristais pequenos unidos por ligações fracas. O tamanho e a forma dos cristais depende da relação entre a taxa de formação do núcleo como a taxa de crescimento dos cristais. Normalmente, o resfriamento lento resulta em cristais grandes, enquanto que o resfriamento rápido produz cristais menores (HUI, 1996).

Berger, Jewell e Pollit (1979) descreveram os tipos de cristais que podem ser encontrados em gorduras (Figura 5.1). Estes são:

- Esferulitos A: cristais com núcleo compacto, cercado de agulhas longas e finas distribuídas radialmente.
- Esferulitos B: pequenos núcleos cercados de cristais orientados aleatoriamente.
- Cachos: grupos de cristais pequenos aproximadamente esféricos, arranjados aleatoriamente.
- Feixes: cristais distribuídos de forma paralela, orientados aleatoriamente, formando estrutura semelhante a uma rede.
- Aglomerados: agregados de cristais esferulitos e cachos.

Após a modificação de um óleo ou gordura por interesterificação química ou enzimática, as características físico-químicas, nutricionais e microestruturais, tais como ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida, digestibilidade e polimorfismo dos triacilgliceróis modificados, são melhoradas ou alteradas em relação aos triacilgliceróis originais (LEE; FOGLIA, 2000).

A gordura de palmiste tende a cristalizar na forma β devido ao melhor empacotamento de seus ácidos graxos resultante de sua composição triacilglicerólica mais homogênea (WOERFEL,

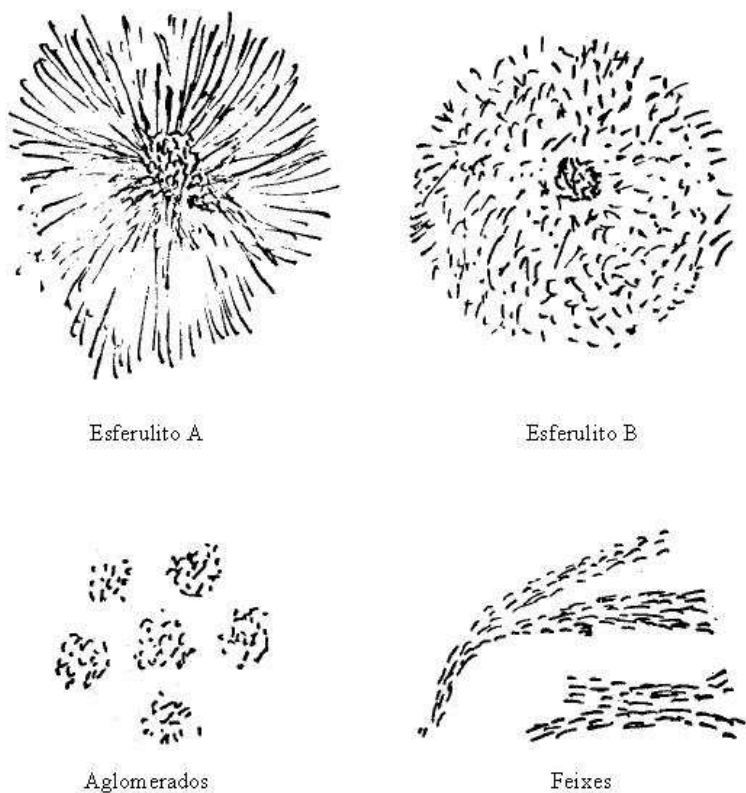


Figura 5.1. Tipos de cristais de gorduras

1995). As gorduras láuricas apresentam baixa plasticidade (GRIMALDI, 1999). Lida e Ali (1998) relataram que a gordura de palma interesterificada com a gordura de palmiste pode gerar bases gordurosas com ótimas propriedades de fusão, melhorando o problema de cristalização lenta da gordura de palma e a baixa plasticidade da gordura de palmiste. Goh (1994) citou que a gordura de palmiste interesterificada com pequenas quantidades de gordura de palma pode ser utilizada na preparação de produtos para cobertura com boa textura, sem fragilidade à temperatura ambiente e com boas propriedades de fusão. A adição da gordura de palmiste à gordura de palma provoca aumento do tamanho dos cristais, devido ao fato de que a velocidade de cristalização das gorduras láuricas é bastante superior à da gordura de palma.

Estudos recentes sobre as propriedades físicas de óleos e gorduras têm focado principalmente a estrutura dos cristais, com interesse particular na utilização da microscopia de luz polarizada (CHEN *et al.*, 2002).

Grimaldi *et al.* (2001) avaliaram as composições dos óleos de palma (PO) e palmiste (PKO) (100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 e 0/100), antes e após o processo de interesterifi-

ficação química. Os valores de área média dos cristais visualizados revelaram o aumento do tamanho dos mesmos quando da adição de PKO, com valores variando de 2720,35 μm^2 para PO até 1828131,0 μm^2 . Além disso, após a reação, o tamanho dos cristais diminuiu nas frações PO/PKO 100/0, 80/20, 60/40, 20/80 e 0/100 e aumentou nas demais.

Gioielli, Simões e Rodrigues (2003) determinaram a morfologia dos cristais em misturas binárias/ternárias de gorduras hidrogenadas comerciais, através de microscopia de luz polarizada, nas temperaturas de 30, 35 e 40°C. Os cristais observados foram esferulitos dos tipos A e B, com forma polimórfica β' , para todas as misturas. O tamanho dos cristais aumentou entre 30 e 35°C e diminuiu entre 35 a 40°C, devido à proximidade do ponto de fusão das gorduras.

