



VALÉRIA DA SILVA SANTOS

**“ESTRUTURAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA E EMULSÕES
UTILIZANDO ÓLEO DE PALMA TOTALMENTE HIDROGENADO
E LECITINA DE SOJA”**

**CAMPINAS
2014**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

VALÉRIA DA SILVA SANTOS

**“ESTRUTURAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA E EMULSÕES UTILIZANDO
ÓLEO DE PALMA TOTALMENTE HIDROGENADO E LECITINA DE SOJA”**

**Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos
para obtenção do título de Mestra em Tecnologia de Alimentos.**

Orientador: Prof. Dr. Chiu Chih Ming

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA VALÉRIA DA SILVA SANTOS,
E ORIENTADA PELO PROF. DR. CHIU CHIH MING**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2014**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano de Souza – CRB8/5816

Santos, Valéria da Silva, 1988-
Sa59e Estruturação de óleo de palma e emulsões utilizando óleo de palma
totalmente hidrogenado e lecitina de soja / Valéria da Silva Santos -- Campinas,
SP: [s.n.], 2014.

Orientador: Ming Chih Chiu.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia de Alimentos.

1. Cristalização. 2. Óleo de palma. 3. Oleína de palma. 4. Emulsões. I. Chiu,
Ming Chih. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de
Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Structuring of palm oil and palm oil emulsion using fully
hydrogenated palm oil an soy lecithin

Palavras-chave em inglês:

Crystalization

Palm oil

Palm olein

Emulsions

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Mestra em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Ming Chih Chiu [Orientador]

Ana Paula Badan Ribeiro

Jane Mara Block

Data da defesa: 31-03-2014

Programa de Pós Graduação: Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Chiu Chih Ming (Orientador)

Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP

Profa. Dra. Ana Paula Badan Ribeiro (Membro)

Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP

Profa. Dra. Jane Mara Block (Membro)

Ciência e Tecnologia de Alimentos – UFSC

Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano (Suplente)

Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP

Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli (Suplente)

Faculdade de Ciências Farmacêuticas - USP

***Dedico este trabalho à minha mãe e meu pai,
meus exemplos de vida.***

AGRADECIMENTOS

Embora uma dissertação seja pela sua finalidade acadêmica um trabalho para desenvolvimento profissional, me proporcionou crescimento e maturidade, não somente profissional, mas principalmente pessoal. Foi possível a partir de naturezas diversas que não podem e nem devem deixar de ser realçados. Por essa razão, desejo expressar os meus sinceros agradecimentos:

Primeiramente à minha família, aos meus pais, que desde o momento que decidi cursar pós-graduação em outra cidade não desfruto do convívio diário, agradeço pelo educação, amor, confiança, e apoio, e ao Érick meu irmãozinho de coração por toda alegria que me transmite.

Ao meu namorado Gabriel pelo amor, cumplicidade, respeito, e por me fazer mais feliz a cada dia. Mesmo do outro lado do oceano, como dizemos “*sem falhar a parceria!*” (risos), esteve presente nos momentos de alegria e principalmente nos difíceis, com paciência e é claro muitos “*puxões de orelhas*”, sempre me incentivando, com uma grande parcela no meu desenvolvimento pessoal e profissional.

À minha segunda família, Maria Aparecida, Roberto, Vanda e Leonardo, que me acolheu com muito carinho.

À Profa. Dra. Rosane ex-orientadora de iniciação científica, que cultivou em mim o espírito de pesquisa, sempre disposta a ajudar em assuntos profissionais e pessoais, “*que vive rezando ajoelhada em milhos*” (risos), uma grande amiga considerada segunda mãe.

À Profa. Dra. Mírian pela amizade, sempre com ricas palavras de carinho.

À Daniele uma “Uva”, pela amizade verdadeira e por todos os momentos de reencontro no Rio grande do Sul, principalmente dos fins de tarde com nosso bom amigo chimarrão e muita filosofia.

Às amigas Adriana, Nathalie, Gabrielle, Michele, Flávia e Vanessa, heranças da graduação para a vida toda, e especialmente a Dianini pelo carinho de irmã.

À “família campineira” Kamila, Welliton, Fabiane, Vitor, Georgia, Marcio, Milene, Rita, Gustavo, Alexandre, Thais, Meg e Willian, amigos que

AGRADECIMENTOS

compartilharam os prazeres e dificuldades desta jornada. Em especial a mineirinha “*chorona*” ops Kamila pelos dois anos de convivência com muito pão de queijo, “*brigas*” e risadas. À Fabi outra “*chorona de plantão*”, por dividir muitos momentos de alegria e aflição, regados a muita comida, sempre disposta a fazer bolos e pipocas com melado e salgada para acompanhar o chimarrão, uma parceria agradável para todas as horas.

Gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Chiu Chih Ming pela amizade, e principalmente oportunidade e confiança em mim depositada.

Aos colegas do laboratório, Profa Dra. Lireny, Prof. Dr. Daniel, Dr. Renato, às técnicas de laboratório e os alunos Ingrid, Maria Cristina, Glaziele, Julio, Aliciane e Thais e especialmente ao aluno de iniciação científica João, a todos agradeço pelo auxílio durante a realização do trabalho e pelos momentos de descontração.

Ao Laboratório de cereais, em especial ao Prof. Dr. Yoon pela oportunidade do estágio de conclusão da graduação, motivo pelo qual instigou a vontade de permanecer em Campinas para a realização do mestrado.

Também agradeço aos membros da Banca avaliadora deste trabalho pelas correções e sugestões. Em especial Profa Dra. Ana Paula Badan Ribeiro pelos conselhos profissionais.

Agradeço a Capes pela concessão da bolsa e à UNICAMP pela formação profissional.

Gostaria que todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e não foram aqui citados, sintam-se agradecidos.

Por fim, e não menos importante, gostaria de agradecer a Deus por me acompanhar e guiar em todos os momentos de minha caminhada.

RESUMO GERAL

O óleo de palma (PO) destaca-se por ser uma matéria-prima com grande potencial de aplicação em diversos produtos. Porém, quando aplicado de maneira isolada, apresenta cristalização lenta, gerando problemas para a indústria de alimentos. A fim de acelerar a cristalização utilizam-se compostos que podem, além de contribuir para a redução do período de indução, atuar como agentes estruturantes, atual foco em desenvolvimento na área de óleos e gorduras. Este estudo tem por objetivos avaliar o efeito da adição de óleo de palma totalmente hidrogenado - *hardfat* de palma (HP) e lecitina de soja desengordura (SL) como agentes estruturantes em óleo de palma, em misturas de óleo de palma com oleína palma e respectivas emulsões A/O. Os parâmetros avaliados foram a cinética de cristalização, o perfil de sólidos, consistência das gorduras puras e emulsionadas, a estabilidade das emulsões e a microestrutura. A incorporação de HP ao óleo de palma refinado e em misturas do óleo de palma com oleína de palma induziu mudanças significativas no comportamento de cristalização tanto nas gorduras como nas emulsões, quando comparado à adição de SL. Foi possível verificar que o comportamento de cristalização de gorduras puras e emulsionadas é diferente, a presença de água no sistema retarda o início da cristalização. Algumas emulsões com HP apresentaram-se estáveis após 8 dias de ciclagem, mesmo sem o emprego de emulsificante (SL). Os resultados indicam que o HP atua como núcleo preferencial de cristalização e o sinergismo entre a SL e o HP foi evidenciado, ambos atuando positivamente como agentes estruturantes. A SL promoveu interações entre os cristais de gordura, conferindo maior consistência às amostras e características favoráveis quanto ao parâmetro espalhabilidade.

Palavras chaves: Cristalização; Óleo de palma; Oleína de palma; Emulsões.

ABSTRACT

Palm oil (PO) stands out being a raw material with great potential for application in many products. However, when applied alone, has slow crystallization, causing problems for the food industry. In order to accelerate palm oil crystallization some compounds are they can, besides contributing to the reduction of the induction period, act as structuring agents, this is a current focus on development in the fats and oils area. This study aims to evaluate the adding effect of fully hydrogenated palm oil (palm hardfat - HP) and de-oiled soy lecithin (SL) as structuring agents in palm oil, blends of palm olein and palm oil and their A/O emulsions. We evaluated the kinetics of crystallization, the solid fat content profile (SFC) and consistency of pure and emulsified blends of fats, it was also verified the stability of emulsions and microstructure. The incorporation of HP in refined palm oil and blends with palm olein induce significant changes in crystallization behavior in both fats and emulsions when compared to only SL adding. It can be seen that the crystallization behavior of pure and emulsified was different, the presence of water in the system slows the onset of crystallization. Some emulsions were stable for 8 days after cyclization, even without the use of emulsifier (SL). HP acts as preferential crystallization nuclei and synergism between SL and HP was evidenced, both positively acting as structuring agents. SL promoted interactions between fat crystals, giving greater consistency to the samples and interesting features about the spreadability parameter.

Keywords: Crystallization, palm oil, palm olein, emulsions.

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
Tabela 1. Valores para o Expoente de <i>Avrami</i> (<i>n</i>) para diferentes tipos de crescimento e nucleação.....	8
Tabela 2. Composição em ácidos graxos do óleo de palma e de suas principais frações	12
Tabela 3. Composição de triacilgliceróis do óleo de palma refinado, oleína de palma e esteriana de palma.....	13
Tabela 4. Sistemas empregados como agentes estruturantes em óleos líquidos.	23
Tabela 5. Classificação de produtos gordurosos segundo <i>yield value</i>	36
ARTIGO 1	47
<i>HARDFAT</i> DE PALMA E LECITINA DE SOJA COMO ESTRUTURANTES EM ÓLEO DE PALMA E OLEÍNA DE PALMA.....	47
Tabela 1. Valores para o expoente de <i>Avrami</i> (<i>n</i>) para diferentes tipos de crescimento e nucleação	53
Tabela 2. Classificação de produtos gordurosos segundo <i>yield value</i>	55
Tabela 3. Composição em ácidos graxos do óleo de palma, oleína de palma e <i>hardfat</i> de palma.....	56
Tabela 4. Composição em triacilgliceróis do óleo de palma, oleína de palma e <i>hardfat</i> de palma	57
Tabela 5. Período de indução “ τ ”, SFC máximo, constante de <i>Avrami</i> , <i>k</i> , expoente de <i>Avrami</i> , <i>n</i> , e o coeficiente de determinação, R^2 das amostras compostas de óleo de palma e oleína de palma com <i>hardfat</i> de palma (1, 3 e 5 %) e / ou lecitina (1 %), submetidas à cristalização isotérmica à 20 °C...	59
Tabela 6. Resultado da análise de consistência das amostras a partir do parâmetro <i>yield value</i> em função da temperatura de análise (25 °C).....	67
ARTIGO 2	77
ATUAÇÃO DE LECITINA DE SOJA DESENGORDURADA E <i>HARDFAT</i> DE PALMA COMO ESTRUTURANTES EM EMULSÕES A/O.....	77
Tabela 1 Valores para o Expoente de <i>Avrami</i> (<i>n</i>) para diferentes tipos de crescimento e nucleação....	83
Tabela 2 Classificação de produtos gordurosos segundo <i>yield value</i>	85
Tabela 4 Consistência das emulsões a partir do parâmetro <i>yield value</i> , em função da temperatura de análise (25°C).....	94
Tabela 5 Resultados da avaliação da estabilidade de emulsões O/A submetidas ao processo de ciclicização, com exposição a diferentes temperaturas (5 e 35°C), em porcentagem (%) de exsudação de óleo e/ou água.	97

