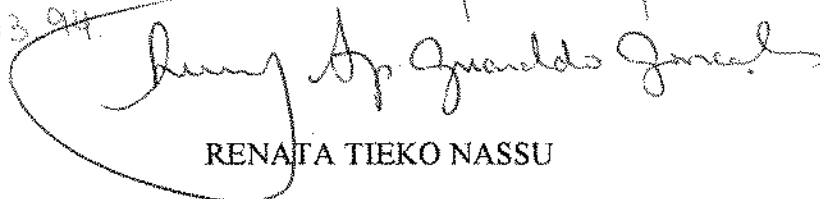


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE ÓLEOS E
GORDURAS POR CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL
(DSC)**

Paraná

*Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida
por Renata Tieko Nassu e aprovada pela Comissão julgadora
em 18.03.94.*



RENATA TIEKO NASSU

Engenheira de Alimentos

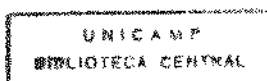
PROF^a. DRA. LIRENY AP. GUARALDO GONÇALVES

Orientadora

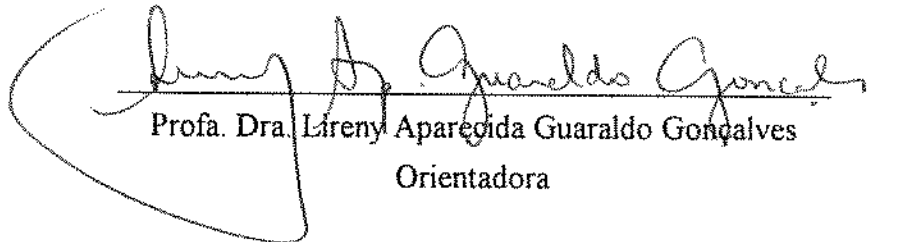
Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP para obtenção do
título de Mestre em Tecnologia de Alimentos

Campinas


1994



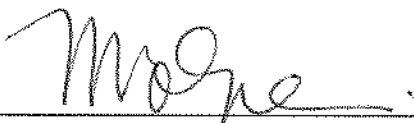
BANCA EXAMINADORA




Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Orientadora



Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano
Membro



Prof. Dr. Pedro Luiz Onofrio Volpe
Membro



Prof. Dr. Aloísio José Antunes
Suplente

Campinas, 18 de março de 1994

*Aos meus pais
Jorge e Célia*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves, sempre solícita, pelo seu apoio, amizade e incentivo na orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano e Dra. Maria Cristina Añón pela oportunidade de treinamento em DSC no Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA) em La Plata, Argentina.

Aos técnicos Roseli, Renato e Rosana, que sempre me auxiliaram no trabalho de laboratório, especialmente agradecendo à Roseli, por ter me ensinado e auxiliado a operar o DSC.

A todo o pessoal do laboratório de óleos e gorduras: técnicos, funcionários, professores e colegas da pós-graduação, que direta ou indiretamente contribuíram e compartilharam todos os momentos no decorrer do meu curso de mestrado.

À minha família: meus pais Jorge e Célia e meu irmão Eugênio pelo apoio e incentivo.

À Refinadora de Óleos Brasil e à Gessy Lever Ltda. que gentilmente concederam as amostras que possibilitaram a realização deste trabalho.

À profa. Hilary pela correção do texto em inglês.

Ao Gilmar, pela paciência, compreensão e convivência durante estes anos.

Ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE TABELAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS	ii
RESUMO.....	iv
SUMMARY	v
1.INTRODUÇÃO	1
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1.ANÁLISE TÉRMICA.....	2
2.1.1.Introdução	2
2.1.2.Instrumentos de análise térmica.....	2
2.1.3.Técnicas de análise térmica	3
2.1.4.Aplicações da análise térmica.....	4
2.2.FENÔMENOS TÉRMICOS	4
2.3.SISTEMAS TÉRMICOS DIFERENCIAIS: DSC E DTA	4
2.3.1.DTA clássico	5
2.3.2.DSC	7
2.3.2.1.Tipos de DSC.....	7
A)“Heat-flux” DSC ou DTA “Boersma”.....	7
B)“Power compensation” DSC.....	9
2.3.2.2.Operação e funcionamento.....	10
A)Amostras e cápsulas	10
B)Referências	11
C)Faixa de temperatura	11
D)Gases de arraste	11
E)Velocidades de aquecimento/resfriamento (“scanning rates”)	11
F)DSC pressurizado	12
G)Calibração	12
2.3.2.3.Curvas de DSC	14
A)Determinação de linhas de base.....	14
B)Determinação de áreas.....	15
C)Determinação de temperaturas de transição	15
D)Interpretação de curvas de DSC	16
-Ututilização de estatística na interpretação de curvas de DSC.....	17
2.3.2.4.Aplicações do DSC na área de alimentos.....	19
A)Água	19
B)Proteínas	20
C)Carboidratos.....	20

D)Óleos e gorduras	20
-Determinação de conteúdo de sólidos.....	20
-Estabilidade oxidativa em óleos e gorduras.....	22
-Caracterização de óleos e gorduras	23
-Monitoramento de processos.....	25
-Polimorfismo.....	26
3.MATERIAL E MÉTODOS.....	30
3.1.MATERIAL.....	30
3.1.1.Amostras	30
3.1.2.Vidraria e reagentes	30
3.1.3.Equipamentos	30
3.2.MÉTODOS.....	31
3.2.1.Preparação das amostras.....	31
3.2.2.Métodos analíticos.....	31
3.2.2.1.Caracterização das amostras	31
3.2.2.2.Estudo do comportamento térmico	32
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1.CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	35
4.1.1.Composição de ácidos graxos	35
4.1.2.Índice de iodo	35
4.1.3.Ponto de amolecimento.....	37
4.2.ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO POR DSC	37
4.2.1.Testes preliminares a diferentes velocidades de aquecimento/resfriamento ..	37
4.2.2.Estudo de curvas de fusão.....	42
4.2.2.1.Análise das temperaturas características	42
4.2.2.2.Análise das entalpias	44
4.2.2.3.Forma das curvas	46
A)Óleo de soja	46
B)Óleo de algodão	47
C)Óleo de palma.....	47
D)Óleo de palmiste.....	48
E)Óleo de babassu.....	48
4.2.3.Estudo de curvas de cristalização.....	48
4.2.3.1.Análise das temperaturas características	49
4.2.3.2.Análise das entalpias	50
4.2.3.3.Forma das curvas	50
A)Óleo de soja e de algodão.....	51
B)Óleo de palma.....	51

C)Óleo de palmiste	52
D)Óleo de babassu	52
4.2.4.Comparação entre os métodos do RMN e DSC na determinação de conteúdo de sólidos em óleos e gorduras	73
5.COMENTÁRIOS FINAIS	84
6.CONCLUSÕES	85
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1.Principais técnicas de análise térmica.....	3
TABELA 2.Algumas origens de efeitos endotérmicos e exotérmicos.....	5
TABELA 3.Padrões de calibração para DSC	12
TABELA 4.Padrões de calibração para operação em temperatura subambiente.....	13
TABELA 5.Interpretação de experimentos de DSC.....	17
TABELA 6.Formas polimórficas da manteiga de cacau.....	28
TABELA 7.Composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa	36
TABELA 8.Índice de iodo (WIJS) e calculado e ponto de amolecimento	37
TABELA 9.Dados de DSC obtidos por curvas de fusão a diferentes velocidades de aquecimento para uma mesma amostra (PMH).....	38
TABELA 10.Dados de DSC obtidos por curvas de cristalização a diferentes velocidades de resfriamento para uma mesma amostra (PMH)	38
TABELA 11.Dados de curvas de fusão obtidos por DSC.....	42
TABELA 12.Comparação entre pontos de fusão determinados pelo método AOCS Cc3-25 (ponto de amolecimento) e por DSC	43
TABELA 13.Dados de curvas de cristalização obtidos por DSC	49
TABELA 14.Conteúdo de gordura sólida (SFC) por RMN pulsante	73
TABELA 15.Valores de conteúdo de sólidos determinados pelos métodos do RMN e DSC	75
TABELA 16.Coefficientes de correlação entre dados obtidos pelas técnicas do RMN e DSC	80

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Esquema de um instrumento de análise térmica moderno	3
FIGURA 2. Representação esquemática dos principais sistemas de análise térmica diferencial.....	6
FIGURA 3. Curva de DTA típica.....	7
FIGURA 4. Esquema do “heat-flux” DSC.....	8
FIGURA 5. Representação esquemática dos circuitos de controle do “power compensation” DSC.....	9
FIGURA 6. Curva de DSC de um polímero	14
FIGURA 7. Procedimentos simples para a extrapolação de linhas de base	15
FIGURA 8. Apresentação de dados da análise de pico para curvas de DSC.....	33
FIGURA 9. Apresentação de dados de áreas parciais calculados pelo programa PE DSC7 PARTIAL AREA.....	34
FIGURA 10. Curvas de fusão de óleo de palma hidrogenado. (a)5°C/min; (b)10°C/min e (c)20°C/min	40
FIGURA 11. Curvas de cristalização de óleo de palma hidrogenado. (a)5°C/min; (b)10°C/min e (c)20°C/min.....	41
FIGURA 12. Gráfico comparativo entre o ponto de amolecimento (P.A.) e temperatura final de fusão obtida por DSC	44
FIGURA 13. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de soja desodorizado	53
FIGURA 14. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de soja hidrogenado “N”	54
FIGURA 15. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de soja hidrogenado “B”	55
FIGURA 16. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de algodão desodorizado	56
FIGURA 17. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de algodão hidrogenado	57
FIGURA 18. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de algodão interesterificado (provavelmente com babassu)	58
FIGURA 19. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de palma desodorizado	59
FIGURA 20. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de palma hidrogenado	60
FIGURA 21. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de oleína de palma	61
FIGURA 22. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de estearina de palma.....	62

FIGURA 23. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de palmiste refinado	63
FIGURA 24. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de estearina de palmiste ..	64
FIGURA 25. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de babassu desodorizado	65
FIGURA 26. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de babassu hidrogenado.....	66
FIGURA 27. Curvas de fusão (método 2) de (a) óleo de soja hidrogenado “N” e (b) óleo de soja hidrogenado “B”	67
FIGURA 28. Curvas de fusão (método 2) de (a) óleo de algodão hidrogenado e (b) óleo de algodão interesterificado	68
FIGURA 29. Curvas de fusão (método 2) de (a) óleo de palma e (b) óleo de palma hidrogenado.....	69
FIGURA 30. Curvas de fusão (método 2) de (a) oleína de palma e (b) estearina de palma ..	70
FIGURA 31. Curvas de fusão (método 2) de (a) óleo de palmiste refinado e (b) estearina de palmiste.....	71
FIGURA 32. Curvas de fusão (método 2) de (a) óleo de babassu desodorizado e (b) óleo de babassu hidrogenado	72
FIGURA 33. Gráficos de comparação entre dados de RMN e DSC de: (a) óleo de soja hidrogenado “N”; (b) óleo de soja hidrogenado “B”; (c) óleo de algodão hidrogenado e (d) óleo de algodão interesterificado.....	77
FIGURA 34. Gráficos de comparação entre dados de RMN e DSC de óleo de palma e derivados: (a) óleo desodorizado; (b) óleo hidrogenado; (c) oleína e (d) estearina.....	78
FIGURA 35. Gráficos de comparação entre dados de RMN e DSC de: (a) óleo de palmiste refinado; (b) estearina de palmiste; (c) óleo de babassu desodorizado e (d) óleo de babassu hidrogenado.....	79
FIGURA 36. Gráficos % de sólidos por RMN versus % de sólidos por DSC para: (a) óleo de soja hidrogenado “N”; (b) óleo de soja hidrogenado “B”; (c) óleo de algodão hidrogenado e (d) óleo de algodão interesterificado.....	81
FIGURA 37. Gráficos % de sólidos por RMN versus % de sólidos por DSC para óleo de palma e derivados: (a) óleo desodorizado; (b) óleo hidrogenado; (c) oleína e (d) estearina.....	82
FIGURA 38. Gráficos % de sólidos por RMN versus % de sólidos por DSC para: (a) óleo de palmiste refinado; (b) estearina de palmiste; (c) óleo de babassu desodorizado e (d) óleo de babassu hidrogenado.....	83

RESUMO

A Calorimetria de Varredura Diferencial (Differential Scanning Calorimetry- DSC) vem sendo uma das técnicas mais utilizadas em análise térmica nas últimas décadas. O presente trabalho utiliza o DSC no estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras. Analisou-se 14 amostras de óleos e gorduras refinados ou modificados por processos como hidrogenação, fracionamento e interesterificação, de diferentes origens vegetais (soja, algodão, palma, babassu e palmiste). Determinou-se através das curvas de fusão e cristalização obtidos por DSC, 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 de ácidos graxos. Foram encontrados os seguintes valores de entalpia de fusão em gorduras refinadas: 47,40; 24,61; 79,02; 90,57 e 92,94 J/g para os óleos de soja, algodão, palma, babassu e palmiste respectivamente e entalpias de cristalização de -1,81; -19,33; -52,92; -90,88 e -85,01 J/g para a mesma ordem de amostras. Os óleos de soja e de algodão refinados apresentaram os menores valores de temperatura e entalpia, enquanto que os valores máximos para os mesmos parâmetros foram obtidos para a amostra de óleo de palma hidrogenado. Observou-se que as curvas de DSC são influenciadas de forma significativa por fatores como amostragem, velocidade de aquecimento/resfriamento e temperagem da amostra. Valores de conteúdo de sólidos foram determinados através do cálculo de áreas parciais de curvas de fusão de DSC e comparados com aqueles obtidos pelo método do RMN pulsante, encontrando-se geralmente valores maiores para a técnica do DSC, sendo este fato atribuído a diversos fatores inerentes às amostras e às diferenças entre as próprias técnicas. O DSC demonstrou ser uma técnica rápida para determinação de vários parâmetros, tais como conteúdo de sólidos para óleos e gorduras, temperaturas e entalpias de transição de fase, além de fornecer curvas características de cada amostra.

SUMMARY

Differential Scanning Calorimetry (DSC) has been one of the most popular thermal analysis techniques during the last two decades. The present work shows the utilization of DSC on investigation of the thermal behaviour of oils and fats. 14 samples of refined, hydrogenated, fractioned or interesterified fats of different origins (soybean, cottonseed, palm, babassu and palm kernel) were analyzed. Phase transition, peak and onset temperatures and enthalpies were obtained from DSC heating and cooling curves. Characteristic values and curves were found for each sample according to its fatty acid composition. Those following fusion enthalpies were found for refined fats: 47.40; 24.61; 79.02; 90.57 and 92.94 J/g (soybean oil, cottonseed oil, palm oil, babassu oil and palm kernel oil in this order) and -1.81; -19.33; -52.92; -90.88 and -85.01 J/g crystallization enthalpies at the same order of samples. Refined soybean and cottonseed oils showed the lowest temperatures and enthalpies values while the highest values were obtained for hydrogenated palm oil. It was observed that sampling, scanning rate and sample tempering modified the shape of DSC curves. Solid fat content values were calculated through the partial areas of DSC heating curves. In a comparison with pulse NMR values, DSC values were generally higher than the pNMR ones. Differences between samples and the techniques themselves seems to be responsible for this fact. DSC was shown as a fast technique on solid fat content, characteristic temperatures and phase transitions enthalpies determinations besides giving a characteristic curve of each sample.

1.INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras são importantes ingredientes na formulação de uma variada gama de produtos tais como recheios, coberturas, produtos de panificação, sorvetes, molhos, frituras, bem como maioneses, "shortenings" e margarinas.

A funcionalidade de um produto gorduroso depende muito de seu comportamento térmico. O conhecimento de suas características ao cristalizar ou fundir, junto de sua composição química e propriedades físicas é de grande importância para um rigoroso controle de qualidade e de processos bem como o estabelecimento de padrões para cada uso específico. Tais dados podem ser utilizados no desenvolvimento de novos produtos.

Quando uma gordura se apresenta nos estados sólido e/ou líquido, numerosas propriedades podem ser analisadas em função de seu estado físico. O comportamento térmico de óleos e gorduras e a determinação de suas propriedades físicas por diversos métodos vem sendo estudados há vários anos, conduzindo a novas metodologias mais precisas e rápidas, acompanhadas de instrumentação sofisticada e moderna. Estas inovações não só complementam como tendem a substituir os métodos vigentes.

Sendo a calorimetria de varredura diferencial (DSC) a técnica mais largamente utilizada da análise térmica durante as últimas décadas, é importante explorar seu potencial na área de alimentos, pois já possui extensa aplicação nas indústrias química e farmacêutica (LUND, 1983).

Existem poucos estudos de comportamento térmico de óleos e gorduras por DSC. Associado a outras técnicas poderá ser uma ferramenta muito útil em pesquisa e desenvolvimento por ser precisa e rápida e ainda, por fornecer várias informações simultaneamente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ANÁLISE TÉRMICA

2.1.1. Introdução

O efeito do calor nas substâncias vem sendo estudado desde a antigüidade, da produção de cerâmica, extração de metais (8000 a.C.), manufatura de vidro (3400 a.C.), passando pelas discussões filosóficas dos alquimistas sobre os elementos do fogo, ar, terra e água, à análise de minerais (1500 d.C.) e finalmente ao desenvolvimento da termometria e calorimetria. Somente no século XIX os experimentos envolvendo o efeito do calor nas substâncias tornaram-se mais controlados e quantitativos. O estabelecimento do ICTA (Confederação Internacional de Análise Térmica) em 1965 paralelo ao desenvolvimento dos equipamentos de análise tornou a análise térmica um campo extremamente ativo, com aplicação em diversas áreas de conhecimento (BROWN, 1988).

Segundo o comitê de nomenclatura do ICTA, análise térmica é definida como “um grupo de técnicas na qual uma propriedade física de uma substância é determinada em função da temperatura enquanto esta é submetida a um programa controlado de temperatura” (MA et alii, 1990).

2.1.2. Instrumentos de análise térmica

A figura 1 apresenta um esquema básico de um instrumento de análise térmica moderno. Seu principal componente é um forno, onde a amostra é aquecida (ou resfriada) a uma dada velocidade de aquecimento ou resfriamento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), numa atmosfera controlada. Mudanças na substância são monitoradas por um detector seletivo que gera um sinal elétrico, que por sua vez é amplificado, armazenado em disquete ou fita magnética e registrado em impressora ou similar. A maioria dos instrumentos de análise térmica vem acompanhada de microcomputadores e programas específicos que controlam tanto a determinação como a coleta de dados, para cada aplicação (MA et alii, 1990).

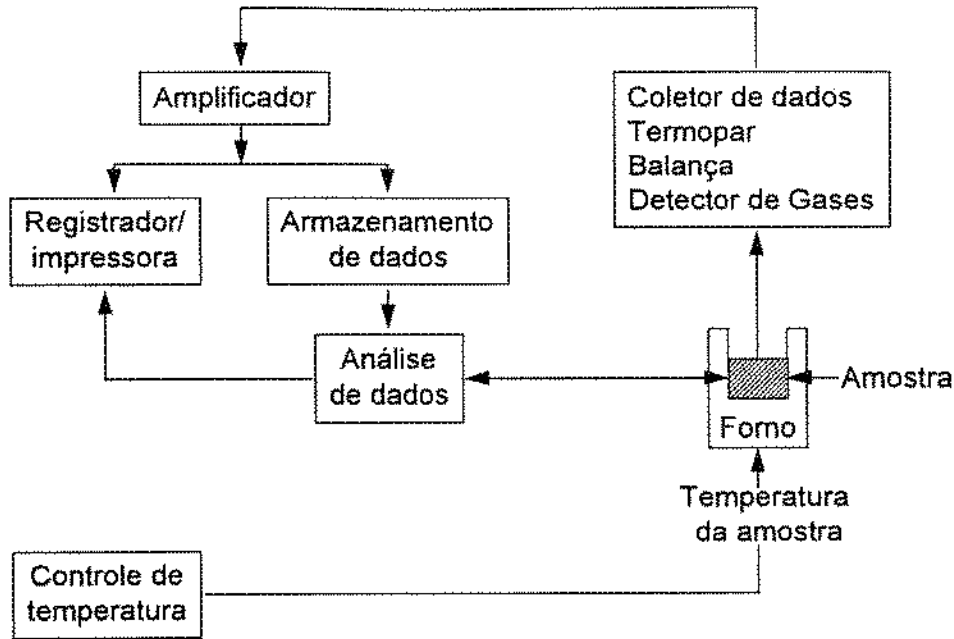


FIGURA 1. Esquema de um instrumento de análise térmica moderno (MA et alii, 1990).

2.1.3. Técnicas de análise térmica

O aquecimento modifica várias propriedades físicas de uma substância. A mudança em cada propriedade é determinada por uma técnica de análise térmica específica. As principais técnicas utilizadas em análise térmica estão resumidas na tabela 1.

TABELA 1. Principais técnicas de análise térmica.

PROPRIEDADE	TÉCNICA	ABREVIACÃO
Massa	Termogravimetria	TG
Temperatura	Análise Térmica Diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria de Varredura Diferencial	DSC
Dimensão	Termodilatometria	-
Mecânica	Análise Termomecânica / Análise Termomecânica Dinâmica	TMA/DMA
Óptica	Termomicroscopia	-
Magnética	Termomagnetometria	TM
Acústica	Termoacustimetria	TS
Desprendimento de gases	Deteção de Gases Liberados / Análise de Gases Liberados	EGD / EGA

Fonte: BROWN, 1988.

2.1.4. Aplicações da análise térmica

As técnicas de análise térmica são utilizadas na determinação de dados térmicos, como capacidade calorífica, condutividade térmica, variações de entalpias e temperaturas de mudança de estado, além da investigação de estabilidade e decomposição térmica, caracterização de materiais, pureza de substâncias, etc., em produtos tão variados como: materiais biológicos (ex. pedras de rins), materiais de construção (ex. cimento, concreto), catalisadores, vidros, cerâmicas, explosivos, alimentos, combustíveis e lubrificantes, cristais líquidos, metais, fármacos, polímeros, fibras, entre outros (DODD & TONGE, 1987).

2.2. FENÔMENOS TÉRMICOS

Quando uma substância pura A é aquecida sob atmosfera inerte, o aumento resultante no movimento molecular, atômico ou iônico pode conduzir à fusão, sublimação ou mudança na estrutura cristalina. Se mais de uma substância sólida está presente inicialmente, há possibilidade de haver interação no aquecimento e se formarem novas fases, tais como soluções sólidas e misturas eutéticas podendo também surgirem compostos provenientes de reações de adição ou decomposição dupla. Estas mudanças são quase sempre acompanhadas por mudanças de entalpia e alterações em sua massa (BROWN, 1988).

Efeitos endotérmicos e exotérmicos correspondem a mudanças de energia térmica na amostra. Quando uma substância funde, energia em forma de calor é necessária para romper as interações que mantêm a amostra no estado sólido. A energia aplicada corresponde a um efeito endotérmico. Ebulição e vaporização, fenômenos de mudança de estado, são processos endotérmicos. Por outro lado, o congelamento é um processo exotérmico, pois energia térmica é liberada enquanto a substância se cristaliza (DODD & TONGE, 1987). Além da fusão e cristalização, existem outras fontes de comportamento exotérmico e endotérmico, apresentados na tabela 2.

2.3. SISTEMAS TÉRMICOS DIFERENCIAIS: DSC E DTA

A finalidade dos sistemas térmicos diferenciais é registrar a diferença entre as mudanças de entalpia que ocorre entre a amostra e um material de referência quando ambos são aquecidos sob as mesmas condições (McNAUGHTON & MORTIMER, 1975; LUND, 1983). DSC (Calorimetria de Varredura Diferencial) e DTA (Análise Térmica Diferencial) são técnicas que operam neste sistema. O DSC é uma das técnicas analíticas que mais se desenvolveu nos últimos anos sendo a mais largamente utilizada em análise térmica, com aplicações em várias áreas (FYANS, 1985; MA et alii, 1990; SKOOG & LEARY, 1992).

TABELA 2. Algumas origens de efeitos endotérmicos e exotérmicos.

FENÔMENO	EXOTÉRMICO	ENDOTÉRMICO
Adsorção	X	
Dessorção		X
Transição cristalina	X	X
Cristalização	X	
Fusão		X
Vaporização		X
Sublimação		X
Degradação oxidativa	X	
Desidratação		X
Oxidação em atm. gasosa	X	
Redução em atm. gasosa		X

Fonte: DODD & TONGE, 1987.

O termo DSC foi inicialmente fonte de muita controvérsia devido à confusão com a técnica que a precedeu, o DTA. Estas duas técnicas são muito similares, incluindo a aparência das curvas obtidas, mas os princípios e a instrumentação são distintos (LUND, 1983; BROWN, 1988).

A figura 2 apresenta os sistemas térmicos diferenciais e seus principais elementos.

2.3.1.DTA clássico

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica onde a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é determinada em função da temperatura enquanto ambas são submetidas a uma programação de temperatura (SKOOG & LEARY, 1992).

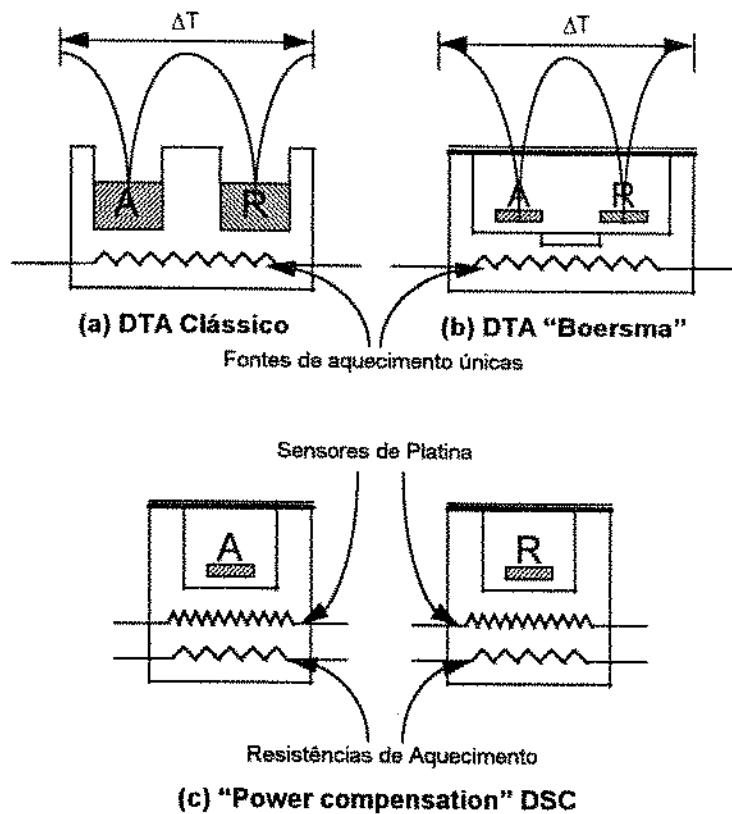


FIGURA 2. Representação esquemática dos principais sistemas de análise térmica diferencial (LUND, 1983).

Neste sistema, um única fonte de calor aquece a amostra e referência, contidas em cavidades simétricas no mesmo bloco. As temperaturas são medidas através de termopares em contato direto com amostra e referência (figura 2a). O instrumento mede a diferença de temperatura entre ambas em função da temperatura, obtendo-se então um gráfico ΔT x temperatura (figura 3) (McNAUGHTON & MORTIMER, 1975; LUND, 1983; BROWN, 1988).

No DTA clássico, as medidas de ΔT são função da mudança de entalpia, das capacidades caloríficas e da resistência térmica ao fluxo de calor. A resistência térmica por sua vez é dependente da natureza e geometria da amostra e extensão do contato térmico entre cápsula e compartimento da amostra. A posição como são colocados os termopares também influi nos resultados. O cálculo de mudanças de entalpia obtida a partir de dados de DTA necessita o prévio conhecimento das capacidades caloríficas da amostra e da referência, bem como da variação das constantes de calibração com a temperatura. Todos estes fatores tornam o DTA um sistema desfavorável para medidas quantitativas da variação de entalpia (LUND, 1983; DODD & TONGE, 1987).

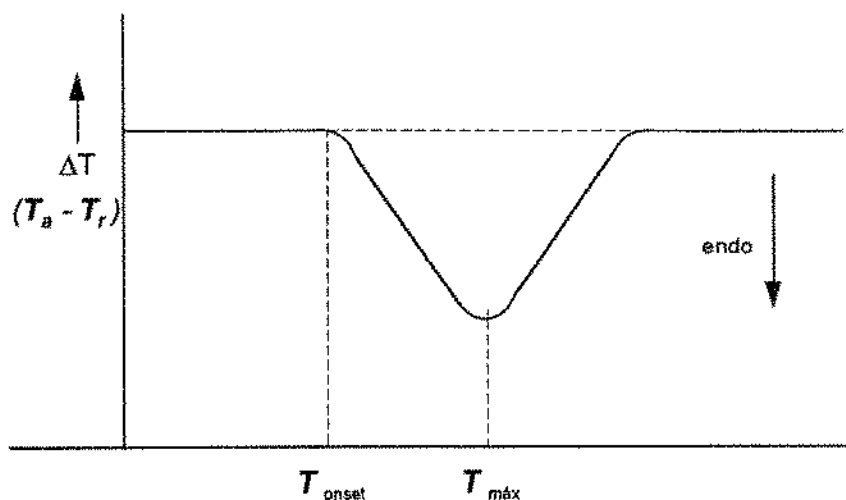


FIGURA 3. Curva de DTA típica (BROWN, 1988).

Uma das únicas vantagens deste sistema é a ampla faixa de temperatura de trabalho, de -160°C até 2400°C (MA et alii, 1990).

2.3.2.DSC

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) é uma técnica onde a diferença de energia fornecida a uma substância e à referência é determinada em função da temperatura enquanto ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura (MA et alii, 1990; SKOOG & LEARY, 1992).

A diferença básica entre DSC e DTA é que no primeiro, as diferenças de entalpia são determinadas, enquanto que no DTA são registradas diferenças de temperatura. Porém os programas de temperatura de ambos são similares (SKOOG & LEARY, 1992).

2.3.2.1. Tipos de DSC

A obtenção de curvas de DSC pode ser dada por dois métodos: pelo "power-compensation" DSC (DSC de compensação de energia) ou pelo "heat-flux" DSC (DSC de fluxo de calor). Apesar de fornecerem as mesmas informações, a instrumentação de cada um deles é fundamentalmente diferente (SKOOG & LEARY, 1992).

A) "Heat-flux" DSC ou DTA "Boersma"

Como no DTA clássico, neste sistema tanto amostra como referência são aquecidos por uma única fonte de calor. A diferença está nos termopares que não entram em contato direto com a amostra e referência, numa tentativa de reduzir as variações na resistência

térmica causada pela amostra, possibilitando a medida quantitativa de dados de energia (figura 2b) (LUND, 1983; BROWN, 1988).

Este sistema monitora a temperatura diferencial entre amostra e referência, que é convertida para dados de fluxo de calor através de um fator de calibração determinado empiricamente. A magnitude das áreas de pico dependem diretamente das constantes térmicas no sistema, as quais variam em função da temperatura (MA et alii, 1990).

A figura 4 apresenta uma célula do "heat-flux" DSC disponível comercialmente. A fonte de calor, única para amostra e referência, é um disco termoeletrico de constantan¹. Durante o aquecimento, o fluxo de calor diferencial entre a amostra e referência é monitorado por termopares formados pela junção entre o disco termoeletrico de constantan e os discos de cromel² localizados abaixo das plataformas. O fluxo de calor diferencial é diretamente proporcional à diferença na saída das duas junções de termopares. A temperatura da amostra é estimada pela junção de cromel/alumel³ existente abaixo das plataformas para cápsulas. (SKOOG & LEARY, 1992).

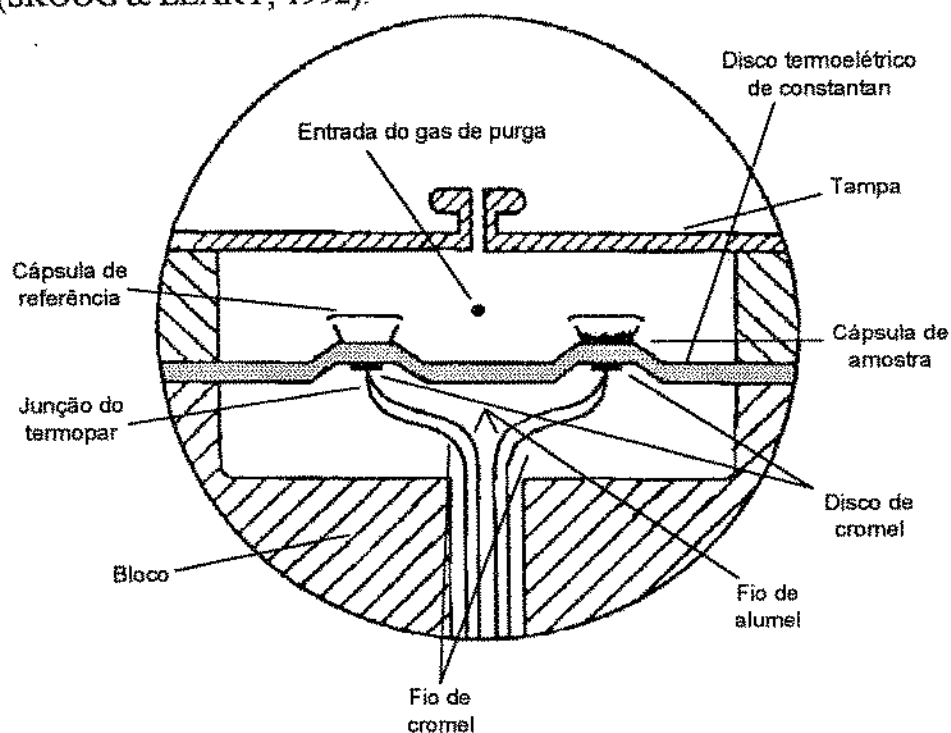


FIGURA 4. Esquema do "heat-flux" DSC (SKOOG & LEARY, 1992).

¹ Liga composta por 60% cobre e 40% níquel

² Marca registrada de liga composta de níquel, cromo e às vezes ferro, de alta resistência mecânica e à oxidação a altas temperaturas (LAPÉDES, 1976)

³ Liga composta de níquel, alumínio, manganês e silício, frequentemente utilizada em termopares de cromel/alumel e outras aplicações elétricas a altas temperaturas (LAPÉDES, 1976)

B) "Power compensation" DSC

Este sistema apresenta uma célula com dois fornos independentes de platina-irídio, com aquecedores e sensores de platina individuais (figura 2c) (PERKIN ELMER, 1987; SKOOG & LEARY, 1992).

O modelo comercial baseado neste sistema apresenta fornos pequenos pesando cerca de um grama cada, permitindo velocidades de resfriamento/aquecimento e alcance do equilíbrio dos sistema muito rápidos (SKOOG & LEARY, 1992).

Os dados de DSC são obtidos através de dois circuitos de controle, obedecendo ao "princípio do balanço nulo". O primeiro controla a temperatura média, de modo que as temperaturas da amostra e referência aumentem a uma velocidade pré-determinada. O segundo ajusta o fornecimento de energia nos dois fornos a fim de manter as temperaturas idênticas, isto é, anular a diferença de temperatura entre amostra e referência ocasionada por uma reação endotérmica ou exotérmica na amostra (McNAUGHTON & MORTIMER, 1975; FYANS, 1985).

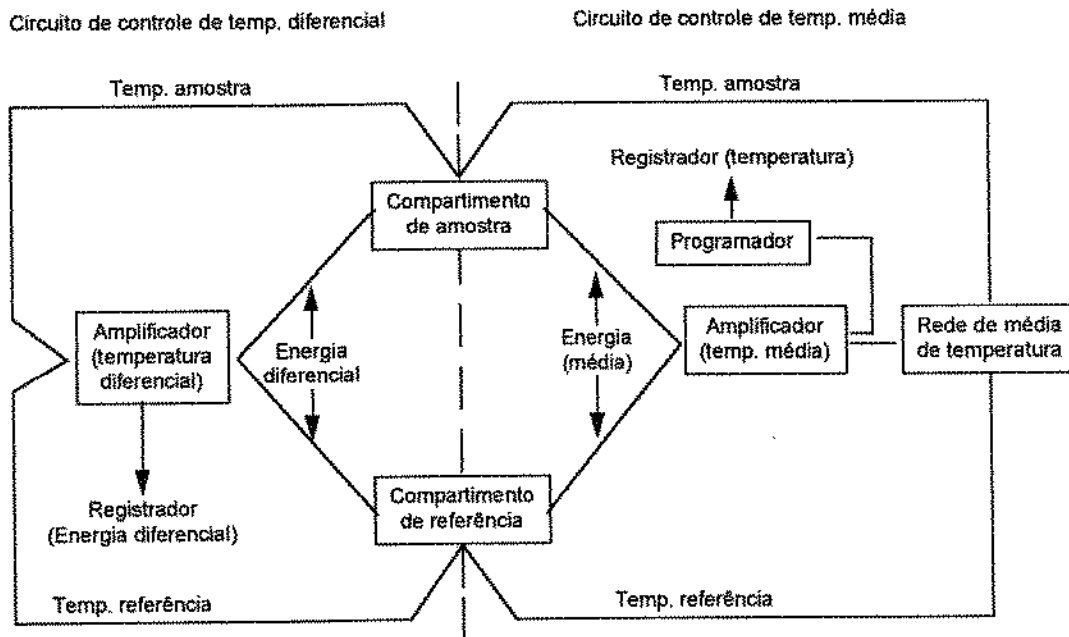


FIGURA 5. Representação esquemática dos circuitos de controle do "power compensation" DSC (BROWN, 1988).