Rodrigues *et al.* (2004) caracterizaram um creme vegetal enriquecido com fitosteróis e compararam suas propriedades físicas com as de margarinas comuns disponíveis comercialmente. Foram analisados ponto de amolecimento, textura, composição química e estrutura cristalina. Os resultados indicaram que a estrutura cristalina e, conseqüentemente, a dimensão fractal do produto sofreram mudanças mais acentuadas entre 20 e 25 °C, assim como as propriedades de textura, provavelmente devido à fusão de grande parte dos triacilgliceróis nesta faixa de temperatura.

Misturas binárias de gordura de palmiste e óleo de peixe foram estudadas quanto à estrutura cristalina. A adição de óleo de peixe não provocou mudanças substanciais na característica de cristalização da gordura de palmiste, que apresentou formação de cristais grandes em temperaturas pouco abaixo do seu ponto de fusão. Após a interesterificação química e enzimática foram formados cristais de menor tamanho. Os cristais observados enquadraram-se na descrição de esferulitos dos tipos A e B (GAMBOA; GIOIELLI, 2006).

Simões e Gioielli (2000) estudaram a influência da temperatura na cristalização de misturas binárias e ternárias de duas gorduras hidrogenadas e óleo de soja, por microscopia de luz polarizada, às temperaturas de 30° C, 35° C e 40° C. Os tipos de cristais observados foram esferulitos A e B e as formas polimórficas foram β e β' . O óleo de soja não contribuiu estatisticamente para a área total ou para o diâmetro máximo dos cristais. A 35° C os coeficientes positivos relativos às interações entre os componentes apresentaram, geralmente, valores absolutos superiores aos negativos, indicando que os cristais eram maiores que o esperado se não houvesse interação. A 40° C os coeficientes negativos relativos às interações apresentaram valores absolutos superiores aos positivos, indicando que as amostras

estavam próximas ao ponto de fusão e os cristais formados eram menores.

Simões e Gioielli (1999) avaliaram a cristalização parcial de misturas de gorduras hidrogenadas e óleo de soja pela técnica de *smear*. Foram observados o tipo, tamanho e número de cristais através de microscopia de luz polarizada a 30, 35 e 40°C. A forma dos cristais encontrada, em sua maioria, foi Esferulitos A e B e as amostras de gordura hidrogenada mostraram tanto cristais β quanto β' . As maiores dimensões dos cristais foram obtidas a 35°C e, nesta temperatura os coeficientes positivos relativos às interações apresentaram valores absolutos superiores aos negativos, confirmando o efeito eutético entre triacilgliceróis ou entre gorduras.

Toro-Vazquez *et al.* (2000) utilizaram esta técnica como ferramenta no estudo da cinética de cristalização de misturas constituídas por estearina de palma e óleo de sésamo.

Chen *et al.* (2002) estudaram os tempos de indução para a cristalização do óleo de palma em condições isotérmicas. A visualização dos cristais formados permitiu identificar dois estágios de cristalização em temperaturas abaixo de 22°C e apenas um estágio de cristalização em temperaturas superiores a 22°C.

Através desta técnica, Mayamol *et al.* (2004) estudaram os efeitos da velocidade de agitação, temperatura de cristalização e composição percentual, em misturas constituídas por estearina de palma e óleo de arroz.

Braipson-Danthine e Deroanne (2004) avaliaram as propriedades físicas de diversas misturas binárias compostas de óleos vegetais comumente utilizados na produção industrial de *shortenings*. A microestrutura das amostras foi observada por microscopia, com a finalidade de explicar a variabilidade na dureza das amostras que apresentaram o mesmo conteúdo de gordura sólida.

5.2 Material e Métodos

5.2.1 Materiais

- Óleo de palma refinado e desodorizado (PO) e estearina de palma (POS), fornecidos pelo Grupo AGROPALMA (Belém).
- Óleo de palmiste totalmente hidrogenado (HPKO) desodorizado, fornecido pela empresa BUNGE ALIMENTOS (Gaspar- SC-Brasil).

- Óleo de soja refinado (SBO) Liza (CARGILL, Brasil) adquirido no varejo.
- Misturas de PO/HPKO 85/15, 90/10 nas condições originais e submetidas ao processo de interesterificação química.
- Misturas de PO/POS 90,6/9,4, 65/35 nas condições originais e submetidas ao processo de interesterificação química.
- Misturas de SBO/POS 40/60, 47,1/52,9, 50/50 nas condições originais e submetidas ao processo de interesterificação química.

5.2.2 Métodos

Preparação das Lâminas

A amostra a ser analisada foi fundida a 80°C em forno de microondas para completa fusão dos cristais e, utilizando-se um tubo capilar, uma gota de amostra foi colocada sobre uma lâmina de vidro. Em seguida, a gota foi coberta com uma lamínula (Figura 5.2) através de uma inclinação sobre a lâmina de aproximadamente 45°, resultando em uma fina película de gordura espalhada devido ao próprio peso da lamínula.