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
Figura 1 - Três formas cristalinas da sub-célula.	9
Figura 2. Formas polimórficas típicas de triacilgliceróis.	9
Figura 3. Ilustração dos mecanismos que promovem a desestabilização de emulsões.	17
Figura 4. Representação esquemática de cristais de gordura na interface água/óleo de emulsões: A) maior quantidade de cristais de gordura e B) menor quantidade de cristais de gordura.	20
Figura 5. Hierarquia estrutural em redes cristalinas de gordura coloidais.	24
Figura 6. Representação esquemática de formação de micelas a partir de moléculas anfífilas em óleo.	25
Figura 7. Representação esquemática da estrutura da fosfatidilcolina.	29
ARTIGO 1	47
<i>Figura 1. Curvas de cristalização do óleo de palma e de misturas de óleo de palma e oleína de palma, submetidas à cristalização isotérmica a 20 °C : a) 100 % PO b) 75 % PO + 25 % OL; c) 50 % PO + 50 % OL e d) 25 % PO + 75 % OL; HP = Adição de hardfat de palma (1, 3 e 5 %); SL = Adição de 1 % de lecitina de soja desengordurada.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 2. Curvas do conteúdo de gordura sólida do óleo de palma e de misturas de óleo de palma e oleína de palma: a) 100 % PO b) 75 % PO + 25 % OL; c) 50 % PO + 50 % OL e d) 25 % PO + 75 % OL; HP = Adição de hardfat de palma (1, 3 e 5 %); SL = Adição de 1% de lecitina de soja desengordurada.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 3. Imagens da estrutura cristalina das amostras com substituição de 25 % do óleo de palma por oleína: a) sem o emprego de agentes estruturantes; b) com 1 % de lecitina de soja desengordurada; c) com 1 % de hardfat de palma e d) com 1 % de lecitina de soja desengordurada e 1 % de hardfat de palma, com aumento de 20x</i>	<i>70</i>
ARTIGO 2	77
Fig. 1 Fluxograma do processo de cicização das emulsões para avaliar estabilidade.	83
Fig. 2 Curvas de cristalização das emulsões A/O (20:80m/m) com fase oleosa composta por óleo de palma (PO) e oleína de palma (OL): a) 100% PO; b) 75%PO+25%OL; c) 50%PO+50%OL; d) 25%PO+75%OL; Adição de 1, 3 e 5% <i>hardfat</i> de palma (HP1, HP3 e HP5) e/ou 1% de lecitina de soja desengordurada (SL), submetidas à cristalização isotérmica a 20°C.	87
Fig. 3 Curvas do conteúdo de gordura sólida das emulsões A/O (20:80m/m) com fase oleosa composta por óleo de palma (PO) e oleína de palma (OL): a) 100% PO; b) 75%PO+25%OL; c) 50%PO+50%OL; d) 25%PO+75%OL; Adição de 1, 3 e 5% <i>hardfat</i> de palma (HP1, HP3 e HP5) e/ou 1% de lecitina de soja desengordurada (SL).	92

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS	5
CRISTALIZAÇÃO DE GORDURAS	6
NUCLEAÇÃO	6
CRESCIMENTO	7
EVENTOS PÓS-CRISTALIZAÇÃO	9
ÓLEO DE PALMA	11
CRISTALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA	13
CRISTALIZAÇÃO EM EMULSÕES	18
AGENTES ESTRUTURANTES	22
ESTRUTURAÇÃO TRADICIONAL A PARTIR DE TRIACILGLICERÓIS (TAG)	23
ESTRUTURAÇÃO NÃO-TRADICIONAL DE TRIACILGLICERÓIS (TAG)	24
MISTURA DE ESTRUTURANTES	26
• <i>Hardfat</i> de palma	27
• Lecitina de soja	28
PRINCIPAIS TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS AO ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE SISTEMAS LIPÍDICOS	30
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	30
• Conteúdo de gordura sólida	30
• Isotermas de cristalização	32
MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA	33
CONSISTÊNCIA	34
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37
ARTIGO 1	47
<i>HARDFAT</i> DE PALMA E LECITINA DE SOJA COMO ESTRUTURANTES EM ÓLEO DE PALMA E OLEÍNA DE PALMA.....	47
RESUMO.....	49
INTRODUÇÃO	50
PARTE EXPERIMENTAL.....	51
<i>Material e métodos</i>	51
<i>Matérias primas</i>	51
<i>Caracterização química das matérias-primas</i>	51
<i>Composição em ácidos graxos</i>	51
<i>Índice de iodo calculado</i>	51
<i>Composição teórica em triacilgliceróis</i>	52
<i>Preparação das misturas</i>	52
<i>Caracterização física das misturas</i>	52
<i>Isoterma de cristalização</i>	52
<i>Conteúdo de gordura sólida (SFC)</i>	53
<i>Consistência</i>	54

SUMÁRIO

<i>Microscopia de luz polarizada</i>	55
<i>Análise estatística</i>	55
RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
<i>Composição em ácidos graxos</i>	56
<i>Índice de iodo calculado</i>	57
<i>Composição triacilglicérica</i>	57
<i>Isotermas de cristalização</i>	58
<i>Conteúdo de gordura sólida</i>	64
<i>Consistência</i>	67
<i>Microscopia de luz polarizada</i>	69
CONCLUSÃO	71
AGRADECIMENTOS	72
REFERÊNCIAS	72
ARTIGO 2	77
ATUAÇÃO DE LECITINA DE SOJA DESENGORDURADA E <i>HARDFAT</i> DE PALMA COMO ESTRUTURANTES EM EMULSÕES A/O	77
Resumo	79
Introdução	80
Material e métodos	81
Matérias primas.....	81
Preparo das amostras.....	81
Caracterização física das amostras	81
Conteúdo de gordura sólida (SFC)	81
Isoterma de cristalização	82
Estabilidade	83
Consistência.....	84
Análise estatística	85
Resultados e discussão	85
Isoterma de cristalização	85
Conteúdo de gordura sólida (SFC)	91
Consistência	93
Estabilidade	96
Conclusões	100
Agradecimentos	100
Referências	101
CONCLUSÃO GERAL	105
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A/O	Emulsão água-em-óleo
AG	Ácido graxo
DAG	Diacilglicerol
HP	Óleo de palma totalmente hidrogenado – <i>Hardfat</i> de palma
O/A	Emulsão óleo-em-água
OL	Oleína de palma
PO	Óleo de palma refinado
PPP	Tripalmitina
RMN	Ressonância magnética nuclear
SFC	Conteúdo de gordura sólida – <i>Solid fat content</i>
SL	Lecitina de soja desengordurada
SSS	Triestearina
STS	Triestearato de sorbitana
TAG	Triacilglicerol

INTRODUÇÃO GERAL

O comportamento de cristalização de lipídios tem implicações importantes nos processamentos industriais, principalmente de produtos cujas características físicas dependem, em grande parte, da estrutura cristalina da fração gordurosa (AWAD; SATO, 2002).

O óleo de palma é uma matéria-prima com grande potencial de aplicação em diversos produtos. Entretanto, apresenta cristalização lenta, devido à presença de compostos minoritários, como os diacilgliceróis, que podem retardar a cristalização, resultando também em um empacotamento cristalino desordenado, com conseqüente contribuição negativa à textura e estabilidade, afetando conseqüentemente a qualidade dos produtos finais (RIINER, 1970, WATANABE et al., 1992, BERGEL, 2001).

Frente a esta situação, podem ser empregados agentes estruturantes com a finalidade de modular os eventos de cristalização envolvidos. Este representa foco atual em desenvolvimento na área de óleos e gorduras, visto que envolve uma grande variedade de potenciais aplicações industriais, tais como cosméticos, fármacos e principalmente emulsões alimentares, como maionese, *spreads*, manteiga, *chantilly* e sorvete (PERNETTI et al. 2007, TIPPETTS; MARTINI, 2009, ROGERS, 2009, THANASUKARN; PONGSAWATMANIT; MCCLEMENTS, 2004, BOT et al. 2011, OLIVEIRA, 2011).

Contudo, o desenvolvimento de produtos ricos em gordura com propriedades físicas desejáveis depende do conhecimento dos fatores principais que influenciam a cristalização e a fusão de lipídios. Na literatura é possível encontrar diversos estudos sobre cristalização de gorduras e em menor grau, a respeito de gorduras emulsionadas (CAMPBELL et al., 2001).

As emulsões em geral são consideradas sistemas altamente complexos, tanto em termos de composição quanto de estrutura (WALSTRA, 1988). Nestes sistemas a fase lipídica pode estar parcial ou totalmente cristalina, influenciando diretamente nas características físicas do produto, como estabilidade, reologia, aparência e textura (BOODE, 1991; DICKINSON; McCLEMENTS, 1995; FRASCH-MELNIK; NORTON, 2010).

Para poder inferir sobre os mecanismos de cristalização, diretamente relacionados às propriedades físicas das emulsões, torna-se necessário

INTRODUÇÃO GERAL

conhecer os eventos relacionados tanto à fase oleosa quanto às interações entre o óleo, a água e outros elementos que podem estar presentes no sistema. Uma vez que o comportamento de cristalização da fase oleosa apresentará mecanismos distintos quando na forma de emulsão.

Desta maneira, este estudo tem por objetivos avaliar o efeito da adição de *hardfat* de palma e lecitina de soja desengordura como agentes estruturantes em óleo de palma, em misturas de óleo de palma com oleína palma e suas respectivas emulsões água-em-óleo, que poderão contribuir para direcionar aplicações em uma grande variedade de produtos e processos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS

Os óleos e gorduras são alimentos fundamentais da dieta, pois além de constituir a principal fonte energética do organismo, aportam elementos indispensáveis, como vitaminas lipossolúveis, ácidos graxos essenciais e esteróides precursores de hormônios (GURR; HARWOOD, 1996). São designados como gorduras (sólidas) ou óleos (líquidos), de acordo com seu estado físico à temperatura ambiente. Desta maneira, possuem um papel significativo na formulação e desempenho de uma variedade de alimentos, pois contribuem para as propriedades físicas e organolépticas (O'BRIEN, 2004). Quimicamente, constituem-se de ésteres de glicerol e ácidos graxos, majoritariamente triacilgliceróis (LARSSON et al., 2006; FENNEMA et al., 2010).