O ajuste automático e contínuo da energia dissipada na resistência de aquecimento (energia por unidade de tempo) necessário para manter as temperaturas da amostra e referência idênticos fornece um sinal eletrônico equivalente à variação do comportamento

térmico da amostra. Esta medida é transformada diretamente em unidades de potência (mW, mcal/s) fornecendo dados exatos da energia envolvida no fenômeno, obtendo-se curvas cuja abscissa é temperatura ou tempo (quando se utiliza velocidades constantes) e a ordenada, fluxo de calor diferencial (dH/dt). A partir destes dados, é possível determinar entalpias e temperaturas de transição de fases e de reações (LUND, 1983; PERKIN ELMER, 1987; SKOOG & LEARY, 1992).

2.3.2.2. Operação e funcionamento

A) Amostras e cápsulas

O DSC é uma técnica muito versátil que permite o uso de amostras sólidas, líquidas e voláteis, na forma de pó, filmes, fibras, etc. A maioria dos equipamentos de DSC disponíveis atualmente apresentam cápsulas que acondicionam 10 a 20 mL de amostra (LUND, 1983).

A escolha da quantidade de amostra depende da natureza da análise. Se os efeitos térmicos a serem estudados são de magnitude pequena, por exemplo transição vítrea ou reações de segunda ordem, deve-se utilizar mais amostra do que a necessária para estudar efeitos térmicos de maior magnitude, como na determinação de pontos de fusão. Normalmente utiliza-se de 1 a 10 mg de amostra, limitando-se ao tamanho da cápsula utilizada e de acordo com o tipo de amostra a ser analisada. É aconselhável estudar o efeito da mudança de massa da amostra nos registros de DSC (DODD & TONGE, 1987).

Amostras pequenas permitem máxima resolução de picos, melhores resultados qualitativos, picos mais regulares, melhor contato térmico com a cápsula, remoção eficiente de produtos voláteis de decomposição, uso de velocidades de aquecimento maiores e também minimiza gradientes térmicos na amostra. Já amostras maiores permitem a detecção de efeitos térmicos de menor grandeza, fornecem medidas quantitativas mais precisas e produzem maior quantidade de voláteis a serem utilizados em análises posteriores (DODD & TONGE, 1987).

Para estudos a temperaturas abaixo de 500°C, as amostras são normalmente acondicionadas em cápsulas de alumínio. Acima desta temperatura, o alumínio se funde, destruindo totalmente o compartimento de amostras, e portanto, o instrumento. Amostras voláteis ou amostras utilizadas para estudos de reatividade e oxidação devem ser acondicionadas em cápsulas com pequenos furos. No caso de amostras com altas entalpias de transição de fase, existem cápsulas especiais que resistem a altas pressões (de 2 a 3 atm). Quando a faixa de temperatura ultrapassa os 500°C, ou quando as amostras reagem com

alumínio, devem ser utilizadas cápsulas de ouro, grafite ou platina. Cápsulas de cobre têm uso no estudo de estabilidade oxidativa (PERKIN ELMER, 1987; BROWN, 1988).

B)Referências

O material de referência utilizado na maioria das aplicações do DSC é o ar, isto é, uma cápsula vazia (BROWN, 1988). No caso de se utilizar alguma substância como referência, a condição fundamental é que este material não sofra transição de espécie alguma na faixa de temperatura em que será conduzida a análise.

C)Faixa de temperatura

A faixa de temperatura de trabalho do DSC varia de -170°C a 725°C (McNAUGHTON & MORTIMER, 1975). Operação à temperatura subambiente é realizada com auxílio de acessórios adequados, que permitem o resfriamento até -90°C ("intracoolers", cujo gás refrigerante é freon) ou cilindros de nitrogênio líquido, atingindo até -170°C (PERKIN ELMER, 1987).

D)Gases de arraste

Gases de arraste são utilizados para arrastar qualquer tipo de composto volátil que eventualmente se forme durante as transições, como também para estudar a reatividade entre amostra e atmosfera. Os gases mais comumente utilizados são: ar, nitrogênio, oxigênio, argônio e hélio (PERKIN ELMER, 1987; BROWN, 1988).

E)Velocidades de aquecimento/resfriamento ("scanning rates")

A velocidade de aquecimento/resfriamento pode variar de 0,1 a $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ou ser constante no caso de operação isotérmica. Velocidades pequenas são comumente utilizadas em estudos envolvendo cristais líquidos, pureza de compostos e cinética de reações (PERKIN ELMER, 1987).

Velocidades maiores que $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ são indicadas para amostras pequenas, enquanto que para amostras maiores melhores resultados são obtidos se analisadas a velocidades menores, por exemplo, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (DODD & TONGE, 1987).

F)DSC pressurizado

O DSC pressurizado é um recurso utilizado quando certos processos térmicos não fornecem registros de DSC significantes sob condições normais de pressão. Pressões maiores que a atmosférica podem ser obtidas acondicionando-se a amostra de interesse em uma cápsula hermeticamente fechada, permitindo que a pressão interna aumente junto da temperatura. Porém, neste método não há controle de pressão e é dependente da pressão de vapor da própria amostra a cada temperatura. Experimentos mais controlados são conduzidos em equipamentos de DSC que possuem um acessório apropriado para estudos a altas pressões. Trata-se de uma célula padrão de DSC confinada em um cilindro de aço que pode ser pressurizado até 1000 psig ou 7MPa, através de gases a alta pressão e vácuo. Entre as principais aplicações do DSC pressurizado estão o estudo dos efeitos de pressão em temperaturas de transição de fase, estabilidade oxidativa de óleos lubrificantes e comestíveis e diferenciação entre reações competitivas, isto é, aquelas que ocorrem simultaneamente à mesma temperatura (LEVY et alii, 1970).

G)Calibração

A calibração do instrumento é um procedimento necessário nas seguintes ocasiões:

- i)troca de gás de arraste;
- ii)mudança brusca de faixa de temperatura de análise;
- iii)o equipamento está sem uso há semanas ou meses.

O equipamento é calibrado com um metal de alta pureza, de entalpia e ponto de fusão conhecidos. O padrão mais comumente utilizado é o índio($\Delta H_{\text{fusão}}=28,5 \text{ J/g}$; P.F.=156,6°C) (McNAUGHTON & MORTIMER, 1975; LUND, 1983). A tabela 3 apresenta os padrões de calibração mais comuns:

TABELA 3. Padrões de calibração para DSC

ELEMENTO /COMPOSTO	PONTO DE FUSÃO (°C)	ENTALPIA DE FUSÃO (J/g)
Naftaleno	80,3	149,0
Ácido benzóico	122,4	148,0
Índio	156,6	28,5
Estanho	231,9	60,7
Chumbo	327,5	22,6
Zinco	419,5	113,0
Alumínio	660,2	396,0

Fonte: DODD & TONGE, 1987.

No caso de operação subambiente, pode-se proceder de duas maneiras: i) efetuar a calibração com um padrão que possua ponto de fusão dentro da faixa de temperatura desejada ou ii) calibrar o equipamento com padrões normalmente utilizados (por exemplo, índio) e conferir com um padrão de entalpia e ponto de fusão conhecidos, na faixa de temperatura a ser utilizada na análise. A tabela 4 apresenta alguns padrões de calibração para operação subambiente.

TABELA 4. Padrões de calibração para operação em temperatura subambiente

PADRÃO	TRANSIÇÃO	TEMP. TRANSIÇÃO (°C)	ENERGIA DE TRANSIÇÃO (J/g)
ciclohexano	cristalização	-87,06	79,58
n-octano	fusão	-56,76	182,00
n-decano	fusão	-29,66	202,09
n-dodecano	fusão	-9,65	216,73
água	fusão	0,00	333,88
ciclohexano	fusão	6,54	31,25
n-octadecano	fusão	28,24	241,42

Fonte: PERKIN ELMER, 1987.

Para calibrar o equipamento, pesa-se 5 a 10 mg do padrão em uma cápsula de alumínio. Uma vez obtida a curva de DSC a uma determinada velocidade de aquecimento/resfriamento, mede-se a área A (abaixo do pico) que é proporcional à mudança de entalpia ΔH para o evento térmico representado, de acordo com a equação (1):

$$(1) \quad \Delta H = A \times K/m$$

onde m é a massa da amostra e K é a constante de calibração. Este fator é determinado relacionado-se uma mudança de entalpia conhecida com uma área de pico medida. É importante que os fatores experimentais e operacionais sejam padronizados (DODD & TONGE, 1987). No caso do DTA e "heat-flux" DSC o valor de K é marcadamente dependente da temperatura. Em alguns equipamentos de "heat-flux" DSC existe compensação eletrônica para esta dependência de temperatura do fator de calibração. Já no "power compensation" DSC a constante K é independente da temperatura, tornando a calibração mais simples. Por este motivo o "power compensation" DSC e os modelos mais modernos de "heat-flux" DSC são preferidos para medidas quantitativas (DODD & TONGE, 1987; BROWN, 1988).

2.3.2.3. Curvas de DSC

As curvas de DSC registram a energia diferencial fornecida à amostra (expressa como potência dH/dt , em mJs^{-1} , mW ou $mcals^{-1}$) na ordenada, contra temperatura (T) ou tempo (t) na abcissa (DODD & TONGE, 1987).

Os fenômenos térmicos que ocorrem na amostra se apresentam na forma de desvios da linha de base na direção exotérmica ou endotérmica. No "power compensation" DSC as respostas endotérmicas são apresentadas como sendo positivas, isto é, acima da linha de base, correspondendo a um aumento de transferência de calor à amostra em relação à referência. Esta convenção é exatamente a oposta daquela utilizada para o DTA e o "heat flux" DSC, onde as respostas são apresentadas como diferenças de temperatura ou fluxo de calor negativos, abaixo da linha de base (BROWN, 1988).

A figura 6 apresenta uma curva de DSC típica, com os principais fenômenos observáveis nesta análise.

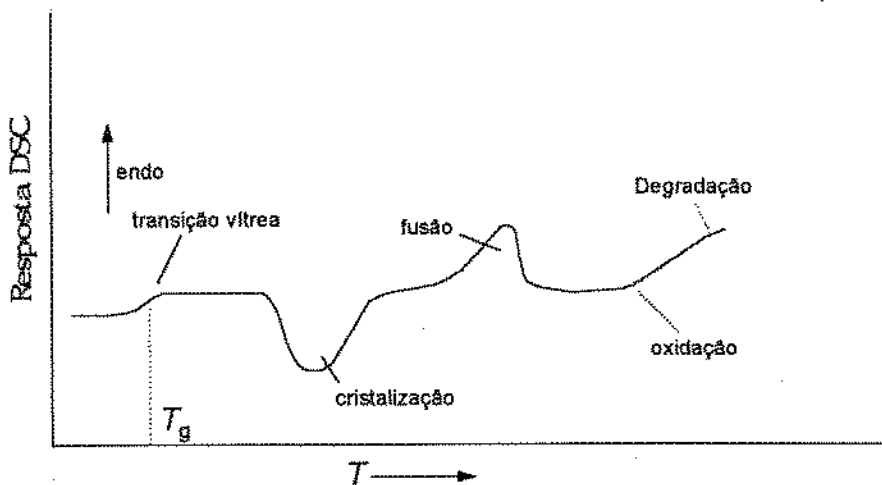


FIGURA 6. Curva de DSC de um polímero (BROWN, 1988).

A) Determinação de linhas de base

A linha de base de curvas de DSC nem sempre é fácil de ser estabelecida. Um deslocamento inicial da própria linha de base do zero é resultado da incompatibilidade entre propriedades térmicas da amostra e referência e da assimetria dos compartimentos de amostra e referência (BROWN, 1988). Nos casos em que há pouca variação na capacidade calorífica da amostra antes e depois de uma transição, o traçado da linha de base é exato; porém, nem sempre isto acontece, obtendo-se picos assimétricos devido à mudança da capacidade

calorífica da amostra na transição de um estado físico para outro (McNAUGHTON & MORTIMER, 1975; LUND, 1983). Vários procedimentos têm sido sugeridos na construção de linha de base. Algumas das aproximações mais simples são apresentadas na figura 7.

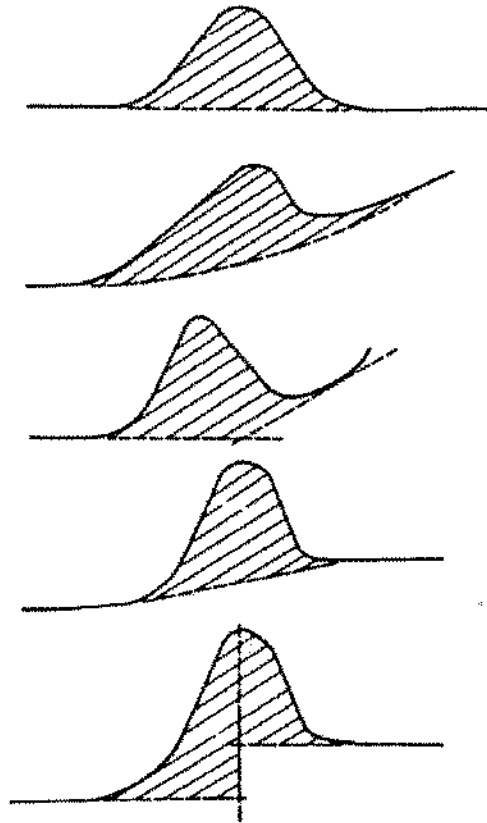


FIGURA 7. Procedimentos simples para a extrapolação de linhas de base (BROWN, 1988).

B) Determinação de áreas

Sabe-se que a área sob o pico é proporcional à mudança de entalpia, segundo a equação (1); uma vez estabelecida uma linha de base satisfatória, a área sob o pico pode ser medida de várias maneiras: contagem de quadrados, cortar e pesar, planimetria e integração numérica. Cada método possui algumas desvantagens e todos necessitam experiência do analista. No método de cortar e pesar, pode ser necessário passar os dados para um papel de densidade uniforme e que mantenha a umidade constante antes da pesagem. Já com um planímetro, para aumentar a precisão ao medir a área seria necessário ampliar o pico. Integradores são a melhor opção; porém, para uma linha de base não horizontal os dados devem ser corrigidos (LUND, 1983; BROWN, 1988).

C) Determinação de temperaturas de transição

Segundo DODD & TONGE, a seguinte terminologia é utilizada:

i) Temperatura "onset": é a temperatura correspondente ao ponto onde a curva começa a se desviar da linha de base. Quando ocorre mais de um pico, a temperatura "onset" calculada corresponde ao pico de maior magnitude.

ii) Temperatura máxima de pico: corresponde à evolução máxima do pico, à velocidade utilizada. Esta temperatura não representa o máximo da reação nem o término do fenômeno térmico. A posição desta temperatura é fortemente influenciada pela velocidade de aquecimento/resfriamento, tornando este dado não muito relevante na análise geral da curva do DSC.

iii) Temperatura de conclusão do fenômeno térmico: é a temperatura onde a curva volta à linha de base após o fenômeno térmico ter se concluído.

D) Interpretação de curvas de DSC

Após traçar a linha de base, reconhecer os picos e outros elementos da curva do DSC, deve-se voltar a atenção à correlação entre os picos e fenômenos térmicos ocorridos na amostra (BROWN, 1988).

Um registro de DSC não é a última palavra no estudo de comportamento térmico de uma substância, pois apenas monitora mudanças nas propriedades térmicas, que por sua vez são associadas com fenômenos físicos não especificados. A natureza precisa destes fenômenos devem ser estabelecidos por outras técnicas complementares, tais como difração de raio X, microscopia, termogravimetria e DMA/TMA (WRIGHT, 1986; DODD & TONGE, 1987).

A tabela 5 apresenta um resumo de procedimento de interpretação de um modo genérico, associando outras técnicas ao DSC:

Esta tabela não deve ser considerada definitiva, uma vez que não há substituto para a experiência do analista na interpretação de dados e operação de seu próprio instrumento como também é necessário examinar a opinião de outros pesquisadores (BROWN, 1988).

TABELA 5. Interpretação de experimentos de DSC.

	Reversível	Largo	Perda de peso (TG)	Liberação de gases (EGD/EGA)	Interpretação possível	Outros testes complementares
Pico endotérmico	X				Transição sólida ou fusão	Microscopia
		X	X	X	Desidratação Decomposição	Difração de raio X/Espectroscopia
Pico exotérmico					Cristalização de polímeros	Difração de raio X
	X	X			Algumas transições sólidas	
		X	X	X	Decomposição (oxidação)	Difração de raio X
Descontinuidade	X				Transição vítrea	TMA/DMA

Fonte: BROWN, 1988.

-Utilização de estatística na interpretação de curvas de DSC

Segundo SEGURA et alii (1990), a fusão de uma substância pura pode ser determinada por DSC através do pico de absorção de calor (endoterma) que se supõe ter uma distribuição normal. Misturas complexas, tais como a fase oleosa de margarinas, apresentam fusão complexa. Levando-se em consideração que a soma de amostragens de distribuição normal é uma outra amostra normal cuja média é igual à média das médias individuais e sua variância representa a soma de variâncias individuais, pode-se assumir que uma mistura de triglicerídios exibe este comportamento (a distribuição de componentes apresentam a mesma média). Obtendo-se uma curva endotérmica total por DSC, esta será a soma de todas as distribuições individuais de cada componente. Estes componentes representarão um único triglicerídio, ou uma mistura deles (soluções sólidas, eutéticos, pseudocompostos) (HERRERA et alii, 1992). Em contraste, se uma mistura apresentar duas ou mais distribuições com médias diferentes, a adição das fusões individuais resultará em duas ou mais distribuições. Quando os triglicerídios exibem mais de uma forma cristalina, eles serão encontrados em distribuições independentes (SEGURA et alii, 1990).

Para a determinação do número de diferentes espécies numa dada curva de DSC, cada transição é analisada como uma curva Gaussiana simples. Através de um programa em linguagem BASIC e um programa estatístico, pode-se determinar por meio de regressão não-linear os parâmetros da equação (2):

$$(2) \quad H = a \exp(-(T-b)^2/\sigma) + c \exp(-(T-d)^2/\sigma) + \dots$$

onde a,c,etc. correspondem à altura máxima dos picos, b,d,etc. às temperaturas de pico e σ é o desvio padrão.

Vários trabalhos, como os citados a seguir, utilizaram este procedimento para interpretação de curvas de DSC. Em um estudo sobre efeito da temperatura de estocagem na consistência de margarina comercial, SEGURA et alii (1990) encontraram diferenças relevantes entre as amostras nas curvas obtidas por DSC. Foi observado que componentes com maior ponto de fusão se apresentavam em maior porcentagem nas curvas a uma dada temperatura de estocagem, através da análise das curvas Gaussianas. Foi sugerido que estas diferenças sejam relacionadas com a ocorrência de recristalizações, formando soluções sólidas mais estáveis com maior ponto de fusão dependendo da temperatura de estocagem. Para descartar a possibilidade da formação de cristais β , que são mais estáveis e de maior ponto de fusão, aos quais poderia ser atribuído este comportamento, foi feita a análise de difração de raio X, confirmando a presença do mesmo tipo de cristal (β') no decorrer do processo.

HERRERA & AÑÓN (1991) caracterizaram óleo de girassol hidrogenado por DSC e correlacionaram os vários picos que juntos formam a curva endotérmica de DSC com a composição de triglicerídios da amostra, obtendo resultados coerentes.

HERRERA et alii (1992) investigaram a relação entre a velocidade de resfriamento e comportamento de cristalização de óleo de girassol hidrogenado pelas técnicas do DSC e difração de raio X. Durante a cristalização, os picos de temperatura e a porcentagem de área dos componentes de maior ponto de fusão se apresentaram maiores quando a velocidade de resfriamento era mais lenta. Quando fundidas, as entalpias totais eram similares a qualquer velocidade, porém os perfis das curvas eram diferentes, o que foi atribuído à intersolubilização dos triglicerídios. Dependendo da velocidade utilizada, encontrou-se diferenças de porcentagem de área dos componentes de cada curva. Isto se deve à diferença de intersolubilização dos triglicerídios: amostras que cristalizam a velocidades lentas têm mais tempo para permitir interações dos triglicerídios, com formação de soluções sólidas, eutéticos e pseudocompostos. Neste estudo foi concluído que as velocidades de resfriamento afetam mais a intersolubilização do que o polimorfismo, quando o óleo de girassol é cristalizado.

2.3.2.4. Aplicações do DSC na área de alimentos

O processamento térmico é uma das principais operações na indústria de alimentos. Por este motivo, é muito importante conhecer os efeitos do calor nos vários constituintes presentes nos alimentos a fim de minimizar a perda de qualidade inerente ao produto ou otimizar condições de processo (WRIGHT, 1986).

A técnica do DSC pode fornecer muitas informações sobre o comportamento de proteínas, carboidratos, lipídios e água, principais componentes dos alimentos. Tanto transições de primeira ordem como de segunda ordem podem ser detectadas, sendo que em alimentos, transições de primeira ordem são principalmente relacionadas com desnaturação de proteínas, gelatinização do amido e fusão de gorduras; já a transição vítrea é de segunda ordem, sendo uma característica de substâncias amorfas, correspondendo a grânulos de amido e produtos congelados, que exibem esta propriedade (RAEMY & LAMBELET, 1991).

Grau de pureza de aromas e estabilidade oxidativa de gorduras também podem ser investigadas pela técnica do DSC (MA et alii, 1990).

A) Água

A água está presente na maioria dos alimentos naturais a níveis de até 95%. Apresenta-se nos alimentos sob as formas de água livre e água combinada (BOBBIO & BOBBIO, 1984; RAEMY & LAMBELET, 1991). Apesar de ser quase impossível a definição precisa do termo água combinada (ou água ligada), os conceitos de água livre e água combinada são de grande importância em relação à textura, deterioração química e estabilidade microbiológica dos alimentos. Uma definição seria de que a água combinada é a não congelável, devido a fortes interações com outros constituintes, portanto não capaz de se cristalizar durante o resfriamento (BILIADERIS, 1983).

O DSC tem sido muito utilizado para determinar a quantidade de água não congelável em alimentos. Em síntese, a técnica mede o calor necessário para fundir a fração de água que permanece congelada quando o sistema é resfriado a -50°C . Se apenas uma pequena quantidade de água ligada está presente, não há registro de DSC. Ao se analisar amostras com diferentes conteúdos de água é possível determinar o ponto no qual toda a água restante é não congelável (BILIADERIS, 1983).

B) Proteínas

As propriedades funcionais de alimentos tais como solubilidade, viscosidade, capacidade de formação de géis ou de emulsificar lipídios são essencialmente determinados por suas proteínas (RAEMY & LAMBELET, 1991). As mudanças ocasionadas por tratamento térmico nas proteínas dos alimentos sempre levam à desnaturação da estrutura original. Sob condições apropriadas, os polipeptídeos desnaturados podem se agregar formando um coágulo ou gel. Sob o ponto de vista térmico, a desnaturação de proteínas é um fenômeno endotérmico enquanto a agregação é de natureza exotérmica (MA et alii, 1990).

No caso de proteínas, o DSC é utilizado para se obter informação qualitativa sobre os efeitos de condições como pH, tampão, temperatura, força iônica, concentração de sais, etc. na desnaturação e agregação térmica das proteínas e para obtenção de dados quantitativos, como entalpias de desnaturação (LUND, 1983; RAEMY & LAMBELET, 1991).

C) Carboidratos

As técnicas calorimétricas são muito úteis no estudo do comportamento térmico de amidos. A gelatinização e a retrogradação de amidos são dois fenômenos de suma importância na indústria de alimentos devido ao seu impacto na textura de produtos desta natureza. A técnica do DSC permite que a estrutura do grânulo de amido seja testada termicamente, mostrando comportamento típico de um polímero vítreo parcialmente cristalino. O estudo dos efeitos de moagem, adição de sais e açúcares na gelatinização e retrogradação do amido são as aplicações mais comuns da técnica do DSC em carboidratos (BILIADERIS, 1983; MA et alii, 1990).

D) Óleos e gorduras

O DSC acoplado a um acessório que permita operação do instrumento a temperatura subambiente é uma poderosa técnica na investigação do comportamento térmico de óleos e gorduras (MA et alii, 1990). Para estas substâncias temperaturas entre -50 e 80°C são as de maior interesse e geralmente as entalpias variam de 100 a 200 J/g (RAEMY & LAMBELET, 1991).

-Determinação de conteúdo de sólidos

A determinação do conteúdo de sólidos (SFC/SFI) é uma análise de rotina na indústria de hidrogenados sendo utilizada no controle de qualidade e no monitoramento de

processos tais como fracionamento, hidrogenação e temperagem (RAEMY & LAMBELET, 1990).

O conteúdo de sólidos, representado pela proporção sólido-líquido de uma gordura parcialmente cristalizada a uma dada temperatura, pode ser obtida através do cálculo de áreas parciais de uma curva de fusão resultante do DSC (KAISERSBERGER, 1989). Os valores são obtidos de acordo com a equação (3) (RAEMY & LAMBELET, 1990):

$$(3) \quad \text{SFI}(T) = \frac{\int_{T_0}^T H(T) dT}{\int_{T_0}^{T_1} H(T) dT}$$

onde T_0 é a temperatura onset de fusão e T_1 é a temperatura final de fusão.

Além de ser um técnica rápida, o DSC oferece várias possibilidades na temperagem de amostra devido aos recursos do instrumento no manuseio das velocidades de aquecimento e resfriamento e ainda fornece um “fingerprint” (padrão de identidade) da gordura. Este dado é de grande importância na distinção entre duas gorduras com valores de conteúdo de sólidos idênticos (BILIADERIS, 1983).

Os primeiros estudos de determinação de conteúdo de sólidos por DSC comparam esta técnica com a dilatometria (SFI) que era de uso corrente na época. MILLER et alii (1969) observaram boas correlações entre DSC e SFI. A precisão do DSC foi um pouco menor, mas o tempo reduzido de análise, 40 minutos comparado a 3 a 4 horas por dilatometria, compensava este fato. BENTZ & BREIDENBACH (1969) e WALKER & BOSIN (1971) incluíram a técnica do RMN (SFC), além do DSC e dilatometria (SFI), encontrando resultados compatíveis entre os três métodos. As diferenças observadas foram atribuídas à temperagem e pesos de amostras (WALKER & BOSIN, 1971).

DEROANNE (1977) utilizou o DSC para estudar o fracionamento do óleo de palma, chegando à conclusão que por meio desta técnica é possível controlar a cinética do processo de fracionamento, como também determinar com precisão o SFC de uma gordura à temperatura desejada sob determinado pré-tratamento.

LAMBELET (1983a,b) comparou as técnicas do RMN e DSC na determinação de conteúdo de sólidos em gorduras, utilizando amostras de gordura de leite e suas frações, manteiga de cacau e misturas de manteiga de cacau com gordura de leite. Os valores de DSC

encontrados foram sempre maiores que os de RMN, sendo este fato atribuído às diferenças entre a composição química das amostras.

KAISERSBERGER (1989,1990) determinou a proporção sólido-líquido em gorduras por integração parcial das áreas das curvas de DSC concluindo que a inclinação da curva diminui com o aumento da variedade de distribuição de ácidos graxos como também indica a faixa de temperatura de uso para a amostra.

Através de análise de regressão linear entre o SFC a 10°C e medida de entalpia do pico de fusão de uma curva de DSC de uma gordura, YAP et alii (1989a) obtiveram boas correlações entre os dados para óleo de palma e oleína de palma, confirmando que a entalpia é também uma medida do SFC.

-Estabilidade oxidativa em óleos e gorduras

A oxidação de lipídios é um fenômeno exotérmico que pode ser acompanhado pelas curvas obtidas pelo DSC, de preferência no modo isotérmico, isto é, a temperatura constante. A análise deve ser conduzida a altas temperaturas, sob atmosfera estática (ar) ou dinâmica (fluxo de gás oxigênio) (RAEMY & LAMBELET, 1990).

Utilizando o DSC no modo isotérmico, CROSS (1970) comparou os resultados desta técnica com o AOM (Active Oxygen Method), obtendo uma boa correlação (0,974) entre os dois métodos. Foi concluído que quanto mais próxima fosse a temperatura de determinação do DSC com a do AOM, melhor seria a correlação. A maior vantagem da utilização do DSC neste estudo foi a rapidez de obtenção de resultados: 14 dias para AOM e 4 horas para o DSC.

Para determinar a estabilidade oxidativa de 5 amostras de óleos vegetais, HASSEL (1976) utilizou três técnicas de análise térmica, entre elas o DSC isotérmico e o DSC pressurizado, também obtendo boas correlações entre seus resultados e aqueles previstos pelo método AOM.

DSC no modo isotérmico foi utilizado para estudar a influência da temperatura, do grau de insaturação e presença de antioxidantes na estabilidade térmica de lipídios por RAEMY et alii (1987). Foi sugerido um método para estudo de estabilidade térmica utilizando os gases argônio e oxigênio e consideração de dois tipos de tempo de indução nas curvas calorimétricas devido à falta de definição estabelecida pelo ICTA. Os tempos de indução

obtidos pelo método Rancimat foram comparados com aqueles obtidos por DSC, apresentando-se coerentes para as amostras analisadas.

KOWALSKI (1989) investigou a estabilidade oxidativa de óleos de colza, soja, milho e girassol utilizando a técnica do DSC pressurizado. Através das exotermas obtidas a diferentes temperaturas, foram determinados parâmetros característicos para cada óleo, que foram utilizados para ordenar as amostras de acordo com a sua estabilidade oxidativa. Enquanto que a 110°C todas possuíam as mesmas características, a temperaturas maiores o óleo de milho se apresentou menos estável do que soja e colza, sendo que por outro lado, a temperaturas menores, a sequência se inverte. Parâmetros cinéticos da reação de oxidação, como energia de ativação, foram calculados indicando que o DSC pressurizado pode fornecer várias informações úteis para monitoramento da reação de oxidação para qualquer mistura de óleos.

A comparação entre as estabilidades oxidativas de vários óleos insaturados e gorduras por DSC foi conduzida por KAISERSBERGER (1989,1990). Neste estudo observou-se que para todos os óleos e gorduras analisados o pico exotérmico situado entre 150 e 220°C é relacionado com os ácidos graxos insaturados, indicando uma baixa estabilidade oxidativa. Nestas mesmas amostras, o pico de oxidação principal foi detectado entre 280 e 310°C.

PEREIRA & DAS (1990) utilizaram o DSC para investigar a peroxidação em lipídios. A determinação do tempo de indução, temperatura de pico de oxidação e a energia de ativação da reação de diversos óleos vegetais e óleo de palma adicionado de vários flavonóides tidos como antioxidantes é descrita. Segundo os autores, a temperatura de pico de oxidação pode ser útil na escolha do melhor óleo ou mistura de óleos para frituras, indústria de panificação e fabricação de margarinas.

-Caracterização de óleos e gorduras

No contexto de controle de qualidade, as curvas de DSC podem ser utilizadas como "fingerprints" das gorduras (RAEMY & LAMBELET, 1991).

Os primeiros estudos envolvendo análise térmica de óleos e gorduras foram descritos por HANNEWIJK & HAIGHTON (1958), onde são apresentadas diversas curvas de fusão de óleos e gorduras, obtidas pela técnica do DTA.

HAMPSON & ROTHBART (1969) determinaram as entalpias de fusão de vários triglicerídios, entre eles a triestearina, tripalmitina e trilaurina, obtendo boa precisão com o DSC. Entalpias de fusão de vários óleos e gorduras foram determinados pela técnica do DSC por OH (1985).

MARCUS & PURI (1978) compararam dados obtidos por DSC de várias manteigas duras, chegando a conclusões quanto à consistência da gordura e seu ponto de fusão, de acordo com o perfil da curva de DSC obtida e relacionando-as com seu uso específico.

Registros de DSC de padrões de óleos vegetais puros, misturas de óleos e óleos presentes em formulação de massa para biscoitos foram obtidos para uma rápida verificação de identidade destes produtos, num estudo conduzido por DYSZEL (1982). Posteriormente, DYSZEL & BAISH (1992), caracterizaram vários óleos tropicais entre eles óleo de palma, palmiste e coco, utilizando o DSC em conjunto com análise estatística, para uma segura identificação de cada tipo de óleo.

Sementes de pistache e de macadâmia foram caracterizados pelo DSC em dois estudos (DYSZEL, 1990; DYSZEL & PETTIT, 1990). Foram calculadas as áreas parciais da curva obtida por DSC, e em conjunto com o HPLC e análise gráfica de dados, foi possível determinar o país de origem das sementes.

CEBULA & SMITH (1992) utilizaram o DSC para investigar a influência de mudanças progressivas na formulação de substitutos de manteiga de cacau e componentes como triglicerídios trissaturados e outros materiais polares, comuns em gorduras para confeitaria, nas curvas calorimétricas obtidas. O DSC foi considerado uma técnica sensível na caracterização de gorduras especiais para confeitaria, permitindo um bom controle e comparação de gorduras que possuem comportamento térmico idênticos, isto é, cristalizam ou fundem em condições idênticas. Mudanças no perfil de comportamento térmico são atribuídas às diferentes composições de triglicerídios.

Vários estudos reportam a caracterização de produtos acabados como margarinas e "shortenings" pela técnica do DSC. DEMAN et alii (1989), num estudo de caracterização física e textural de margarinas e "shortenings", utilizou o DSC para verificar temperatura de pico, temperatura e entalpia de cristalização. Num estudo posterior, DEMAN et alii (1991) caracterizou vários "shortenings", obtendo diferentes curvas de fusão para os vários produtos. D'SOUZA et alii (1991a) estudaram as propriedades físico-químicas de frações das fases oleosas de margarinas. O DSC foi utilizado para determinar os comportamentos de fusão e

cristalização da gordura original e suas frações. Para a amostra original foi obtido um pico de fusão largo, sugerindo uma faixa de fusão grande; em contraste, as frações obtidas a diversas temperaturas apresentaram um pico endotérmico agudo, indicando um ponto de fusão bem definido.

Além de caracterizar óleos e gorduras, o DSC pode ser utilizado para investigar casos de adulteração, como na detecção de gordura de cabra em "ghee" (LAMBELET et alii, 1980), comparação de óleo de oliva com óleos reesterificados (GEGIOU & GEORGOULI, 1982), sebo em manteiga (AMELOTTI et alii, 1983), sebo em banha (KOWALSKI, 1989), entre outros. Nestes estudos, o DSC é considerado um método rápido e preciso, com a vantagem de ser desnecessária qualquer preparação da amostra. A detecção da adulteração se dá através da análise da curva calorimétrica de cada componente, isto é, do adulterante e do adulterado, que em geral possuem curvas bem distintas. No caso de adulteração em banha, é possível detectar menos de 1% de sebo em banha com apenas miligramas de amostra (KOWALSKI, 1989).

-Monitoramento de processos

O DSC é uma ferramenta muito útil no monitoramento de processos de modificação de gorduras, como fracionamento, hidrogenação e interesterificação. ROSSELL (1975) investigou a influência de processos como a hidrogenação, fracionamento e interesterificação no óleo de palmiste utilizando a técnica do DSC, variando a velocidade de aquecimento/resfriamento. Os resultados obtidos foram analisados em conjunto com dados de composição triglicéridica. Foram observadas diferenças nas curvas obtidas a várias velocidades, fato este observado num estudo posterior conduzido por CEBULA & SMITH (1991), em amostras de triglicéridios puros.

BERGER et alii (1982) investigaram os efeitos da temperagem nos valores de ponto de fusão "slip" ("slip melting point") de vários tipos de óleos, entre eles palma e seus derivados oleína e estearina e gorduras hidrogenadas, pela técnica do DSC. Foram obtidos resultados distintos para cada temperagem para uma mesma amostra, indicando que o DSC é muito sensível à história térmica da amostra analisada. OH (1985) também encontrou diferenças nas curvas de DSC em estudo sobre a influência dos métodos de temperagem nos parâmetros das curvas de fusão de óleo de palma.

KANKARE & ANTILA (1988) compararam curvas de fusão obtidos por DSC com a composição triglicéridica de amostras de leite e suas frações, concluindo que as curvas revelam claramente as diferenças de composição química.

Óleo de palma e oleína de palma hidrogenados a vários estágios, utilizados em formulação de margarinas foram caracterizados sob o ponto de vista físico-químico através de análises como ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida e comportamento térmico por DSC. Foram observadas nítidas diferenças nas curvas de DSC à medida que o grau de hidrogenação se modificava (YAP et alii, 1989a).

WILLNER et alii (1990), num estudo sobre o fracionamento a seco do óleo de palma e de palmiste para produção de substitutos de manteiga de cacau, utilizaram o DSC para auxiliar na escolha de temperaturas de fracionamento das gorduras, de acordo com a forma da curva calorimétrica obtida.

Estearina de palma foi investigada quanto à sua composição química e propriedades térmicas por BUSFIELD & PROSCHOGO (1990a) por várias técnicas, entre elas cromatografia gasosa e CLAE, RMN e DSC. Em trabalho posterior, BUSFIELD & PROSCHOGO (1990b) estudaram o progresso da hidrogenação da estearina de palma monitorando a composição química e propriedades térmicas pelas técnicas do RMN e DSC.

Vários estudos trataram do fenômeno de cristalização de óleos e gorduras, utilizando a técnica do DSC. NG (1990) investigou a cinética da nucleação em óleo de palma por microscopia e DSC. O comportamento térmico do óleo de palma durante o processo dinâmico de cristalização foi estudado por OH (1985). Num estudo similar, YAP et alii (1989b) consideraram o DSC mais sensível em relação à ressonância magnética nuclear (RMN) para se diferenciar a cristalização durante o resfriamento (processo dinâmico) e a cristalização em condições isotérmicas (estocagem). SEGURA et alii (1990) estudaram a influência de diversas temperaturas de estocagem de margarinas, obtendo curvas de DSC distintas.

-Polimorfismo

Polimorfismo, a existência de mais de uma forma cristalina em uma mesma substância é uma propriedade frequentemente encontrada em óleos e gorduras. A forma polimórfica das gorduras afeta suas propriedades físicas; quando transições de fase indesejáveis ocorrem, resultando em textura arenosa em margarinas, separação da fase de chocolates ("bloom"), etc. (ARONHIME, 1988).