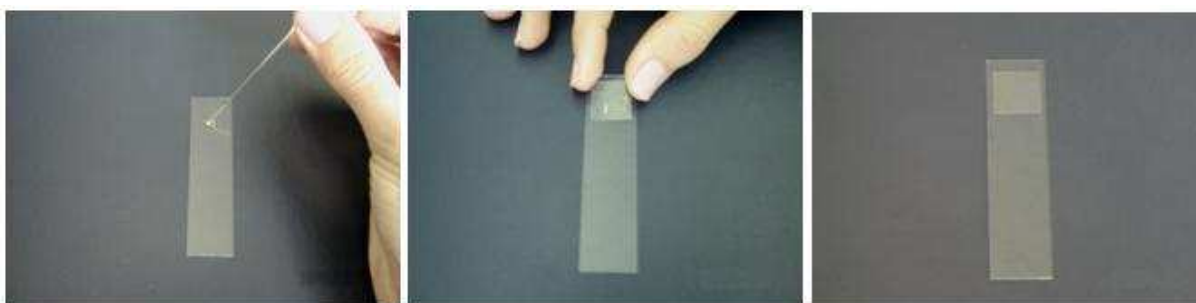


Figura 5.2. Preparação de lâminas de gordura para microscopia sob luz polarizada

Cristalização isotérmica

As lâminas foram resfriadas a 25 e 30 °C em estufa B.O.D. Modelo 347 CD (Fanem, Brasil) sobre placa de vidro por 24 horas e, em seguida, observadas ao microscópio de luz polarizada (Figura 5.3).



Figura 5.3. Microscópio de luz polarizada modelo Olympus BX50

Tomada de imagens

As lâminas foram observadas com aumento de 40 e 200 vezes ao microscópio de luz polarizada Modelo BX50 (Olympus, Japão) para análise da estrutura cristalina. O microscópio está acoplado a uma câmera digital CoolSNAP-Pro cf Color (Media Cybernetics, EUA), que transmite as imagens ao vivo para o computador utilizando o software Image Pro-Plus versão 4.5.1.22 (Media Cybernetics, EUA).

No processo de cristalização a temperatura constante, foram capturadas quatro imagens de cada lâmina. Foram preparadas duas lâminas para cada amostra, totalizando oito imagens. Foram determinados os diâmetros dos cristais (SIMÕES; GIOIELLI, 1999, 2000; SOTEROSOLIS; GIOIELLI, 2001; GIOIELLI; SIMÕES; RODRIGUES, 2003).

Determinação do número e diâmetro dos cristais

Os diâmetros dos cristais e a área cristalizada das amostras foram determinados utilizando o software Image Pro-Plus versão 4.5.1.22 (Media Cybernetics, EUA) (SIMÕES; GIOIELLI, 1999, 2000; SOTERO-SOLIS; GIOIELLI, 2001; GIOIELLI; SIMÕES; RODRIGUES, 2003). Foi utilizado o componente de contagem automática do software (*Image-Pro Plus*) para a realização da contagem e determinação das médias dos diâmetros dos cristais assim como o correspondente desvio padrão.

5.3 Resultados e Discussão

De acordo com a Tabela 5.1 observa-se que existe influência marcante do processo de interesterificação da mistura PO/HPKO em relação ao número e morfologia dos cristais. Após este processo o diâmetro tende a ser menor, com conseqüente existência de uma maior proporção de gordura líquida. Na mistura original podemos observar também (Figura 5.4) que os grupos de cristais (*clusters*) não apresentam um núcleo definido, estando distribuídos de forma uniforme dentro dos *clusters*. Após o processo de interesterificação, observa-se a existência de um núcleo, formando ou começando a formar esferulitos do tipo B, efeito que é mais acentuado a uma temperatura de 30°C. Outro efeito observado foi que, independentemente da temperatura, o número de cristais na mistura PO/HPKO de 90/10 praticamente dobrou após o processo. No caso específico da mistura PO/HPKO de 85/15 a 30°C, ela apresentou os cristais com diâmetro de duas a três vezes maior do que as demais, tanto na mistura original como na interesterificada.

Tabela 5.1. Diâmetros e contagem total dos cristais das misturas PO/HPKO antes e depois da interesterificação química

Óleo de Palma/Palmiste Totalmente Hidrogenado PO/HPKO				
Mistura	Contagem Total (n°)		Diam. Med. (μm)	
	Antes	Depois	Antes	Depois
25 °C				
PO/HPKO 85/15	1126	605	29,72 \pm 5,31	19,36 \pm 3,09
PO/HPKO 90/10	1195	1065	27,10 \pm 6,26	19,26 \pm 4,72
30 °C				
PO/HPKO 85/15	148	574	46,45 \pm 24,60	43,28 \pm 7,01
PO/HPKO 90/10	498	1111	38,73 \pm 10,23	21,51 \pm 5,88

Tabela 5.2. Diâmetros e contagem total dos cristais das misturas PO/POS antes e depois da interesterificação química.

Óleo de Palma/Estearina de Palma PO/POS				
Mistura	Contagem Total (n°)		Diam. Med. (μm)	
	Antes	Depois	Antes	Depois
25 °C				
PO/POS 90,6/9,4	160	705	$51,5 \pm 26,82$	$27,56 \pm 5,03$
PO/POS 65/35	436	1164	$27,36 \pm 10,09$	$19,36 \pm 3,95$
30 °C				
PO/POS 90,6/9,4	138	842	$58,7 \pm 23,6$	$32,52 \pm 5,8$
PO/POS 65/35	329	536	$27,25 \pm 7,14$	$44,28 \pm 7,18$

Tabela 5.3. Diâmetros e contagem total dos cristais das misturas POS/SBO antes e depois da interesterificação química.