A estrutura da gordura e de produtos gordurosos esta intimamente relacionada à formação de uma rede cristalina de triacilgliceróis, que admite diferentes configurações e influencia o comportamento reológico e térmico (NARINE; MARANGONI, 2002; TANG; MARANGONI, 2006).

Os triacilgliceróis são moléculas orgânicas bem conhecidas e, portanto, os ângulos e comprimentos das ligações entre os vários átomos dentro de cada molécula são estabelecidos baseando-se na química orgânica estrutural padrão. Mesmo assim não é fácil prever a estrutura cristalina particular formada por um conjunto de moléculas de triacilgliceróis de orientação estereoespecífica conhecida. A complexidade e a flexibilidade destas moléculas também permitem diferentes empacotamentos do mesmo conjunto de moléculas, levando à existência de diferentes formas polimórficas (NARINE; MARANGONI, 2002).

Muitos fatores influenciam a cristalização dos lipídios, especialmente a maneira como estes são resfriados a partir de seu estado líquido. Quando um óleo líquido é resfriado a fase sólida se separa e sua composição e quantidade dependem principalmente da velocidade de processo de resfriamento e das temperaturas inicial e final (LARSSON, 1994).

CRISTALIZAÇÃO DE GORDURAS

Cristalização é um termo que engloba os fenômenos relacionados à formação de estruturas cristalinas, e compreende os eventos de nucleação ou indução da cristalização, crescimento de cristais e eventos pós-cristalização (maturação dos cristais) (HARTEL, 2001; FENNEMA et al., 2010).

Segundo Toro-Vazquez et al. (2001) estes fenômenos ocorrem simultaneamente, porém a diferentes taxas, desde que exista variação contínua nas condições termodinâmicas que possibilitem a cristalização.

NUCLEAÇÃO

De maneira geral a nucleação ou indução da cristalização pode ser explicada como o agrupamento de moléculas que formam pequenos cristais organizados, gerados quando algumas moléculas lipídicas colidem, tornando-se associadas (FENNEMA et al., 2010). A indução da cristalização também pode ser definida como o tempo requerido para a formação de núcleos estáveis, sendo influenciado pelo grau de super-resfriamento e pela energia livre de nucleação (MARANGONI, 2005).

A nucleação pode ocorrer através de dois mecanismos, classificados em nucleação primária (homogênea ou heterogênea) e secundária. A nucleação de cristais que ocorre quando não existem impurezas ou intervenção de substratos externos é referida como nucleação homogênea primária, e a decorrente da presença de outros compostos no meio denominada nucleação heterogênea primária. Já a nucleação secundária refere-se ao processo pelo qual se formam novos núcleos de cristais em contato com os cristais pré-existentes ou com fragmentos de cristais, ocorrendo de maneira subsequente à nucleação primária (MARANGONI, 2005).

Tais eventos exigem uma variação de energia livre (ΔG) originada por uma contribuição positiva da área superficial, proporcional ao tamanho do sólido e a tensão interfacial sólido-líquido ($\Delta G_s > 0$). No entanto, quando um cristal é formado ocorre a diminuição da diferença do potencial químico entre o sólido e o líquido, que é proporcional ao volume modificado ($\Delta G_v < 0$). Somando estes efeitos, se obtém um aumento da variação da energia livre até atingir um máximo correspondente à energia livre de nucleação ($\Delta G_{\text{crítico}}$). A fim de

minimizar a energia livre, o sistema tende ao equilíbrio espontaneamente, ou seja, os núcleos menores se dissolvem, os maiores crescem e a variação da energia decresce (HARTEL, 2001; MARANGONI, 2005). Esta fase depende da formulação, tipo e concentração dos promotores ou inibidores de nucleação e das condições de processo, como o calor latente e taxa de transferência de massa (HARTEL, 2001).

CRESCIMENTO

A partir de núcleos cristalinos estáveis começa a ocorrer a difusão dos triacilgliceróis na solução, promovendo a incorporação e o crescimento de cristais (MARANGONI, 2005; FENNEMA et al., 2010).

O sistema é dependente da taxa de difusão, do tempo necessário para a agregação molecular na superfície do cristal e do grau de super-resfriamento. Outro fator importante é a viscosidade, que é inversamente proporcional à taxa de crescimento, podendo interferir no crescimento e na supersaturação do cristal, dificultando a difusão molecular e a dissipação do calor latente (MARANGONI, 2005).

Uma alternativa utilizada para o melhor entendimento do comportamento de cristalização de gorduras em geral, é aplicação do Modelo de *Avrami* (AVRAMI, 1939) ou suas versões modificadas (HERRERA; GATTI; HARTEL, 1999; MARANGONI, 2005; TORO-VAZQUEZ et al., 2000; WRIGHT et al., 2000), o qual consiste em um modelo matemático (Equação 1) empregado para prever o processo de crescimento de cristais e quantificar a cinética de cristalização. De acordo com Marangoni (2005), a equação de *Avrami* tem a seguinte forma:

$$\frac{SFC}{SFC_{m\acute{a}x.}} = 1 - e^{-kt^n}$$

[1]

Os parâmetros da equação fornecem informações sobre o processo de cristalização, onde: t indica o tempo do processo; SFC representa o conteúdo de gordura sólida com o tempo; $SFC_{m\acute{a}x.}$ indica o teor máximo de gordura sólida no equilíbrio; k corresponde à constante de *Avrami*, que leva em consideração

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

tanto da taxa de nucleação quanto a taxa de crescimento dos cristais; n se refere ao índice de cristalização ou expoente de *Avrami*, e indica o mecanismo de crescimento dos cristais, mais especificamente, o número de dimensões nas quais os núcleos crescem: na forma de agulhas, discos ou esferas, em 1, 2 ou 3 dimensões, respectivamente (MARANGONI, 2005).

A teoria de *Avrami* considera que a cristalização ocorre tanto pela nucleação quanto pelo crescimento dos cristais e assume que as condições de transformação são isotérmicas (WRIGHT et al., 2000; MARANGONI, 2005).

Através da obtenção de uma isoterma de cristalização é possível, a partir do Modelo de *Avrami*, inferir quanto ao tipo de crescimento dos cristais e nucleação esperada conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Valores para o Expoente de *Avrami* (n) para diferentes tipos de crescimento e nucleação

Tipo de crescimento*	Tipo de nucleação**	Expoente de Avrami (n)	Tipos de crescimento de cristais e de nucleação esperada
3	1	$3+1=4$	Crescimento esferulítico com nucleação esporádica
3	0	$3+0=3$	Crescimento esferulítico com nucleação instantânea
2	1	$2+1=3$	Crescimento tipo disco com nucleação esporádica
2	0	$2+0=2$	Crescimento tipo disco com nucleação instantânea
1	1	$1+1=2$	Crescimento tipo agulha com nucleação esporádica
1	0	$1+0=1$	Crescimento tipo agulha com nucleação instantânea

*Tipo de crescimento: 3 = esferulítico; 2 = disco; 1= agulha; **Tipo de nucleação: 1= esporádica; 2 = nucleação instantânea.

Fonte: Wright et al. (2000); McGauley; Marangoni (2002).

Admite-se, segundo o Modelo de *Avrami*, que quando determinados núcleos de cristais aparecem concomitantemente no início do processo de cristalização, ocorre a nucleação instantânea. No entanto, quando o número de núcleos aumenta linearmente com o tempo, tem-se a nucleação esporádica (MARANGONI, 2005).

EVENTOS PÓS-CRISTALIZAÇÃO

Após a formação da rede cristalina, podem ocorrer mudanças posteriores no empacotamento, interações e tamanho, dos cristais mesmo que o conteúdo de gordura sólida permaneça constante, fenômeno conhecido como polimorfismo (FENNEMA et al., 2010).

As gorduras são monotrópicas, com a capacidade de existir sob diversas formas cristalinas com diferentes empacotamentos moleculares. Os tipos mais comuns de empacotamento dos triacilgliceróis são hexagonal, ortorrômbico e triclinico, os quais são designados como as formas cristalinas α , β' e β , respectivamente (Figura 1) (SATO, 2001).

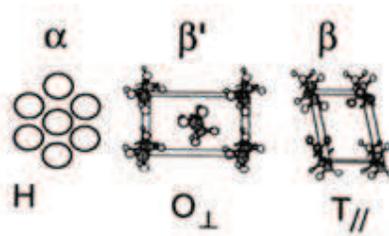


Figura 1 - Três formas cristalinas da sub-célula.

Fonte: Adaptado de Sato (2001).

É possível observar as diversas transformações polimórficas que envolvem a cristalização de triacilgliceróis através da Figura 2. A transformação polimórfica das gorduras sempre ocorre na direção da forma mais estável ($\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$), podendo passar ou não através da forma (β') (TIMMS, 1995).

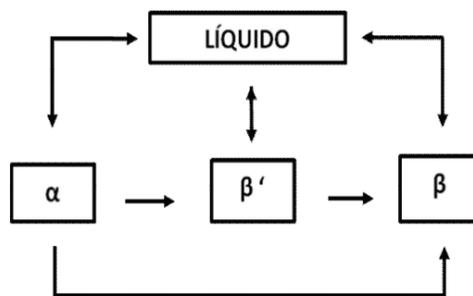


Figura 2. Formas polimórficas típicas de triacilgliceróis.

Fonte: Adaptado de Sato et al. (1999).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As formas polimórficas apresentam características distintas. Os cristais α são instáveis de vida curta, já os cristais na forma β' são metaestáveis, com tamanho relativamente pequeno e incorporam grande quantidade de óleo líquido na rede cristalina, contribuindo para a formação de gorduras mais macias, com boa aeração e propriedades de cremosidade. Ao contrário, a forma polimórfica β é densamente empacotada e mais estável, o que implica em maior consistência e ponto de fusão. Os cristais β são inicialmente pequenos, mas tendem a crescer em grandes aglomerados em forma de agulhas, promovendo uma sensação de arenosidade quando consumidos, com baixo potencial de aeração (TIMMS, 1995; SATO, 2001).

Desta maneira, sabe-se que a formação dos cristais e suas modificações polimórficas influenciam nas propriedades físicas, sensoriais e funcionais das gorduras, podendo apresentar alterações na consistência, estabilidade, espalhabilidade e palatabilidade (TORO-VAZQUEZ et al., 2001; SATO, 2001).

O desenvolvimento de produtos com propriedades físicas desejáveis depende do conhecimento dos fatores principais que influenciam na cristalização e na fusão de lipídios. Contudo, estas características podem ser alteradas, na presença de outros componentes, como proteínas, açúcares, emulsificantes, agentes estruturantes, água, entre outros. Portanto, torna-se importante o estudo da cristalização de lipídios não apenas em sistemas lipídicos contínuos, mas também em sistemas emulsionados, na presença de outros componentes (CAMPBELL; GOFF; ROUSSEAU, 2001, THANASUKARN; THANASUKARN; PONGSAWATMANIT; McCLEMENTS, 2004; TIPPETTS; MARTINI, 2009).