Muitos dos triglicerídios ocorrem em alguma das três formas polimórficas designadas α (alfa), β' (beta prima) e β (beta), que nesta ordem apresentam crescentes

estabilidades termodinâmicas, temperaturas e entalpias de fusão e dilatação térmica (BILIADERIS, 1983). Transformações ocorrem de α para β' e de β' para β , nesta ordem e de forma irversível (TIMMS, 1984).

O método mais largamente utilizado para investigar o polimorfismo em lipídios é a difração de raio X, pois as formas polimórficas possuem padrões de identificação distintos. Em um trabalho de revisão, D'SOUZA et alii (1990) listaram os padrões característicos de difração de raio X para óleos e gorduras naturais e comerciais. Outras técnicas úteis no estudo de polimorfismo são o infravermelho, DSC e microscopia (D'SOUZA et alii, 1990). A influência da composição química, parâmetros de processo e história térmica no polimorfismo de óleos e gorduras podem ser investigados pela técnica do DSC (RAEMY & LAMBELET, 1991). LADDROOKE & CHAPMAN (1969) e REK (1972) revisaram a aplicação de calorimetria no estudo de polimorfismo em gorduras.

As diferentes formas cristalinas existentes em triglicerídios foram caracterizadas pelo DSC em vários estudos. HAGEMANN et alii (1972) verificaram o efeito do comprimento de cadeia e insaturações no polimorfismo de triglicerídios monoácidos demonstrando a presença de pelo menos dois picos endotérmicos (β'_1 e β'_2) entre as formas α e β . Em estudo posterior, HAGEMANN et alii (1975) observaram que o ponto e a entalpia de fusão para a forma β dos isômeros cis e trans do ácido octadecenóico alternavam, dependendo da posição da dupla ligação; uma posição de número par correspondia à temperatura de transição mais alta e maior entalpia de fusão.

O DSC também foi utilizado para examinar o polimorfismo de triglicerídios saturados da série 18-n-18 e 16-n-16, onde n é um ácido graxo saturado de número par de carbonos numa cadeia de 2 a 18 carbonos (LOVEGREN & GRAY, 1978; GRAY & LOVEGREN, 1978).

GIBON et alii (1985) estudaram o polimorfismo e a intersolubilização dos triglicerídios PPP, PSP e POP pelas técnicas do DSC, difração de raio X e RMN. A partir dos dados de DSC e difração de raio X, construíram diagramas de fase binários (PPP-PSP e PPP-POP), encontrando a formação de soluções sólidas ou interações monotéticas de acordo com a natureza e a forma polimórfica dos triglicerídios.

ARONHIME (1988) revisou os efeitos da estrutura química e composição nas transições de fase em triglicerídios. Neste estudo a técnica do DSC se mostrou efetiva na estimativa da extensão e mecanismo de transformações, sendo observado que a história térmica e a velocidade de aquecimento/resfriamento afetam fortemente a cinética de

transformações polimórficas. O DSC não só se mostrou útil como instrumento para identificar as diferentes formas polimórficas como também demonstrou ser uma poderosa técnica no estudo de cinética de transições.

No caso de misturas de triglicerídios, como em gorduras naturais e hidrogenadas, são possíveis formas mais complexas de polimorfismo (BILIADERIS, 1983). LOVEGREN et alii (1976) investigaram o comportamento polimórfico de manteiga de cacau e suas frações misturados com três tipos de gorduras para confeitaria, como também misturas entre estas gorduras. Neste estudo, o DSC mostrou-se útil para verificar a compatibilidade entre misturas de gorduras; aquelas que apresentam duas faixas de temperatura distintas são tidas como totalmente incompatíveis. Foram encontradas seis formas polimórficas na manteiga de cacau, designadas por números romanos de I a VI, confirmando os resultados obtidos por difração de raio X segundo WILLE & LUTTON (1966), apresentados na tabela 6.

Segundo TIMMS (1984), os métodos de DSC e DTA frequentemente utilizados para estudar o comportamento de fases de óleos e gorduras e suas misturas, são difíceis de interpretar sem dados de difração de raio X. DEMAN et alii (1991), num estudo de caracterização de "shortenings", também constatou que o comportamento polimórfico nestes produtos, ao contrário de substâncias puras, não pode ser deduzido apenas pela análise por DSC, necessitando dados obtidos por outras técnicas complementares, como a difração de raio X.

TABELA 6. Formas polimórficas da manteiga de cacau.

FORMA	PONTO DE FUSÃO (°C)	NOMENCLATURA SISTEMÁTICA *
I	17,3	β_3' (sub- α)
II	23,3	α -2
III	25,5	β_2' -2
IV	27,5	β_1' -2
V	33,8	β_2 -3
VI	36,2	β_1 -3

Fonte: WILLE & LUTTON (1966)

* TIMMS, 1984

A técnica do "powder X-ray diffraction" (difração de raio X do pó) comumente utilizado é um método essencialmente estático, isto é, opera a temperatura constante. Portanto, a amostra se apresentará no mesmo estado polimórfico durante a análise. Já o DTA e o DSC são métodos dinâmicos que permitem a observação do efeito da mudança de

temperatura. Uma combinação destas duas técnicas é o método de difração de raio X com temperatura controlada utilizando uma câmera DPT ("Diffraction Pattern with Temperature"- Padrão de Difração com Temperatura) (TIMMS, 1984).

PERSMARK et alii (1976) conduziram o mais útil e compreensível estudo sobre o comportamento de fases do óleo de palma e suas frações obtidas por fracionamento com solvente, utilizando as técnicas do DSC e difração de raio X com uma câmera DPT. Foram encontrados três estados polimórficos no óleo de partida. Num estudo similar, BERGER & WRIGHT (1986), também utilizando DSC e a câmera DPT, investigaram as transformações polimórficas que ocorrem no óleo de palma, confirmando o estudo citado anteriormente.

KAWAMURA (1979,1980) utilizou DSC no modo isotérmico e concluiu que a cinética de cristalização do óleo de palma se assemelha ao de polímeros, sendo que as transformações a formas cristalinas mais estáveis ($\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$) ocorrem nos estágios iniciais da cristalização isotérmica. Foi sugerido que estes dados fossem confirmados posteriormente por difração de raio X.

Óleo de algodão hidrogenado, óleo de girassol e a misturas destes foram analisados quanto à estrutura cristalina formada durante a solidificação, utilizando as técnicas de difração de raio X, DSC e microscopia de luz polarizada. Neste estudo, a difração de raio X mostrou-se útil para investigar a forma polimórfica das gorduras. Em conjunto com o DSC, o qual detectou diferenças no comportamento de cristalização das amostras, pôde-se relacionar polimorfismo e comportamento térmico. A microscopia de luz polarizada auxiliou a elucidar alguns aspectos da rede cristalina tridimensional que contribui para a consistência de produtos obtidos a partir de gorduras hidrogenadas (RIVAROLA et alii, 1987).

Numa sequência de estudos, D'SOUZA et alii (1991a,b, 1992) investigaram as propriedades físico-químicas de glicerídios de alto ponto de fusão (HMG - 'High Melting Glycerides') obtidos através de fracionamento da fase oleosa de margarinas e de óleos hidrogenados utilizados na formulação de margarinas. O DSC foi utilizado para verificar o perfil do comportamento térmico das gorduras. Correlações entre comportamento térmico e polimorfismo não foram conclusivas, sendo que a difração de raio X foi utilizada em apenas um dos estudos (D'SOUZA et alii, 1992).

3.MATERIAL E MÉTODOS

3.1.MATERIAL

3.1.1.Amostras

14 amostras de óleos e gorduras vegetais de diferentes origens, sendo 5 em seu estado natural (apenas refinados), 5 hidrogenadas, 3 fracionadas (2 estearinas e 1 oleína) e 1 interesterificada, cedidas pelas indústrias: Refinadora de Óleos Brasil (São Caetano do Sul, SP) e Gessy Lever Ltda. (Valinhos, SP).

Abreviaturas utilizadas:

SOD - Soja desodorizada

SON - Soja hidrogenada "N"

SOB - Soja hidrogenada "B"

AGD - Algodão desodorizado

AGH - Algodão hidrogenado

AGI - Algodão interesterificado

PMD - Palma desodorizada

PME - Estearina de palma

PMO - Oleína de palma

PMH - Palma hidrogenada

PKR - Palmiste refinado

PKE - Estearina de palmiste

BBD - Babassu desodorizado

BBH - Babassu hidrogenado

3.1.2.Vidraria e reagentes

Foram utilizados vidraria de uso rotineiro em laboratório químico, bem como reagentes químicos com grau de pureza P.A. conforme métodos analíticos padrões.

3.1.3.Equipamentos

-Calorímetro de varredura diferencial (Differential Scanning Calorimeter) tipo "power compensation" PERKIN ELMER, modelo Delta Series DSC7.

-Espectrômetro de ressonância magnética nuclear pulsante (RMN) BRUKER, modelo Minispec PC120.

-Cromatógrafo gasoso PERKIN ELMER, modelo SIGMA 3B, com detector de ionização de chama e integrador PERKIN ELMER, modelo LCI-100.

Dentre as técnicas acima citadas estiveram disponíveis no controle de temperatura:

-Banho termostaticado LAUDA, modelo CS 20, faixa de temperatura 25 a 200°C, precisão $\pm 0,01^\circ\text{C}$ (70°C).

-Banho termostaticado HAAKE modelo F3-K, faixa de temperatura -30 a 150°C, precisão $\pm 0,02^\circ\text{C}$.

3.2.MÉTODOS

3.2.1.Preparação das amostras

As amostras foram analisadas sem nenhum tratamento prévio. Para melhor amostragem para análise no DSC, amostras que se apresentavam sólidas porém não homogêneas, foram fundidas. Amostras sólidas e líquidas homogêneas foram utilizadas em seu estado natural.

3.2.2.Métodos analíticos

3.2.2.1.Caracterização das amostras

-Índice de iodo: método AOCS Cd 1b-87 (1988)

-Índice de iodo calculado: método AOCS Tz 1c-85 (1988)

-Ponto de amolecimento ("Softening point"): método AOCS Cc 3-25 (1988)

-Composição de ácidos graxos determinado por cromatografia gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos. Obtenção de ésteres metílicos de acordo com o método de HARTMAN & LAGO (1973). Coluna: aço inox, 4m de comprimento por 1/8" de diâmetro, empacotada com SILAR 10C (10% cianopropilsiloxano em Chromosorb W). Temperaturas: a) amostras de soja, algodão e palma: coluna 175°C; injetor 225°C e detector 225°C b) amostras de babassu e palmiste: coluna 165°C; injetor 225°C e detector 225°C. Fluxo de nitrogênio: 25 mL/min. Os ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção, através de padrões de ésteres metílicos e quantificados por normalização das áreas.

3.2.2.2. Estudo do comportamento térmico

-Determinação do conteúdo de gordura sólida (SFC - Solid Fat Content), método IUPAC 2.150 (1987) por ressonância magnética nuclear pulsante nas temperaturas 10,20,25,30,35,37.5 e 40°C.

-Estudo do comportamento térmico por DSC

Calibração do equipamento: índio e zinco, à velocidade a ser utilizada.

confirmação da calibração com água (Milli-Q)

Gás de arraste: nitrogênio puro (99,9%)

Referência: ar

Cápsulas: alumínio

Massa das amostras: 10 a 15 mg

i) Curvas de fusão e cristalização, segundo DODD & TONGE (1987)

Faixa de temperatura: -50°C a 80°C

Velocidade de aquecimento/resfriamento: 10°C/min

Condições de análise: temperatura inicial do compartimento de amostras 70°C, aquecimento a 80°C para assegurar fusão completa, permanecendo a esta temperatura por 5 minutos. Cristalização de 80° a -50°C, à velocidade especificada. Após 5 minutos a -50°C, início da fusão até 80°C, obtendo-se deste modo curvas de cristalização e de fusão de uma mesma amostra.

OBSERVAÇÃO: para a amostra PMH, foram realizados testes preliminares a diferentes velocidades de aquecimento/resfriamento, isto é, a 5, 10 e 20°C/min para observação dos efeitos de variação deste parâmetro na forma das curvas e dados obtidos a partir destas.

Foram determinados os seguintes parâmetros: entalpias de fusão, temperatura de término de fusão, temperatura "onset" de fusão, pico máximo de fusão, entalpia de cristalização, temperatura de início de cristalização, temperatura "onset" de cristalização e pico máximo de cristalização. Linha de base traçada do início da curva até o seu término. Áreas obtidas por integração e temperaturas com análise de pico ("peak"), sendo os resultados apresentados de acordo com a figura 8.

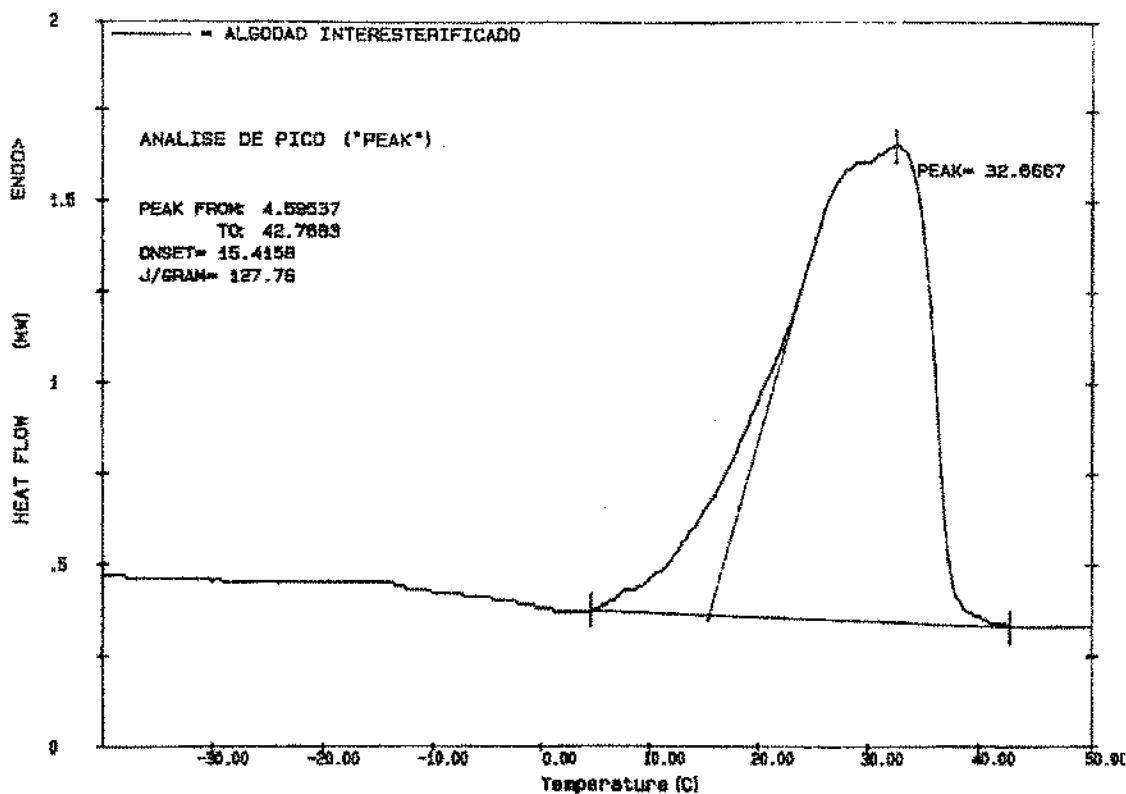


FIGURA 8. Apresentação de dados da análise de pico para curvas de DSC

ii) Determinação de conteúdo de sólidos por DSC

Faixa de temperatura: 0°C a 80°C

Velocidade de aquecimento: 10°C/min

Condições de análise: temperatura inicial do compartimento de amostras 70°C, aquecimento a 80°C para assegurar fusão completa, permanecendo a esta temperatura por 5 minutos. Temperagem da amostra em condições de temperatura similares ao método de determinação de conteúdo de sólidos por RMN IUPAC 2.150 (1987), para efeitos de comparação: 5 minutos a 60°C, resfriando até 0°C, permanecendo 10 minutos a esta temperatura. Fusão da amostra de 0 a 80°C à velocidade especificada.

Os valores de porcentagem de sólidos foram obtidos pelo cálculo de áreas parciais por integração da curva de fusão de cada amostra, pelo programa PE DSC7 PARTIAL AREA, às temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35, 37.5 e 40°C, apresentados como no modelo da figura 9.

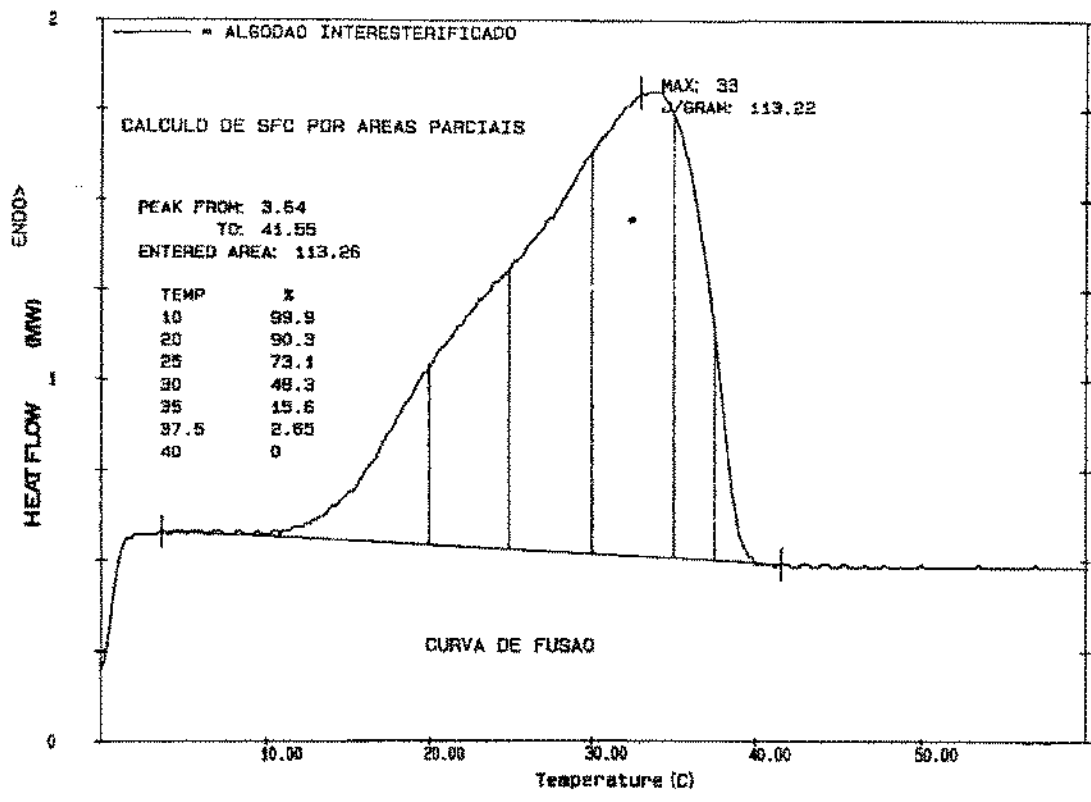


FIGURA 9. Apresentação de dados de áreas parciais calculados pelo programa PE DSC7 PARTIAL AREA

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Todas as amostras foram caracterizadas quanto à sua composição de ácidos graxos, índice de iodo e ponto de amolecimento. Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 7 e 8.

4.1.1.Composição de ácidos graxos

A composição de ácidos graxos apresentou-se bem variada entre as amostras, sendo que para as gorduras naturais os dados obtidos são coerentes com aqueles encontrados na literatura. As gorduras hidrogenadas apresentaram em seus cromatogramas picos provavelmente correspondentes aos isômeros trans e/ou posicionais. A coluna utilizada para identificação não apresenta resolução suficiente para separação dos isômeros isolados mas dá idéia do total dos isômeros trans presentes. Estas amostras possuem valores maiores de ácidos graxos saturados e menores de ácidos graxos insaturados se comparadas aos óleos de partida, como esperado. A amostra AGI (algodão interesterificado) apresentou valores significativos dos ácidos graxos caprílico, cáprico e láurico, indicando uma possível interesterificação com óleo de babassu, que possui estes ácidos graxos em sua composição. As amostras de estearina de palma (PME) e estearina de palmiste (PKE) concentram ácidos graxos saturados em sua composição de acordo com o processo de modificação a que foram submetidas, o fracionamento, enquanto que a oleína de palma, ao contrário, apresenta maior quantidade de ácidos graxos insaturados.

4.1.2.Índice de iodo

Os valores de índice de iodo (Wijs) variaram de 3 a 131 g I₂/100 g entre todas as amostras. O menor valor corresponde à amostra de palma hidrogenada e o maior, ao óleo de soja. Conforme esperado, as gorduras hidrogenadas e estearinas sempre apresentam menor valor de índice de iodo em relação aos óleos de partida. A oleína de palma, que corresponde à fração líquida do óleo de palma, apresenta valor de índice de iodo maior do que o óleo de origem, como esperado. O processo de interesterificação do óleo de algodão com babassu reduziu o valor de índice de iodo do óleo de algodão de 73 para 9 (Wijs). A correlação entre índice de iodo(Wijs) e índice de iodo calculado por cromatografia gasosa apresentou-se alta (0,999).

TABELA 7. Composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa.

Amostra	C 8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	ΣS	ΣI
SOD	-	-	-	0,08	11,17	0,12	3,47	24,48	53,52	6,68	0,47	15,19	84,8
SON	-	-	-	0,12	11,41	0,11	9,51	49,21	4,84	0,24	0,18	21,22	78,76
								22,31(a)	2,05(b)				
SOB	-	-	-	0,12	11,16	0,11	13,04	36,28	2,66	0,25	0,44	24,76	75,23
								35,02(a)	0,91(b)				
AGD	-	-	-	0,91	24,12	0,75	2,38	19,33	51,62	0,49	0,39	27,80	72,19
AGH	-	-	-	0,84	23,31	0,74	3,36	59,39	10,11	0,01	0,25	27,76	72,24
									1,12(b)		0,86(c)		
AGI	5,34	4,25	35,89	13,30	11,06	-	23,67	3,77	2,71	-	-	93,51	6,49
PMD	-	-	0,46	0,82	38,23	-	5,32	42,47	12,19	0,10	0,39	45,22	54,76
PME	-	-	-	0,80	49,83	-	6,59	32,62	9,28	0,50	0,37	57,59	42,40
PMO	-	-	-	0,63	35,43	-	5,08	44,53	13,35	0,59	0,37	41,51	58,47
PMH	-	-	-	0,68	40,22	-	56,30	2,07	0,52	0,01	-	97,20	2,79
									0,19(b)				
PKR	4,35	3,57	48,71	16,34	8,15	-	2,34	14,30	2,22	-	-	83,46	16,52
PKE	2,62	3,02	54,85	21,06	8,35	-	2,47	6,68	0,94	-	-	92,37	7,62
BBD	6,01	5,11	43,87	16,30	9,04	-	3,51	13,73	2,43	-	-	83,84	16,16
BBH	5,90	5,07	42,74	15,54	9,08	-	15,69	2,02	1,12	-	-	94,02	5,99
								2,85(a)					

C8:0 - Ácido caprílico

C10:0 - Ácido cáprico

C12:0 - Ácido láurico

C14:0 - Ácido mirístico

C16:0 - Ácido palmítico

C16:1 - Ácido palmitoleico

ΣS-Somatória de ácidos graxos saturados

ΣI-Somatória de ácidos graxos insaturados

(a) Não identificado: provável isômero trans e/ou posicional do C18:1

(b) Não identificado: provável isômero trans e/ou posicional do C18:2

(c) Não identificado

TABELA 8. Índice de iodo (WIJS) e calculado e ponto de amolecimento.

AMOSTRA	ÍNDICE DE IODO(WIJS) (g I ₂ /100 g amostra)	ÍNDICE DE IODO(CALC.) (g I ₂ /100 g amostra)	PONTO DE AMOLECIMENTO (°C)
SOD	131	131	-
SON	76	74	32,0
SOB	69	68	37,3
AGD	107	108	-
AGH	73	71	32,7
AGI	9	8	36,4
PMD	60	58	36,2
PME	43	45	49,8
PMO	65	63	20,1
PMH	3	3	58,4
PKR	16	16	28,4
PKE	7	7	31,7
BBD	17	16	24,4
BBH	7	6	35,5

4.1.3. Ponto de amolecimento

Os valores de ponto de amolecimento encontrados variaram de 20,1°C para oleína de palma a 58,4°C para palma hidrogenada, indicando uma larga faixa de pontos de fusão para as amostras estudadas. Este parâmetro não foi determinado para os óleos de soja e de algodão pois este método não se aplica a estas amostras, que possuem pontos de fusão baixos: -23 a -20°C para soja e -2 a 2°C para óleo de algodão (WEISS, 1980).

4.2. ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO POR DSC

4.2.1. Testes preliminares a diferentes velocidades de aquecimento/resfriamento

Testes preliminares foram realizados utilizando-se três diferentes velocidades de aquecimento/resfriamento para observação do efeito da mudança deste parâmetro nos valores de temperaturas, variação de entalpias e formas das curvas obtidos por DSC. Os valores de

temperatura “onset”, temperatura de pico, temperatura de final de transição de fase e variação de entalpias estão resumidos nas tabelas 9 e 10.

TABELA 9. Dados de DSC obtidos por curvas de fusão a diferentes velocidades de aquecimento para uma mesma amostra (PMH)

Velocidade de aquecimento (°C/min)	Temperatura “onset” (°C)	Temperatura de pico (°C)	Temperatura final de fusão (°C)	Entalpia de fusão (J/g)
5	54,2	58,2	60,9	117,80
10	54,5	59,8	64,3	123,53
20	47,2	51,6	65,9	125,45

TABELA 10. Dados de DSC obtidos por curvas de cristalização a diferentes velocidades de resfriamento para uma mesma amostra (PMH)

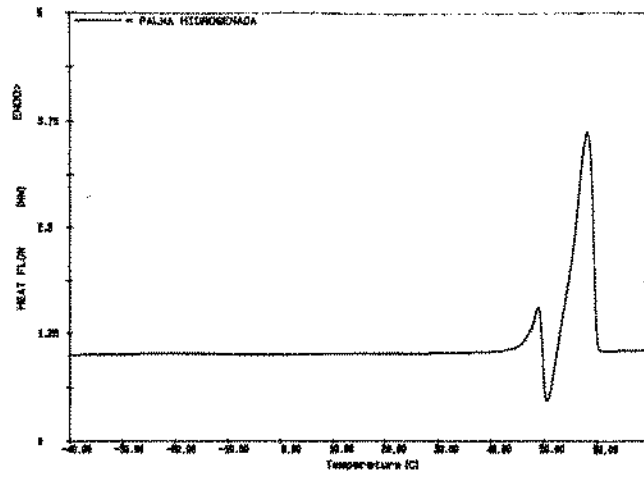
Velocidade de resfriamento (°C/min)	Temperatura “onset” (°C)	Temperatura de pico (°C)	Temperatura de cristalização (°C)	Entalpia de cristalização (J/g)
5	46,5	44,8	48,4	-122,36
10	44,7	41,1	45,4	-123,06
20	42,6	38,0	43,6	-121,64

Os valores de temperatura “onset” e de temperatura de pico para as curvas de fusão apresentam valores muito semelhantes para as velocidades de 5 e 10°C/min e diferente para 20°C/min devido ao formato das curvas. Nas figuras 10a, 10b e 10c, observa-se que as curvas registradas a velocidades mais lentas possuem dois picos endotérmicos distintos, separados por um pico exotérmico enquanto que à velocidade mais rápida a curva possui um único pico endotérmico. Sendo estas duas temperaturas tomadas no pico de maior magnitude, o primeiro pico das curvas a 5 e 10°C/min é ignorado, por ser menor que o segundo pico, o que não ocorre na curva registrada a 20°C/min; daí a diferença entre estes valores. No caso da temperatura final de fusão, observa-se um pequeno deslocamento da curva para temperaturas mais altas à medida que a velocidade de aquecimento aumenta. Quanto à forma das curvas, os dois picos distintos que se formam à velocidades de aquecimento mais lentas, no caso específico desta amostra, um óleo de palma hidrogenado, são atribuídos ao polimorfismo. Esta

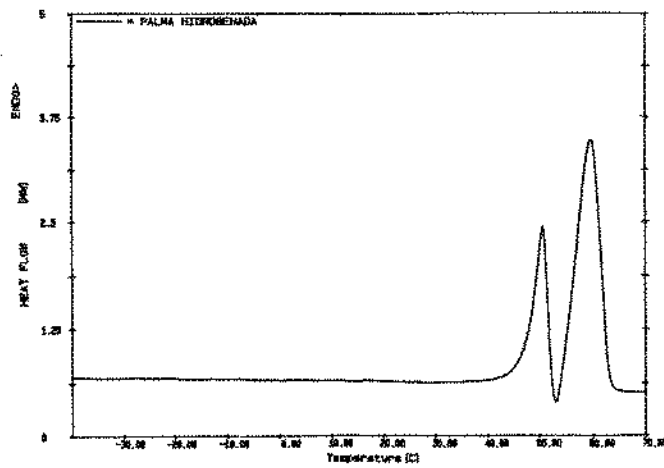
propriedade é mais evidente em gorduras comerciais tais como manteiga de cacau, sebo, óleo de soja hidrogenado, entre outros nos quais predomina um único tipo de triglicerídeo (BAILEY, 1950). Observando-se a composição de ácidos graxos e índice de iodo desta amostra, supõe-se que a variedade de triglicerídios presentes seja muito restrita, pois é composta de 40% de ácido palmítico e 56% de ácido esteárico. As curvas de fusão de DSC para esta amostra são muito semelhantes àquelas obtidas por CEBULA & SMITH (1991), onde foram estudadas várias velocidades de aquecimento para triglicerídios puros, entre eles o POP (palmítico-oleico-palmítico), cujo comportamento apresenta-se similar ao da amostra estudada. A interação entre os triglicerídios presentes na amostra faz com que esta tenha um comportamento térmico similar a este triglicerídeo, o que não significa que ele esteja presente em quantidade significativa na amostra. Supõe-se que o primeiro pico corresponde à fusão da forma α e o segundo, à forma β . O pico exotérmico existente entre os dois picos endotérmicos representaria a cristalização da forma instável para a forma mais estável. Este efeito é maior a menores velocidades, pois neste caso há tempo para tais transformações, ao contrário do que acontece a velocidades mais rápidas: na curva a 10°C/min, o pico exotérmico é de menor magnitude do que a 5°C/min, enquanto que é inexistente à velocidade de 20°C/min, onde o fenômeno ocorre tão rapidamente que os dois picos se fundem. Estes efeitos também foram observados por ARONHIME (1988) para triglicerídios trissaturados puros.

No caso das curvas de cristalização, observou-se que à medida que a velocidade de resfriamento aumenta, os valores das temperaturas "onset", de pico e de início de cristalização diminuem. A mudança neste parâmetro ocasiona o super-resfriamento do óleo; quanto mais rápido se resfria a amostra, esta vai se cristalizar a temperaturas mais baixas. Este fenômeno justifica as temperaturas registradas pelo DSC. Quanto à forma das curvas, observou-se que o pico apresenta-se mais agudo à menor velocidade de resfriamento, sendo que vai se alargando à medida que a velocidade aumenta (figuras 11a, 11b e 11c).

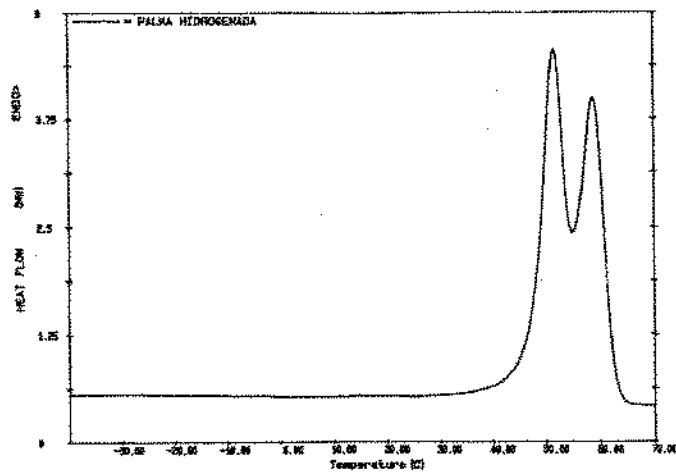
Estes resultados demonstram que as curvas de DSC sofrem influência da mudança de velocidade aquecimento/resfriamento, sendo portanto necessário certo cuidado para escolha de uma única velocidade para padronização de análises por esta técnica. Neste estudo optou-se pela velocidade de 10°C/min por ser a mais utilizada e por estar dentro da faixa recomendada para análises de transição de fase. Este comportamento também foi observado para as outras amostras estudadas, aqui não relatadas.



(a)

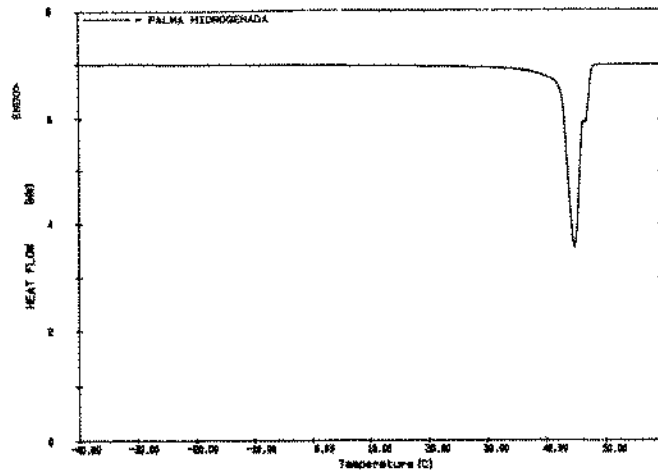


(b)

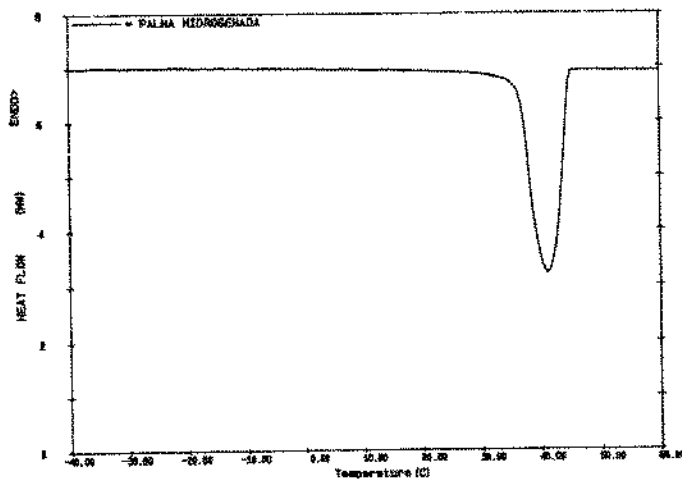


(c)

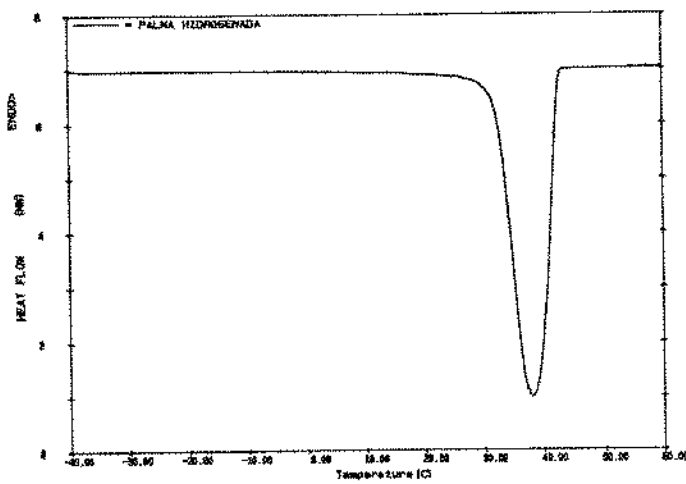
FIGURA 10. Curvas de fusão de óleo de palma hidrogenado. (a)5°C/min;(b)10°C/min e (c)20°C/min



(a)



(b)



(c)

FIGURA 11. Curvas de cristalização de óleo de palma hidrogenado. (a) 5°C/min; (b) 10°C/min e (c) 20°C/min

4.2.2. Estudo das curvas de fusão

4.2.2.1. Análise das temperaturas características

Os valores de temperaturas "onset", de pico e de final de fusão obtidos através das curvas de fusão de DSC são apresentados na tabela 11. Dentro de cada grupo de amostras, isto é, óleos naturais e seus derivados, seus parâmetros foram analisados. As amostras de soja, algodão e palmiste indicaram aumento das temperaturas características à medida que a % de ácidos graxos saturados aumenta e o índice de iodo diminui. Esta relação não foi verificada com as amostras de óleo de palma, mais especificamente óleo de palma desodorizado e oleína de palma, e entre as amostras de óleo de babassu, explicado pela diferença entre a forma das curvas. Além disso, no caso das amostras de óleo de palma, a amostra PMD não é o óleo de partida da amostra PMO.