Estearina de Palma/Óleo de soja (POS/SBO)				
Mistura	Contagem Total (n°)		Diam. Med. (μm)	
	Antes	Depois	Antes	Depois
25 °C				
POS/SBO 40/60	536	206	$16,91 \pm 4,43$	$39,03 \pm 11,25$
POS/SBO 47,1/52,9	651	567	$34,23 \pm 6,58$	$28,7 \pm 10,05$
POS/SBO 50/50	444	513	$35,42 \pm 10,57$	$33,25 \pm 10,51$
30 °C				
POS/SBO 40/60	57	55	$94,03 \pm 35,95$	$56,83 \pm 15,26$
POS/SBO 47,1/52,9	200	421	$94,93 \pm 35,95$	$30,84 \pm 7,63$
POS/SBO 50/50	91	1379	$87,42 \pm 29,39$	$24,47 \pm 4,68$

Em relação as misturas de PO/POS, observando os valores obtidos na Tabela 5.2 podemos observar que a densidade da rede cristalina, o tamanho dos cristais e sua morfologia foram grandemente influenciada pelo processo de interesterificação, como citado por Norizzah *et al.* (2004). O diâmetro dos cristais tende a diminuir numa proporção aproximada de duas vezes antes e após o processo. Podemos também observar na Figura 5.5 que a mistura original apresenta formação de *clusters* de grande tamanho e que a formação de esferulitos do tipo B é predominante a uma temperatura maior, de 30°C.

A maior presença de POS na mistura tendeu a gerar um maior número de cristais, tanto nas misturas originais como nas interesterificadas com exceção das misturas interesterificadas a 30°C, onde houve uma ligeira diminuição no entanto, compensada pelo aumento do diâmetro. Na maioria dos casos houve incremento da quantidade de cristais à maior temperatura com exceção da mistura interesterificada de PO/POS de 65/35, novamente, tal fato parece ser compensado pelo aumento do diâmetro dos cristais esferulíticos.

Figura 5.4. Imagens digitalizadas das misturas PO/HPKO 85/15 e PO/HPKO 90/10 antes e depois da interesterificação.