ÓLEO DE PALMA

A partir da polpa do fruto da palmeira (*Elaeis guineensis jacquin*), conhecida no Brasil como “dendazeiro”, obtem-se dois tipos de matérias-primas lipídicas: o óleo de palma, extraído do mesocarpo, e a gordura de palmiste, proveniente da semente do fruto (LIN, 2002) com rendimentos de 20-22% e 3-4%, respectivamente (SALUNKHE et al. 1992, DEFFENSE, 2009).

De acordo com Ghotra, Dyal e Narine (2002), a característica semi-sólida do óleo de palma em temperatura ambiente (25°C), é uma das propriedades físicas que o torna interessante para uma infinidade de usos em alimentos, como margarinas, óleos para fritura, dentre outros.

O óleo de palma bruto apresenta em sua composição química uma razão aproximada de 50/50 para ácidos graxos saturados/insaturados. Os ácidos graxos predominantes são o ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico e o ácido linoleico. É fonte natural de vitamina E (tocoferóis e tocotrienóis) e beta-caroteno (pró-vitamina A) (DEFFENSE, 2009). Também é caracterizado por outros componentes minoritários, como fitosteróis, glicolipídios, fosfolipídios, álcoois triterpênicos e hidrocarbonetos (GONÇALVES, 2004).

Através do fracionamento do óleo de palma refinado e desodorizado, podem-se obter frações com diferentes comportamentos térmicos, conhecidas como estearinas (fração sólida) e oleínas (fração líquida). O fracionamento envolve a cristalização a baixas temperaturas, seguindo-se uma etapa de filtração para separar as frações líquida e sólida (GEE, 2007).

Na Tabela 2, encontra-se a composição em ácidos graxos do óleo de palma e das suas principais frações.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 2. Composição em ácidos graxos do óleo de palma e de suas principais frações

Ácidos graxos	Composição em ácidos graxos (%)		
	Óleo de palma	Oleína de palma	Estearina de palma
C12:0 Láurico	0,10 – 0,40	0,20- 0,40	0,10 – 0,30
C14:0 Mirístico	1,00 – 1,40	0,90 – 1,20	1,10 -1,70
C16:0 Palmítico	40,90 – 47, 50	36,80 – 43,20	49,80 – 68,10
C18:0 Esteárico	3,80 – 4,80	3,70 – 4,80	3,90 – 5,60
C18:1 Oléico	36,40 – 41,20	39,80 – 44,60	20,40 – 34,40
C18:2 Linoléico	9,20 – 11,60	10,40 – 12,90	5,00 – 8,90
C18:3 Linoleníco	0,05 – 0,60	0,10 – 0,60	0,00 – 0,50
C20:0 Araquídico	0,20 – 0,70	0,30 – 0,50	0,00 – 0,50

Fonte: Adaptado de Gee (2007).

Assim como em todos os óleos e gorduras, o componente principal do óleo de palma é representado pelos triacilgliceróis (aproximadamente 95% caracterizado). Os TAGs encontrados no óleo de palma definem as suas principais características físicas, podendo afetar o comportamento de cristalização (BASIRON, 2005).

Conforme Timms (1985), o óleo de palma é caracterizado basicamente por três tipos principais de triacilgliceróis: trissaturados (principalmente PPP), dissaturados (principalmente POP) e monossaturados (principalmente POO), e destes, predominam, num total de 20%, o 1-palmitol-2,3-dioleoil-glicerol (POO) e o 1,3-dipalmitol-2-oleoil-glicerol (POP) (BASIRON, 2005).

Che Man et al. (1999) afirmam que o óleo de palma apresenta aproximadamente 5,20% de diacilgliceróis. Nas frações do óleo de palma, oleína e estearina, encontram-se em média, 5,55 e 5,15% de diacilgliceróis e 94,45 e 94,85% de triacilgliceróis, respectivamente. A composição em triacilgliceróis é expressa na Tabela 3.

O teor elevado de diacilgliceróis presente no óleo de palma pode estar relacionado as condições de manejo do fruto, assim como de armazenamento e processo. Estes quando realizados de maneira inadequada, contribuem para a ação das enzimas lipolíticas, que por sua vez provocam rapidamente a hidrólise dos glicerídeos do fruto, e contribuem de maneira significativa para o aumento de ácidos graxos livres, com conseqüente aumento do conteúdo dos diacilgliceróis (BERGER, 1983, TRIGUEIRO; PENTEADO, 1993).

Tabela 3. Composição de triacilgliceróis do óleo de palma refinado, oleína de palma e esteriana de palma

	Composição em Triacilgliceróis (%)		
	Óleo de palma	Oleína de palma	Estearina de palma
Triinsaturados			
OOO	4,4	4,61	2,14
OOL	0,58	0,66	1,81
Monosaturados			
PLO	9,68	10,63	4,53
POO	23,26	25,6	9,4
OOS	2,24	2,58	2,47
Disaturados			
MPL	2,2	2,52	2,22
PPL	9,23	9,61	7,18
POP	29,62	29,64	23,36
POS	4,9	5,11	3,85
SOS	—	0,68	—
Trissaturados			
MMM	0,42	0,46	0,93
MMP	1,7	1,85	2,05
PPP	5,51	0,5	27,16
PPS	1,06	—	5,06

Fonte: Che Man et al. (1999).

CRISTALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA

As características dos cristais formados durante o processo de cristalização do óleo de palma, especialmente relacionado à forma e tamanho dos cristais, são muito importantes para o seu fracionamento, pois isso irá influenciar no processo de separação, podendo afetar o rendimento e a qualidade das frações resultantes (NORMAH et al., 2013).

O óleo de palma apresenta cristalização lenta, fato atribuído à presença de diacilgliceróis, que podem influenciar o perfil de cristalização do óleo, o que resulta em um empacotamento cristalino desordenado e prejudica a textura e estabilidade pós-processamento. Este comportamento complexo de

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

cristalização pode gerar uma série de problemas para a indústria de alimentos, impactando diretamente na qualidade dos produtos finais (BERGEL, 2001).

Ng (1990) sugeriu que a baixa taxa de nucleação do óleo de palma também pode ser atribuída às interações entre as frações oleína e estearina, pelo aumento da energia livre interfacial entre a fase cristais na fase líquida.

Kawamura (1980) realizou estudo sobre o comportamento do óleo de palma e verificou quatro formas básicas de polimorfismo (sub- α , α , β' e β). A existência de tantos polimorfos dificulta o estudo da sua fase sólida e influência na formulação e estabilidade de produtos elaborados com essa matéria-prima.

É tendência natural do óleo de palma cristalizar na forma β' , o que o torna muito importante no preparo de bases de produtos com características de espalhabilidade (LIST, 2004).

Além disso, o óleo de palma apresenta teor de sólidos (%) em diversas temperaturas, geralmente entre 5 e 45°C, proveniente da sua composição em ácidos graxos e triacilgliceróis. Tornando-se matéria-prima importante para a formulação de uma ampla variedade de produtos alimentícios, mesmo quando é modificado pela interesterificação ou fracionamento (LIST; OMAR 2004, OMAR, 2005).

Uma alternativa ao processo de interesterificação do óleo de palma é a utilização de aditivos. As gorduras totalmente hidrogenadas chamadas de *hardfats*, empregadas como aditivos modificam o hábito cristalino e alteram o comportamento de cristalização (OLIVEIRA, 2011).

Hardfat de palma é uma gordura totalmente hidrogenada obtida a partir do processo de hidrogenação do óleo de palma, onde são eliminados todos ácidos graxos insaturados presentes (BAILEY; FEUGE; SMITH, 1942).

Segundo Norberg (2006), os *hardfats* obtidos a partir dos óleos de colza, soja e palma são comumente utilizados em dosagens de até 5% para aumentar a velocidade de cristalização.

Pequenas quantidades de TAGs de alto ponto de fusão quando adicionados à óleos aumentam a sua velocidade de cristalização (NORBERG, 2006). Este comportamento resultante da presença de *hardfats* está relacionado às características físicas e da composição em ácidos graxos, provenientes do óleo do qual o *hardfat* foi obtido (ALANDER et. al. 2007).

No caso do *hardfat* de palma, as cadeias de ácidos graxos, além dos TAGs triessaturados e em altas porcentagens presentes, correspondentes à C16:0 e C18:0 apresentam ponto de fusão elevado em torno de 64°C e 69°C, respectivamente. A presença de TAGs de alto ponto de fusão e a predominância de ácidos graxos de cadeias maiores, nestes sistemas de gorduras totalmente hidrogenadas, favorece a diminuição do tempo de indução da cristalização (ALANDER et. al. 2007).

A redução do período de indução da cristalização ocorre devido aos *hardfats* presentes no óleo atuarem como germens de cristalização, ou seja, tornam-se núcleos preferenciais de cristalização (OLIVEIRA, 2011).

EMULSÕES

A presença de água causa um impacto significativo sobre as propriedades dos alimentos, interferindo em fatores tanto sensoriais como de estabilidade física e microbiológica. Alguns fatores como ligação de água, hidratação e capacidade de retenção de água ajudam a elucidar como a água interfere nas propriedades dos sistemas (FENNEMA, 2010). Em emulsões alimentares a água desempenha um papel extremamente importante na determinação das propriedades físico-químicas e organolépticas. Segundo McClements (2005), as propriedades moleculares e estruturais da água determinam a solubilidade, a conformação e a interação com outros componentes, portanto, é interessante compreender a contribuição da água nas propriedades de emulsões alimentares.

Define-se emulsão como um sistema coloidal, formado por dois líquidos imiscíveis (geralmente óleo e água), sendo composta por um líquido disperso (fase dispersa) na forma de pequenas gotas esféricas em outro, denominado fase contínua (ROUSSEAU, 2000; McCLEMENTS, 2005). Podem ser encontrados vários tipos de sistemas emulsionados em alimentos, geralmente com o diâmetro das gotas entre 0,1 e 100 μm (JOHANSSON; BERGENSTAHL; LUNDGREN, 1995).

As emulsões podem ser classificadas, de acordo com a distribuição dos líquidos que formam a fase contínua e a dispersa:

- *Óleo-em-água (O/A)*: consiste em gotas de óleo dispersas numa fase aquosa e são denominadas emulsões O/A, neste grupo temos como exemplos, maionese, leite, creme de leite, sopas e molhos;

- *Água-em-óleo (A/O)*: este sistema é formado a partir de gotas de água dispersas em uma fase contínua de óleo, designada de emulsão A/O, exemplos deste grupo são as margarinas e manteigas;

Também é possível formar sistemas múltiplos, do tipo *água-em-óleo-em-água (A/O/A)*, e de *óleo-em-água-em-óleo (O/A/O)*. Por exemplo, uma emulsão A/O/A consiste em gotículas de água dispersas dentro de gotículas de óleo maiores, que são elas próprias dispersas numa fase aquosa contínua (JOHANSSON, BERGENSTAHL; LUNDGREN, 1995, McCLEMENTS, 2005).