TABELA 11. Dados de curvas de fusão obtidos por DSC

AMOSTRA	Temperatura "onset" (°C)	Temperatura de pico (°C)	Temperatura final de fusão (°C)	Entalpia de fusão (J/g)	
				(1)	(2)
SOD	-28,6	-26,1	-5,8	47,40	-
SON	6,9	19,8	36,8	84,46	76,03
SOB	15,0	32,5	42,7	99,12	85,49
AGD	-9,9	-4,5	-0,5	24,61	-
AGH	10,9	27,8	38,4	90,89	64,42
AGI	15,5	32,7	42,8	126,54	113,26
PMD	-18,6	0,2	41,3	79,02	26,26
PME	2,3	46,2	54,5	92,99	72,02
PMO	-15,5	4,0	29,4	70,30	18,93
PMH	54,4	59,7	64,9	135,79	129,93
PKR	13,6	25,8	30,6	92,94	103,00
PKE	24,2	31,3	34,8	109,84	128,98
BBD	13,8	24,4	28,9	90,57	103,74
BBH	12,3	27,3	40,4	104,48	104,26

(1) Valores obtidos através de curvas de fusão de DSC de -50 a 80°C

(2) Valores obtidos através de curvas de fusão de DSC de 0 a 80°C

A temperatura final de fusão obtida por DSC pode ser considerada o ponto onde termina o fenômeno da fusão, isto é, todos os cristais se transformaram para a forma líquida. Comparando-se estes valores com os de ponto de amolecimento, observa-se que as temperaturas obtidas por DSC são sempre maiores do que as de ponto de amolecimento, com diferenças variando de 2,2 a 9,3°C, com média de 5,2°C. O coeficiente de correlação entre as duas temperaturas para todas as amostras é de 0,9856, valor consideravelmente alto (tabela 12). A figura 12 apresenta um gráfico que compara os valores de temperatura final de fusão obtida por DSC e ponto de amolecimento.

TABELA 12. Comparação entre pontos de fusão determinados por método AOCS Cc 3-25 (Ponto de amolecimento) e por DSC

AMOSTRA	Ponto de amolecimento (P.A.) (°C)	Ponto de fusão determinado por DSC (°C)	Diferença
SON	32,0	36,8	4,8
SOB	37,3	42,7	5,4
AGH	32,7	38,4	5,7
AGI	36,4	42,8	6,4
PMD	36,2	41,3	5,1
PME	49,8	54,5	4,7
PMO	20,1	29,4	9,3
PMH	58,4	65,0	6,6
PKR	28,4	30,6	2,2
PKE	31,7	34,8	3,1
BBD	24,4	28,9	4,5
BBH	35,5	40,4	4,9

Coeficiente de correlação entre P.A. x DSC $r = 0,9856$

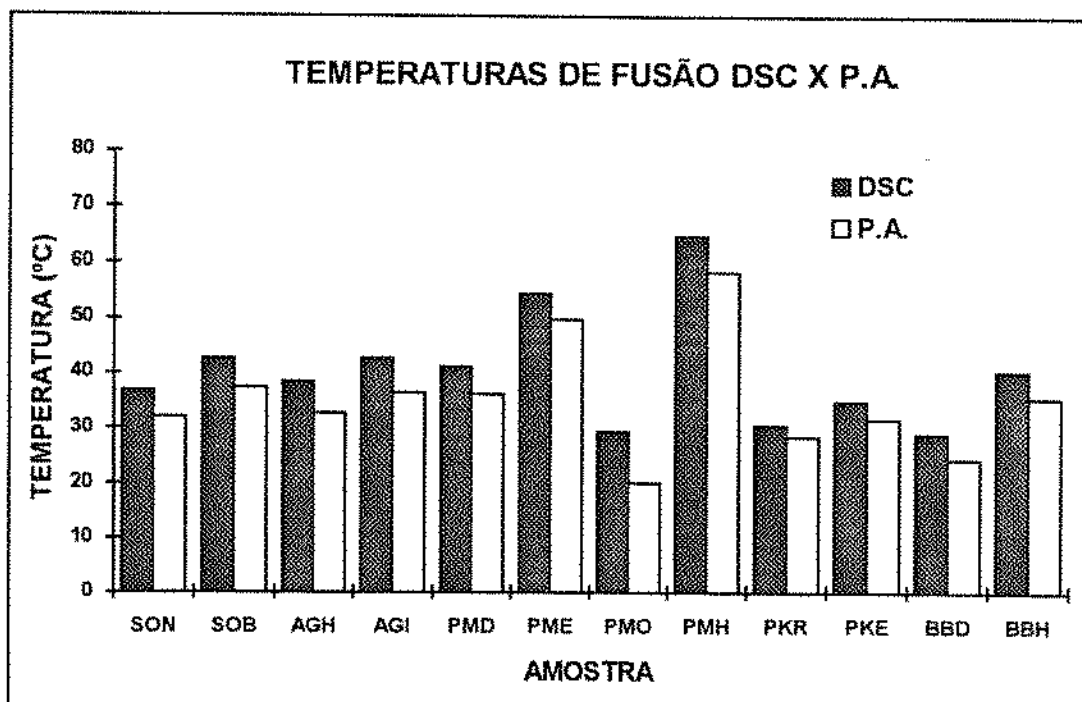


FIGURA 12. Gráfico comparativo entre o ponto de amolecimento (P.A.) e temperatura final de fusão obtida por DSC.

Estes resultados demonstram que o DSC é um técnica sensível que determina a que temperatura a gordura está completamente no estado líquido, ao contrário do ponto de amolecimento e outras análises que determinam ponto de fusão, métodos totalmente empíricos, onde a olho nu não se consegue detectar os cristais menores. Além disso, é possível determinar pontos de fusão de amostras líquidas tais como o óleo de soja e óleo de algodão. Em determinações sucessivas de uma mesma amostra, a técnica do DSC apresenta pequenas diferenças nas temperaturas características, na ordem de 1 a 3°C. Provavelmente estas variações se devem à amostragem, e não à metodologia em si.

4.2.2.2. Análise das entalpias

A entalpia de fusão corresponde ao calor latente, isto é, a energia que deve ser fornecida à amostra para que ocorra fusão completa. Os valores de entalpia de fusão das amostras analisadas variou de 24,61 a 135,79 J/g, para óleo de algodão desodorizado e óleo de palma hidrogenado respectivamente. OH (1985) encontrou valores de entalpia de fusão de 93,76 J/g e 133,06 J/g para óleo de palma refinado e óleo de palmiste refinado respectivamente, mas as amostras foram submetidas a outro método de temperagem, mas que provavelmente possibilita uma maior cristalização destas, pois os valores obtidos foram maiores do que no presente estudo.

Valores de entalpia de fusão de curvas obtidas por duas formas diferentes de temperagem são apresentados na tabela 11. O método 1 consiste na temperagem descrita para obtenção das curvas de fusão na seção 3.2.2.2. i) e o método 2, na temperagem utilizada para análise de áreas parciais, isto é, tempo/temperatura semelhantes ao método IUPAC para determinação de conteúdo de sólidos por RMN.

Para todas as amostras, com exceção dos óleos de babassu (BBD e BBH) e de palmiste (PKR e PKE), os valores de entalpia de fusão se apresentaram menores para o método 2. Este fenômeno se deve ao fato de que no método 2, a temperatura inicial de corrida se deu à temperatura de 0°C, onde provavelmente as amostras não se encontravam totalmente solidificadas. Portanto, necessitavam de menor energia para a transição de fase ao contrário do método 1, onde foram submetidas à temperatura de -50°C. Quanto às amostras dos óleos de babassu e de palmiste, foram observados valores maiores de entalpia no método 2. Neste experimento, no método 1 a gordura foi cristalizada lentamente a 10°C/min até a temperatura de -50°C, permanecendo nesta durante 5 min, registrando-se a seguir a curva de fusão, enquanto que no método 2, houve uma rápida cristalização até 0°C com estágio isotérmico nesta temperatura durante 10 minutos, iniciando o registro da curva posteriormente. De alguma maneira estes dois tratamentos influenciaram de modo inverso no caso das gorduras láuricas, o que só pode ser atribuído à composição de ácidos graxos destas amostras, que possuem muitos ácidos graxos de cadeia curta e grande quantidade de ácido láurico, ocasionando uma diversidade muito grande em seus triglicerídios. Dependendo do modo como a gordura é cristalizada, ocorrerá um tipo de comportamento térmico distinto, isto é, soluções sólidas com diferentes composições de triglicerídios e calores específicos podem ser formados, justificando as diferenças encontradas. O primeiro tratamento, que consiste na cristalização lenta e permanência à temperatura de -50°C é insuficiente para cristalizar totalmente os triglicerídios destas gorduras, parecendo que o segundo é mais eficaz neste caso particular. Resultados similares foram observados no estudo conduzido por HERRERA et alii (1992), onde foi encontrado valor de entalpia de fusão maior para óleo de girassol hidrogenado: 45,5 J/g para cristalização rápida e 38,7 J/g para cristalização lenta. Conclui-se que na interação entre os triglicerídios, a temperagem e a composição de ácidos graxos influi diretamente nas curvas de DSC.

Dentro de cada grupo de amostras, isto é, soja e derivados, palma e derivados e assim por diante, os valores de entalpia aumentam de acordo com a diminuição do índice de iodo. Um valor baixo de índice de iodo indica um maior grau de saturação dos ácidos graxos que compõem a gordura. Sabendo-se que para triglicerídios puros as entalpias de fusão para ácidos graxos saturados são maiores que as de ácidos graxos insaturados, espera-se que quanto mais saturada a amostra, maior sua entalpia de fusão. Isto explica os valores

encontrados para as amostras analisadas. Já de um modo geral, ao se analisar todas as gorduras em conjunto, não é o que se observa. Foram calculadas as correlações entre entalpias de fusão e índice de iodo(Wijs), ponto de amolecimento e % de ácidos graxos saturados e % de ácidos graxos insaturados, obtendo-se valores absolutos entre 0,6424 e 0,8398, indicando que não há uma relação linear entre estes parâmetros. A causa principal deste fato é a variada composição de ácidos graxos das amostras, que na forma de triglicerídios interagem de modo diferente entre si, formando pseudocompostos, eutéticos e soluções sólidas, como também observou HERRERA et alii (1992).

4.2.2.3. Forma das curvas

A faixa de fusão e o formato da curva são resultados de efeitos combinados entre composição (proporção de vários ácidos graxos), polimorfismo e história térmica (KAISERSBERGER, 1989). Quanto mais variada é a composição de ácidos graxos e os triglicerídios formados por estes que não se misturam, mais larga se torna a curva; por outro lado, se predomina apenas alguns tipos de triglicerídios, ou se há interação entre aqueles que compõem a amostra, a curva torna-se cada vez mais estreita e aguda. As curvas de fusão obtidas por DSC pelo método (1) de temperagem são apresentadas nas figuras 13 a 26. Observa-se que cada amostra possui uma curva característica e em todas elas o deslocamento da linha de base representa a mudança do C_p (calor específico) entre os estados sólido e líquido. Curvas de fusão obtidas pelo método de temperagem (2) descrito anteriormente são apresentadas nas figuras 27 a 32. Comparando-se o perfil de uma mesma amostra para os dois métodos, observou-se que para gorduras que começam a fundir acima da temperatura de 0°C, que coincide com a temperatura de início de registro da curva de DSC do método (2), a forma das curvas é idêntica, enquanto que para aquelas que possuem maior teor de ácidos graxos insaturados e começam a fundir à temperatura abaixo de 0°C, os perfis são diferentes. No método (1), onde as curvas são registradas a partir de -50°C, pode-se observar o comportamento térmico da fração de baixo ponto de fusão, enquanto que no método (2) a história térmica antes da temperatura inicial de registro é ignorada. Portanto, conclui-se que o método de temperagem, ou seja, o modo como foi cristalizada a amostra influi na forma das curvas de fusão obtidas por DSC, dependendo da composição química da amostra.

A) Óleo de soja

O óleo de soja apresenta um pico bem característico por volta de -25°C, sendo que a fusão desta amostra ocorre a temperaturas bem abaixo de 0°C (figura 13a). Quanto aos seus derivados hidrogenados, observa-se um alargamento da curva e o seu deslocamento para regiões de temperaturas mais elevadas (figuras 14a e 15a), indicando que a hidrogenação ao

formar isômeros trans e posicionais ocasionou uma diversidade nos triglicerídios que não se intersolubilizam entre si e aumentam a faixa de temperatura de fusão das amostras.

B) Óleo de algodão

A amostra do óleo desodorizado apresenta perfil característico na região abaixo de 0°C, apresentando um pico a -4,5°C (figura 16a). Já o óleo hidrogenado possui dois picos e um alargamento da curva (figura 17a), ocasionada pelo mesmo motivo citado acima para a amostra similar de soja. Algodão interesterificado possui uma curva totalmente deslocada para região de temperaturas mais elevadas (figura 18a) e de forma completamente distinta do óleo de partida, corroborando o fato de que trata-se de interesterificação com óleo de babassu, o que leva à diversidade de composição de ácidos graxos deste óleo.

C) Óleo de palma

Este óleo em sua forma natural apresenta claramente duas frações que o compõem, separados por um pico exotérmico (figura 19a). Trata-se de soluções sólidas, uma formada por triglicerídios de menor ponto de fusão e outra, com triglicerídios compostos em sua maioria por ácidos graxos saturados. A porção da curva abaixo da linha de base corresponde a um efeito exotérmico, ou seja, a recristalização de uma parcela da gordura seguida de sua fusão junto da fração sólida do óleo de palma. Observando-se as curvas das gorduras obtidas pelo processo de fracionamento, pode-se atribuir cada um dos picos do óleo de palma como correspondentes à fração sólida e líquida que coexistem, pois a curva de oleína de palma apresenta apenas um pico na região de temperaturas mais baixas (figura 21a), enquanto que a de estearina apresenta um perfil semelhante ao do óleo de partida, mas com o segundo pico (região de temperaturas mais elevadas) de maior magnitude (figura 22a). A presença do pico correspondente à fração líquida se explica à oleína ocluída na estearina, que não é completamente eliminada no fracionamento. NG(1990) fez as mesmas constatações e obteve curvas muito similares às deste estudo para óleo de palma e suas frações oleína e estearina, apesar de ter utilizado a velocidade de 5°C/min. Segundo TIMMS (1984), a interpretação de curvas obtidas por DSC é muito difícil devido à superposição de efeitos conjuntos de mudanças polimórficas e intersolubilização. Perfis semelhantes aos encontrados neste estudo foram apresentados por OH(1985), BUSFIELD & PROSCHOGO (1990a e b) e DYSZEL & BAISH(1992) para óleo de palma e seus derivados. A amostra de óleo de palma hidrogenada apresentou dois picos (figura 20a), mas desta vez estes são correspondentes às formas polimórficas α e β presentes. Este assunto foi discutido mais detalhadamente no item 4.2.1, pois se trata da mesma amostra.

D) Óleo de palmiste

A curva de fusão obtida por DSC para a amostra de óleo de palmiste apresenta um único pico e uma faixa de fusão limitada (figura 23a). A estearina de palmiste possui o mesmo perfil, mas com um pico mais estreito e deslocado a uma temperatura mais alta (figura 24a), o que indica que esta gordura tem uma faixa de fusão pequena, que a torna de uso específico para confeitaria, como também constatou MARCUS & PURI (1978) num estudo sobre manteigas duras. DYSZEL & BAISH (1992) obtiveram curvas de fusão de óleo e estearina de palmiste com perfis idênticos aos encontrados neste estudo, ao contrário de WILLNER et alii (1990), que encontrou uma fração de baixo ponto de fusão muito mais pronunciada para o óleo de palmiste. Isto se deve às prováveis diferentes origens das amostras estudadas e à velocidade utilizada (5°C/min). Quanto ao perfil da estearina de palmiste encontrado neste estudo, se assemelha àquela obtida no presente trabalho, pois ambas possuem picos bem estreitos e agudos a uma temperatura mais alta do que a determinada para o óleo de partida.

E) Óleo de babassu

Este óleo possui um perfil muito semelhante ao do óleo de palmiste, ambos ricos em ácido láurico (figura 25a). O óleo hidrogenado possui uma faixa de fusão um pouco maior do que o óleo de partida, fato atribuído à formação de ácidos graxos isômeros na hidrogenação, que compõem triglicerídios que podem interagir de modo diferente entre si. O “ombro” que aparece na curva de óleo de babassu hidrogenado é proveniente destas interações, o que também provoca o deslocamento da curva para regiões de temperaturas mais altas (figura 26a).

4.2.3. Estudo de curvas de cristalização

As temperaturas características e entalpias de cristalização estão resumidas na tabela 13 e as curvas de cristalização obtidas por DSC são apresentadas nas figuras 13 a 26, junto das curvas de fusão para cada amostra.

4.2.3.1. Análise das temperaturas características

De um modo geral, os valores obtidos para temperaturas “onset” e de pico, bem como as temperaturas iniciais de cristalização dentro de um grupo de amostras de mesma origem aumentam com o índice de iodo e a % de ácidos graxos saturados.

TABELA 13. Dados de curvas de cristalização obtidos por DSC

AMOSTRA	Temperatura “onset” (°C)	Temperatura de pico (°C)	Temperatura inicial de cristalização (°C)	Entalpia de cristalização (J/g)
SOD	-13,3	-15,1	-12,2	-1,81
SON	11,2	3,5	13,4	-63,72
SOB	20,1	11,8	22,7	-100,36
AGD	-5,8	-11,3	-5,1	-19,33
AGH	13,8	9,7	16,7	-51,80
AGI	19,2	6,2	23,1	-107,02
PMD	1,8	-1,0	19,9	-52,92
PME	28,6	25,9	29,2	-71,53
PMO	3,2	-0,8	3,7	-36,88
PMH	44,7	41,2	45,6	-123,84
PKR	4,3	2,3	11,3	-90,88
PKE	10,6	8,4	13,0	-102,02
BBD	4,8	2,8	5,5	-85,01
BBH	20,3	1,0	21,3	-99,15

Em alguns casos isto não foi verificado, como na amostra de oleína de palma que possui valor de temperatura “onset” maior do que o óleo de palma. Como este parâmetro é tomado no pico de maior magnitude da curva característica de DSC, justifica-se este fato observando-se as formas das curvas destas amostras. A amostra de palma desodorizada possui um pico de menor magnitude à temperatura de 17,0°C, portanto a curva começa a ser registrada um pouco antes desta temperatura. O mesmo fenômeno para temperatura de pico se verifica entre as amostras de algodão (hidrogenado e interesterificado) e babassu (desodorizado e hidrogenado). Em todos estes casos, a forma das curvas deve ser observada.

A temperatura inicial de cristalização para os grupos de amostras de mesma origem variou coerentemente de acordo com o grau de saturação das amostras. Quanto mais saturada a amostra, esta iniciou o processo de cristalização a uma temperatura mais alta, como esperado. Estes valores de temperatura são obtidas a determinada velocidade de resfriamento, sendo no caso específico deste estudo, a 10°C/min. Em termos de equilíbrio do sistema térmico esta velocidade é considerada muito rápida, causando um super-resfriamento da amostra e a formação de cristais metaestáveis (HANNEWIJK & HAIGHTON, 1958). Portanto, estas temperaturas são específicas do método de temperagem empregado e das condições de análise utilizadas, não podendo ser comparadas com nenhum outro método, nem servir de base para processos que envolvam cristalização, como o fracionamento. Por se tratar de um método dinâmico para registro destas temperaturas específicas, os valores obtidos sob estas condições é menor do que ocorre num sistema de equilíbrio térmico, onde o resfriamento é um processo lento. YAP et alii (1989b) encontraram temperaturas iniciais de cristalização de 22,0 e 32,0°C para óleo de palma e estearina de palma respectivamente, utilizando velocidade de resfriamento de 5°C/min, porém seus valores e os do presente estudo (19,9 e 29,2°C) são próximos .

4.2.3.2. Análise das entalpias

As entalpias de cristalização variaram de 1,81 a 123,84 J/g em valores absolutos para óleo de soja desodorizado e óleo de palma hidrogenado respectivamente. Do mesmo modo que as temperaturas, as entalpias variam de acordo com o grau de saturação da amostra, dentro de um grupo de gorduras de mesma origem. Analisando-se as amostras em conjunto analogamente às curvas de fusão, observa-se correlações baixas entre os valores de entalpias de cristalização e índice de iodo (Wijs), % de ácidos graxos saturados e % de ácidos graxos insaturados, sendo os valores absolutos encontrados de 0,8930; 0,7726 e 0,7771. Como no caso das curvas de fusão, estes resultados são justificados pela diferente composição de ácidos graxos e a interação dos triglicerídios formados por estes.

4.2.3.3. Forma das curvas

Quando o resfriamento de uma gordura é rápida (a velocidades maiores que 0,5°C/min), ocorre super-resfriamento, sendo o primeiro produto de cristalização a forma α . Picos obtidos em curvas de resfriamento de DSC podem ser atribuídos a modificações polimórficas e intersolubilização de triglicerídios (ROSSELL, 1975).

A) Óleo de soja e de algodão

Estas amostras apresentam um pico característico de cristalização, sendo que as amostras dos óleos naturais (figuras 13b e 16b) apresentam um pico mais estreito em relação aos hidrogenados (figuras 14b, 15b e 17b). O alargamento do pico é atribuído à diversidade de triglicerídios baseados pelos ácidos graxos formados durante o processo de hidrogenação, que se intersolubilizam de modo diferente da amostra original. A amostra de algodão interesterificado apresenta uma curva de cristalização mais complexa (figura 18b) devido à associação com óleo de babassu, que ocasiona uma composição de ácidos graxos diversificada, formando triglicerídios que cristalizam de modo diferente do óleo de algodão puro.

B) Óleo de palma

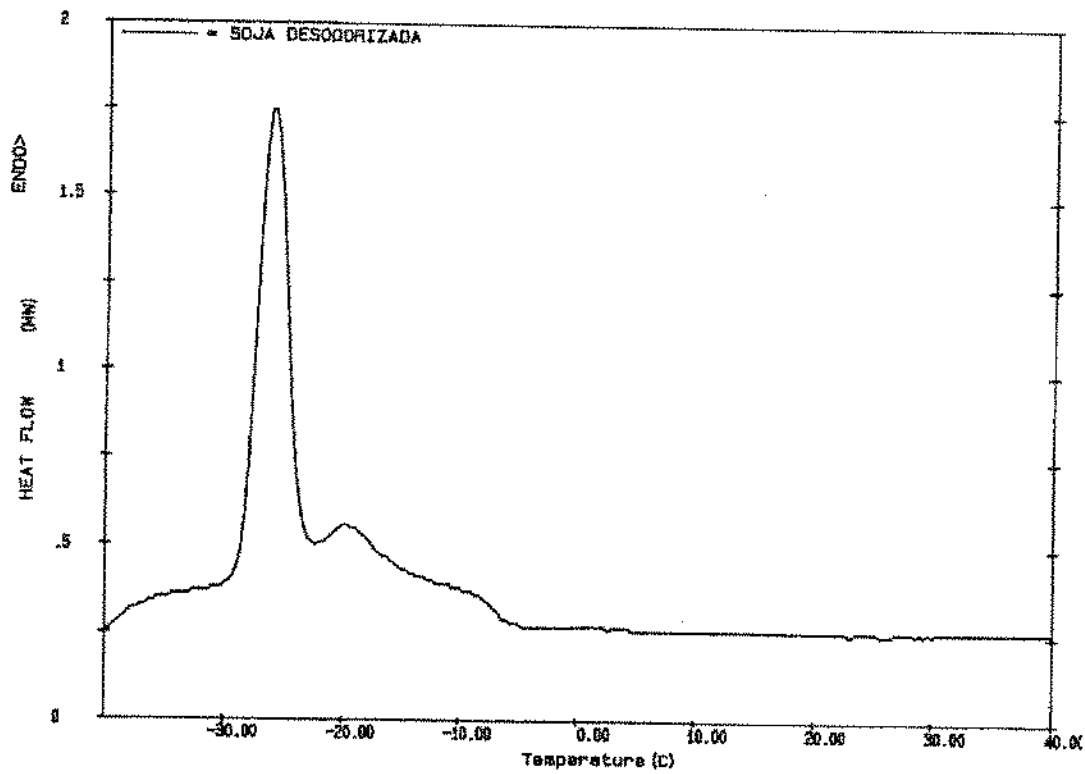
A curva de cristalização do óleo de palma apresenta como nas curvas de fusão, dois picos distintos atribuídos às duas soluções sólidas que se formam nesta amostra, isto é, a fração "sólida" e a fração "líquida" (figura 19b). Estearina de palma e oleína de palma apresentam curvas distintas e complementares. A primeira possui dois picos como o óleo de palma, mas o pico correspondente à fração sólida (região de maior temperatura) é maior e o segundo pico menos pronunciado que representa a oleína ocluída na estearina (figura 22b). A oleína de palma apresenta apenas o pico correspondente à fração líquida do óleo de palma (figura 21b). Estes resultados correspondem aos perfis das curvas de fusão obtidas para as mesmas amostras, indicando que os dois picos presentes nas curvas de óleo de palma e seus derivados obtidos por fracionamento são atribuídos aos componentes de maior e menor ponto de fusão que formam duas soluções sólidas distintas características deste óleo em particular. PERSMARK et alii (1976) obtiveram uma curva de cristalização para óleo de palma utilizando velocidade de resfriamento de 8°C/min e relacionaram os dois picos característicos com as formas polimórficas α e β , num extenso estudo sobre polimorfismo de óleo de palma. OH (1985) e NG (1990) obtiveram perfis idênticos aos encontrados no presente estudo para óleo de palma e derivados, enquanto que no trabalho de YAP et alii (1989b), apesar das curvas não serem totalmente idênticas, não deixam de apresentar os dois picos característicos destas amostras. Quanto ao óleo hidrogenado, como se trata praticamente de uma amostra totalmente hidrogenada (índice de iodo 3 g I₂/100g amostra), a transformação dos ácidos graxos insaturados em ácido esteárico e ácido palmítico que por sua vez formam os triglicerídios desta amostra, originam um único pico por volta de 45°C, representando sua cristalização.

C) Óleo de palmiste

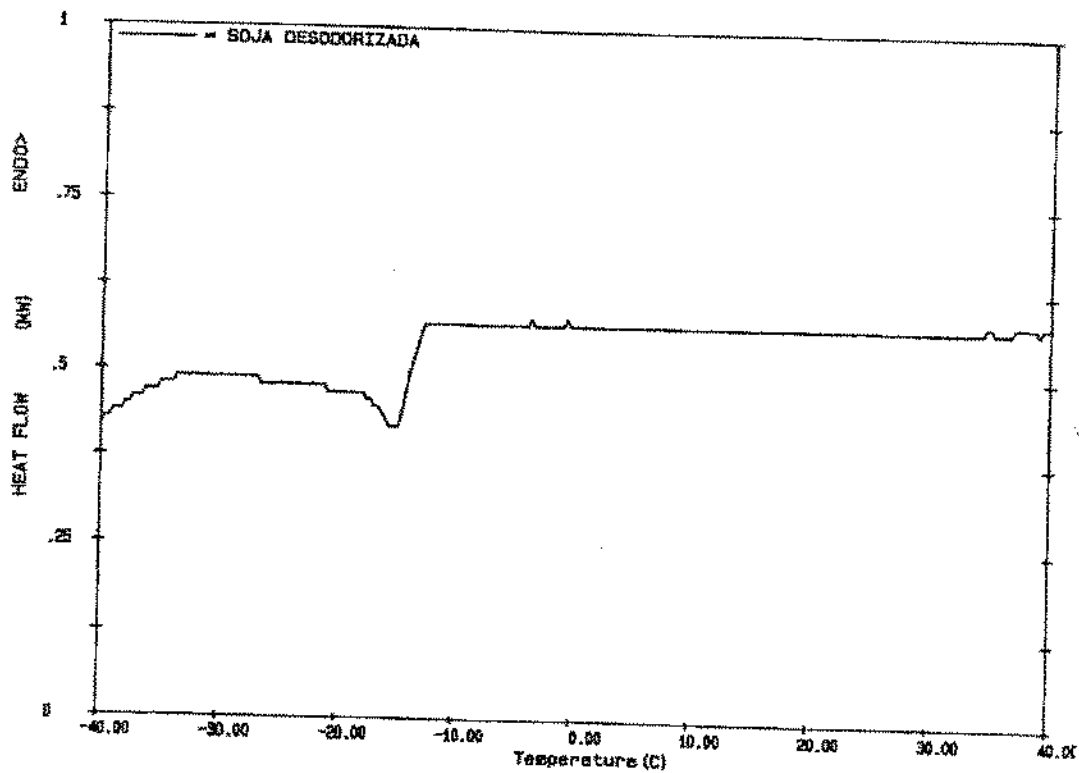
As curvas de resfriamento das amostras de óleo de palmiste refinado e estearina de palmiste apresentam um pico duplo (figuras 23b e 24b). Este fato poderia ser atribuído à transformação polimórfica ou à separação de duas fases sólidas como no óleo de palma. A primeira hipótese só poderia ser confirmada por outra técnica complementar como a difração de raio X. A segunda, separação de duas fases distintas é descartada ao observar-se as curvas de fusão das amostras, que possuem um único pico, ao contrário do óleo e estearina de palma, onde se vê claramente a separação de fases. ROSSELL(1975), estudando profundamente o comportamento de óleo de palmiste e derivados por DSC, atribuiu a forma dos picos destes compostos como sendo um efeito da velocidade rápida de cristalização do óleo superresfriado, a velocidades de resfriamento maiores que 8°C/min. O primeiro pico corresponde à cristalização de uma parcela do óleo superresfriado enquanto que o segundo indica a cristalização do óleo remanescente. A curva da estearina de palmiste do presente estudo apresenta-se mais estreita do que o óleo de partida, porém de mesmo perfil, com pico duplo, o que parece ser uma característica destas amostras. O estreitamento se deve à faixa mais restrita de fusão ocasionada pelo processo de fracionamento que separa glicéridios de baixo ponto de fusão, baseados em ácidos graxos insaturados e de cadeia curta.

D) Óleo de babassu

O perfil de cristalização deste óleo é muito semelhante ao de óleo de palmiste, pois ambos são do grupo de gorduras láuricas. A amostra de óleo de babassu desodorizado também possui um pico duplo, que parece ser a junção de dois picos (figura 25b), enquanto que a amostra hidrogenada possui um perfil mais complexo (figura 26b), provavelmente ocasionada pela diversidade de ácidos graxos presentes em sua composição, baseada em ácidos graxos isômeros formados durante o processo de hidrogenação. Dados de DSC de óleo de babassu não foram encontrados na literatura disponível e as conclusões se referem apenas à comparação com outras gorduras láuricas. O alargamento da faixa de fusão foi observada em todas as amostras de óleos parcialmente hidrogenados.

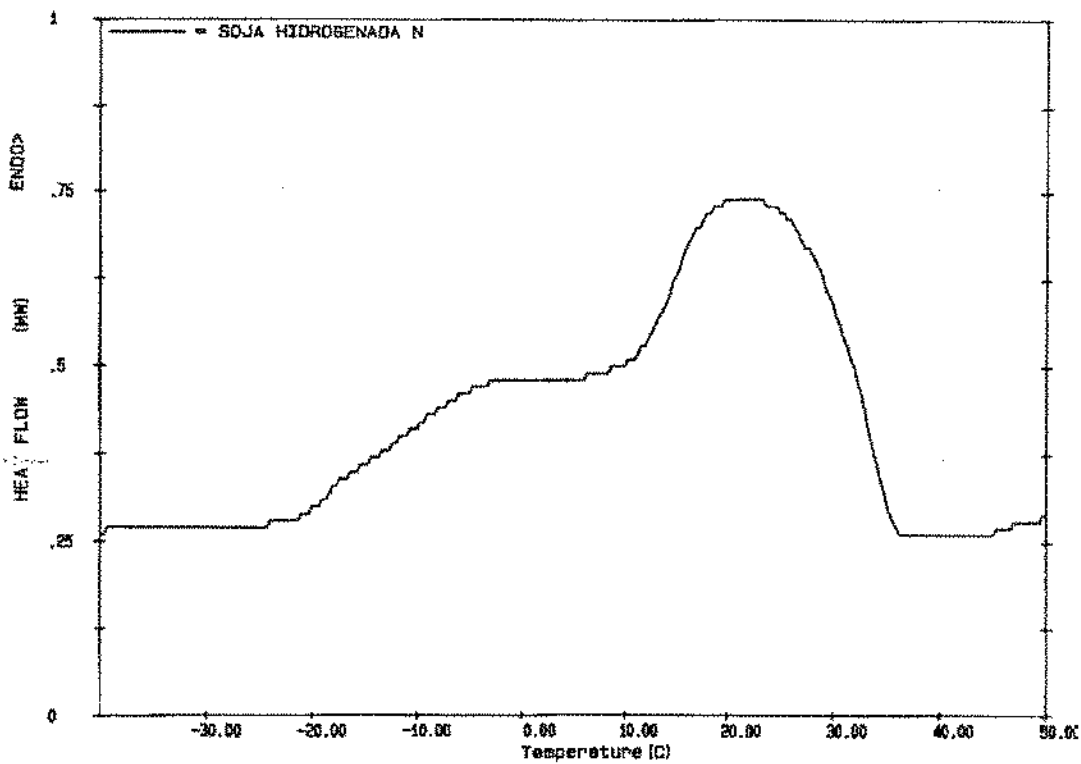


(a)

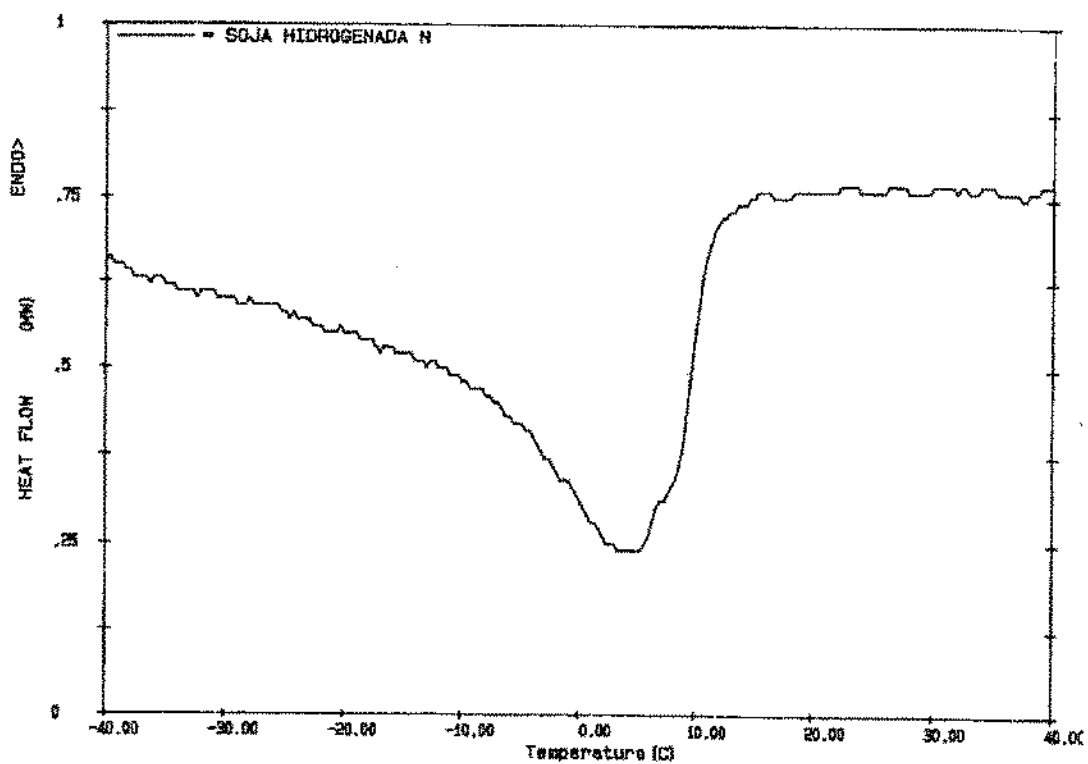


(b)

FIGURA 13. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de soja desodorizado

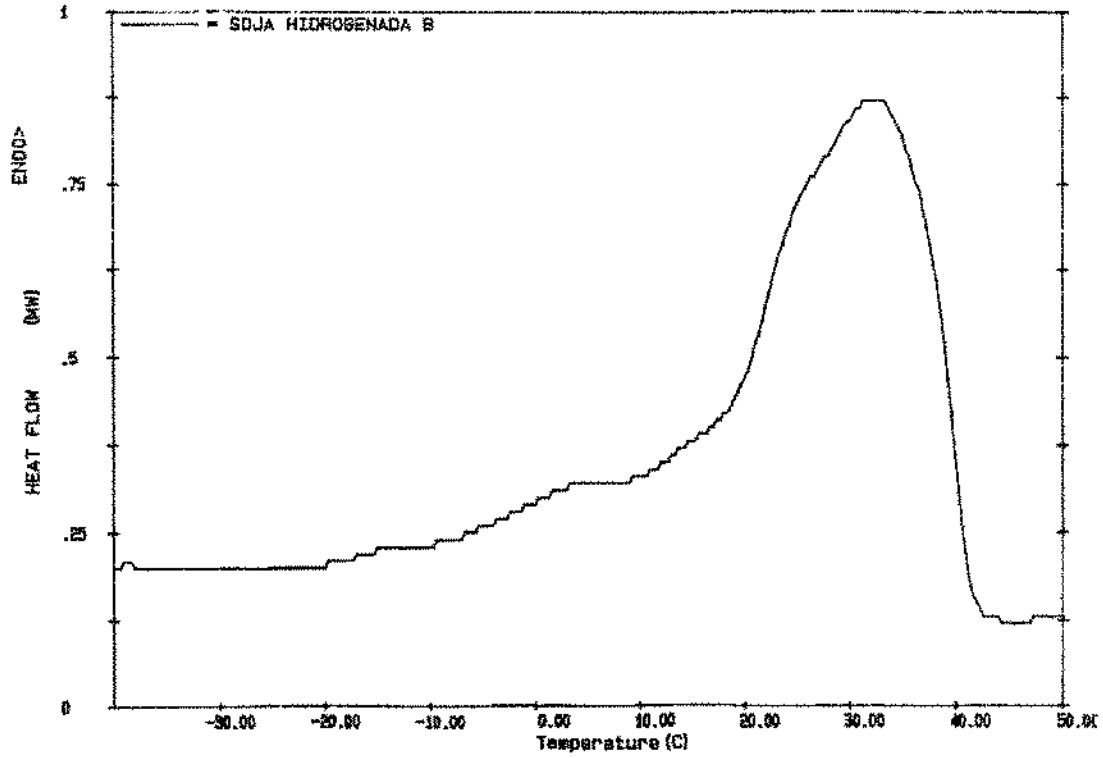


(a)