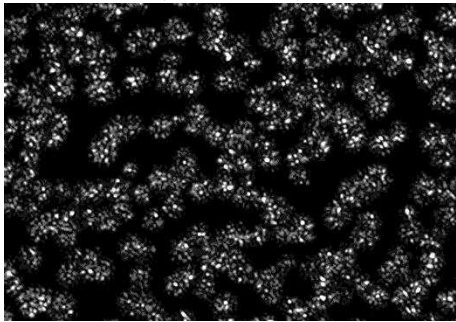
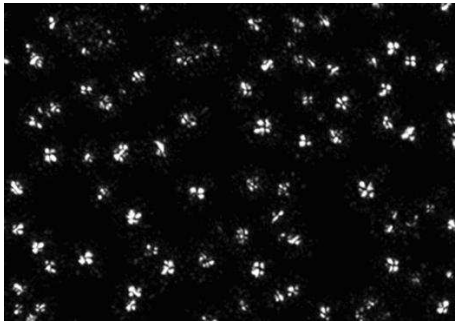
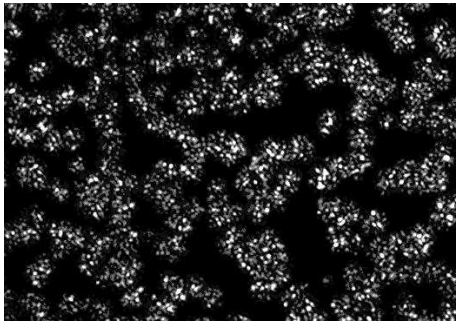
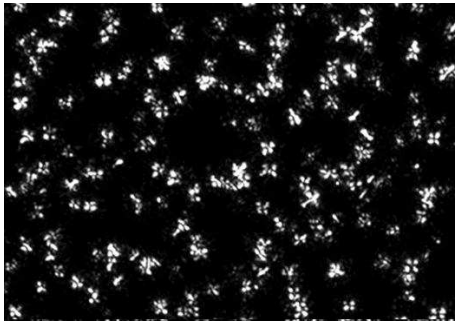
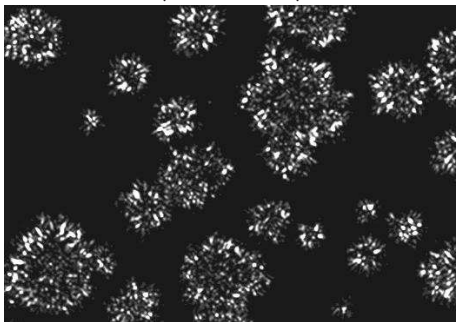
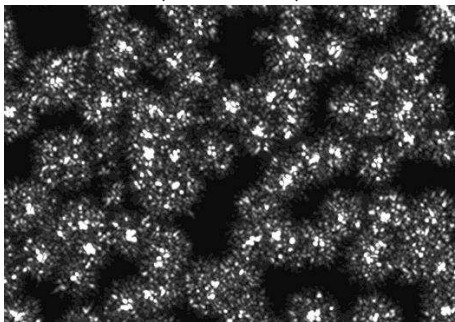
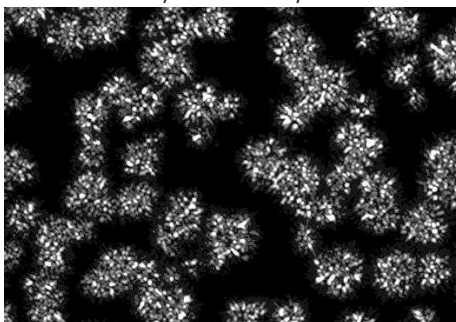
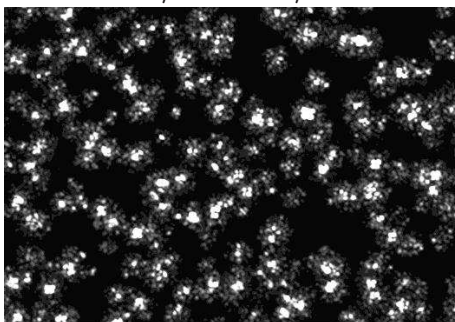
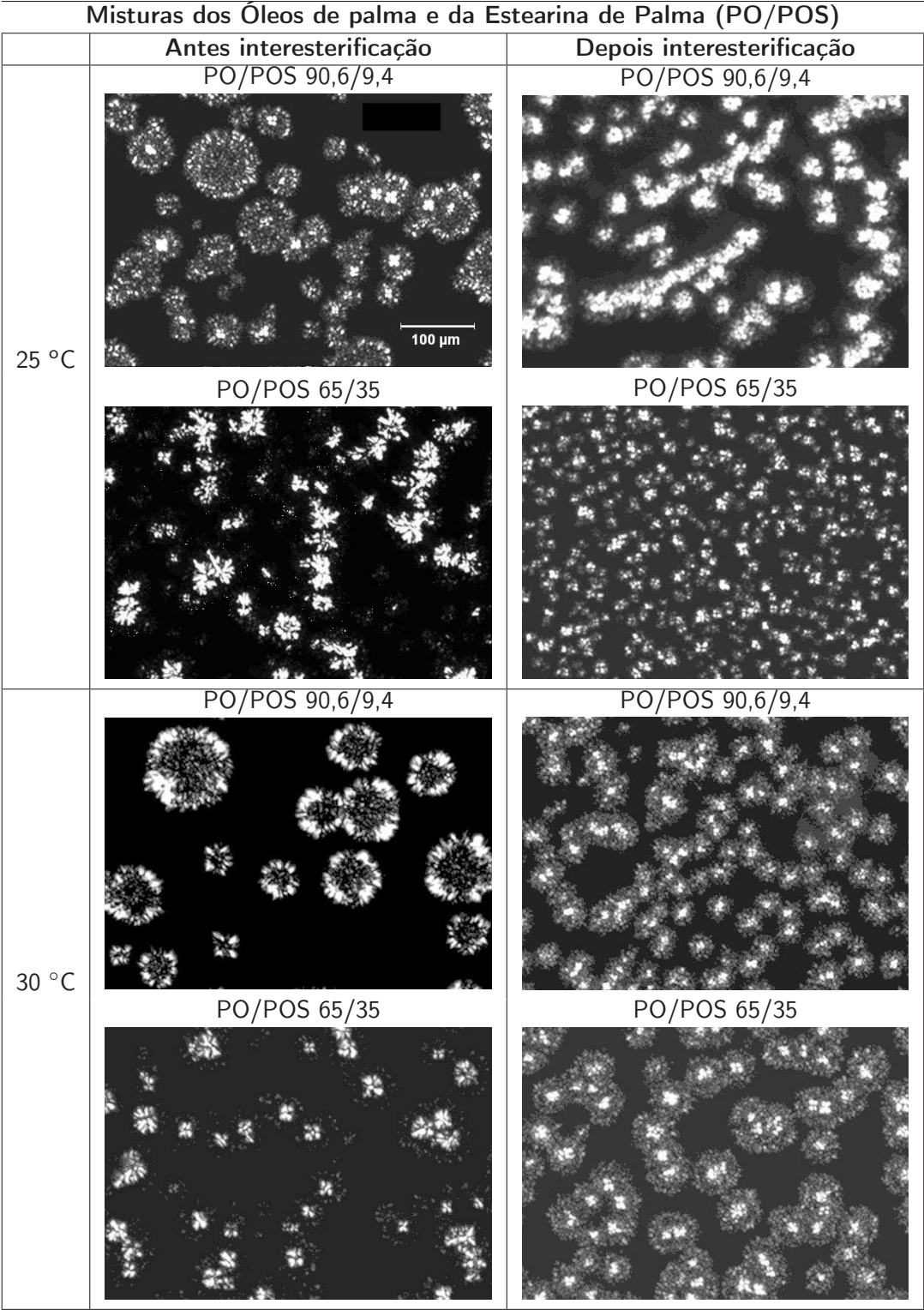
Misturas dos Óleos de Palma e Palmiste Totalmente Hidrogenado (PO/HPKO)		
	Antes interesterificação	Depois interesterificação
25 °C	PO/HPKO 85/15 	PO/HPKO 85/15 
	PO/HPKO 90/10 	PO/HPKO 90/10 
	PO/HPKO 85/15 	PO/HPKO 85/15 
	PO/HPKO 90/10 	PO/HPKO 90/10 

Figura 5.5. Imagens digitalizadas das misturas PO/POS 90,6/9,4 e PO/POS 65/35 antes e depois da interesterificação.



As Figuras 5.6 e 5.7 mostram a estrutura cristalina das amostras antes e depois da interesterificação química a 25 e 30°C. A partir da análise destas imagens, foi elaborada a Tabela 5.3, que mostra o número total de cristais contados em uma imagem, e os valores médios dos diâmetros dos cristais das misturas. Os altos valores de desvio-padrão em relação à média do diâmetro, ou seja, os altos coeficientes de variação, são característicos de gorduras cristalizadas quando observadas pelo método de microscopia de luz polarizada (ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996).