Entretanto, estes sistemas por si só tendem a instabilidade, desta maneira, o termo "estabilidade de emulsão" é largamente utilizado para descrever a capacidade de uma emulsão resistir a alterações em suas propriedades com o tempo. Segundo Johansson, Bergenstahl e Lundgren (1995) e McClements (2004), durante e após o desenvolvimento de emulsões, podem ocorrer diferentes mecanismos físico-químicos responsáveis pelas alterações das propriedades de uma emulsão (Figura 3), como:

Desnatamento - separação gravitacional, onde as gotas de óleo migram para a superfície, por possuírem densidade mais baixa que o líquido que as envolve;

Sedimentação – separação gravitacional, sendo o movimento de descida das gotas que apresentam densidade mais elevada do que o líquido circundante;

Floculação – ocorre quando duas gotas ou mais formam um agregado, sem alteração da integridade individual;

Coalescência – é o processo em que duas ou mais gotas se aproximam, fundem-se e formam gotas maiores.

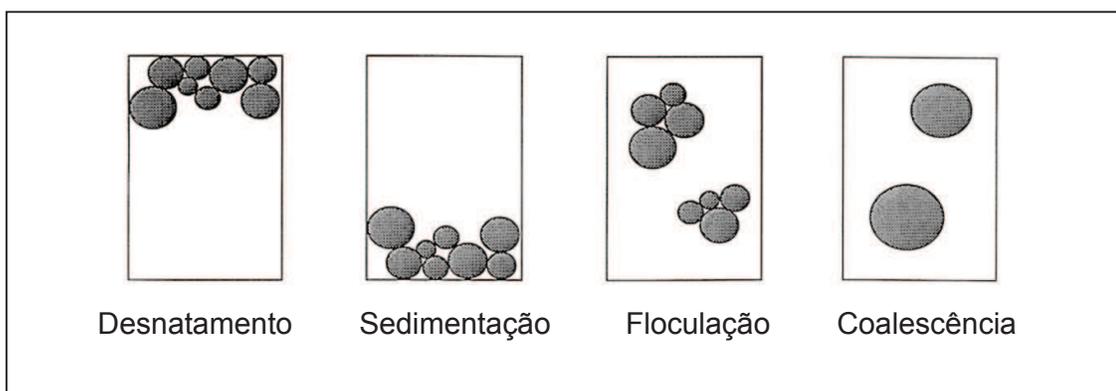


Figura 3. Ilustração dos mecanismos que promovem a desestabilização de emulsões.

Fonte: Adaptado McClements (2005).

A estabilização de sistemas emulsionados, além dos mecanismos descritos anteriormente, também é diretamente influenciada pela formação de cristais de gordura (CAMPBELL; GOFF; ROUSSEAU, 2001). Estudos recentes vêm sendo desenvolvidos a fim de estudar o comportamento dos mecanismos de cristalização e polimorfismo em gorduras na forma emulsionada.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Compreender os mecanismos de cristalização de lipídios é um dos primeiros passos no entendimento da estabilização e/ou desestabilização de emulsões.

CRISTALIZAÇÃO EM EMULSÕES

A cristalização é extensivamente estudada em gorduras puras e em menor grau em gorduras emulsionadas. Alguns autores examinam os mecanismos de cristalização e polimorfismo, porém os mesmos ainda não estão completamente elucidados (JOHANSSON; BERGENSTAHL; LUNDGREN, 1995, CAMPBELL; GOFF; ROUSSEAU, 2001, ROUSSEAU et al. 2003).

Muitas emulsões alimentares contêm uma fase lipídica que pode estar parcial ou totalmente cristalina (DICKINSON e McCLEMENTS, 1995). Os cristais de gordura têm um impacto significativo sobre a estabilidade de emulsões, interferindo de maneira diferente em emulsões água-em-óleo (A/O) e de óleo-em-água (O/A) (FRASCH-MELNIK; NORTON, 2010).

De acordo com Van Boekel e Walstra (1981), em emulsões O/A os cristais de gordura constituintes da fase dispersa são prejudiciais para a estabilidade da emulsão, porque se encontram nas gotas de óleo, podendo romper-las causando coalescência.

No entanto, cristais de gordura na fase contínua (emulsões A/O) podem conferir estabilidade às emulsões, de duas formas: cristais individuais podem, na forma de partículas, estabilizar a interface água/óleo, enquanto que a presença de uma rede de cristais de gordura na fase contínua serve para imobilizar a emulsão, impedindo assim a coalescência, proporcionando estabilidade (ROUSSEAU et al. 2003).

Campbell, Goff e Rousseau (2001) estudaram o comportamento da cinética, polimorfismo, reologia e a microestrutura de gorduras e emulsões. Foi utilizada emulsão O/A com 20% de fase oleosa (40% estearina de palma/ 60% óleo de canola) utilizando 1% de emulsificante polissorbato (Tween[®] 80). Através do período de indução, conteúdo de gordura sólida e velocidade de cristalização, os autores verificaram que a cinética de cristalização das emulsões ocorreu de maneira diferente das gorduras puras. Possivelmente, devido à presença de outros compostos nas gotas de óleo, como por exemplo,

os emulsificantes na interface O/A, número de cristais emulsionados e a quantidade de água presente no sistema, tornaram a cristalização das emulsões mais lenta em comparação as gorduras puras.

Os autores observaram que foi necessário maior resfriamento para iniciar a cristalização nas gorduras emulsionadas, e não foram detectadas diferenças nas transições polimórficas. Através da análise da microestrutura das emulsões foram observados sítios onde ocorreu a formação de cristais grandes, projetando-se para o exterior das gotas e provocando coalescência parcial.

Johansson, Bergenstahl e Lundgren (1995) estudaram o efeito dos cristais de gordura sobre a estabilidade de emulsão A/O, tendo como objetivo determinar como o aumento das concentrações de cristais de gordura (0,1 - 5% de *hardfat* de palma) em óleo de soja refinado, afetam a estabilidade das emulsões. O estudo analisou a concentração e o tipo de emulsificante (mono-oleína pura, monoacilgliceróis saturados, monoglicerídeos de ésteres de ácido láctico, lecitinas com fosfolípidios nas concentrações de 71,3, 46,1 e 46,4%). Como ilustrado na Figura 4A, os autores observaram que quanto maior a quantidade de cristais de gordura na interface A/O, maior viscosidade e elasticidade, retardando o processo de coalescência. No entanto, os autores também observaram que o efeito contrário acontece em concentrações mais baixas de cristais de gordura, onde as gotas de água ficam susceptíveis à perfuração pelos cristais de gordura constituintes da fase contínua e estes acabam contribuindo para floculação e coalescência (Figura 4B).

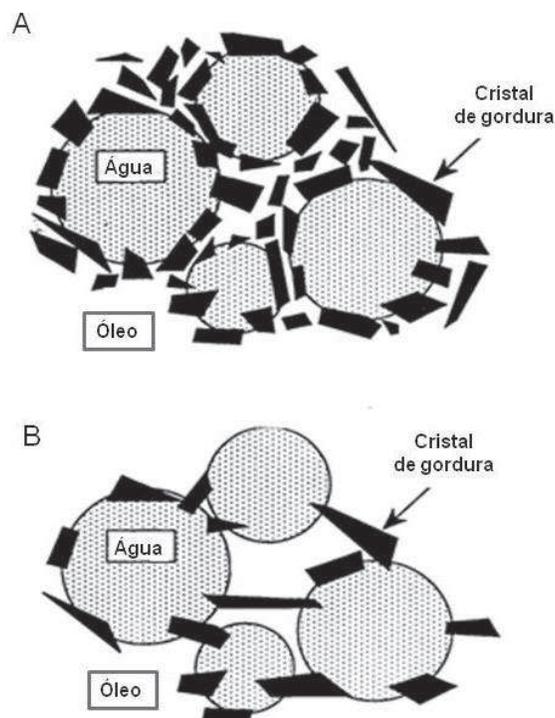


Figura 4. Representação esquemática de cristais de gordura na interface água/óleo de emulsões: A) maior quantidade de cristais de gordura e B) menor quantidade de cristais de gordura.

Fonte: Johansson, Bergenstahl e Lundgren (1995).

O mecanismo pelo qual as partículas se adsorvem na interface água/óleo, para estabilizar a emulsão estericamente, formando uma película interfacial rígida e altamente viscosa, é denominado de estabilização de *Pickering*. Este fenômeno ocorre devido à elevada energia de fixação das partículas na interface. Os cristais de gordura, tal como partículas, podem assim proporcionar uma barreira mecânica para a coalescência (BINKS, 2002).

Compreender os mecanismos de nucleação e cristalização é um dos primeiros passos para o entendimento da (des)estabilização de emulsões e/ou coalescência, a exemplo da estabilização de emulsão de gordura líquida por partículas sólidas (gordura) ou o controle da forma polimórfica de cristais para modular o tamanho dos agregados cristalinos e as propriedades de textura (CAMPBELL; GOFF; ROUSSEAU, 2001).

De maneira geral, para promover a estabilização de emulsões por longos períodos busca-se minimizar a tensão interfacial entre a fase lipídica e aquosa, para tanto são utilizadas moléculas surfactantes, e/ou proteínas e/ou agentes espessantes. Estas substâncias podem agir como 'impurezas', contribuindo para eventos de cristalização heterogênea de gorduras, conseqüentemente alterando o comportamento de cristalização do sistema. A cristalização de gorduras emulsionadas pode ocorrer dentro da gota em sistemas O/A, ou na interface óleo-água. As hipóteses relativas à natureza de nucleação implicam que as impurezas presentes na interface podem agir como modelos para a nucleação, promovendo assim a nucleação heterogênea na superfície (AWAD; SATO, 2002).

Awad e Sato (2002) mostraram que emulsificantes hidrofóbicos alteraram o comportamento polimórfico da fração média de palma emulsionada, formando regiões de nucleação nas interfaces das gotas. Esta cristalização incentivou a formação de cristais β' na emulsão, em oposição às amostras sem emulsificantes, onde ocorreu cristalização na forma α .

Os emulsificantes mais empregados em alimentos são geralmente derivados dos mono e diacilgliceróis ou de alcoóis, como por exemplo, mono e diacilgliceróis, mono e diacilgliceróis acetilados, mono e diacilgliceróis fosfatados, ésteres de propilenoglicol, ésteres de sorbitana, ésteres de poliglicerol, ésteres de lactato, ésteres de sacarose e a lecitina quimicamente modificada (HASENHUETTIL, 1997; O'BRIEN, 2009).

Dado a grande importância de modular/controlar a cristalização de gorduras em sistemas emulsionados, com o intuito de promover melhoras quanto à consistência e estabilidade das emulsões, inúmeros compostos têm sido estudados como possíveis estruturantes para aplicação também em emulsões (VAN BOEKEL; WALSTRA, 1981, JOHANSSON; BERGENSTAHL; LUNDGREN, 1995; CAMPBELL; GOFF; ROUSSEAU, 2001; THANASUKARN; PONGSAWATMANIT; McCLEMENTS, 2004; MARTINI; TIPPETS, 2009).