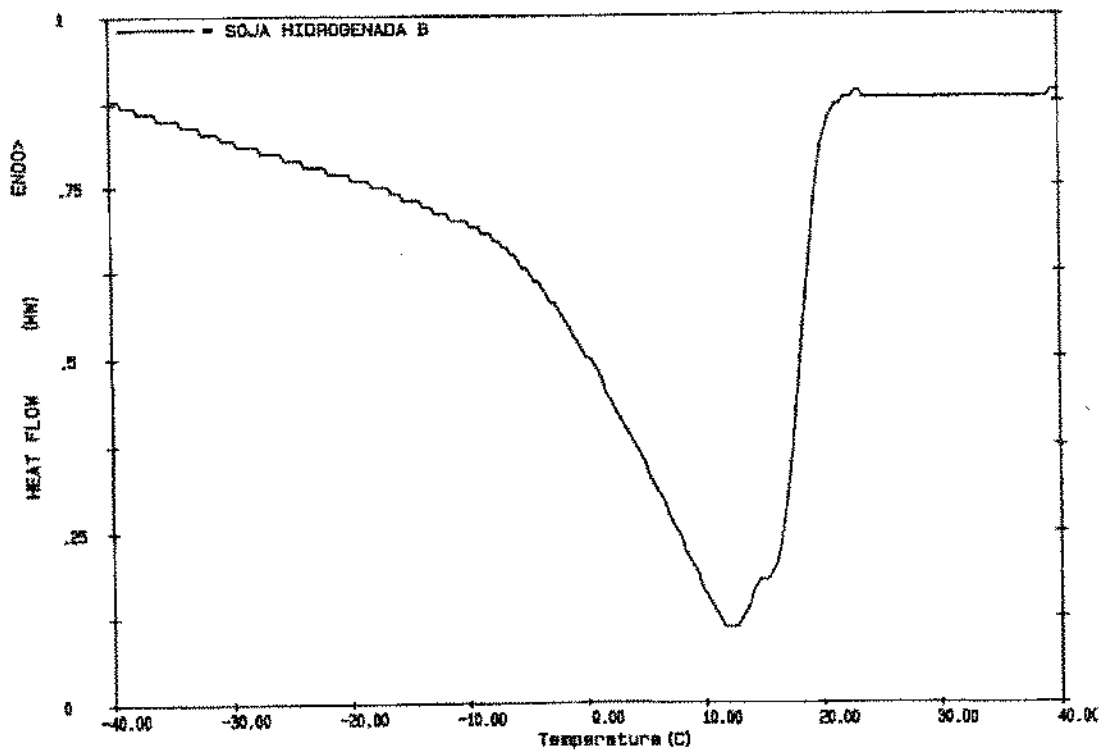


(b)

FIGURA 14. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de soja hidrogenado "N"

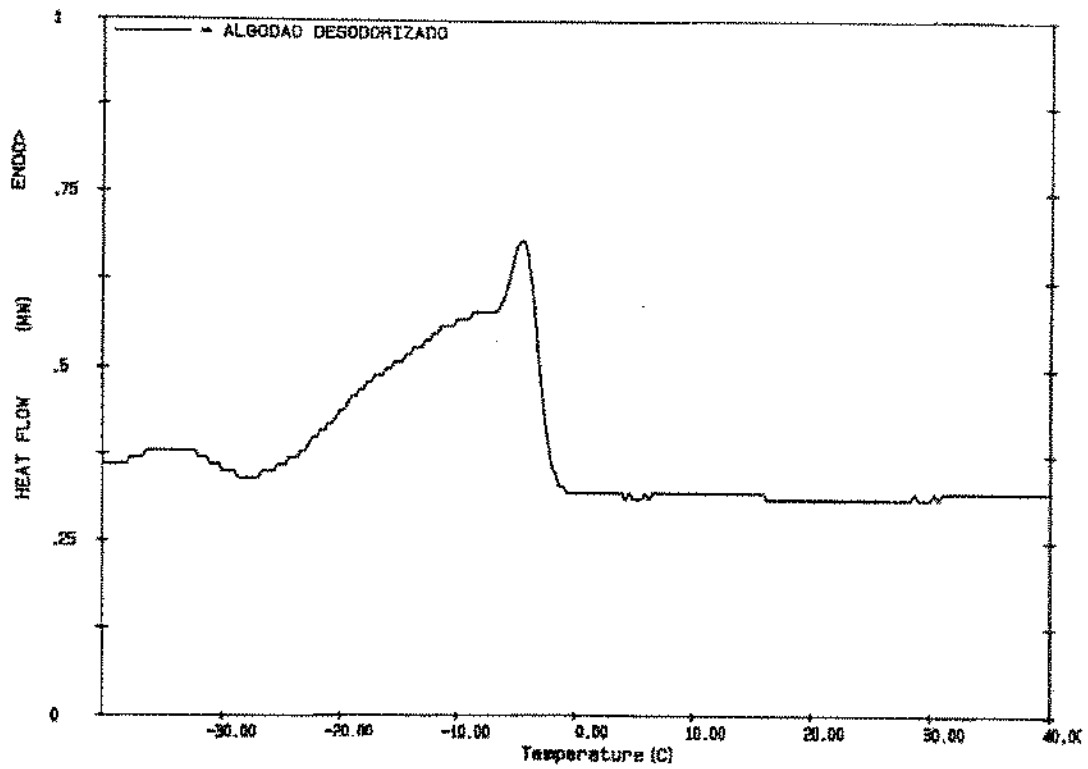


(a)

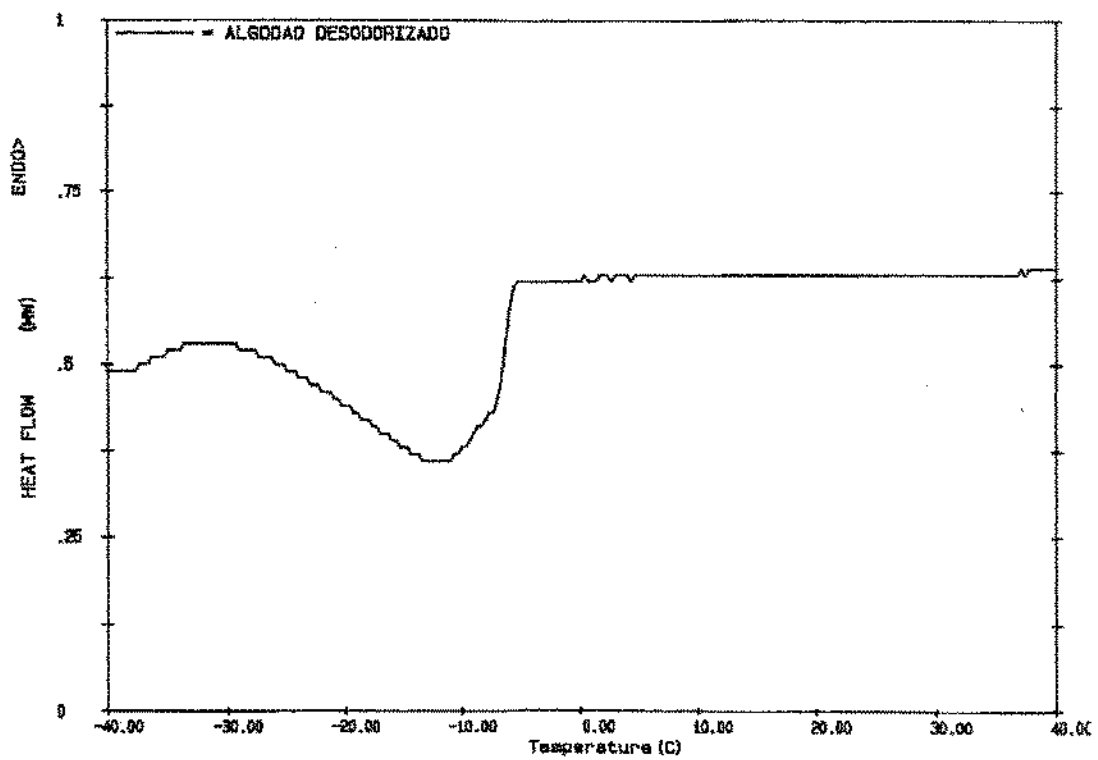


(b)

FIGURA 15. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de soja hidrogenado "B"

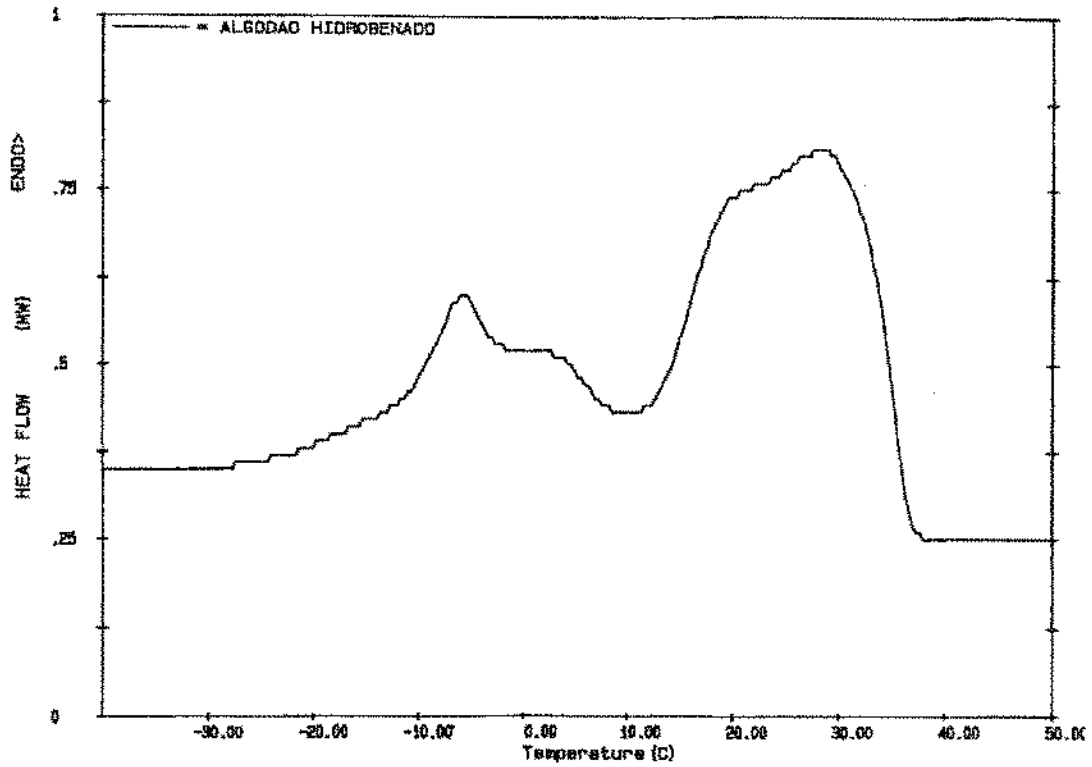


(a)

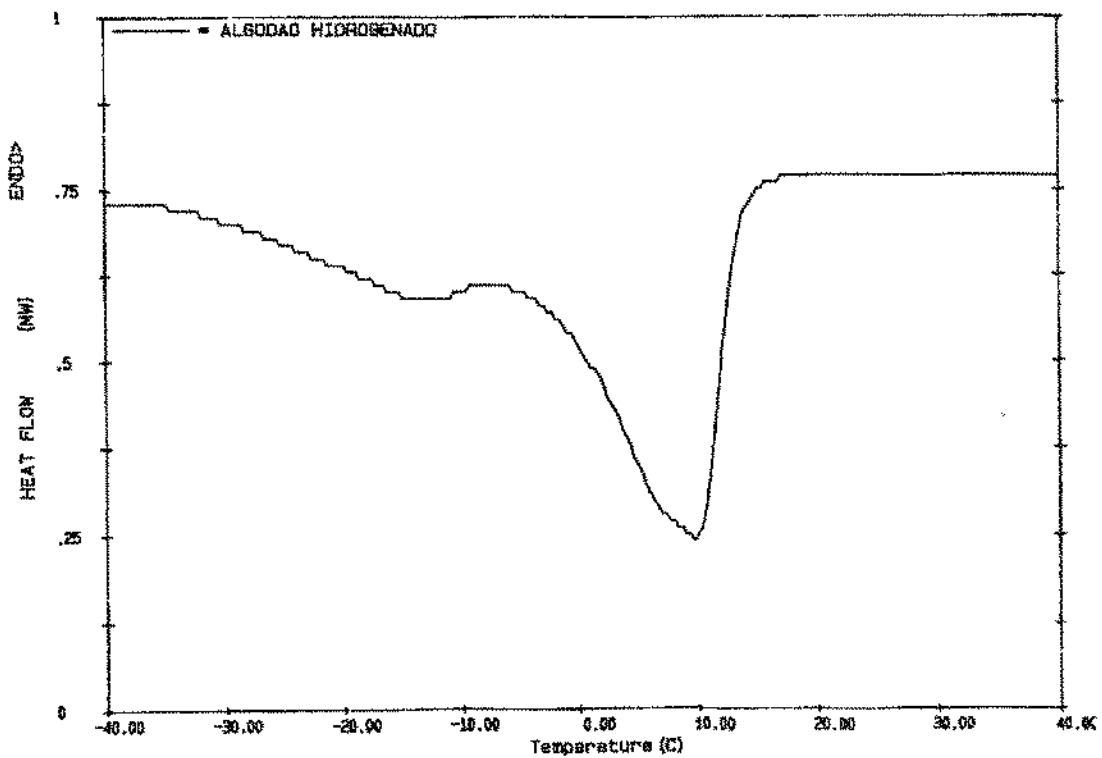


(b)

FIGURA 16. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de algodão desodorizado

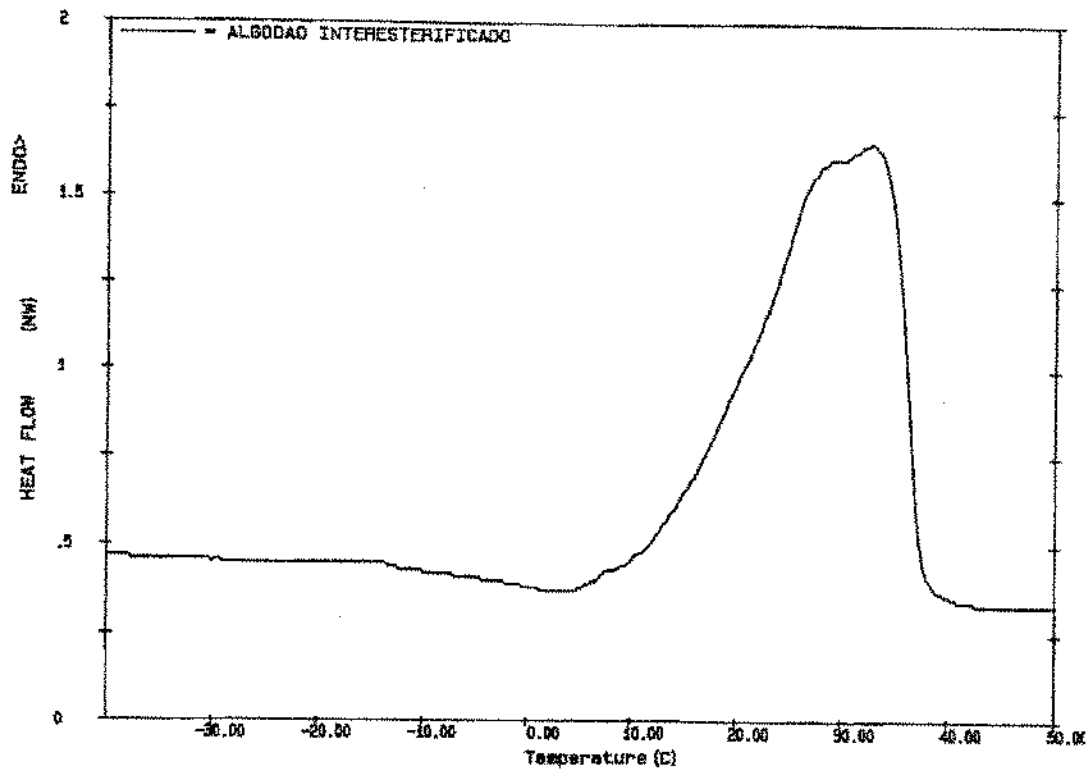


(a)

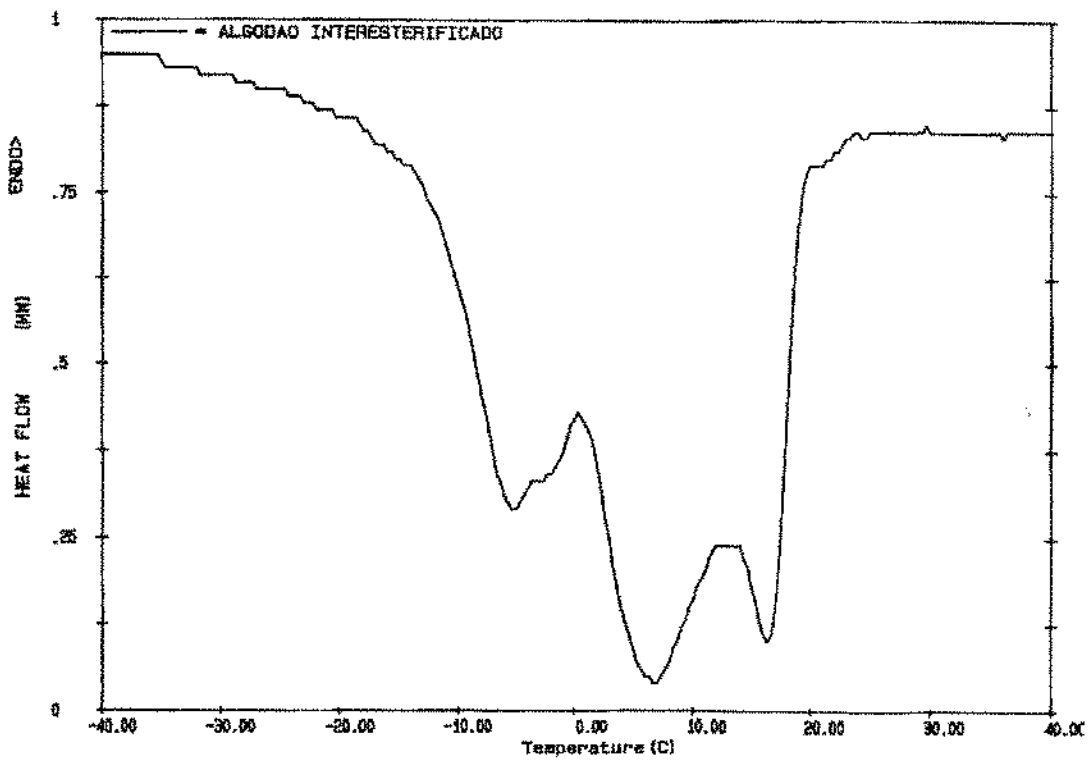


(b)

FIGURA 17. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de algodão hidrogenado

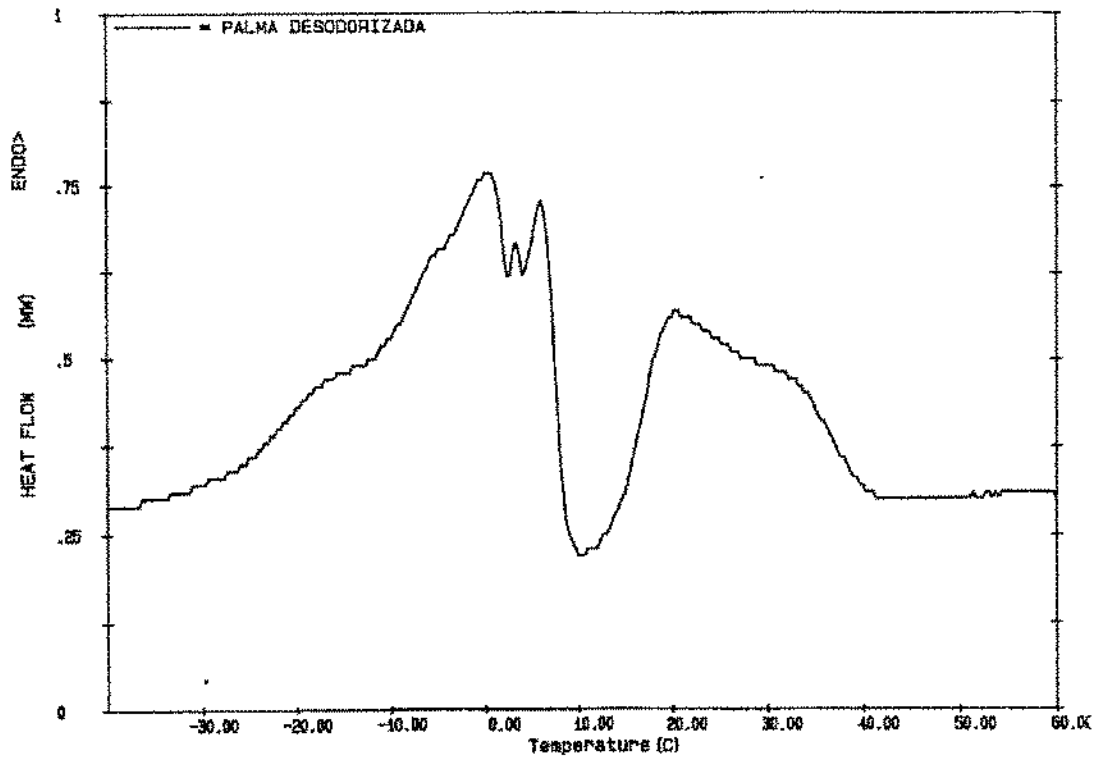


(a)

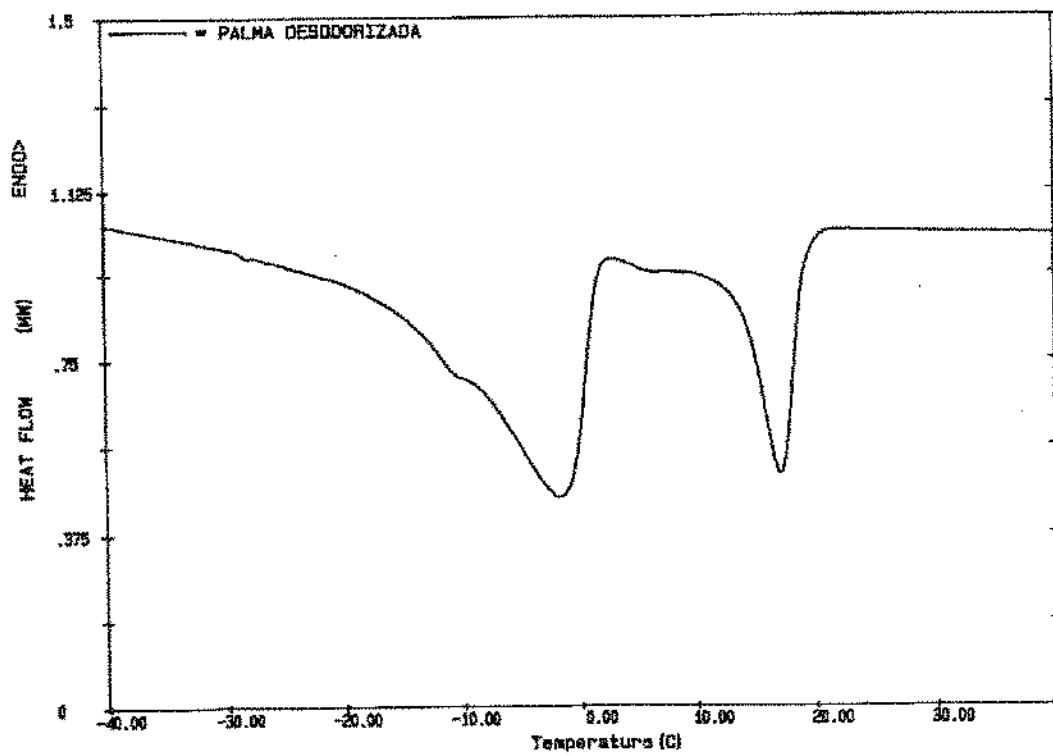


(b)

FIGURA 18. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de algodão interesterificado provavelmente com babassu



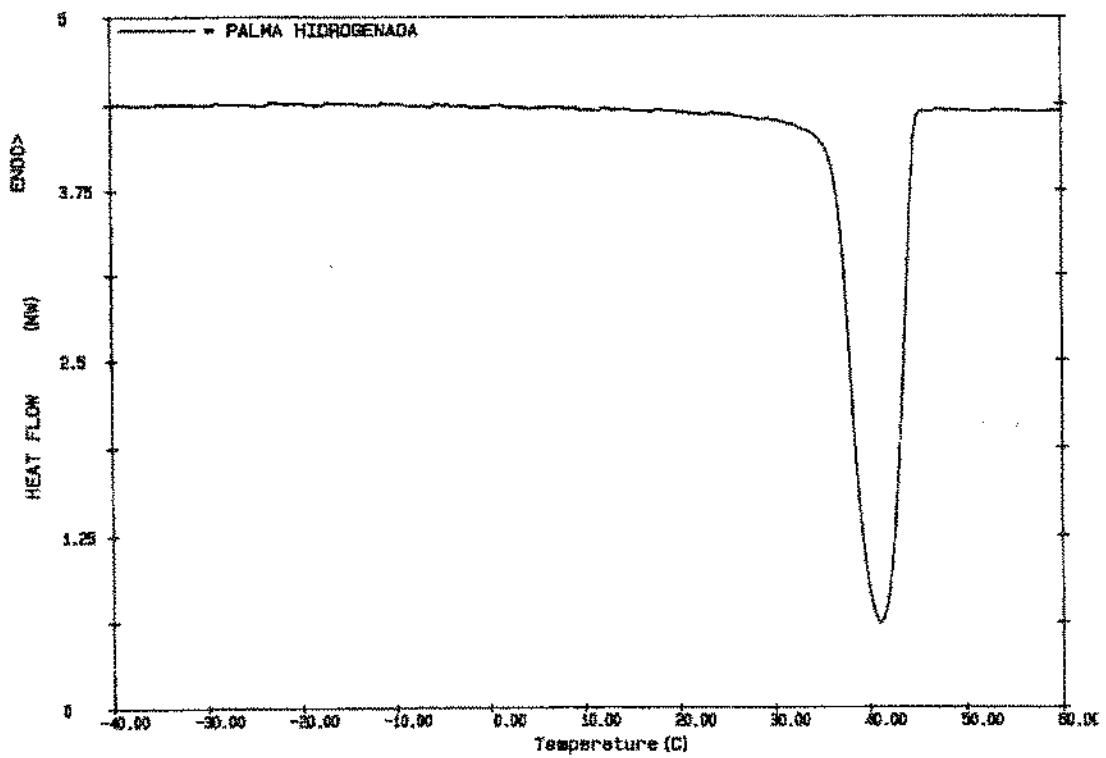
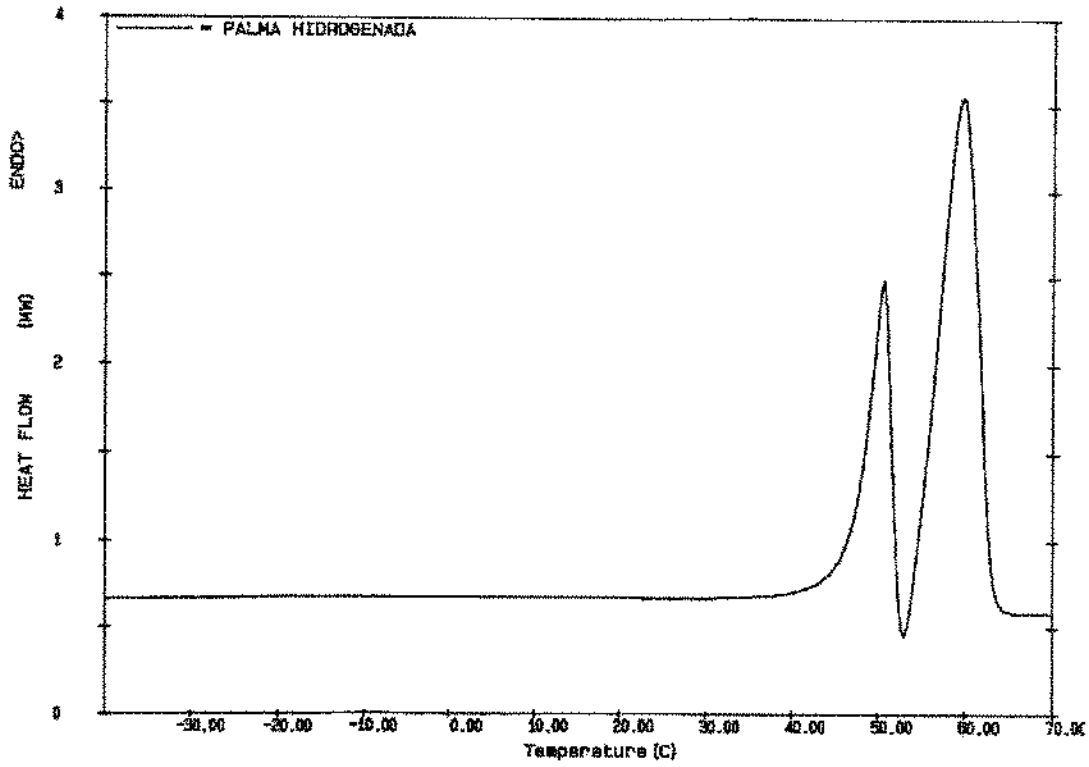
(a)



(b)

FIGURA 19. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de palma desodorizado

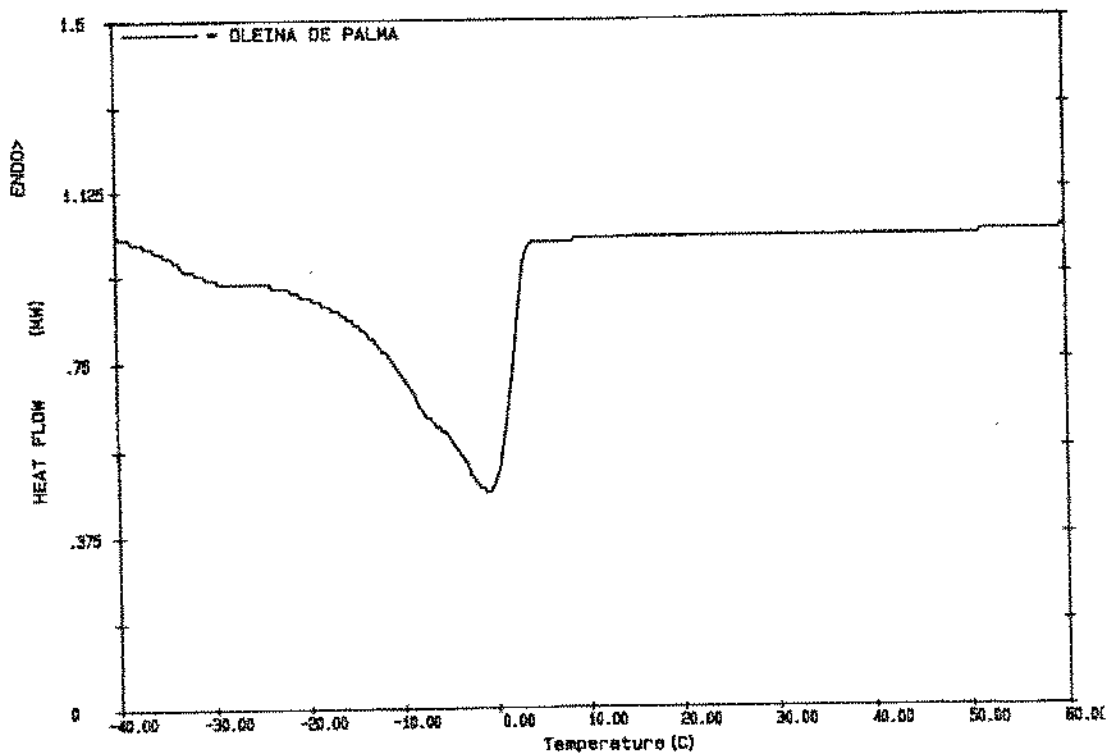
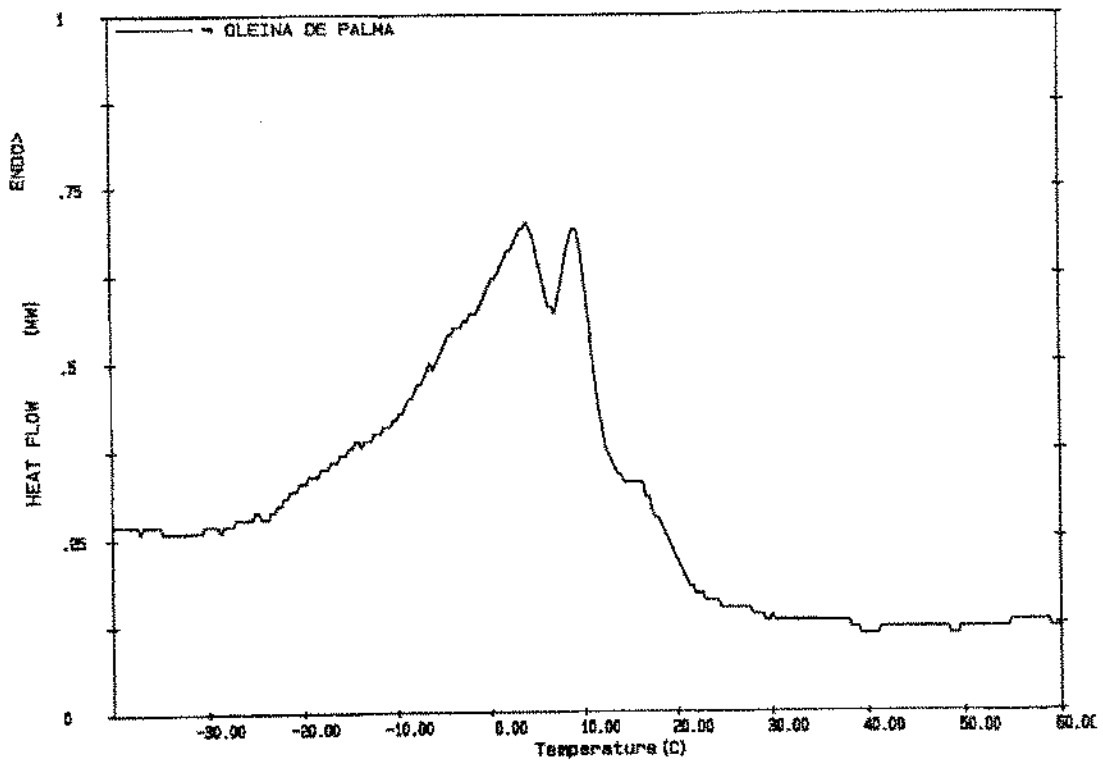
(a)



(b)

FIGURA 20. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de palma hidrogenado