Houve uma marcante diferença no comportamento do processo de interesterificação das misturas POS/SBO em relação à temperatura. Enquanto que a uma temperatura de 25°C o número de cristais ou *clusters* após o processo diminuiu de forma absoluta e o diâmetro aumenta, na temperatura de 30°C verificou-se o efeito contrário. Após o processo de interesterificação podemos observar também que a medida que a proporção de estearina de palma aumentou na mistura, o número de cristais tendeu a aumentar e o diâmetro dos *clusters* diminuiu à exceção da mistura POS/SBO de 50/50 a 25°C.

Figura 5.6. Imagens digitalizadas das misturas POS/SBO 40/60, POS/SBO 47,1/52,9, POS/SBO 50/50 antes e depois da interesterificação.

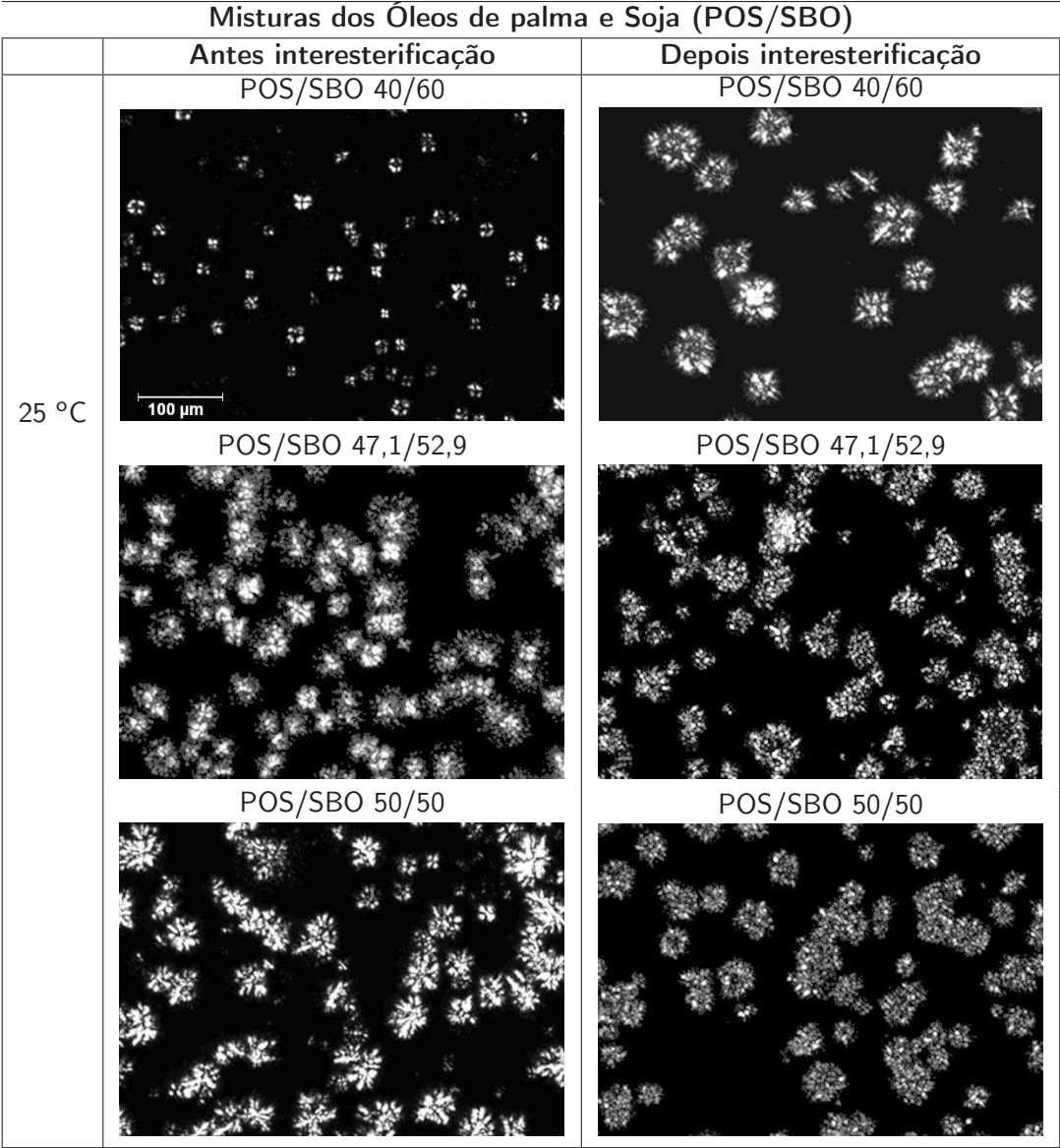
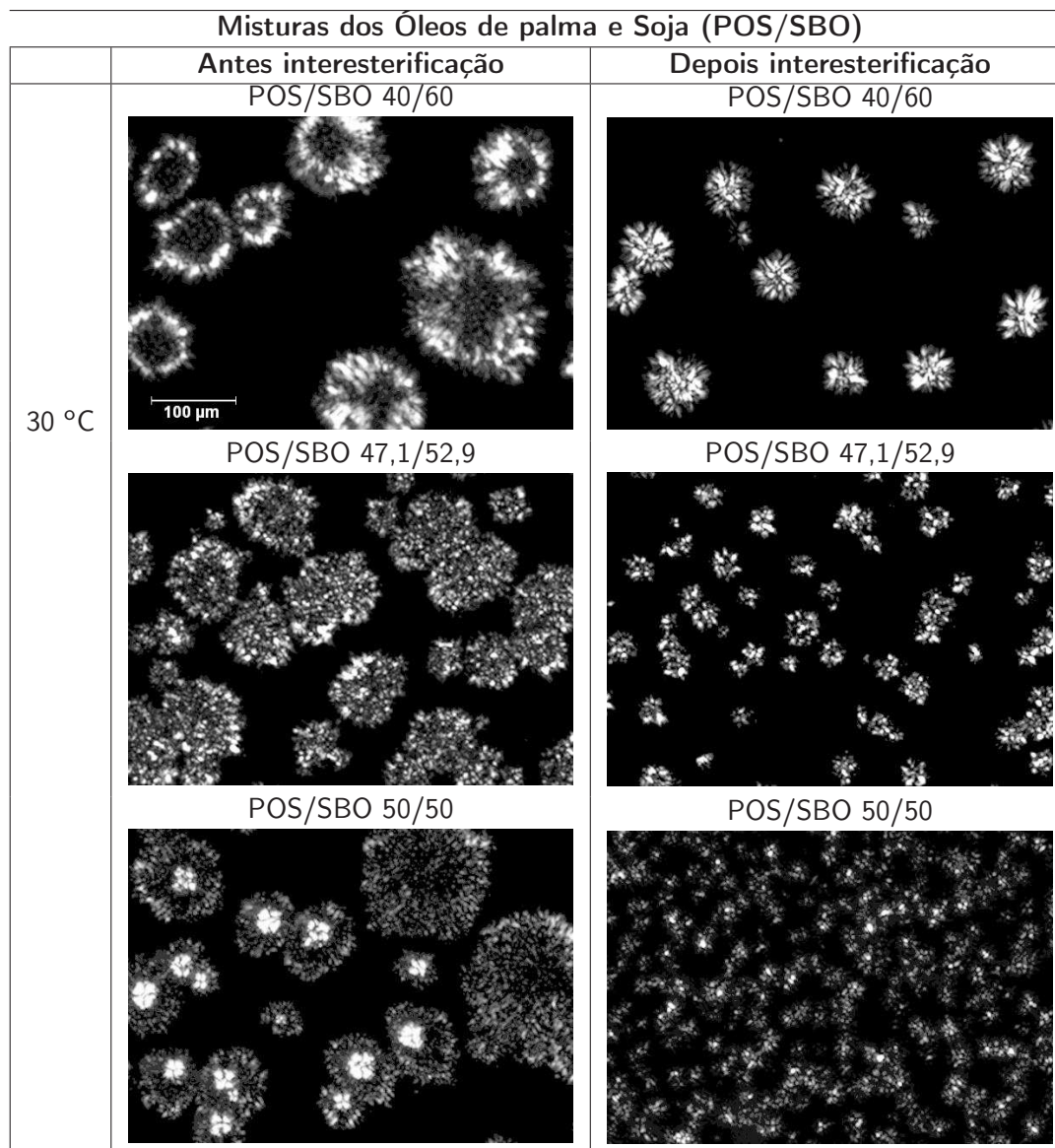