AGENTES ESTRUTURANTES

O potencial de aplicação de agentes estruturantes em óleos tornou-se uma promissora área de pesquisa na última década, principalmente devido ao incentivo da redução do consumo de gorduras saturadas e eliminação das gorduras *trans* da alimentação (NARINE; MARANGONI, 1999; BOT et al., 2011).

Estruturantes são reconhecidos como compostos de alta e baixa massa molar, consideradas de baixo peso molecular as moléculas com menos de 3000Da. Podem ser empregados com a finalidade de imobilizar óleos líquidos através da formação de rede cristalina tridimensional auto-sustentada, fornecendo estrutura (ABDALLAH; WEISS, 2000; ROGERS, 2009).

O tamanho e a forma dos elementos de estruturação e suas interações irão determinar a estrutura do produto final, e conseqüentemente, suas propriedades físicas (PERNETTI et al., 2007).

Rogers (2009) afirma que óleos estruturados melhoram as características físicas de um produto para uso industrial, sem incrementar no seu teor de ácidos graxos saturados ou ácidos graxos *trans*, tornando possível desenvolver produtos com teores mais baixos de ácidos graxos saturados, visando manter suas características sensoriais típicas de textura e sabor.

Na literatura é possível encontrar vários estudos com o emprego de compostos utilizados como agentes de estruturantes. Na Tabela 4 podem ser observados alguns exemplos.

Tabela 4. Sistemas empregados como agentes estruturantes em óleos líquidos.

COMPOSTO	REFERÊNCIA
Lecitinas	Scartazzini e Luisi, 1988.
Mono e diacilgliceróis, lecitina e ésteres de sorbitana	Murdan et al., 1999.
Ácido 12-hidroxiesteárico	Rogers et al., 2009.
Ceras e ésteres de cera	Lopes et al., 2011.
Ácidos e alcoóis graxos	Schaik et al., 2007.
Esteróis vegetais	Bot e Agterof, 2006.
β -sitosterol e γ -oryzanol	Bot et al., 2011; Perneti et al., 2007.
<i>Hardfats</i> (óleos/gorduras totalmente hidrogenados)	Thanasukarn; Pongsawatmanit e Mcclements, 2004, Oliveira, 2011.

ESTRUTURAÇÃO TRADICIONAL A PARTIR DE TRIACILGLICERÓIS (TAG)

As gorduras macias ou plásticas em geral possuem diferentes níveis e formas de estruturação, que influenciam as propriedades macroscópicas e conferem características próprias ao material (TANG; MARANGONI, 2006).

Gorduras na presença de TAG saturados, resfriadas apresentam solubilidade limitada, e através de eventos de nucleação, pequenos cristais crescem e interagem entre si através de forças não covalentes, de modo a formar uma rede cristalina contínua. Por sua vez, os lipídios sólidos que existem normalmente como uma rede de cristais coloidais tridimensional, estabelecem as propriedades físicas do produto. Após a conclusão da cristalização, os TAG saturados agregam-se para formar cristais de gordura, que entram em contato e formam aglomerados denominados *clusters*. Os *clusters* formam agregados maiores, em flocos, a partir de ligações fracas, e dão origem a uma rede macroscópica final, como elucidado na Figura 5 (TANG; MARANGONI, 2006).

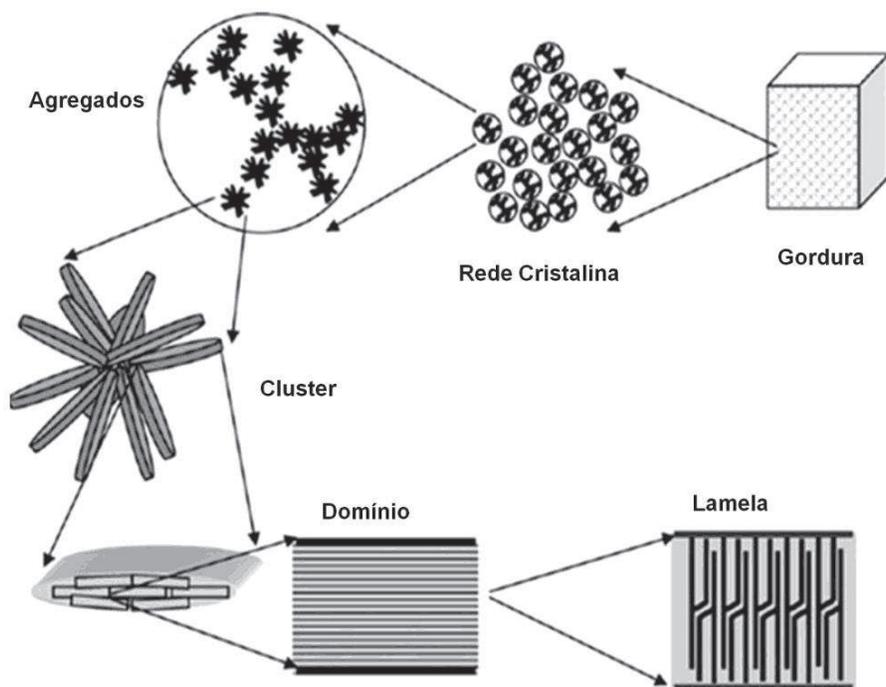


Figura 5. Hierarquia estrutural em redes cristalinas de gordura coloidais.

Fonte: Tang e Marangoni (2006).

ESTRUTURAÇÃO NÃO-TRADICIONAL DE TRIACILGLICERÓIS (TAG)

Segundo Perneti et al. (2007), materiais a base de lipídios e óleos insaturados podem ser estruturados a partir de géis, como uma alternativa às gorduras saturadas. Os géis podem formar redes contínuas de pequenas moléculas que se reúnem em cristais líquidos, micelas ou redes fibrilares formadas a partir de agregados de micelas, desenvolvendo estruturas de bicamadas inversas na forma de bastonetes (Figura 6) (WEISS; TERECH, McKEE et al., 2006).

Assim como, o monoestearato de sorbitana, surfactante não-iônico hidrofóbico, utilizado como emulsificante em emulsões água-em-óleo. Quando adicionado em óleos vegetais, após o resfriamento, torna-se insolúvel, a diminuição da solubilidade conduz a reorganização das suas moléculas em vesículas inversas com o desenvolvimento de túbulos em forma de bastonetes (MURDAN et al., 1999; ROGERS, 2009).

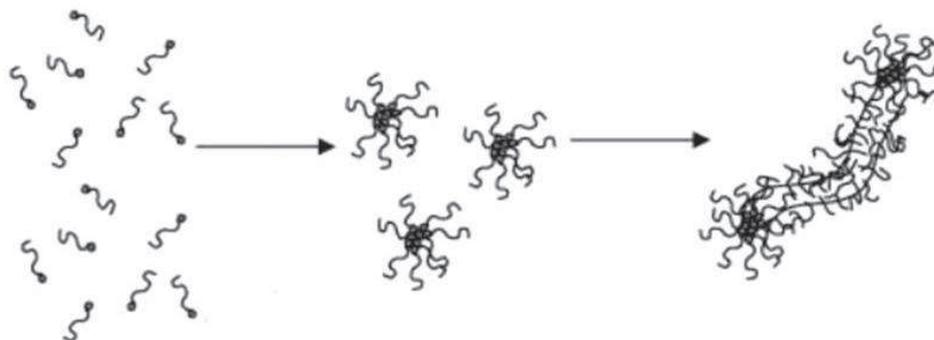


Figura 6. Representação esquemática de formação de micelas a partir de moléculas anfifílicas em óleo.

Fonte: McKee et al. (2006).

Monoglicerídeos são capazes de estruturar tanto lipídios como fases aquosas, devido ao seu caráter anfifílico (MARANGONI et al. , 2007). Se auto-organizam em numerosas estruturas, lamelar, micelar, cúbicas e mesofases hexagonais. Formam bicamadas inversas estabelecendo redes de emaranhados, com capacidade de imobilizar a fase líquida (MURDAN et al., 1999; ROGERS, 2009).

Ceras comestíveis empregadas em baixas concentrações podem ser utilizadas para estruturar óleos. A estruturação ocorre devido à presença pequenas partículas de cristais, com dimensões coloidais, que se agregam e formam rede tridimensional que retém o óleo líquido (TORO-VAZQUEZ et al., 2007; ROGERS, 2009; ROCHA, 2012).

De acordo com Perneti et al. (2007) e Bot et al. (2011), esteróis vegetais são capazes de conferir estruturas a óleos. Misturas de γ -orizanol e fitoesteróis formam tubos ocos (diâmetro de $7,2 \pm 0,1$ μm , aproximadamente) insolúveis, e após o resfriamento necessitam de perturbação mecânica para formar rede cristalina contínua.

De acordo com Rogers (2009), lecitinas foram propostas pela primeira vez como um agente estruturante no final de 1980, sendo capaz de formar organogel, em estudos de Scartazzini e Luisi (1988).

A lecitina é composta por misturas de fosfolipídios e apresenta potencial emulsificante. Segundo Scartazzini e Luisi (1988), a lecitina, na presença de uma pequena quantidade de água, forma um material gelatinoso constituído

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

por uma rede tridimensional de micelas invertidas emaranhadas, podendo conferir imobilização aos óleos vegetais insaturados.

Também pode-se considerar o emprego dos estruturantes em emulsões. Perneti et al., (2007) observaram, através do estudo de estruturação de óleos comestíveis, que agentes estruturantes na presença de interfaces, como em emulsões, podem formar blocos cristalinos.

Além de reduzirem a tensão superficial como agentes estabilizantes para emulsão, espuma e suspensão, os emulsificantes são importantes modificadores da textura, resultando em modificações das propriedades físicas do alimento (BOBBIO; BOBBIO, 1995).

MISTURA DE ESTRUTURANTES

Muitas vezes o emprego de um agente estruturante na forma isolada pode apresentar resultados interessantes. No entanto, em alguns casos, esse resultado pode ser melhorado quando estruturantes são utilizados em conjunto.

Perneti et al. (2007) observaram em seus estudos que quando da adição isolada de triestearato de sorbitana (STS) ao óleo de girassol, não foi possível obter óleo gelificado. Com o uso de lecitina e triestearato de sorbitana em conjunto, em concentrações variando de 30 a 70% (m/m) num total de 6, 8 e 12% de estruturantes no óleo de girassol, produziu-se um gel efetivo, composto por pequenas placas de cristais que formaram uma rede contínua. Os autores mostraram que o incremento da adição de lecitina ao triestearato de sorbitana induziu a modificação da morfologia cristalina de cristais esféricos para cristais em forma de agulha. Concluíram que a lecitina, apesar de modificar a morfologia dos cristais, não afeta de maneira negativa o empacotamento cristalino. Pelo contrário, reforça as ligações entre os cristais, produzindo uma rede cristalina contínua e mais elástica (PERNETTI et al., 2007).