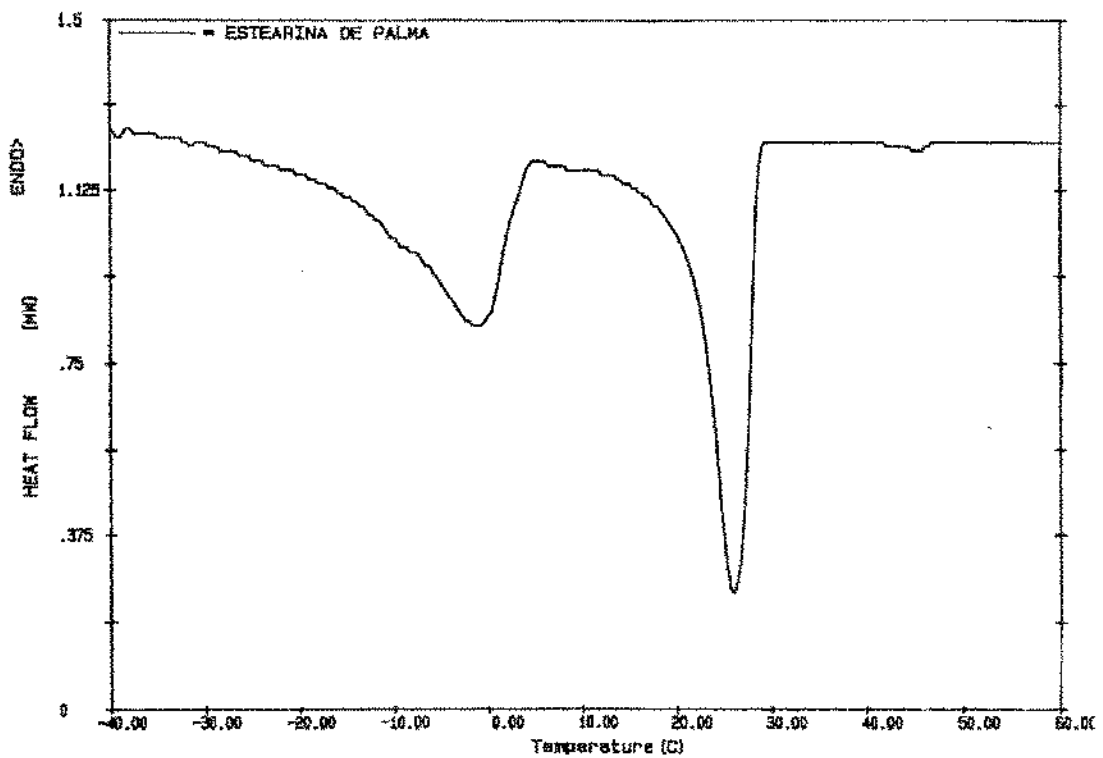
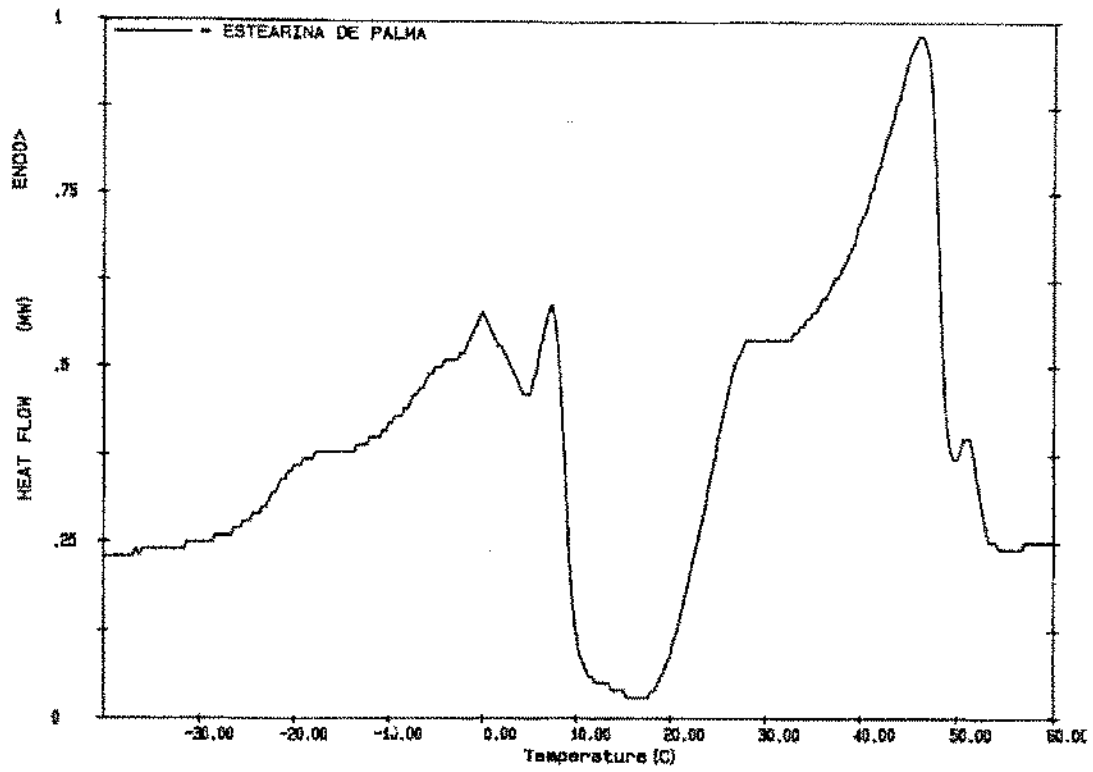
(a)



(b)

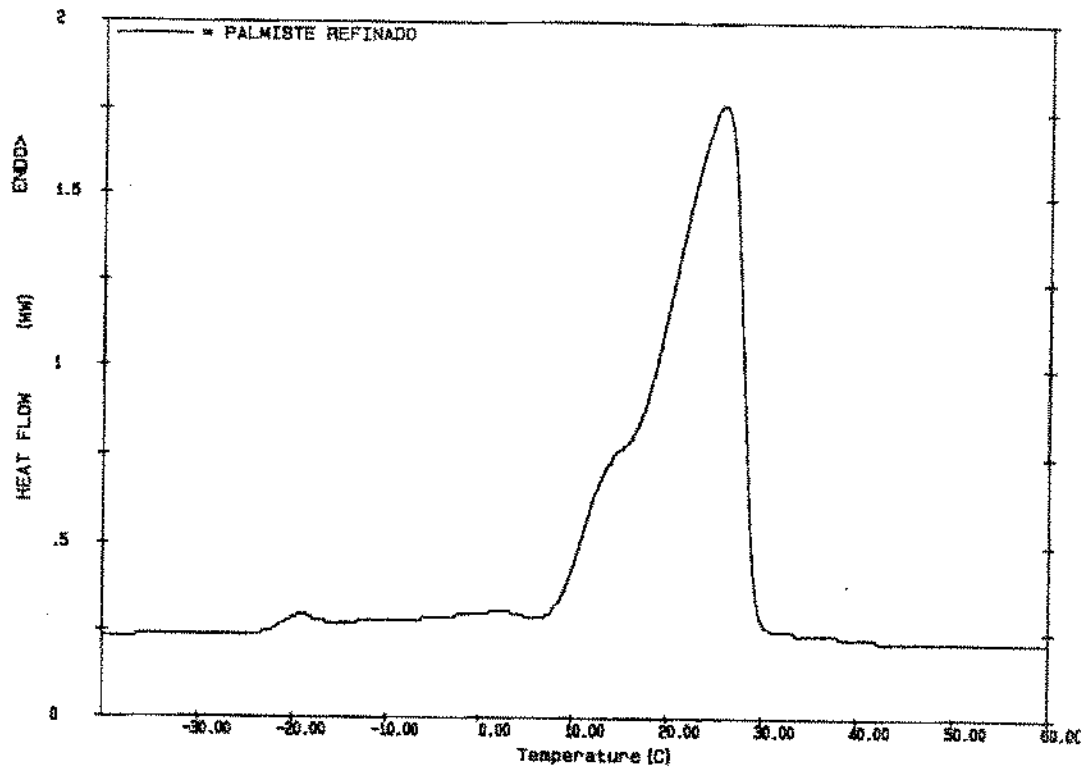
FIGURA 21. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de oleína de palma

(a)

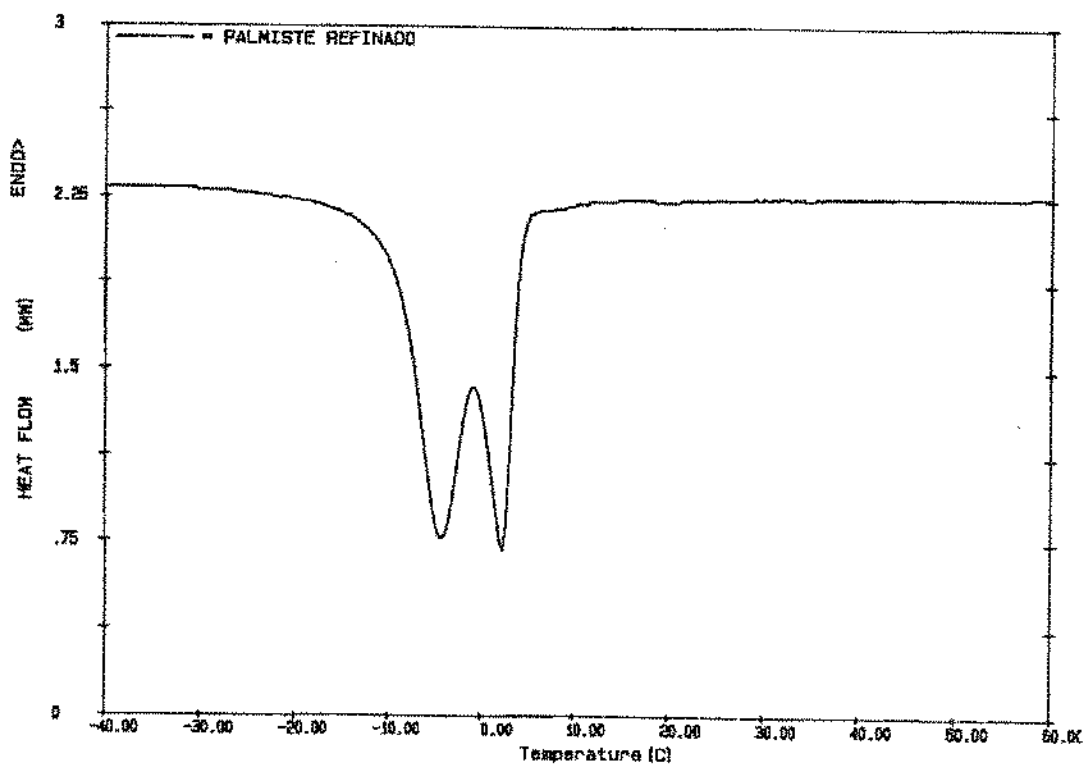


(b)

FIGURA 22. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de estearina de palma

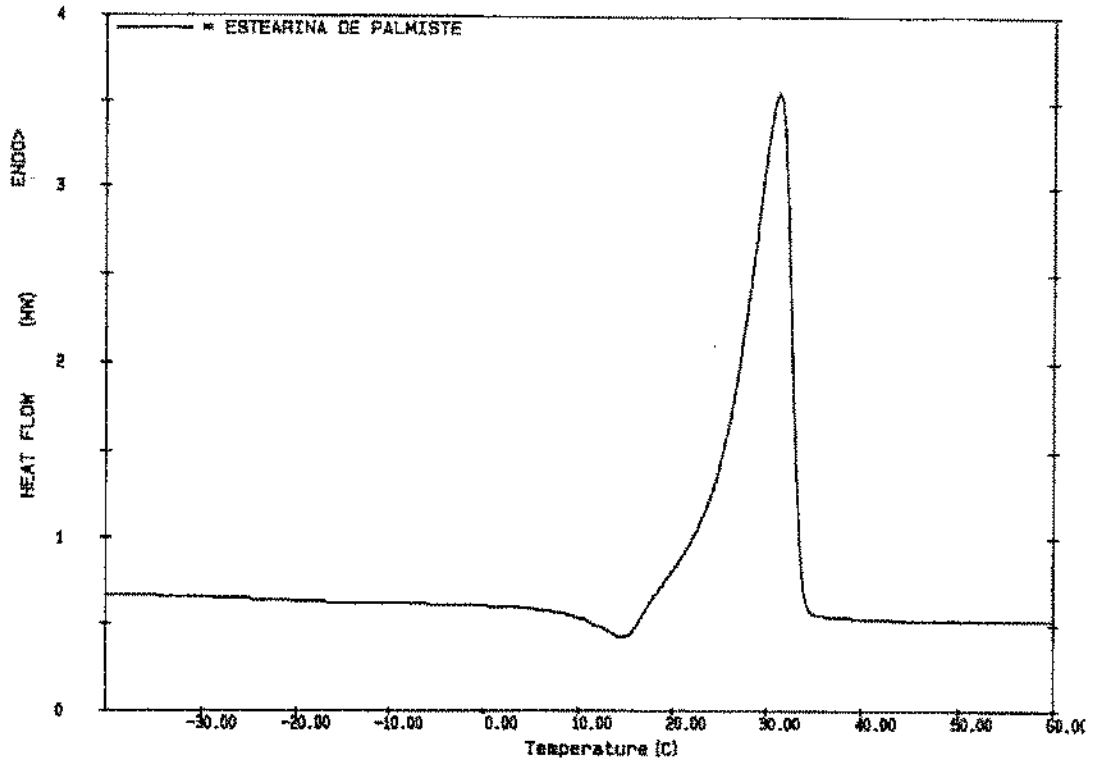


(a)

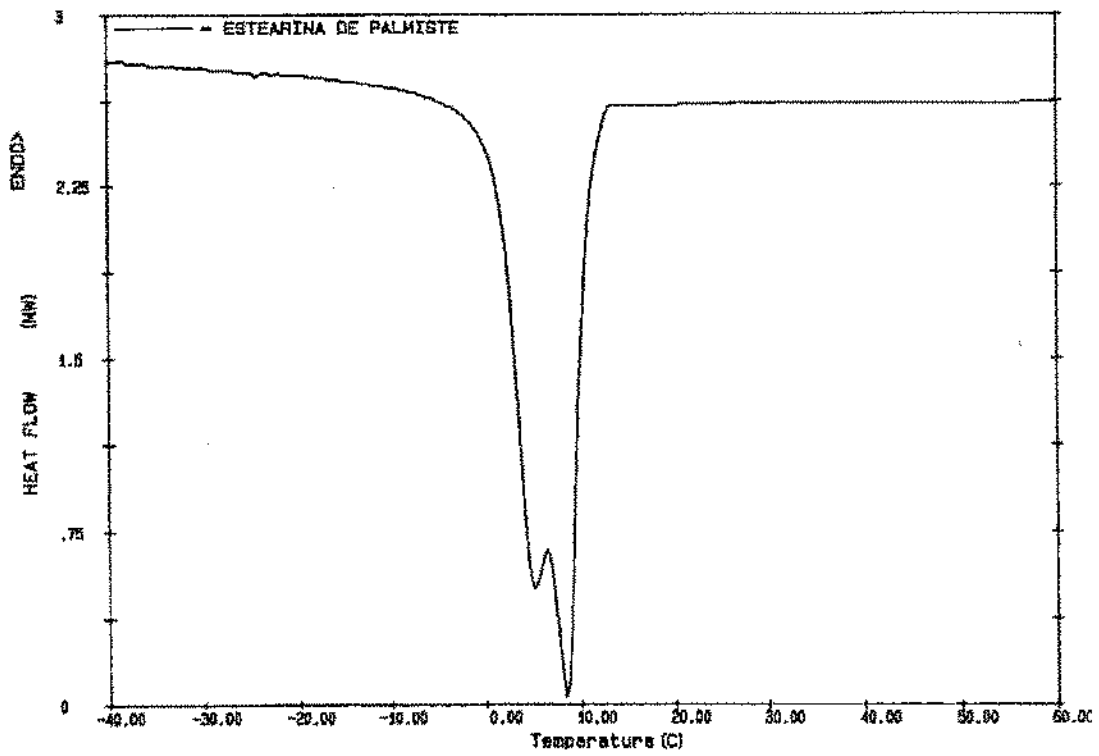


(b)

FIGURA 23. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo palmiste refinado

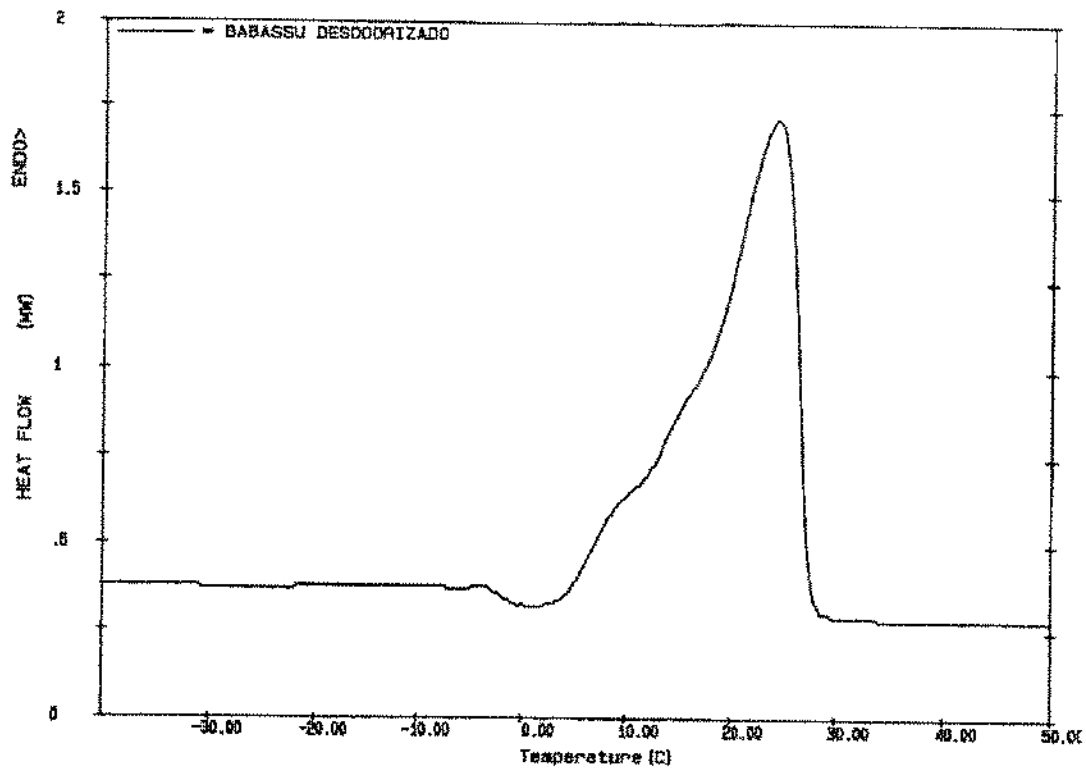


(a)

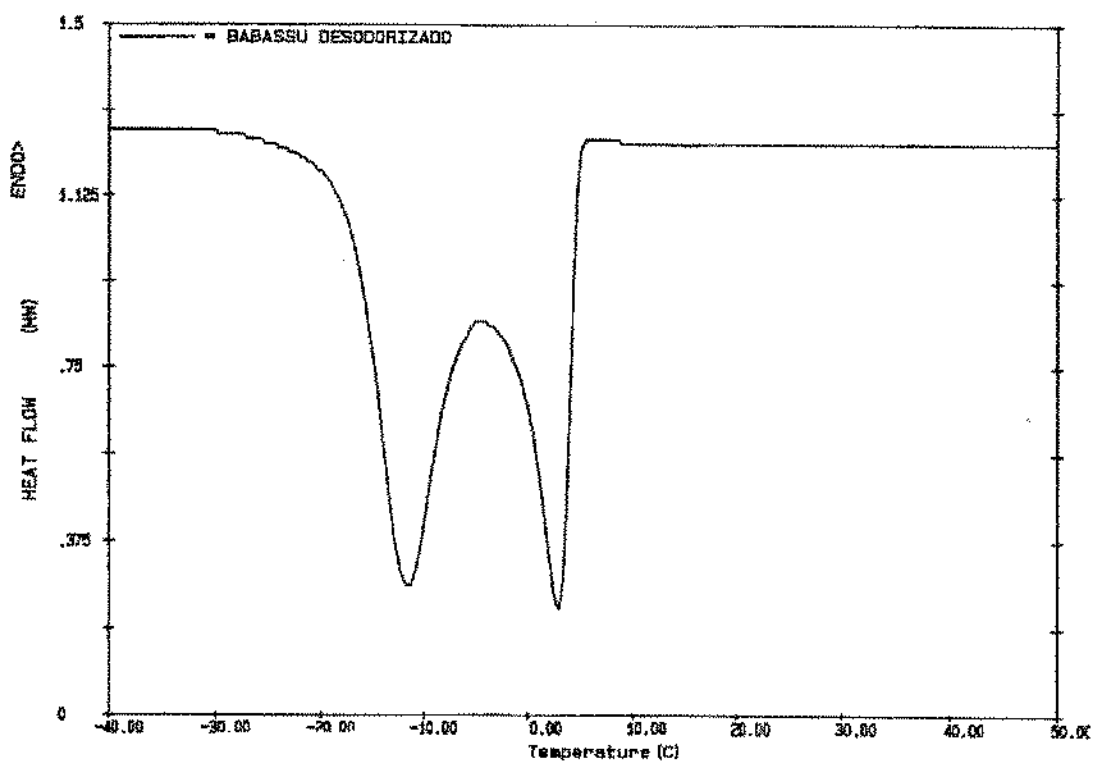


(b)

FIGURA 24. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de estearina de palmiste

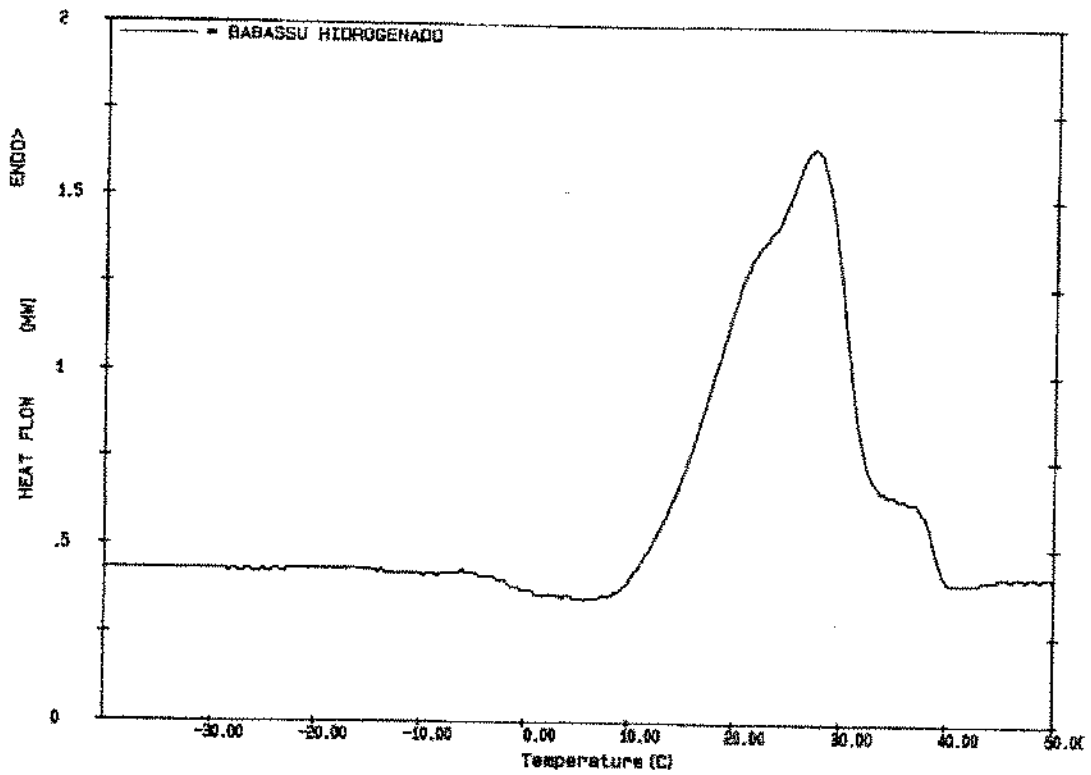


(a)

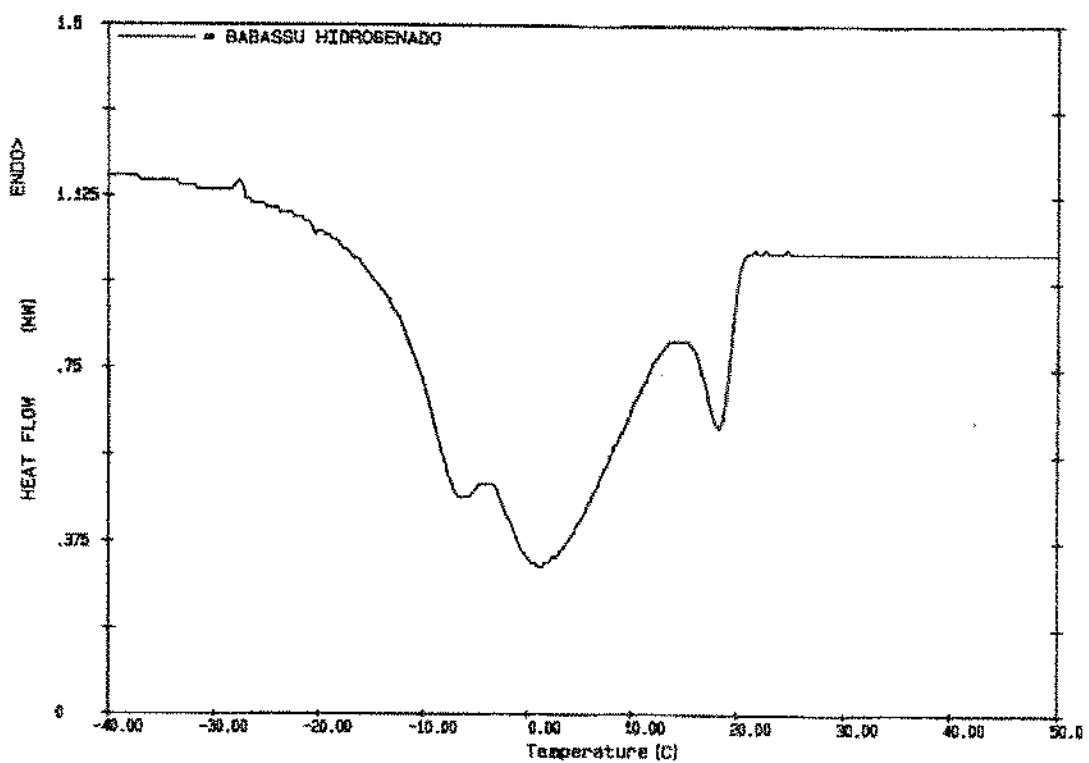


(b)

FIGURA 25. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de babassu desodorizado

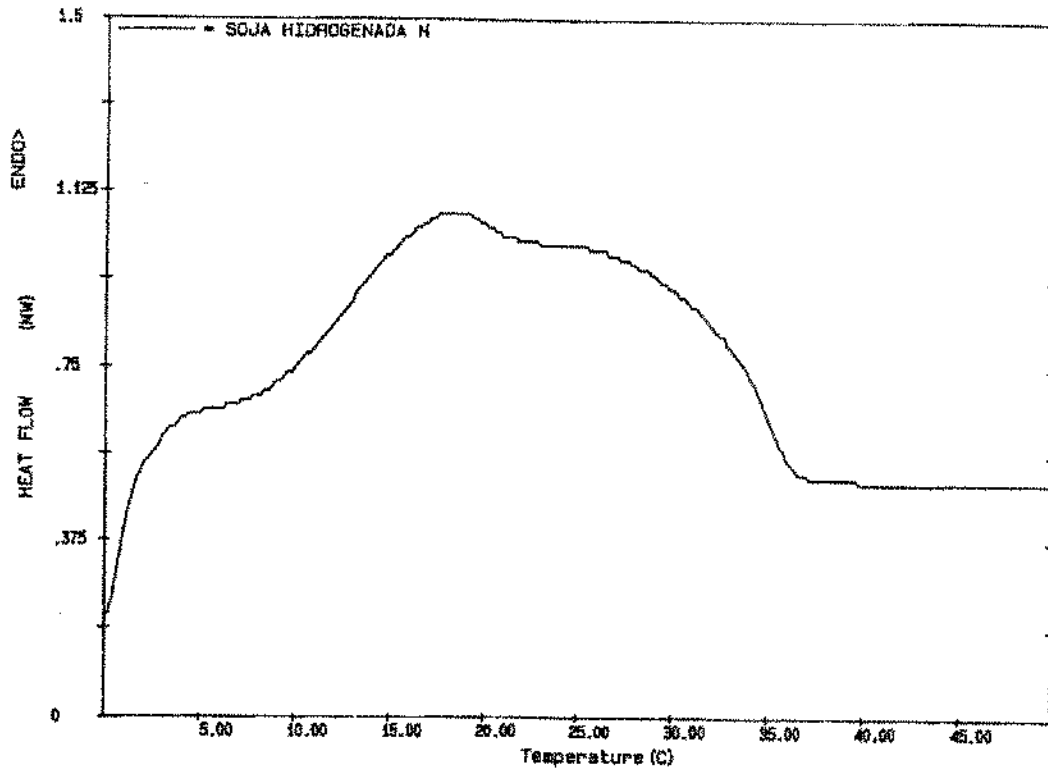


(a)

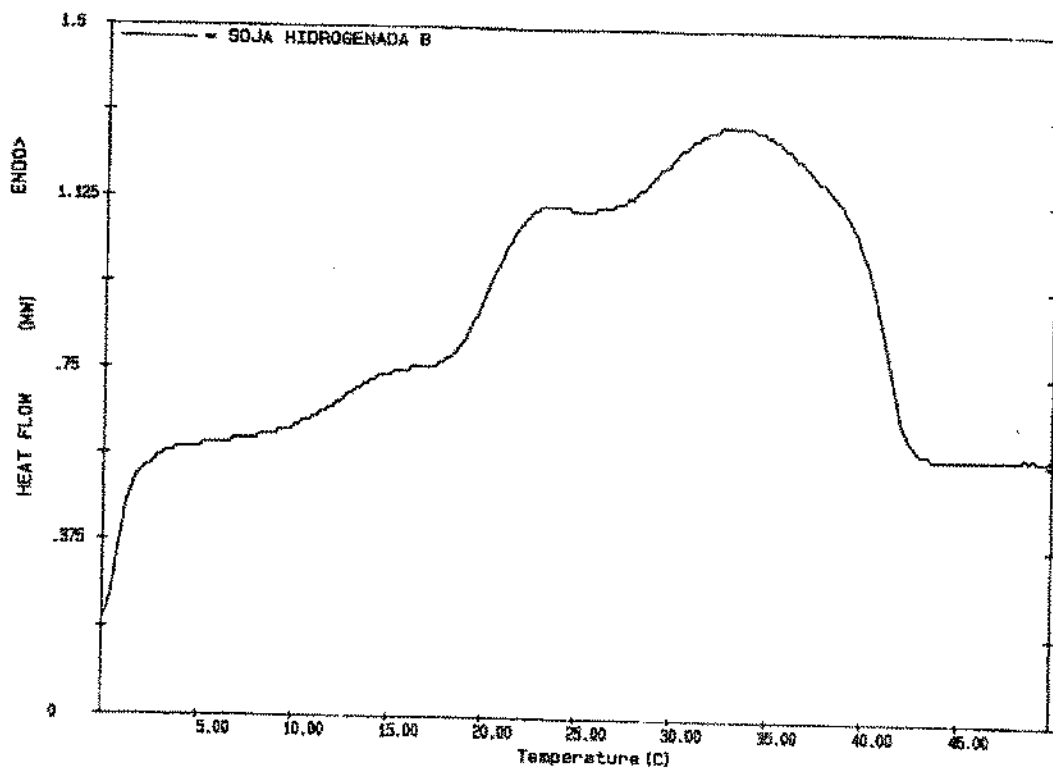


(b)

FIGURA 26. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de babassu hidrogenado

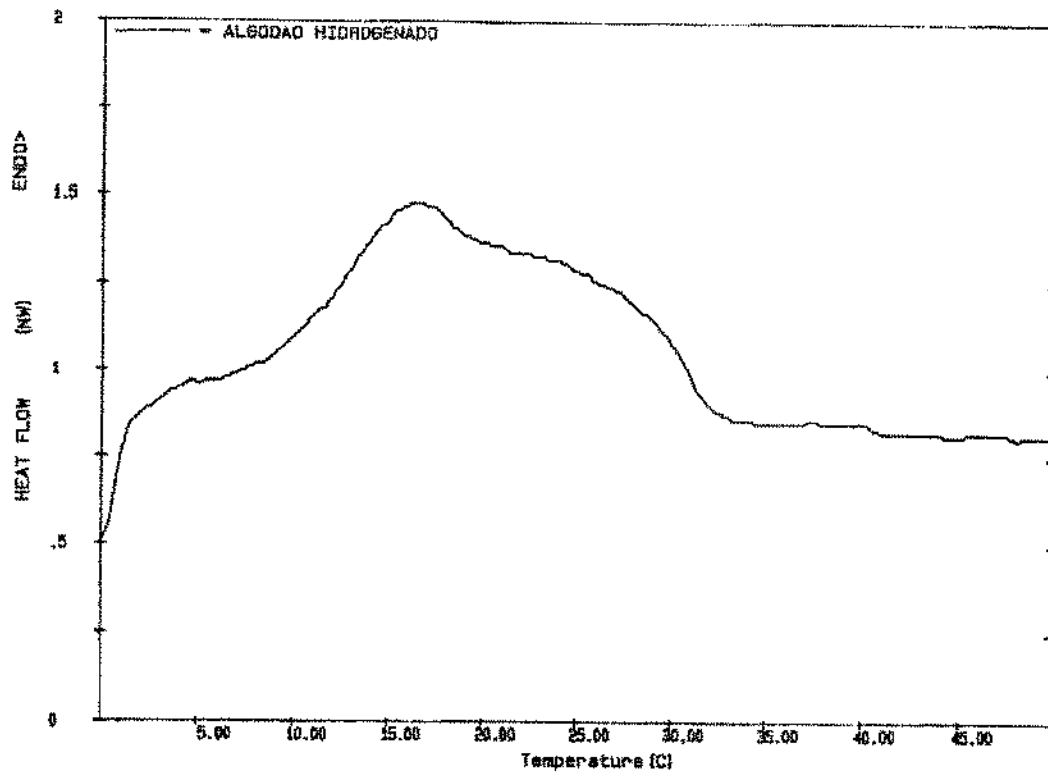


(a)

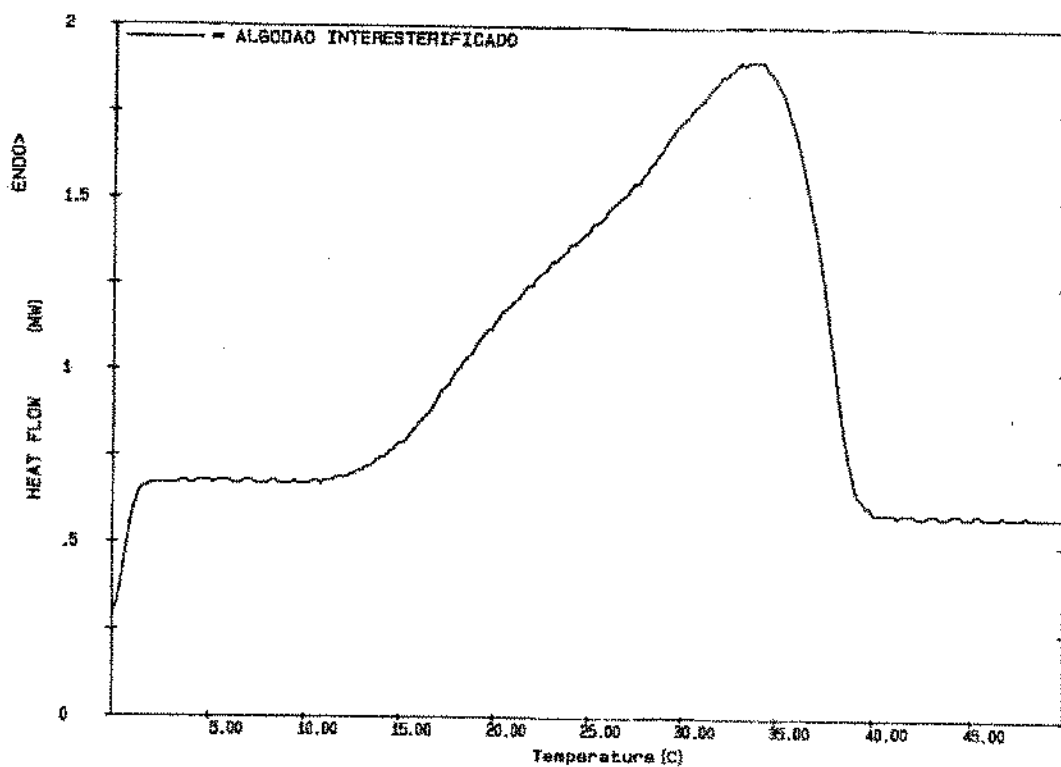


(b)

FIGURA 27. Curvas de fusão (método 2) de (a) óleo de soja hidrogenado "N" e (b) óleo de soja hidrogenado "B"

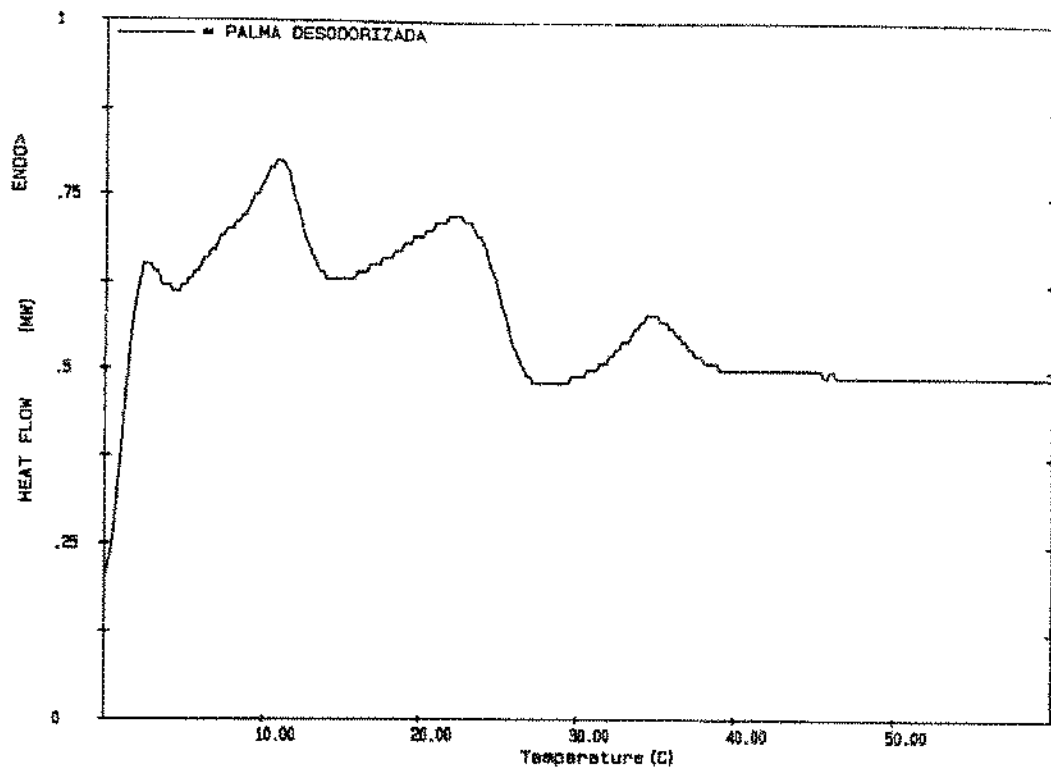


(a)