Figura 5.7. Imagens digitalizadas das misturas POS/SBO 40/60, POS/SBO 47,1/52,9, POS/SBO 50/50 antes e depois da interesterificação (cont.).



5.4 Conclusões

A microscopia de luz polarizada mostrou influência marcante sobre o processo de interesterificação nos cristais das amostras PO/HPKO. Após interesterificação foi verificada tendência de diminuição no diâmetro dos cristais, os quais apresentaram um núcleo mais definido.

Nas misturas PO/POS interesterificadas o diâmetro dos cristais tendeu a diminuir. Em geral uma maior porcentagem de POS na mistura tende a gerar maior número de cristais, tanto nas misturas originais como nas interesterificadas.

As amostras POS/SBO apresentaram diferença marcante no comportamento após o processo de interesterificação em relação à temperatura. Enquanto que a uma temperatura de 25°C o número de cristais ou *clusters* após o processo diminuiu de forma absoluta e o diâmetro aumentou, na temperatura de 30 °C foi verificado o efeito contrário.

Referências Bibliográficas

- AGUILERA, J. M.; STANLEY, D. W.; BAKER, K. M. New dimensions in microstructure of food products. **Trends in food Science & Tecnology**, v. 11, n. 1, p. 3–9, 2000. London.
- BERGER, K. G.; JEWELL, G. G.; POLLIT, R. J. M. Oils and fat. In: VAUGHAN, J. (Ed.). **Food microscopy**. London: Academic Press, 1979. p. 445–497.
- BRAIPSON-DANTHINE, S.; DEROANNE, C. Influence of SFC, microstructure and polymorphism on texture (hardness) of binary blends of fats involved in the preparation of industrial shortenings. **Food Research International**, v. 37, p. 941–948, 2004. Ontario.
- CHEN, C. W.; LAI, O. M.; GHAZALI, H. M.; CHONG, C. L. Isothermal crystallization kinetics of refined palm oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 4, p. 403–410, 2002. Champaign.
- GAMBOA, O. W. D.; GIOIELLI, L. A. Comportamento de cristalização de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura de palmiste e óleo de peixe. **Química Nova**, v. 29, n. 4, Jul/Ago 2006. São Paulo.
- GIOIELLI, L. A.; SIMÕES, I. S.; RODRIGUES, J. N. Crystal morphology and interactions of binary and ternary mixtures of hydrogenated fats. **Journal of Food Engineering**, v. 57, p. 347–355, 2003.
- GOH, E. M. Formulation of lauric oil-containing food products and their performance. **Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications**, p. 98–103, 1994.
- GRIMALDI, R. **Alternativas tecnológicas para a produção de gorduras especiais**. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1999.
- GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; GIOIELLI, L. A.; SIMÕES, I. S. Interactions in interesterified palm and palm kernel oils mixtures. ii - Microscopy and differential scanning calorimetry. **Grasas y Aceites**, v. 52, n. 6, p. 363–368, 2001.
- HUI, Y. H. **Shortening: Science and Technology**. **Bailey's industrial oil and fat products**. 5. ed. New York: John Wiley and Sons, 1996.