Johansson, Bergenstahl e Lundgren (1995) avaliaram o efeito de *hardfat* de palma sobre a estabilidade de emulsões A/O, utilizando entre 0,1 a 5% de *hardfat* como gordura sólida em óleo de soja refinado e emulsificantes, mono-oleína e lecitina de soja. A estabilidade das emulsões com mono-oleína foi melhorada a medida que aumentou-se a concentração de *hardfat* até 5%, já

para as emulsões estabilizadas com lecitina de soja, o efeito ótimo foi observado com menores concentrações de *hardfat*, variando entre 1 e 2%.

HARDFAT DE PALMA E LECITINA DE SOJA COMO ESTRUTURANTES POTENCIAIS EM SISTEMAS LIPÍDICOS

- *Hardfat* de palma

O *hardfat* de palma é uma gordura totalmente hidrogenada obtida a partir do processo de hidrogenação catalítica total do óleo de palma. A hidrogenação é o processo químico de eliminação de grupos funcionais insaturados pela adição de átomos de hidrogênio (BAILEY; FEUGE; SMITH, 1942).

O processo de hidrogenação total consiste na eliminação de todas as duplas ligações dos ácidos graxos que compõem os triacilgliceróis. O hidrogênio é adicionado às duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, transformando-os assim para ácidos graxos saturados, que por sua vez converte o óleo em gordura sólida. No caso da hidrogenação total do óleo de palma, os ácidos oleico, linoleico e linolênico presentes no óleo serão convertidos completamente nos ácidos saturados correspondentes (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

Através deste processo é possível obter óleos totalmente hidrogenados, isentos de ácidos graxos *trans*, conhecidos como gorduras matriciais ou *hardfats*, que podem ser utilizado como estruturante de óleos em misturas lipídicas (NAWAR, 1996; WASSEL; YOUNG, 2007 O`BRIEN, 2009).

Os *hardfats* desempenham um papel interessante na estruturação de triacilgliceróis devido à sua insolubilidade, ou solubilidade limitada, e a capacidade de formar uma sólida rede de cristais. Os diferentes tipos de *hardfats* possuem características de fusão parecidas, com alto ponto de fusão, e capacidade de formar uma matriz que irá cristalizar em altas temperaturas, formando uma dispersão fina de cristais estáveis (TALBOT, 1989, NORBERG, 2006, ALANDER et al., 2007).

Oliveira (2011) avaliou a influência da adição, por mistura direta, de *hardfats* dos óleos de palma, palmiste, algodão, soja e crambe, em diferentes

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

concentrações (1, 3 e 5%), sobre as propriedades de cristalização do óleo de palma. Os *hardfats* promoveram mudanças drásticas no comportamento de cristalização do óleo de palma, com exceção do *hardfat* de palmiste. O óleo de palma, na presença de *hardfats* de palma, algodão, soja e crambe na proporção de 99:1, apresentou significativa redução do tempo de indução da cristalização, que decresceu de 34 minutos para 29, 27, 21 e 14 minutos, respectivamente, com conseqüente aumento da taxa de cristalização.

Segundo Omonov, Bouzidi e Narine (2010), a microestrutura dos *hardfats* empregados como agentes estruturantes tem grande importância na capacidade de reter o óleo do sistema, ou seja, a quantidade, o tamanho, a morfologia (formato) e a distribuição espacial do cristal são fatores chave para a formação da rede cristalina.

- Lecitina de soja

A lecitina é um sub produto do refino de óleos vegetais. Comercialmente, a principal fonte de lecitina são as gomas extraídas do óleo de soja, no entanto, a lecitina também pode ser obtida a partir de outras oleaginosas, como milho, algodão, amendoim e girassol, ou ainda de fontes animais, como ovos, embora pouco disponíveis para uso comercial (O'BRIEN, 2004).

A lecitina é obtida durante o processo de refino do óleo de soja, na etapa de degomagem. Nesta etapa o óleo é hidratado com água quente (65-80°C) e depois centrifugado. Neste processo são obtidos o óleo degomado e a lecitina (AUTINO, 2009).

A lecitina é uma mistura de fosfolipídios, moléculas lipídicas que contem um grupo fosfato. A estrutura molecular dos fosfolipídios confere à lecitina propriedades tensoativas, devido à presença de uma parte hidrofílica, composta por moléculas com resíduo de ácido fosfórico e uma parte hidrofóbica, representada pela cadeia de ácidos graxos (Figura 7) (BOBBIO; BOBBIO, 1995). A lecitina de soja caracteriza-se principalmente pela presença de fosfatidilcolina (16-26%), fosfatidietanolamina (14-20%), fosfatidilinositol (10-14%), fitoglicolipídios (13%) e fosfatidilserina (4%) (ATTIA et al. 2008).

O tamanho das cadeias dos ácidos graxos presente na estrutura do fosfolipídio conferem caráter mais ou menos hidrofóbico das lecitinas. Este

comportamento contribui para uma das principais aplicações que se refere ao uso como emulsificantes (MENDES, 2000).

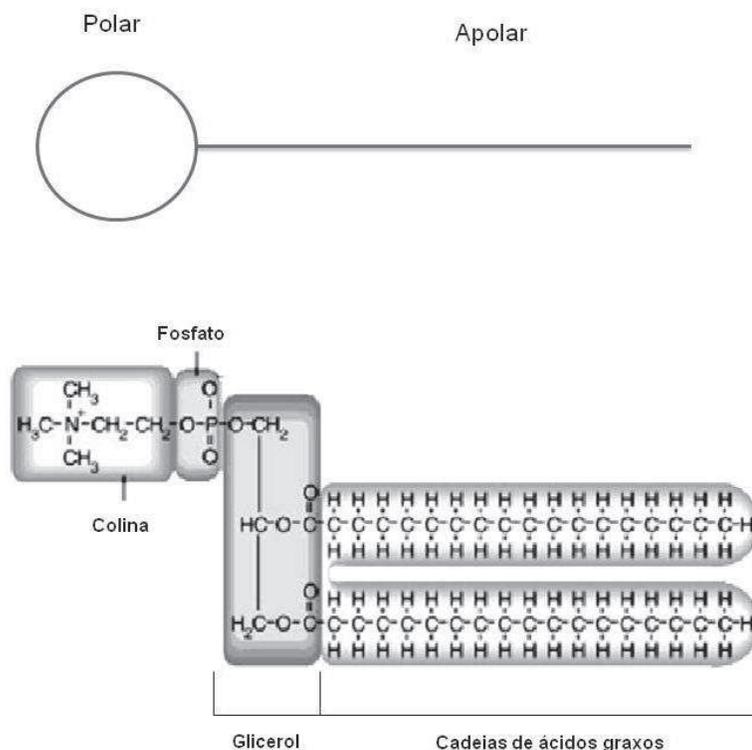


Figura 7. Representação esquemática da estrutura da fosfatidilcolina.

Fonte: Adaptado de McKee et al. (2009).

Segundo Kumar e Katare (2005), lecitinas que apresentam conteúdo de 95% de fosfolipídios são mais eficientes na estruturação de óleos. As insaturações dos ácidos graxos constituintes das moléculas de fosfolipídios favorecem a formação de micelas, formando agregados com microestruturas emaranhadas, com conseqüente imobilização do óleo na fase líquida.

Estudos indicam que a lecitina é capaz de adsorver cristais de gordura, tornando a superfície dos cristais de gordura mais polar (JOHANSSON; BERGENSTAHL, 1995).

PRINCIPAIS TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS AO ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE SISTEMAS LIPÍDICOS

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A ressonância magnética nuclear pulsante de baixa resolução (RMNp) consiste na determinação do teor do conteúdo de gordura sólida ou *solid fat content* (SFC) através de pulsos de radiofrequência baseados na magnetização dos prótons da amostra. É um método direto, o qual determina o SFC a partir dos sinais que correspondem à quantidade total de gordura sólida medida no tempo zero ($t=0$). Esses sinais são obtidos a partir da diferença do tempo de relaxação spin-spin, resultantes do campo magnético gerado no sistema, sendo convertido em SFC (BALINOV; MARIETTE; SÖDERMAN, 2004, CAMPOS, 2005).

Quando um pulso de radiofrequência é aplicado sobre uma amostra, induz-se um sinal de magnetização. A amplitude inicial deste sinal é proporcional ao número de prótons presentes na amostra. Quando mais de um componente que contém próton, por exemplo, gorduras líquidas e sólidas estão presentes no sistema, o decaimento de sinal que corresponde a cada componente é diferente. Há um decaimento inicial na intensidade do sinal de magnetização que é característico do componente sólido. A magnetização remanescente apresenta um decaimento mais lento, oriundo do componente líquido. Na gordura sólida o tempo de relaxação decai muito mais rapidamente do que no óleo líquido, gerando dois sinais de decaimento em dois tempos distintos, obtendo-se assim o percentual de gordura sólida ou líquida na amostra (BALINOV; MARIETTE; SÖDERMAN, 2004, CAMPOS, 2005).

Através da RMNp pode-se obter o conteúdo de gordura sólida (SFC) e isotermas de cristalização:

- Conteúdo de gordura sólida

O conteúdo de gordura sólida (SFC) é uma importante propriedade física dos lipídios, e expressa a quantidade da fração sólida a determinadas temperaturas (RIBEIRO et al., 2009).

O SFC pode ser obtido a partir de procedimentos de Ressonância Magnética Nuclear pulsante de baixa resolução (RMNp) e por calorimetria diferencial de varredura (DSC) (CAMPOS, 2005). Atualmente o método mais utilizado é a RMNp, pois é um método mais rápido, preciso e fornece resultados próximos ao teor absoluto de gordura sólida, em comparação ao DSC (TIMMS, 1985).

Através de medidas do conteúdo de gordura sólida em diversas temperaturas, obtém-se uma curva reconhecida como perfil de sólidos. Observa-se que em temperaturas baixas o SFC tende a um valor máximo, e a medida que submete-se a gordura a um incremento de temperatura, o SFC decai, até que os lipídios fundem-se e o SFC tende a um valor mínimo.

O comportamento da fração sólida dos lipídios pode afetar as propriedades físicas, como espalhabilidade, consistência e estabilidade provocando influências sensoriais significativas nos produtos onde são empregadas (CAMPOS, 2005, RIBEIRO et al., 2009, AUGUSTO et al., 2012).

A determinação do SFC é uma técnica amplamente utilizada no desenvolvimento de novos produtos para descrever e compreender as propriedades dos alimentos, assim como as aplicações apropriadas, dependentes do comportamento no armazenamento, e em diferentes condições de transformação de temperatura e consumo (AUGUSTO et al., 2012).

Os valores de SFC podem ser determinados a diferentes temperaturas e usados também para analisar atributos relacionados à performance da gordura, como aparência geral, facilidade de envase e exsudação de óleo (NOOR-LIDA, 2002).