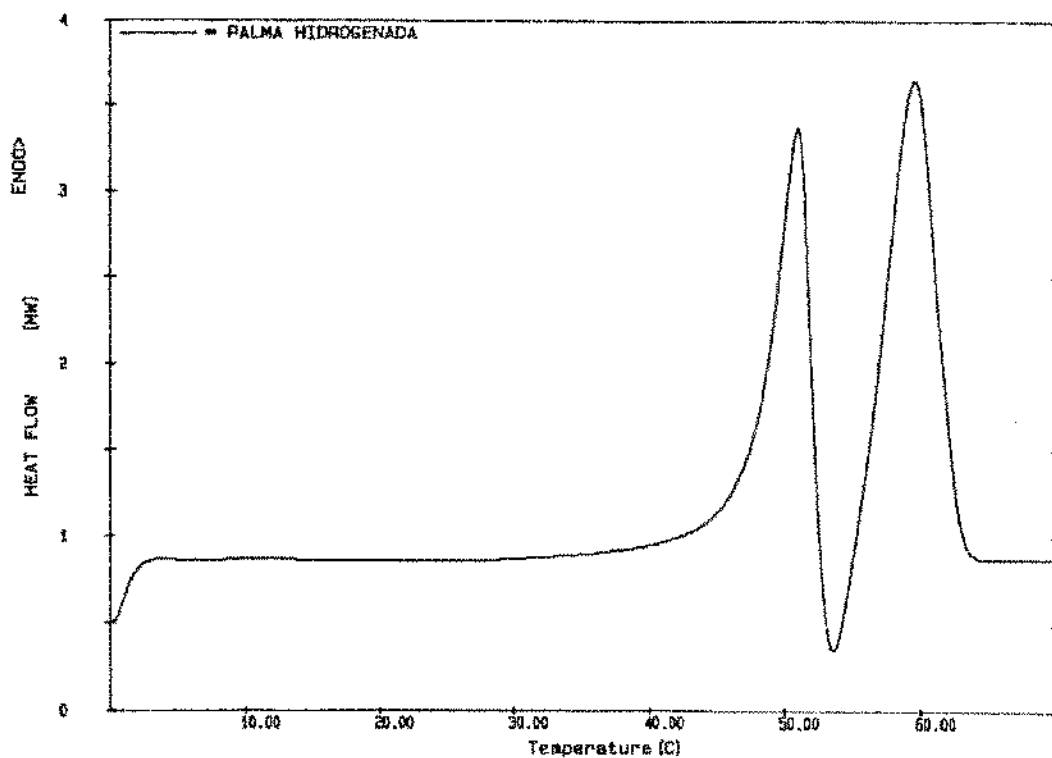


(b)

FIGURA 28. Curvas de fusão (método 2) de (a) óleo de algodão hidrogenado e (b) óleo de algodão interesterificado

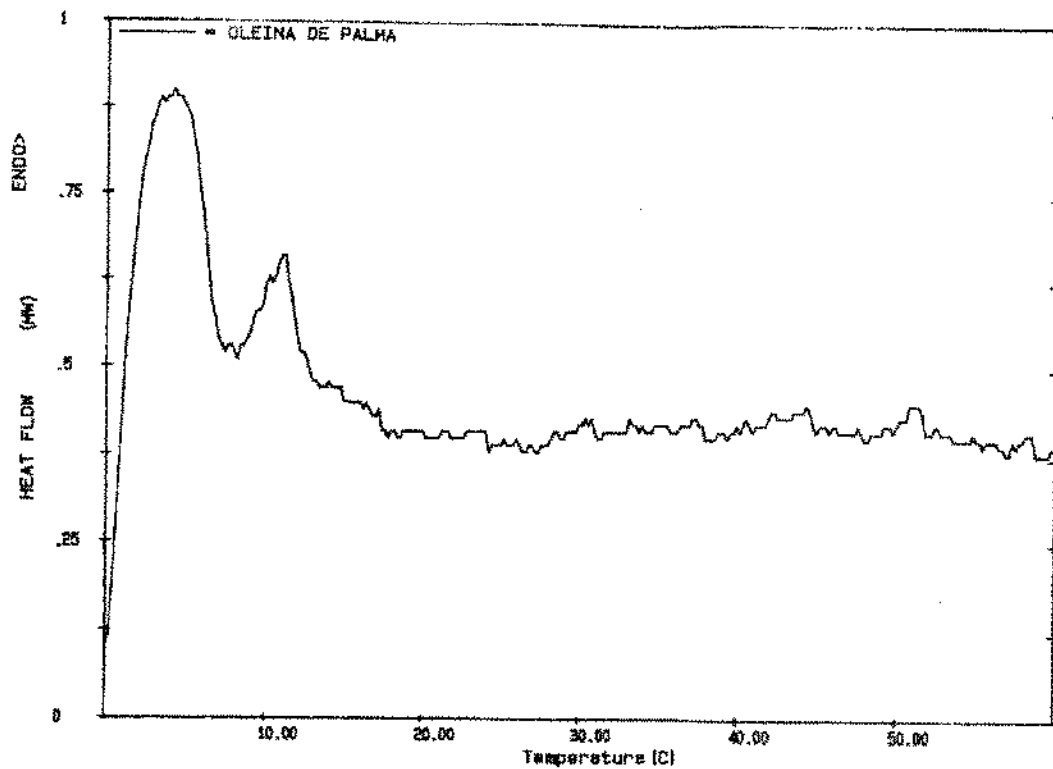


(a)

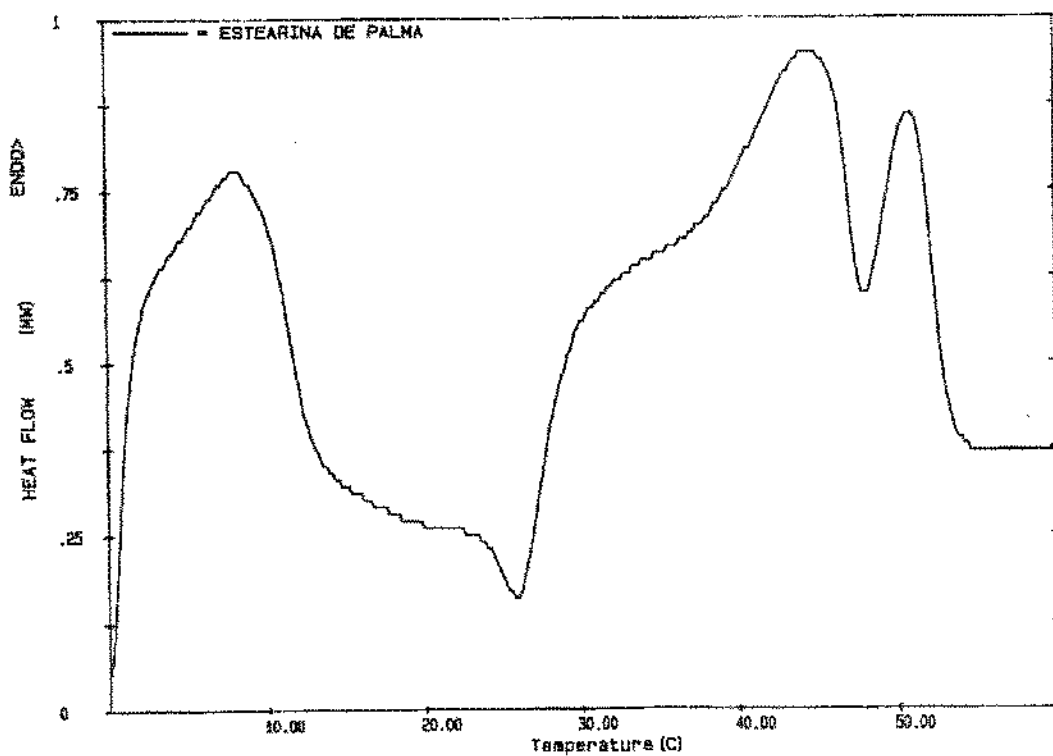


(b)

FIGURA 29. Curvas de fusão (método 2) de (a) óleo de palma desodorizado e (b) óleo de palma hidrogenado.

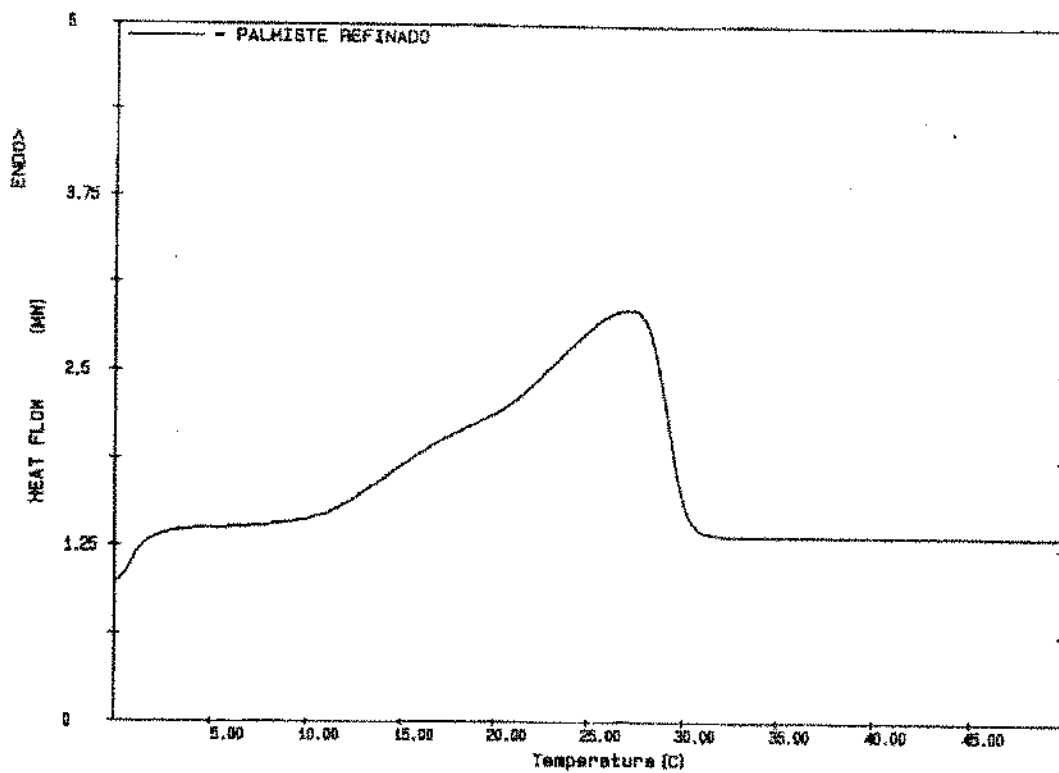


(a)

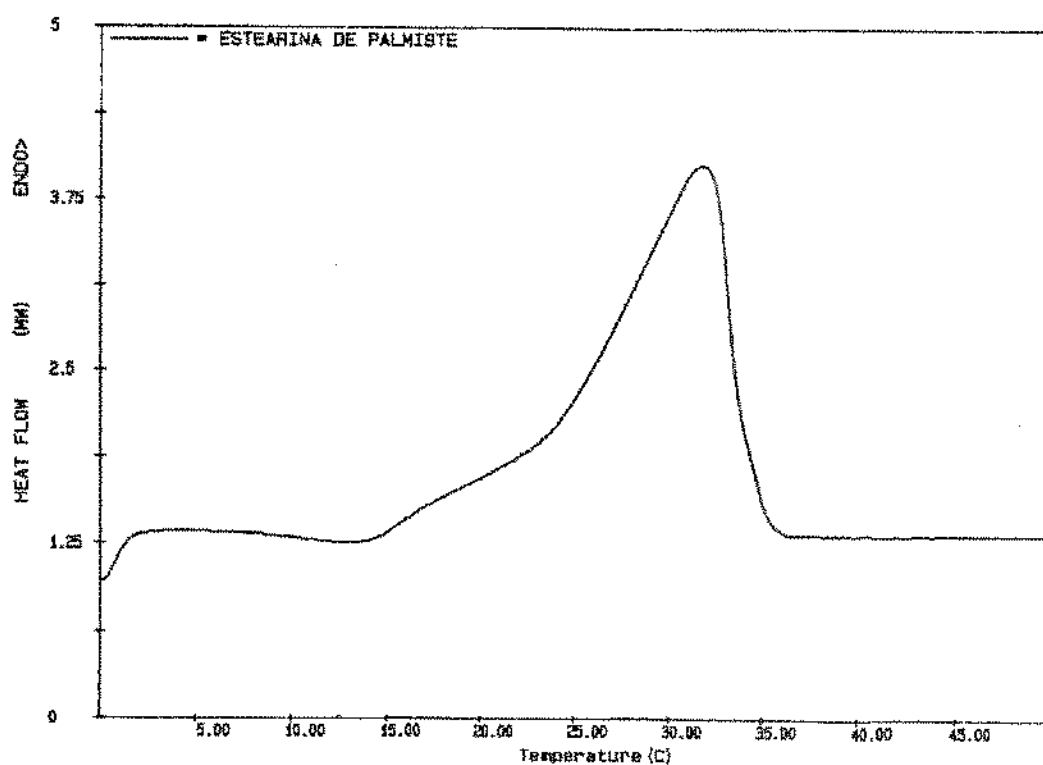


(b)

FIGURA 30. Curvas de fusão (método 2) de (a) oleína de palma e (b) estearina de palma

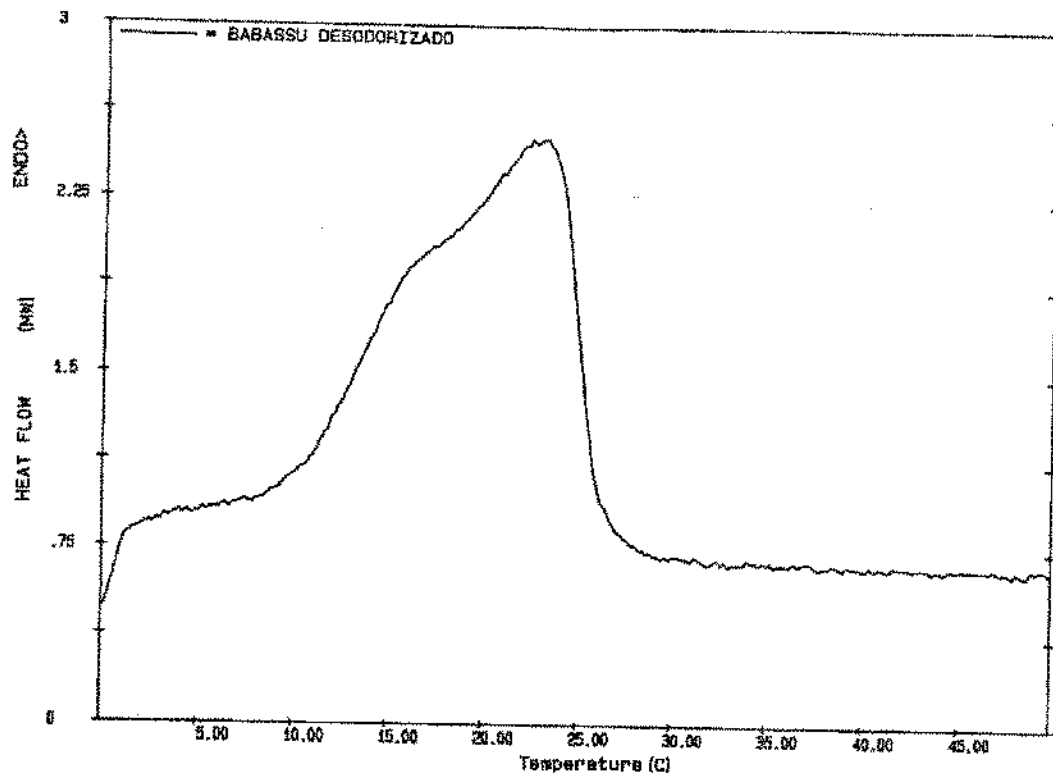


(a)

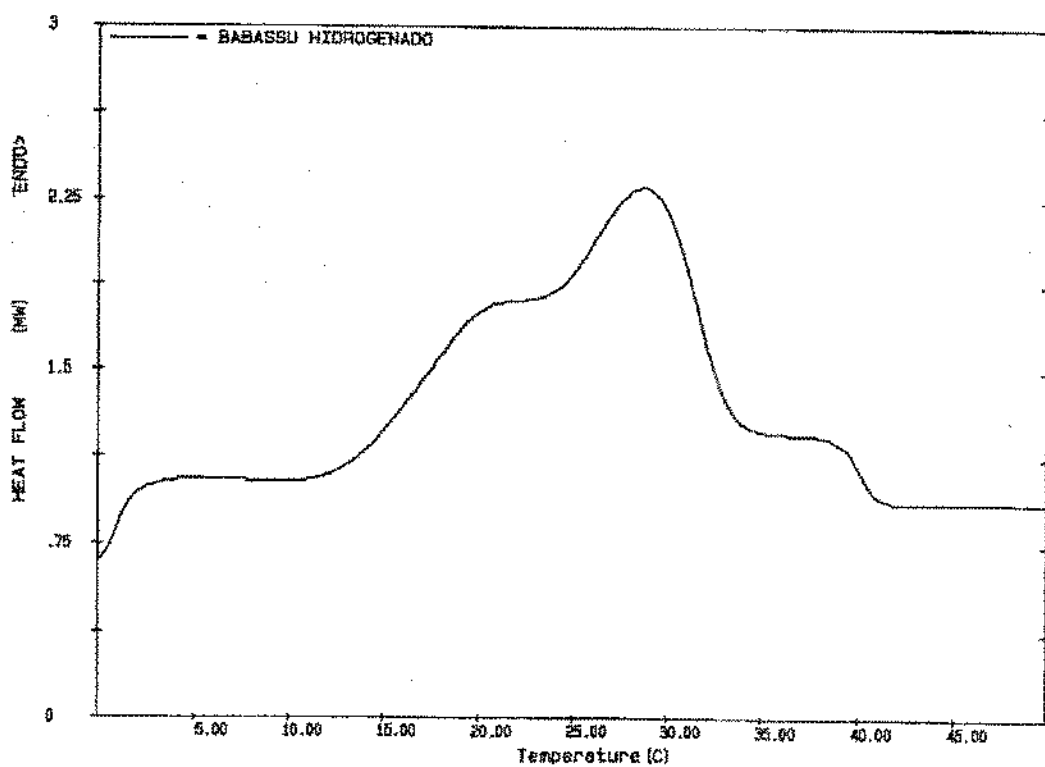


(b)

FIGURA 31. Curvas de fusão (método 2) de (a) óleo de palmiste refinado e (b) estearina de palmiste



(a)



(b)

FIGURA 32. Curvas de fusão (método 2) de (a) óleo de babassu desodorizado e (b) óleo de babassu hidrogenado

4.2.4. Comparação entre os métodos do RMN e DSC na determinação de conteúdo de sólidos em óleos e gorduras

Os valores de SFC obtidos pelo método da Ressonância Magnética Nuclear pulsante (pRMN) são apresentados na tabela 14.

TABELA 14. Conteúdo de gordura sólida (SFC) por RMN pulsante

Amostra	Temperatura (°C)											
	10	20	25	30	35	37,5	40	45	50	55	60	
SOD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SON	55,64	30,83	18,13	7,85	1,86	0,62	-	-	-	-	-	-
SOB	76,81	56,07	40,57	23,19	9,45	4,91	1,38	-	-	-	-	-
AGD	1,05	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AGH	51,21	29,10	17,61	8,19	1,44	-	-	-	-	-	-	-
AGI	87,65	66,65	49,74	28,52	7,45	2,54	0,12	0,08	-	-	-	-
PMD	43,38	20,65	12,06	6,66	3,17	1,17	0,07	-	-	-	-	-
PME	67,15	52,78	42,34	32,84	25,14	21,42	18,72	12,48	5,02	0,15	-	-
PMO	23,41	2,68	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PMH	96,25	95,40	95,81	96,03	95,80	95,56	95,42	94,67	91,51	79,02	6,54	-
PKR	73,23	44,03	19,91	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PKE	90,58	80,08	63,47	25,81	0,12	-	-	-	-	-	-	-
BBD	72,52	29,55	0,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BBH	90,11	62,17	33,37	12,42	5,81	3,43	1,40	0,02	-	-	-	-

As amostras de gorduras hidrogenadas apresentam teores de sólidos elevados em relação aos óleos naturais, bem como as estearinas. Amostras como estearina de palma e óleo de palma hidrogenado apresentam conteúdo de sólidos até 55°C e 60°C respectivamente, isto é, não fundiram completamente a temperaturas elevadas. Óleos pertencentes ao grupo do ácido láurico (palmiste e babassu) têm comportamento térmico típico, com valor alto de teor de sólidos a 10°C, fundindo rapidamente entre 20 e 30°C.

Para o método do DSC foram testados duas temperagens diferentes, como especificado anteriormente na seção 4.2.2.2.:

- Procedimento de temperagem para obtenção de curva de fusão, iniciando a curva à temperatura de -50°C, denominado DSC1.
- Utilizando-se temperaturas similares ao método IUPAC para determinação de SFC, registrando a curva a partir de 0°C, denominado DSC0;

As curvas de fusão utilizadas para cálculo das áreas parciais são apresentadas nas figuras 13 a 32.

Os dados numéricos da comparação entre valores de conteúdo de sólidos determinados por RMN e DSC são apresentados na tabela 15, como também sob a forma de gráficos temperatura versus % de sólidos (figuras 33, 34 e 35). Todos os dados mostrados referem-se a curvas de DSC únicas. Valores médios das determinações encontram-se no apêndice I.

Todas as amostras, com exceção do óleo de palma desodorizado e estearina de palma, apresentam valores de conteúdo de sólidos determinados por RMN menores que aqueles obtidos por DSC. De um modo geral, as diferenças entre os dois métodos é mais pronunciada a temperaturas mais baixas, tendendo à igualdade a temperaturas mais altas, quando o teor de sólidos diminui. Valores maiores de DSC em relação aos de RMN concordam com os estudos de LAMBELET (1983a e b), onde explica-se estas diferenças ao fato de que os valores de RMN são calculados com base na quantidade relativa de prótons presentes nos triglicerídios nas fases sólida e líquida, enquanto que os valores de DSC são obtidos através das entalpias de fusão destes triglicerídios. Quando há mudança de um triglicerídio ou um grupo destes durante a fusão da gordura, a variação da entalpia de fusão é sempre maior do que a variação da quantidade relativa de prótons. Porém, quando a amostra está completamente sólida, esta teoria assume que ambos os métodos dão resultados idênticos, o que não foi observado experimentalmente por LAMBELET (1983b). Por outro lado, existe a hipótese dos valores obtidos pela técnica do RMN serem baixos. Parte das gorduras em estudo podem estar na forma amorfa, reconhecida pelo RMN como sendo uma fase líquida, levando a registros menores de teores de sólidos. Este fato só pode ser confirmado por alguma outra técnica complementar, como a difração de raio X. Ao contrário do observado no presente estudo, BENTZ & BREIDENBACH (1969) e WALKER & BOSIN (1971) encontraram valores maiores para RMN em relação ao DSC, o que foi atribuído à diferença entre as amostras estudadas, à falta de temperagem para análise pela técnica do RMN e diferentes massas utilizadas para as duas técnicas.

TABELA 15. Valores de conteúdo de sólidos determinados pelos métodos do RMN e DSC

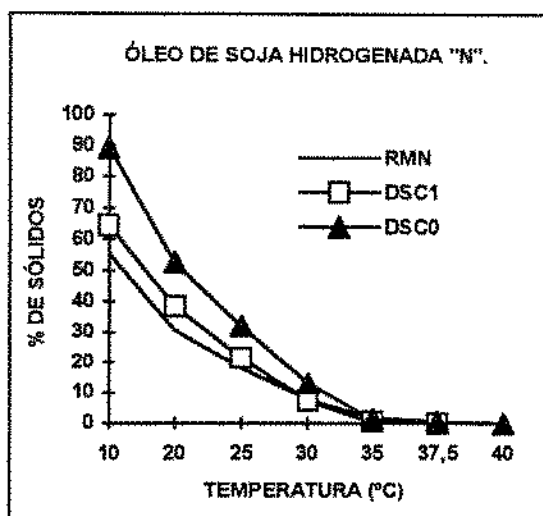
Amostra	Método	Temperatura (°C)						
		10	20	25	30	35	37,5	40
SON	RMN	55,64	30,83	18,13	7,85	1,86	0,62	-
	DSC1	64,6	38,7	21,7	7,3	0,2	-	-
	DSC0	89,2	52,6	32,0	13,3	1,2	0,2	-
SOB	RMN	76,81	56,07	40,57	23,19	9,45	4,91	1,38
	DSC1	84,7	71,2	57,7	38,4	16,7	7,3	1,2
	DSC0	98,8	87,0	69,8	49,9	25,2	13,6	4,2
AGH	RMN	51,21	29,10	17,61	8,19	1,44	-	-
	DSC1	66,6	48,7	32,7	15,2	1,4	-	-
	DSC0	89,5	42,1	19,5	3,0	-	-	-
AGI	RMN	87,65	66,65	49,74	28,52	7,45	2,54	0,12
	DSC1	99,1	84,9	66,4	38,2	8,1	0,8	0,2
	DSC0	99,9	90,3	73,1	48,3	15,6	2,6	-
PMD	RMN	43,38	20,65	12,06	6,66	3,17	1,17	0,07
	DSC1	29,7	25,8	16,5	8,9	2,7	0,85	0,1
	DSC0	69,1	29,5	7,5	7,0	3,3	0,4	-
PME	RMN	67,15	52,78	42,34	32,84	25,14	21,42	18,72
	DSC1	49,2	59,9	60,1	52,6	43,9	38,7	32,7
	DSC0	64,0	64,5	69,9	71,8	61,5	55,1	47,5
PMO	RMN	23,41	2,68	0,02	-	-	-	-
	DSC1	17,7	1,6	0,4	-	-	-	-
	DSC0	21,8	-	-	-	-	-	-
PMH	RMN	96,25	95,40	95,81	96,03	95,8	95,56	95,42
	DSC1	99,4	98,8	98,3	97,8	97,0	96,4	95,7
	DSC0	96,0	95,4	95,4	95,3	94,8	94,2	93,4
PKR	RMN	73,23	44,03	19,91	-	-	-	-
	DSC1	99,1	68,1	29,6	-	-	-	-
	DSC0	98,8	71,9	38,9	0,7	-	-	-
PKE	RMN	90,58	80,08	63,47	25,81	0,12	-	-
	DSC1	96,4	98,1	85,2	43,4	-	-	-
	DSC0	98,6	95,0	80,8	43,5	0,3	-	-
BBD	RMN	72,52	29,55	0,60	-	-	-	-
	DSC1	92,9	55,2	14,0	-	-	-	-
	DSC0	92,4	43,9	4,2	-	-	-	-
BBH	RMN	90,11	62,17	33,37	12,42	5,81	3,43	1,4
	DSC1	99,8	78,8	50,7	17,2	5,1	1,6	-
	DSC0	100,0	83,5	60,0	25,7	7,9	3,9	0,5

DSC1-método de temperagem com curva registrada à temperatura inicial de -50°C/Cristalização lenta

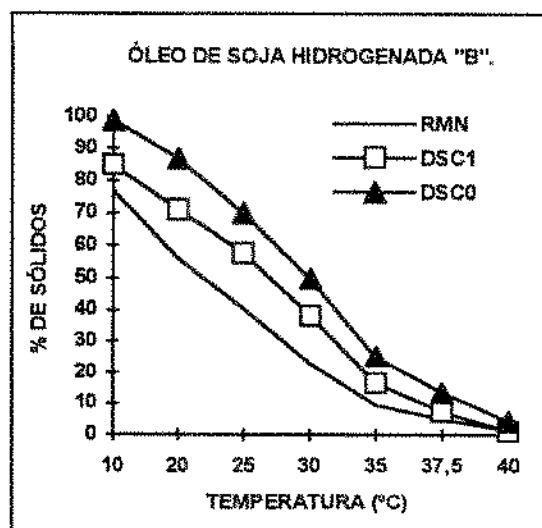
DSC0-método de temperagem com curva registrada à temperatura inicial de 0°C/Cristalização rápida

Os valores de DSC a diferentes temperaturas também apresentaram diferenças sendo maiores os valores para o método DSC0. Neste método o registro da curva se inicia à temperatura de 0°C, onde se supõe que a gordura estivesse totalmente sólida. Ao calcular as áreas parciais portanto, considerou-se que no início da corrida o teor de sólidos de todas as amostras fosse 100%, o que não corresponde à realidade, pois a 0°C gorduras como soja, algodão e palma não cristalizam totalmente devido à sua composição de ácidos graxos. No método DSC1, onde as amostras foram submetidas a uma temperatura bem mais baixa (-50°C) durante 5 minutos, os valores de conteúdo de sólidos foram menores do que no método DSC0, porém continuam maiores do que os valores obtidos por RMN. Em algumas amostras observou-se fenômeno contrário, onde os valores de DSC1 foram consideravelmente maiores que os de DSC0, como algodão hidrogenado (acima da temperatura de 20°C) e babassu desodorizado. Estes valores podem ter sido ocasionados por erro experimental na coleta de alíquota para análise de DSC, pois uma pequena quantidade, na ordem de miligramas é utilizada, podendo não representar bem a amostra como um todo.

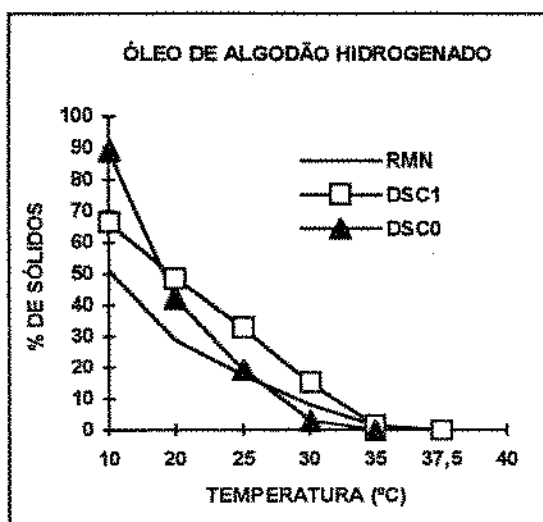
A estearina de palma apresentou um perfil totalmente diferente das demais amostras, devido à forma de sua curva e o modo como são calculados os valores de áreas parciais. A presença do pico exotérmico que representa uma cristalização é considerado como um acréscimo na % de sólidos totais. Observando-se a curva, às temperaturas de 20 e 25°C, regiões onde ocorre a cristalização da amostra, o teor de sólidos aumenta. O mesmo ocorre com as amostras de óleo de palma e de palma hidrogenada, porém em menor escala, de efeito quase imperceptível.



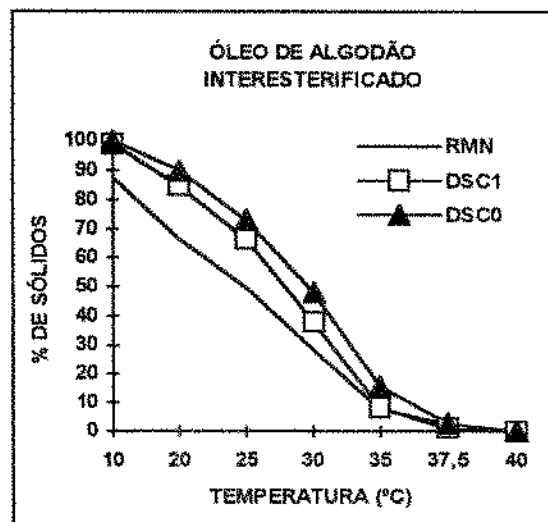
(a)



(b)



(c)

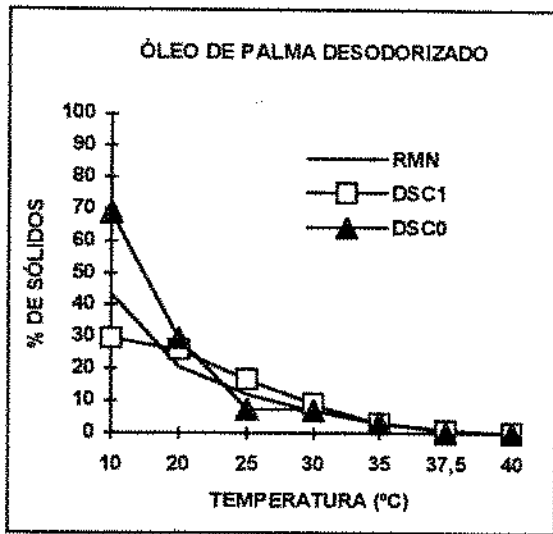


(d)

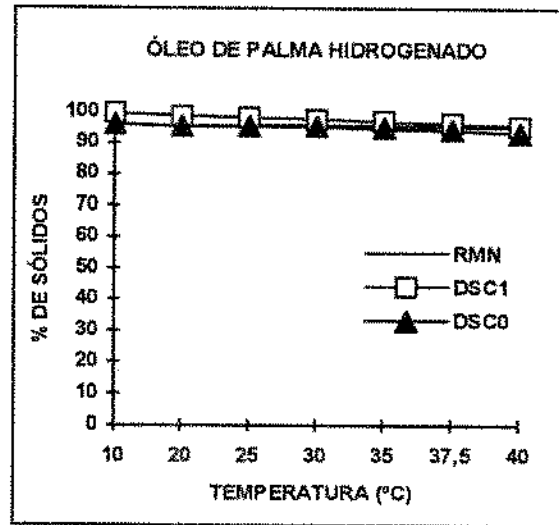
DSC1-Método de temperagem com curva registrada à temperatura inicial de -50°C /Cristalização lenta

DSC0-Método de temperagem com curva registrada à temperatura inicial de 0°C /Cristalização rápida

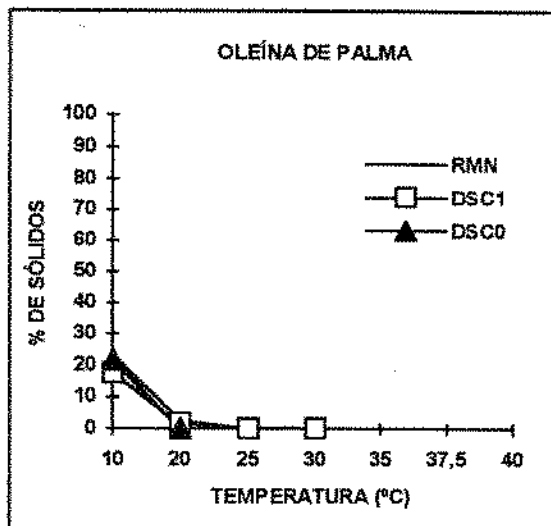
FIGURA 33. Gráficos de comparação entre dados de RMN e DSC de: (a) óleo de soja hidrogenado "N"; (b) óleo de soja hidrogenado "B"; (c) óleo de algodão hidrogenado e (d) óleo de algodão interesterificado



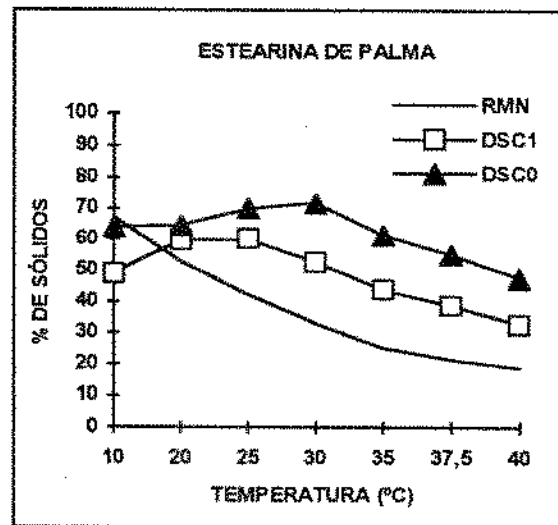
(a)



(b)



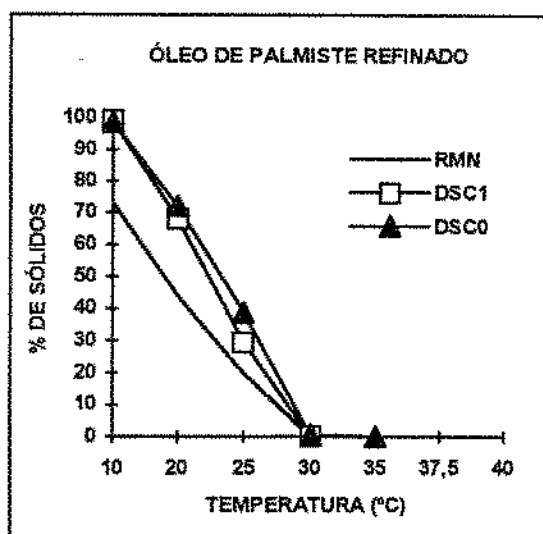
(c)



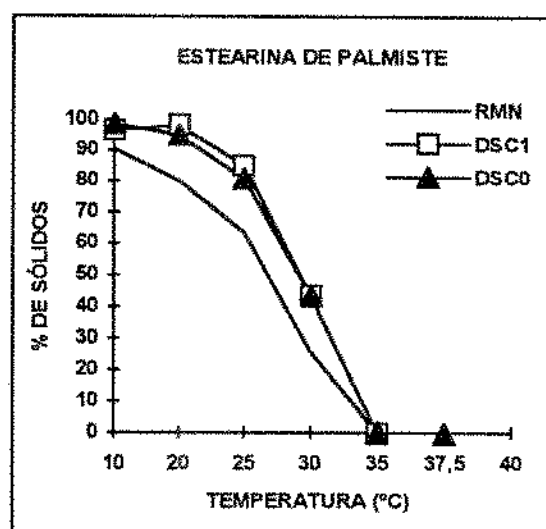
(d)

DSC1-Método de temperagem com curva registrada à temperatura inicial de -50°C /Cristalização lenta
 DSC0-Método de temperagem com curva registrada à temperatura inicial de 0°C /Cristalização rápida

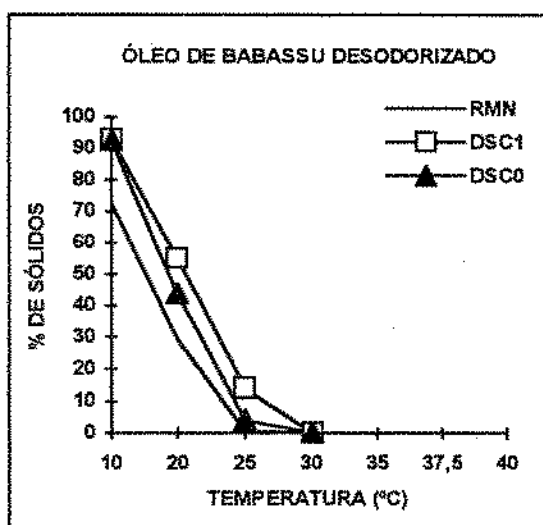
FIGURA 34. Gráficos de comparação entre dados de RMN e DSC de óleo de palma e derivados: (a) óleo desodorizado; (b) óleo hidrogenado; (c) oleína e (d) estearina.