LARQUE, E.; ZAMORA, S.; GIL, A. Dietary trans fatty acids in early life: a review. **Early Human Development**, v. 65, p. 31–41, 2001.

LARSSON, K. A. **Lipids: molecular organization, physical functions and technical applications**. Dundee: The Oily Press, 1994. 237 pág.

LEE, K. T.; FOGLIA, T. A. Synthesis, purification, and characterization of structured lipids produced from chicken fat. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 10, p. 1027–1034, 2000. Champaign.

LIDA, A. M. D. N.; ALI, A. R. Physico-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 11, p. 1625–1631, 1998.

MARANGONI, A. G. Crystallization, structure and functionality of fats. **Food Research International**, v. 35, n. 10, p. 907–908, 2002.

MARANGONI, A. G. **Fat crystal networks**. New York: Marcel Dekker, 2005. 854 p.

MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. The influence of chemical interesterification on physicochemical properties of complex fat systems. 1. Melting and crystallization. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 10, p. 1265–1271, 1998.

MAYAMOL, P. N.; SAMUEL, T.; BALACHANDRAN, C.; SUNDARESAN, A.; ARUMUGHAN, C. Zero-trans shortening using palm stearin and rice bran oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 81, n. 4, p. 407–413, 2004.

NARINE, S. S.; MARANGONI, A. G. Factors influencing the texture of plastic fats. **Inform**, v. 10, n. 6, p. 565–570, 1999.

NORIZZAH, A. R.; CHONG, C. L.; CHEOW, C. S.; ZALIHA, O. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of palm stearin and palm kernel oil blends. **Food Chemistry**, v. 86, p. 229–235, 2004.

RODRIGUES, J. N.; MANCINI-FILHO, J.; TORRES, R. P.; GIOIELLI, L. A. Caracterização físico-química de creme vegetal enriquecido com ésteres de fitosteróis. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 40, n. 4, Oct/Dec 2004. São Paulo.

ROUSSEAU, D.; HILL, A. R.; MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 2. Microstructure and polymorphism. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 8, p. 973–981, 1996.

SIMÕES, I. S.; GIOIELLI, L. A. Microscopia da cristalização parcial de misturas de gorduras hidrogenadas e óleo de soja. **Revista Brasileira de Ciências Farmacéuticas**, v. 35, n. 2, p. 259–266, Jul/Dez 1999. Curitiba.

SIMÕES, I. S.; GIOIELLI, L. A. Crystal morphology of binary and ternary mixtures of hydrogenated fats and soybean oil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 43, n. 2, 2000. Curitiba.

SOTERO-SOLIS, V. E.; GIOIELLI, L. A. Estrutura cristalina de las grasas hidrogenadas del aceite de castaña de brasil (*Bertholletia excelsa*). **Alimentaria**, v. 38, n. 322, p. 131–137, 2001.

TIMMS, R. E. Physical properties of oils and mixture. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 62, n. 2, p. 241–248, 1985.

TIMMS, R. E. Crystallisation of fats. In: HAMILTON, R. J. (Ed.). **Developments in oils and fats**. London: Chapman & Hall, 1995. p. 204–223.

TORO-VAZQUEZ, J. F.; BRICEÑO-MONTELONGO, M.; DIBILDOX-ALVARADO, E.; CHORO-ALONSO, M.; REYES-HERNANDEZ, J. Crystallization kinetics of palm stearin in blends with sesame seed oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 3, p. 297–310, 2000. Champaign.

WOERFEL, J. B. Formulation of soy oil products. **Grasas y Aceites**, v. 46, p. 357–365, 1995. Sevilla.

WRIGHT, A. J.; NARINE, S. S.; MARANGONI, A. G. Comparison of experimental techniques used in lipid crystallization studies. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 12, p. 1239–1242, 2000.

Conclusão Geral

Considerando-se todos os parâmetros analisados, pode-se sugerir industrialmente o uso das frações interesterificadas PO/HPKO que contém 10% e 15% de palmiste totalmente hidrogenado, com indicação de uso em bolos, misturas para bolos e pão de forma. Outra fração aplicável são as PO/POS (9,4%POS/103°C/0,4% de MeONa) e PO/POS (35%POS/85°C/0,2% de MeONa) que apresentaram possível aplicação de uso geral, enquanto as frações POS/SBO (40%POS/95°C), POS/SBO (47,1%POS/84°C) e POS/SBO (50%POS/95°C) apresentaram perfil para serem aplicadas como gorduras em vários alimentos. Todas estas frações apresentaram perfil de sólidos semelhante ao de amostras comerciais.