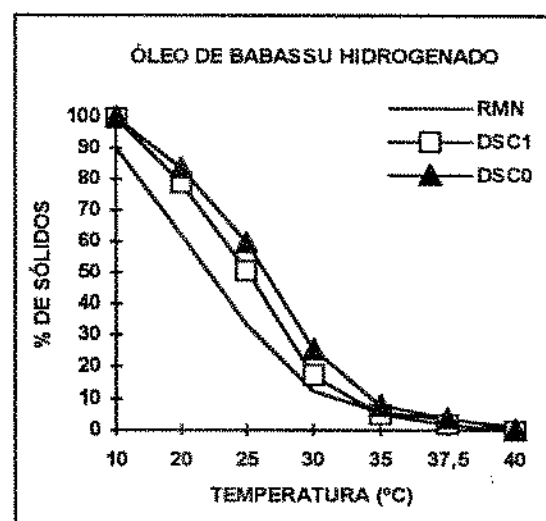
(a)



(b)



(c)



(d)

DSCI-Método de temperagem com curva registrada à temperatura inicial de -50°C /Cristalização lenta

DSC0-Método de temperagem com curva registrada à temperatura inicial de 0°C /Cristalização rápida

FIGURA 35. Gráficos de comparação entre dados de RMN e DSC de: (a) óleo de palmiste refinado; (b) estearina de palmiste; (c) óleo de babassu desodorizado e (d) óleo de babassu hidrogenado.

As figuras 36, 37 e 38 apresentam os gráficos dos valores de teor de sólidos obtidos por RMN versus aqueles obtidos por DSC (pelas duas temperaturas, DSC0 e DSC1), e as correlações entre os métodos estão resumidas na tabela 16. Analisando-se os coeficientes de correlação, observou-se uma relação linear entre os métodos para quase todas as amostras, com valores altos, acima de 0,9700, com exceção das amostras de óleo de palma, estearina de palma e palma hidrogenada. Relações não-lineares também foram obtidas por LAMBELET (1983a) para gordura de leite, que tem em comum com as amostras do grupo de óleo de palma a presença de duas frações independentes no caso do óleo de palma e estearina de palma. Quanto à amostra de óleo de palma hidrogenado, os valores de teor de sólidos apresentaram variação muito grande dentro da pequena faixa em que se encontravam, assim apresentando um coeficiente de correlação baixo.

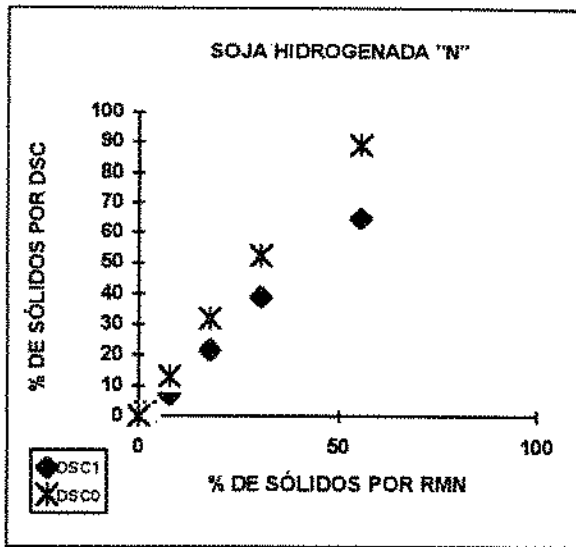
TABELA 16. Coeficientes de correlação entre dados obtidos pelas técnicas do RMN e DSC

Amostra	Coeficiente de correlação	
	RMN x DSC0	RMN x DSC1
SON	0,9985	0,9982
SOB	0,9781	0,9845
AGH	0,9918	0,9789
AGI	0,9835	0,9941
PMD	0,9872	0,9225
PME	0,5296	0,6655
PMO	0,9946	0,9991
PMH	0,6837	0,5548
PKR	0,9869	0,9931
PKE	0,9863	0,9790
BBD	0,9985	0,9905
BBH	0,9740	0,9893

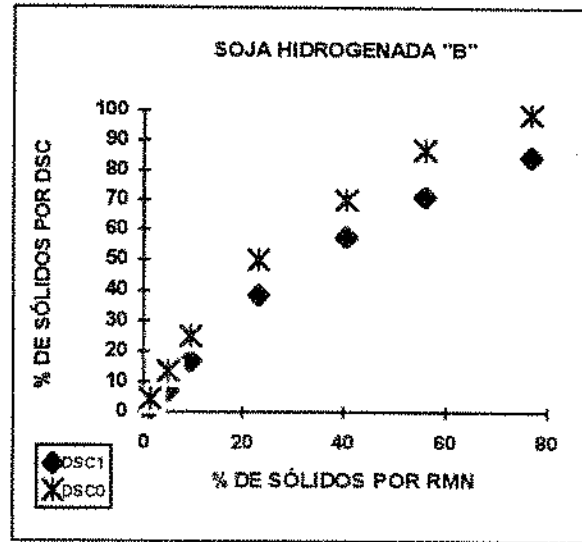
RMN - Ressonância magnética nuclear

DSC0- Método de temperatura para técnica do DSC, cuja temperatura inicial é 0°C, cristalização rápida

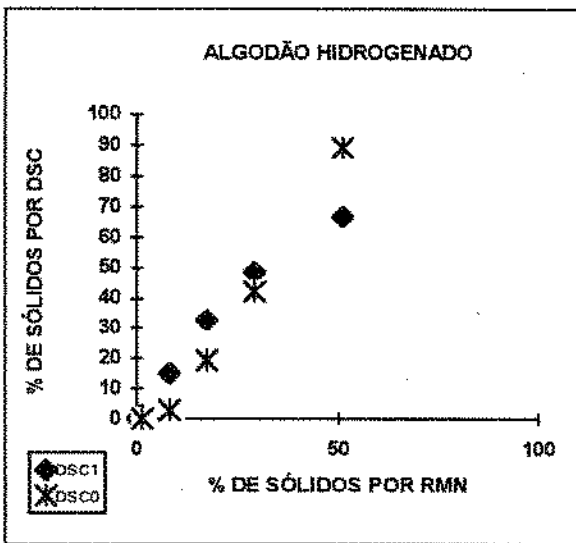
DSC1- Método de temperatura para técnica do DSC, cuja temperatura inicial é -50°C, cristalização lenta.



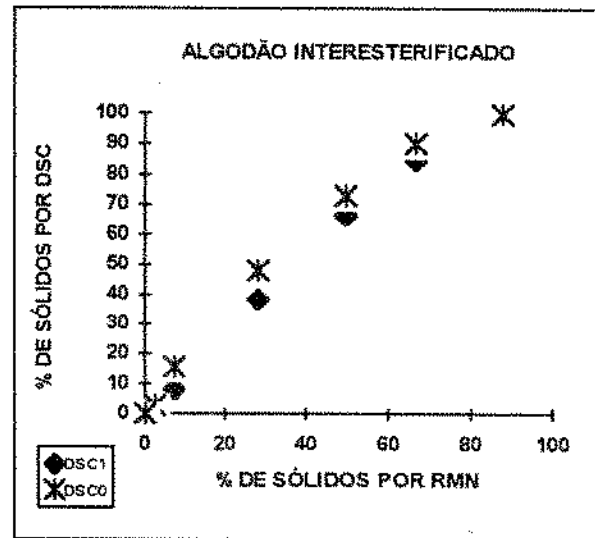
(a)



(b)



(c)

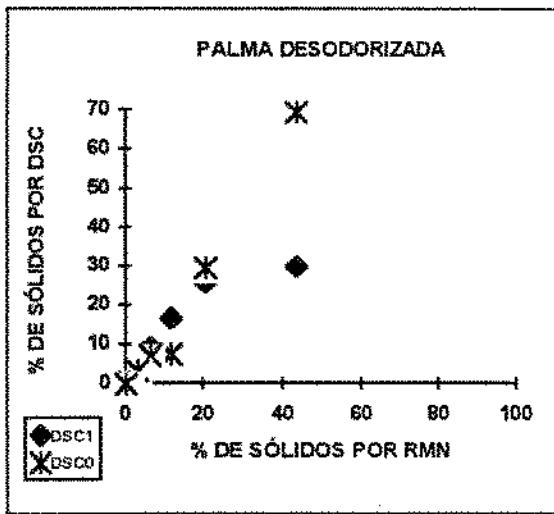


(d)

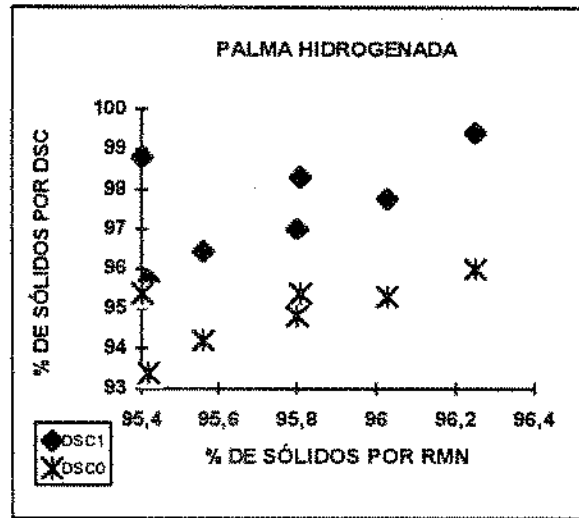
DSC1-Método de temperagem iniciando registro de DSC a -50°C /Cristalização lenta

DSC0-Método de temperagem iniciando registro de DSC a 0°C /Cristalização rápida

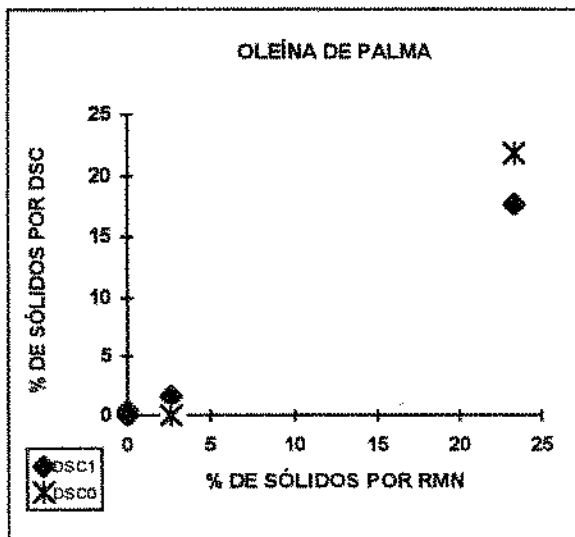
FIGURA 36. Gráficos % de sólidos por RMN versus % de sólidos por DSC para: (a) óleo de soja hidrogenado "N"; (b) óleo de soja hidrogenado "B"; (c) óleo de algodão hidrogenado e (d) óleo de algodão interesterificado.



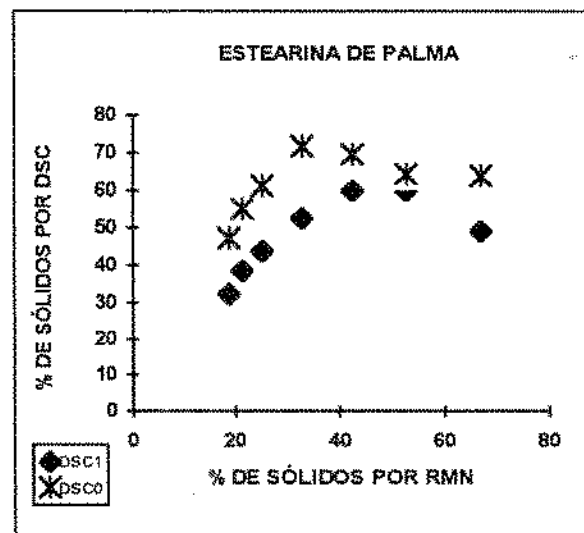
(a)



(b)



(c)

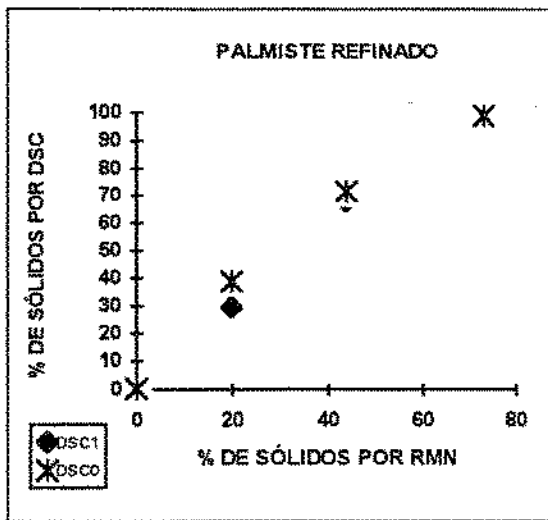


(d)

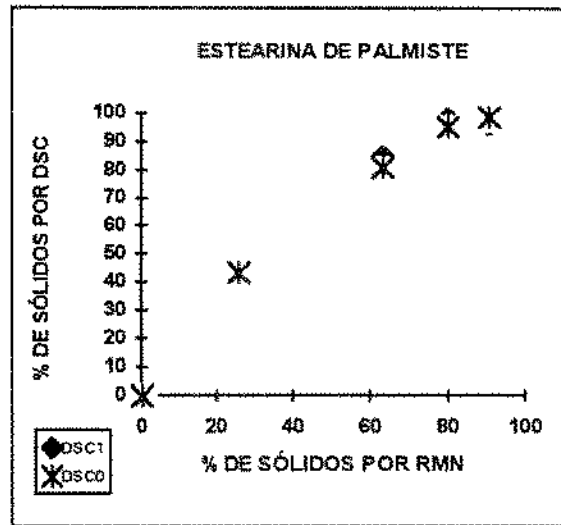
DSC1-Método de temperagem iniciando registro de DSC a -50°C /Cristalização lenta

DSC0-Método de temperagem iniciando registro de DSC a 0°C /Cristalização rápida

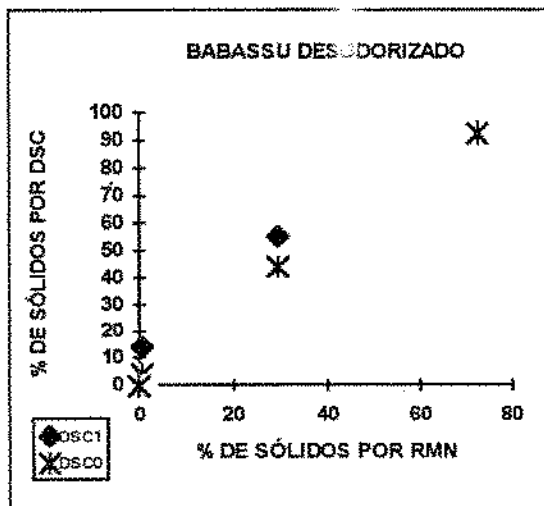
FIGURA 37. Gráficos % de sólidos por RMN versus % de sólidos por DSC para óleo de palma e derivados: (a) óleo desodorizado; (b) óleo hidrogenado; (c) oleína e (d) estearina.



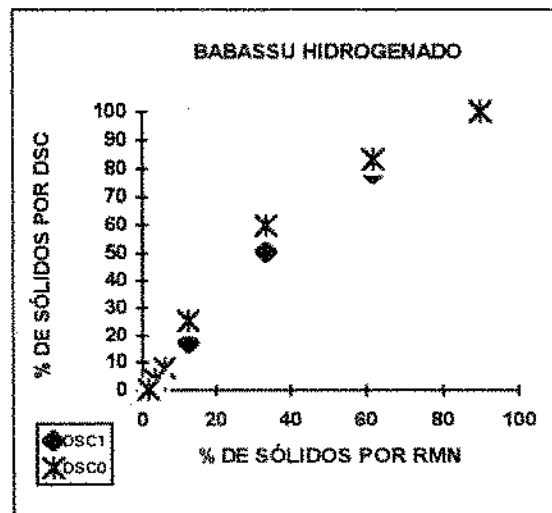
(a)



(b)



(c)



(d)

DSC1-Método de temperagem iniciando registro de DSC a -50°C /Cristalização lenta

DSC0-Método de temperagem iniciando registro de DSC a 0°C /Cristalização rápida

FIGURA 38. Gráficos % de sólidos por RMN versus % de sólidos por DSC para (a) óleo de palmiste refinado; (b) estearina de palmiste; (c) óleo babassu desodorizado e (d) óleo de babassu hidrogenado.

Por se tratar de técnicas que se baseiam em parâmetros completamente diferentes para cálculo de conteúdo de sólidos em óleos e gorduras (quantidade relativa de prótons na fase líquida e sólida para o RMN e entalpia de fusão para o DSC), não haveria como compará-las. Além disso, o RMN é um método estático permitindo melhor equilíbrio térmico da amostra durante a análise, enquanto que o DSC é dinâmico, sujeito à velocidade de aquecimento utilizada e ainda, as quantidades de amostra utilizadas são de magnitudes diferentes. BENTZ & BREIDENBACH (1969) já haviam sugerido que o DSC fosse considerado como uma nova técnica. Atualmente um comitê da AOCS (American Oil Chemists' Society) estuda um procedimento para análise de gorduras pela técnica do DSC.

5. COMENTÁRIOS FINAIS

O DSC demonstrou ser uma técnica versátil na determinação de valores de conteúdo de sólidos para gorduras, entalpias e temperaturas de transição de fase, além de fornecer curvas de fusão e de cristalização características para cada amostra. É um método rápido que possui ampla faixa de temperatura de trabalho, o que possibilita a determinação de temperatura e faixa de fusão e de cristalização de qualquer amostra, mesmo aquelas líquidas à temperatura ambiente.

Por se tratar de uma técnica sensível, influenciada por fatores como velocidade de aquecimento/resfriamento, história térmica da gordura e composição química, há necessidade de uma padronização de procedimentos a serem seguidos para que sejam obtidos dados reprodutíveis. A pouca quantidade de amostra utilizada na análise pode ser um problema pois nem sempre ela será representativa.

A análise do comportamento térmico de óleos e gorduras por DSC torna-se complexa pois estas substâncias são misturas cujos principais constituintes são os triglicerídios. Para uma melhor interpretação dos dados fornecidos pelas curvas de DSC é necessário a complementação com outras técnicas como difração de raio X no caso de estudos que envolvam polimorfismo e CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) para determinação de composição de triglicerídios, possibilitando assim um estudo completo.

6. CONCLUSÕES

-As curvas de DSC de óleos e gorduras sofrem influência da velocidade de aquecimento/resfriamento, causando mudanças nas formas das curvas e temperaturas características, mas as entalpias permanecem inalteradas.

-Cada amostra estudada possui temperaturas, entalpias e perfis de fusão e cristalização característicos.

-Entre amostras provenientes da mesma origem, por exemplo óleo refinado, hidrogenado, produtos de fracionamento (oleína e estearina) de óleo de palma, as entalpias de fusão e de cristalização variam de acordo com a % de ácidos graxos saturados e índice de iodo.

-A temperatura de fusão obtida por DSC apresenta-se maior do que o ponto de amolecimento.

-Na determinação de teor de sólidos por DSC, a forma das curvas é influenciada pela temperatura.

-Os valores de conteúdo de sólidos obtidos por DSC por áreas parciais são geralmente maiores do que aqueles obtidos pela técnica do RMN pulsante.

-A diferença entre valores de conteúdo de sólidos determinados pelas técnicas do RMN e DSC diminui à medida que a temperatura aumenta.

-A técnica do DSC pode ser utilizada como alternativa para determinação de conteúdo de sólidos e ponto de fusão para óleos e gorduras.

7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - AMELOTI, G.; BRIANZA, M.; LODIGIANI, P. Applicazioni e limiti della calorimetria differenziale esplorativa/D.S.C./ al rilevamento del sego nel burro. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse** 40: 557-564, 1983.
- 02 - AOCS - **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 3rd. ed., Champaign, 1988. v.1-2
- 03 - ARONHIME, J. S. Application of thermal analysis (DSC) in the study of polymorphic transformations. **Thermochimica Acta** 134: 1-14, 1988.
- 04 - BAILEY, A. E. **Melting and Solidification of Fats**. New York, Interscience, 1950. 357p.
- 05 - BENTZ, A. P. & BREIDENBACH, B. G. Evaluation of the differential scanning calorimetric method for fat solids. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 46(2): 60-63, 1969.
- 06 - BERGER, K. G.; SIEW, W. L.; OH, F. C. H. Factors affecting slip melting point of palm oil products. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 59(5):244-249, 1982.
- 07 - BERGER, K. G. & WRIGHT, W. B. Crystallization behaviour of palm oil. **PORIM Occasional Paper**, n.17, 1986.
- 08 - BILIADERIS, C. G. Differential scanning calorimetry in food research - a review. **Food Chemistry** 10: 239-265, 1983.
- 09 - BOBBIO, P. A. & BOBBIO, F. O. Água. In: BOBBIO, P. A. & BOBBIO, F. O. **Química do Processamento de Alimentos**. Campinas, Fundação Cargill, 1984. cap. 1, p. 7-28.
- 10 - BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis**. London, Chapman and Hall, 1988. p. 1-6, 23-49.
- 11 - BUSFIELD, W. K. & PROSCHOGO, P. N. Thermal analysis of palm stearine by DSC. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 67(3): 171-175, 1990a.

- 12 - BUSFIELD, W. K. & PROSCHOGO, P. N. Hydrogenation of palm stearine: changes in chemical composition and thermal properties. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 67(3): 176-181, 1990b.
- 13 - CEBULA, D. J. & SMITH, K. W. Differential scanning calorimetry of confectionery fats. Pure triglycerides: effects of cooling and heating rate variation. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 68(8): 591-595, 1991.
- 14 - CEBULA, D. J. & SMITH, K. W. Differential scanning calorimetry of confectionery fats: part II - effects of blends and minor components. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 69(10): 992-998, 1992.
- 15 - CROSS, C. K. Oil stability: a DSC alternative for the Active Oxygen Method. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 47(6): 229-230, 1970.
- 16 - DEMAN, L.; DEMAN, J. M.; BLACKMAN, B. Physical and textural evaluation of some shortenings and margarines, **Journal of the American Oil Chemists' Society** 66(1): 128-132, 1989.
- 17 - DEMAN, L.; DEMAN, J. M.; BLACKMAN, B. Physical and textural characteristics of some North American shortenings. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 68(2): 63-69, 1991.
- 18 - DEROANNE, C. L'analyse calorimétrique différentielle, son intérêt pratique, pour le fractionnement de l'huile de palme et la détermination de la teneur en phase solide. **Lebensmittel, Wissenschaft und Technologie** 10:251-255, 1977.
- 19 - DODD, J. W. & TONGE, K. H. **Thermal Methods**. London, John Wiley & Sons, 1987. 337p.
- 20 - D'SOUZA, V.; DEMAN, J. M.; DEMAN, L. Short spacings and polymorphic forms of natural and commercial solid fats: a review. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 67(11): 835-843, 1990.
- 21 - D'SOUZA, V.; DEMAN, L.; DEMAN, J. M. Chemical and physical properties of the high melting glyceride fractions of commercial margarines. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 68(3): 153-162, 1991a.

- 22 - D'SOUZA, V.; DEMAN, L.; DEMAN, J. M. Polymorphic behavior of high melting glycerides from hydrogenated canola oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society** **68**(12): 907-911, 1991.
- 23 - D'SOUZA, V.; DEMAN, J. M.; DEMAN, L. Chemical and physical properties of the solid fats in commercial soft margarines. **Journal of the American Oil Chemists' Society** **69**(12):1198-1205, 1992.
- 24 - DYSZEL, S. M. A rapid screening technique for vegetable oil identity by sub-ambient DSC. **Thermochimica Acta** **57**: 209-221, 1982.
- 25 - DYSZEL, S. M. Characterization of macadamia nuts by differential scanning calorimetry for country of origin. **Thermochimica Acta** **166**: 291-300, 1990.
- 26 - DYSZEL, S. M. & BAISH, S. K. Characterization of tropical oils by DSC. **Thermochimica Acta** **212**: 39-49, 1992.
- 27 - DYSZEL, S. M. & PETTIT, B. C. Determination of the country of origin of pistachio nuts by DSC and HPLC. **Journal of the American Oil Chemists' Society** **67**(12): 947-951, 1990.
- 28 - FOUAD, F. M.; van de VOORT, F. R.; MARSHALL, W. D.; FARRELL, P. G. A critical evaluation of thermal fractionation of butter oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society** **67**(12): 981-987, 1990.
- 29 - FYANS, R. L. The evolution of differential scanning calorimetry: a review. **Thermochimica Acta** **92**: 385-389, 1985.
- 30 - GEGIOU, D. & GEORGOULI, M. A comparative study of olive oil and reesterified oils by differential scanning calorimetry. **Fette Seifen Anstrichmittel** **84**(9): 359-362, 1982.
- 31 - GIBON, V.; BLANPAIN, P.; DURANT, F.; DEROANNE, C. Application de la diffraction des rayons X, de la resonance magnetique nucleaire et de l'analyse calorimetrique differentielle a l'etude du polimorphisme et de l'intersolubilite des triglycerides PPP, PSP et POP. **Belgian Journal of Food Chemistry and Biotechnology** **40**(5):119-133, 1985.

- 32 - GRAY, M. S. & LOVEGREN, N. V. Polymorphism of saturated triglycerides II. 1,3 - dipalmito triglycerides. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 55(8):601-606, 1978.
- 33 - HAGEMANN, J. W.; TALLENT, W. H.; BARNE, J. A.; ISMAIL, I. A.; GUNSTONE, F. D. Polymorphism in single acid triglycerides of positional and geometric isomers of octadecenoic acid. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 52(6): 204-207, 1975.
- 34 - HAGEMANN, J. W.; TALLENT, W. H.; KOLB, K. E. Differential scanning calorimetry of single acid triglycerides: effect of chain length and unsaturation. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 49(2):118-123, 1972.
- 35 - HAMPSON, J. W. & ROTHBART, H. L. Heats of fusion for some triglycerides by differential scanning calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 46(3):143-144, 1969.
- 36 - HANNEWIJK, J. & HAIGHTON, A. J. Differential thermal analysis. III. Melting curves of oils and fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 35(9):457-461, 1958.
- 37 - HARTMAN, L. & LAGO, R. C. Rapid determination of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice** 22(8): 475-476, 494, 1973.
- 38 - HASSEL, R. L. Thermal analysis: an alternative method of measuring oil stability. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 53(5):179-181, 1976.
- 39 - HERRERA, M. L. & AÑÓN, M. C. Crystalline fractionation of hydrogenated sunflowerseed oil. II. Differential scanning calorimetry (DSC). **Journal of the American Oil Chemists' Society** 68(11): 799-803, 1991.
- 40 - HERRERA, M. L.; SEGURA, J. A.; RIVAROLA, G. J.; AÑÓN, M. C. Relationship between cooling rate and crystallization behavior of hydrogenated sunflowerseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 69(9): 898-905, 1992.
- 41 - IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). **Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives**. 7th. ed., Oxford, 1987.

- 42 - KAISERSBERGER, E. DSC investigations of the thermal characterization of edible fats and oils. **Thermochimica Acta** 151: 83-90, 1989.
- 43 - KAISERSBERGER, E. Application of heat-flux DSC for the characterization of edible fats and oils. **Analytical Proceedings** 27(3):64-65, 1990.
- 44 - KANKARE, V. & ANTILA, V. Melting characteristics of milk fat fractions and fat mixtures. **Meijeritieteellinen Aikakauskerja** 46(1): 25-35, 1988.
- 45 - KAWAMURA, K. the DSC thermal analysis of crystallization behavior in palm oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 56(8): 753,758, 1979.
- 46 - KAWAMURA, K. The DSC thermal analysis of crystallization behavior in palm oil, II. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 57(1): 48-51, 1980.
- 47 - KOWALSKI, B. Determination of oxidative stability of edible vegetable oils by pressure differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta** 156: 347-358, 1989.
- 48 - KOWALSKI, B. Sub-ambient differential scanning calorimetry of lard and lard contaminated by tallow. **International Journal of Food Science and Technology** 24: 415-420, 1989.
- 49 - LADBROOKE, B. D. & CHAPMAN, D. Thermal analysis of lipids, proteins and biological membranes. **Chemistry and Physics of Lipids** 3:304-367, 1969.
- 50 - LAMBELET, P. Comparison of N.M.R. and D.S.C. methods for determining solid content of fats. Application to milk fat and its fractions. **Lebensmittel, Wissenschaft und Technologie** 16:90-95, 1983a.
- 51 - LAMBELET, P. Comparison of N.M.R. and D.S.C. methods for determining solid content of fats. Application to cocoa butter and its admixtures with milk fat. **Lebensmittel, Wissenschaft und Technologie** 16:200-202, 1983b.
- 52 - LAMBELET, P.; SINGHAL, O. P.; GANGULI, N. C. Detection of goat body fat in ghee by differential thermal analysis. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 57(10): 364-366, 1980.

- 53 - LAPEDES, D. N. ed. **McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms**. McGraw-Hill, New York, 1976. 1634p.
- 54 - LEVY, P. F.; NIEUWEBOER, G.; SEMANSKI, L. C. Pressure differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta** 1: 429,439, 1970.
- 55 - LOVEGREN, N. V. & GRAY, M. S. Polymorphism of saturated triglycerides I. 1,3 - diestearo triglycerides **Journal of the American Oil Chemists' Society** 55(3):310-316, 1978.
- 56 - LOVEGREN, N. V.; GRAY, M. S.; FEUGE, R. O. Polymorphic changes in mixtures of confectionery fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 53(2): 83-88, 1976.
- 57 - LUND, D. B. Applications of Differential Scanning Calorimetry in foods. In: PELEG, M. & BAGLEY, E. B, Ed. **Physical Properties of Foods**. Westport, AVI, 1983. cap. 4, p.125-143.
- 58 - MA, C. -Y.; HARWALKAR, V. R.; MAURICE, T. J. Instrumentation and techniques of thermal analysis in food research. In: HARWALKAR, V. R. & MA, C. -Y., ed. **Thermal analysis of foods**. London, Elsevier, 1990. cap. 1, p. 1-15.
- 59 - MARCUS, J. G. & PURI, P. S. Manufactured hard butters. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 55(8):610a-612a, 1978.
- 60 - McNAUGHTON, J. L. & MORTIMER, C. T. Differential Scanning Calorimetry. In: SKINNER, H. A. ed. **International Reviews in Science: Physical Chemistry. Series 2**. London, Butterworths, 1975. p. 1-44.
- 61 - MILLER, W. J.; KOESTER, W. H.; FREEBERG, F. E. The measurement of fatty solids by differential scanning calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 46(7): 341-343, 1969.
- 62 - NG, W. L. a study of the kinetics of nucleation in a palm oil melt. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 67(11): 879-882, 1990.
- 63 - OH, F. C. H. Thermal analysis of palm oil and other oils. **PORIM Bulletin** 11:24-33, 1985.

- 64 - PEREIRA, T. A. & DAS, N. P. The effects of flavonoids on the thermal autoxidation of palm oil and other vegetable oils determined by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta** 165: 129-137, 1990.
- 65 - PERKIN ELMER. **Delta Series DSC7 Differential Scanning Calorimeter**. Norwalk, 1987 (catálogo).
- 66 - PERSMARK, U.; MELIN, K. A.; STÅHL, P. O. Palm oil, its polymorphism and solidification properties. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse** 43: 301-306, 1976.
- 67 - RAEMY, A.; FROELICHER, J.; LOELIGER, J. Oxidation of lipids studied by isothermal heat-flux calorimetry. **Thermochimica Acta** 114: 159-164, 1987.
- 68 - RAEMY, A. & LAMBELET, P. Thermal behaviour of foods. **Thermochimica Acta** 193: 417-439, 1991.
- 69 - REK, J. H. M. Oils, fats, soaps and waxes. In: MACKENZIE, R. C., Ed. **Differential Thermal Analysis**. v.2, New York, Academic Press, 1972. p. 473-492.
- 70 - RIVAROLA, G.; SEGURA, J. A.; AÑÓN, M. C.; CALVELO, A. Crystallization of hydrogenated sunflower-cottonseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 64(11): 1538-1543, 1987.
- 71 - ROSSELL, J. B. Differential scanning calorimetry of palm kernel oil products. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 52(12):505-511, 1975.
- 72 - SEGURA, J. A.; HERRERA, M. L.; AÑÓN, M. C. Storage of commercial margarine at different temperatures. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 67(12): 989-992, 1990.
- 73 - SKOOG, D. A. & LEARY, J. J. Thermal methods. In: **Principles of Instrumental Analysis**. Fortworth, Saunders College Publishing, 1992. Cap. 23, p. 568-577.
- 74 - TIMMS, R. E. Phase behaviour of fats and their mixtures. **Progress in Lipid Research** 23: 1-38, 1984.

- 75 - WALKER, R. C. & BOSIN, W. A. Comparison of SFL, DSC and NMR methods for determining solid-liquid ratios in fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 48(2): 50-53, 1971.
- 76 - WEISS, T. J. **Food oils and their uses**. Westport, AVI, 1980. 2.ed. p.27-28.
- 77 - WILLE, R. L. & LUTTON, E. S. Polymorphism of cocoa butter. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 43(8):491-496, 1966.
- 78 - WILLNER, T.; SITZMANN, W.; MÜNCH, E. -W. Cocoa butter replacers produced by dry fractionation; **ANNUAL MEETING OF THE AOCS 81.**, Baltimore, Ap. 22-25, 1990.
- 79 - WRIGHT, D. J. Application of DSC to the study of food behaviour. **Analytical Proceedings** 23(11): 389-390, 1986.
- 80 - YAP, P. H.; DEMAN, J. M.; DEMAN, L. Chemical and physical properties of palm oil and palm olein as affected by hydrogenation. **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal** 22(3):243-248, 1989a.
- 81 - YAP, P. H.; DEMAN, J. M.; DEMAN, L. Crystallization rates of palm oil and modified palm oils. **Fat Science Technology** 91(5):178-180, 1989b.

APÊNDICE I

Valores médios de determinações de conteúdo de sólidos por RMN e DSC

Amostra	Método	Temperatura (°C)						
		10	20	25	30	35	37,5	40
SON	RMN	55,64	30,83	18,13	7,85	1,86	0,62	-
	DSC1	64,3	39,7	23,0	8,1	0,3	-	-
	DSC0	89,7	51,9	31,1	12,3	0,8	0,1	-
SOB	RMN	76,81	56,07	40,57	23,19	9,45	4,91	1,38
	DSC1	84,3	70,1	57,2	38,8	18,3	9,2	2,5
	DSC0	98,9	88,4	72,5	52,8	28,0	16,1	6,1
AGH	RMN	51,21	29,10	17,61	8,19	1,44	-	-
	DSC1	65,5	48,9	33,2	16,1	1,8	-	-
	DSC0	90,3	39,1	17,0	2,1	-	-	-
AGI	RMN	87,65	66,65	49,74	28,52	7,45	2,54	0,12
	DSC1	99,1	85,1	66,3	37,5	7,0	0,6	0,1
	DSC0	99,8	91,5	74,7	49,9	16,1	2,6	-
PMD	RMN	43,38	20,65	12,06	6,66	3,17	1,17	0,07
	DSC1	30,0	25,7	16,1	8,4	2,1	0,5	0,05
	DSC0	67,8	28,5	5,9	6,8	2,9	0,3	-
PME	RMN	67,15	52,78	42,34	32,84	25,14	21,42	18,72
	DSC1	49,1	60,0	60,2	52,4	43,7	38,4	32,2
	DSC0	64,7	64,0	69,2	72,3	62,6	56,3	48,2
PMO	RMN	23,41	2,68	0,02	-	-	-	-
	DSC1	17,1	1,7	0,4	-	-	-	-
	DSC0	21,9	-	-	-	-	-	-
PMH	RMN	96,25	95,40	95,81	96,03	95,8	95,56	95,42
	DSC1	99,5	98,8	98,3	97,7	96,8	96,3	95,5
	DSC0	95,3	95,1	95,2	95,2	94,5	94,4	93,7
PKR	RMN	73,23	44,03	19,91	-	-	-	-
	DSC1	97,2	61,2	22,1	-	-	-	-
	DSC0	98,7	70,3	36,7	0,4	-	-	-
PKE	RMN	90,58	80,08	63,47	25,81	0,12	-	-
	DSC1	96,1	98,3	85,6	43,7	-	-	-
	DSC0	98,2	95,2	81,1	39,7	0,2	-	-
BBD	RMN	72,52	29,55	0,60	-	-	-	-
	DSC1	89,1	42,8	7,0	-	-	-	-
	DSC0	94,5	46,1	5,0	-	-	-	-
BBH	RMN	90,11	62,17	33,37	12,42	5,81	3,43	1,4
	DSC1	99,0	76,9	49,6	18,5	6,4	2,7	0,3
	DSC0	100,0	81,4	56,4	21,2	7,1	3,3	0,3

DSC1-método de temperagem com curva registrada à temperatura inicial de -50°C/Cristalização lenta

DSC0-método de temperagem com curva registrada à temperatura inicial de 0°C/Cristalização rápida