Segundo O'Brien (2004), as principais medidas do SFC para margarinas são realizadas em três temperaturas, as quais são indicativas de:

- 10°C: qualidade de impressão global e espalhabilidade do produto na temperatura de geladeira;
- 20°C: resistência do produto à temperatura ambiente.
- 37,5°C: características de derretimento do produto na boca.

Foi demonstrado por Trumbetas, Fioriti e Sims (1978) que a RMNp também pode ser utilizada para medir o conteúdo de gordura sólida em

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

emulsões. Isto é possível, pois a existe grande diferença entre os tempos de relaxação dos prótons do óleo e da água. Estes autores avaliaram estabilidade de emulsões O/A contendo 50% de óleo hidrogenado a partir do SFC, concluíram que a emulsificação tem efeito inibidor sobre a solidificação da gordura.

- Isotermas de cristalização

As isotermas de cristalização são obtidas a partir de leituras do conteúdo de gordura sólida (SFC), à temperatura constante, em equipamento de ressonância magnética nuclear pulsada de baixa resolução (RMNp), até o momento de equilíbrio, ou estabilização do teor de gordura sólida (RIBEIRO et al., 2009).

Com os dados obtidos são construídas curvas de cristalização, que consistem na representação gráfica do conteúdo de gordura sólida (%) em função do tempo (CAMPOS, 2005). Através de isotermas de cristalização, é possível obter informações referentes ao comportamento de cristalização de óleos, gorduras e emulsões (CAMPBELL; GOFF; ROUSSEAU, 2001, CAMPOS, 2005).

A avaliação das curvas de cristalização permite determinar o período de indução dos cristais, conteúdo de gordura sólida máximo ($SFC_{máx.}$) e o tempo para atingir 50% do $SFC_{máx.}$, parâmetros que fornecem informações sobre a cinética de cristalização da amostra em estudo (CAMPOS, 2005).

Pode-se quantificar a taxa de cristalização e inferir sobre a morfologia de crescimento dos cristais (Tabela 1), aplicando-se um modelo matemático (Figura 1) proposto por *Avrami* (AVRAMI, 1939). De acordo com o modelo de *Avrami*, os parâmetros considerados descrevem a cinética de cristalização do produto (MARANGONI, 2005).

A isoterma de cristalização é uma importante ferramenta no estudo do emprego de aditivos a fim de modificar a cristalização de óleos e gorduras (NORBERG, 2006, OLIVEIRA, 2011).

Além disto, tem sido utilizada para investigar propriedades de cristalização em emulsões modelos, através da determinação do teor de sólidos e do comportamento da gordura na presença de água e aditivos, como,

por exemplo, os emulsificantes (TRUMBETAS; FIORITI; SIMS, 1978, CAMPBELL; GOFF; ROUSSEAU, 2001).

Campbell, Goff e Rousseau (2001) estudaram a cinética de cristalização de gorduras e emulsões através de RMNp. Foram avaliadas emulsões do tipo O/A, com 20% de fase oleosa (40% estearina de palma/ 60% óleo de canola) e 80% de fase aquosa, com 1% do emulsificante polisorbato - Tween[®] 80. Na qual foi possível acompanhar as diferenças de cristalização das gorduras puras e destas quando na presença de água. Observaram que o período de indução da cristalização gorduras puras ocorreu 2 minutos antes das emulsões. Indicando que é necessário maior resfriamento para o início da cristalização das emulsões.

MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA

A microscopia sob luz polarizada é uma técnica empregada para visualizar a rede cristalina de gorduras, podendo distinguir entre fases líquidas e sólidas (ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996).

Utiliza-se desta técnica, com o objetivo de tentar elucidar questões relacionadas à tecnologia de processamento de gorduras, devido a sua tendência de cristalização (AGUILERA; STANLEY; BAKER, 2000).

Segundo Berger; Jewell e Pollitt (1979), nas gorduras podem ser encontrados diferentes tipos de cristais:

- *Esferulito A*: cristal com um núcleo compacto envolvido por agulhas longas, finas e distribuídas radialmente.
- *Esferulito B*: núcleos pequenos cercados por cristais orientados aleatoriamente.
- *Cachos*: grupos de cristais pequenos aproximadamente esféricos, em disposição aleatória;
- *Feixes*: cristais distribuídos paralelamente, orientados aleatoriamente, formando uma estrutura semelhante a uma rede;
- *Aglomerados*: agregados de cristais esferulíticos e cachos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Visto esta diversidade de formas cristalinas, torna-se imprescindível o uso de técnicas apropriadas para o entendimento das relações existentes entre estrutura cristalina e as propriedades físicas das gorduras.

Diversos aspectos podem ser influenciados pela rede cristalina. Por exemplo, correlacionam-se os diferentes tipos de cristais formados nas gorduras e as mudanças morfológicas que ocorrem durante o crescimento, com a consistência. Assim, através da microscopia, é possível explicar variações de consistência em gorduras, até mesmo quando estas apresentam conteúdo de gordura sólida semelhante (ROUSSEAU; MARANGONI, 2002, BRAIPSON-DANTHINE; DEROANNE, 2004).

Outro fator importante está relacionado à aspectos sensoriais das gorduras. Atributos como espalhabilidade e sensação de fusão na boca dependem da força mecânica da rede cristalina que, por sua vez, é influenciada pela morfologia dos cristais e polimorfismo (ROUSSEAU; MARANGONI; JEFFREY, 1998, AGUILERA; STANKEY; BAKER, 2000, SMITH et al. 2011).

Em emulsões, a microscopia colabora para informações relacionadas principalmente à estabilidade frente ao desenvolvimento da rede cristalina e o comportamento dos cristais a determinadas temperaturas e ao longo do tempo (JOHANSSON; BERGENSTAHL; LUNDGREN, 1995, THANASUKARN; PONGSAWATMANIT; McCLEMENTS, 2004, GHOSH; ROUSSEAU, 2011). Outro aspecto relevante para o emprego da microscopia em emulsões é a tentativa de elucidar os mecanismos de cristalização que ocorrem nestes sistemas complexos (JOHANSSON; BERGENSTAHL; LUNDGREN, 1995, CAMPBELL et al., 2011).

CONSISTÊNCIA

A consistência geralmente é entendida como uma combinação de efeitos que tendem a dar impressão de resistência a produtos gordurosos, e está diretamente relacionada às propriedades mecânicas (DEMAN, 1983; GIOIELLI, 1996; O'BRIEN, 2004).

Segundo O'Brien (2004), a consistência é um aspecto importante na qualidade de produtos gordurosos. Está relacionada à quantidade, ao tamanho, à forma e a distribuição do material presente na fase sólida.

Já foi bem estabelecido que uma gordura se torna mais firme à medida que o teor de sólidos aumenta, assim como o tamanho do cristal interfere de forma direta na consistência. O produto se apresentará mais firme e consistente quanto menor for o tamanho dos cristais e se tornará mais macio à medida que o tamanho dos cristais aumentar (O'BRIEN, 2004).

Um método muito utilizado descrito na literatura para a avaliação de consistência de gorduras, e produtos gordurosos, a exemplo de margarinas, foi descrito por Haighton (1959). Este método utiliza o parâmetro *yield value* e pode ser analisado independentemente do equipamento utilizado para a medida instrumental.

O *yield value* é um parâmetro obtido pela conversão de dados de penetração, resultantes da medida de consistência através de penetrômetro de cone, sendo influenciado diretamente pela cristalização das gorduras, e corresponde à resistência da gordura à deformação, ou seja, é a força aplicada por unidade de área capaz de causar uma deformação na gordura (HAIGHTON, 1959).

A força de compressão em (gf) aplicada sobre o material em análise é obtido e os dados de penetração são convertidos em *yield value*, conforme Equação 2, de acordo com Haighton (1959).

$$C = \frac{K \cdot W}{\rho^n} \quad [2]$$

Onde: **C** representa o valor de consistência em gf/cm², **K** o coeficiente dependente do ângulo do cone, **W** a resistência à compressão (gf), e **ρ** a profundidade de penetração (mm/10). Em medidas realizadas em margarinas e *shortenings* o valor de *n* encontrado foi de 1,6, adotando-se o mesmo para a utilização no cálculo para sistemas lipídicos em geral (HAIGHTON, 1959).

A partir deste parâmetro, Haighton (1959) classificou as gorduras desde muito macias até muito duras, a uma determinada temperatura de aplicação, em função da propriedade subjetiva da espalhabilidade (Tabela 5).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A espalhabilidade provavelmente é o atributo mais importante para análises de margarinas de mesa e cremes vegetais. Para o consumidor, o parâmetro espalhabilidade é a facilidade com que a margarina pode ser aplicada em uma fina camada sobre o pão (BECKER-ALMEIDA, 2008).

Tabela 5. Classificação de produtos gordurosos segundo *yield value*

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

Fonte: Haighton (1959).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDALLAH, D. J.; WEISS, R. G. Organogel and low molecular mass organic gelators. **Advanced Materials**, v.12, n. 17, p. 1237–1247, 2000.
- AGUILERA, J. M.; STANLEY, D. W.; BAKER, K. M. New dimensions in microstructure of food products. **Trends in food Science & Technology**, v.11, n.1, p.3-9, 2000.
- ALANDER, J. et. al. **Handbook Vegetable oils and fats**. Produced by AAK AB. 2 ed, Sweden, 2007.
- ATTIA, Y. A. et al. Improving productive and reproductive performance of dual-purpose crossbred hens tropics, by lecithin supplementation. **Tropical Animal Health Production**, v. 41, p. 461-475. 2008.
- AUGUSTO, P. E. D.; SOARES, B. M. C.; CHIU, M. C.; GONÇALVES, L. A. G. Modelling the effect of temperature on the lipid solid fat content (SFC). **Food Research International**, v.45, p.132-135, 2012.
- AUTINO, C. H. Desgomado. In: BLOCK, J. M.; BARRERA-ARELLANO, D. **Temas selectos em aceites y grasas – Procesamiento**. São Paulo: Blucher, 2009. p.475.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I. General theory. **Journal Chemistry Physics**. v.7, p.1103-1112, 1939.
- AWAD, T.; SATO, K. Fat crystallization in o/w emulsions controlled by hydrophobic emulsifier additives. In: MARANGONI, A. G.; NARINE, S. S. **Physical Properties of Lipids**, Marcel Dekker Inc, New York, p. 37–62, 2002.
- BAILEY, A. E.; FEUGE, R. O.; SMITH, B. A. **Oil and Soap**. v.19, p.169-176, 1942.
- BALINOV, B.; MARIETTE, F; SÖDERMAN, O. NMR Studies of emulsions with particular emphasis on food emulsions. In: FRIBERG, S. E., LARRISON, K, SJÖBLOM, J. **Food emulsions**. p. 593-632, 2004.
- BARISON, Y. Palm Oil. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil & fat Products**. 6th ed., New Jersey: John Wiley & Sons, 2005, p. 333-429.
- BECKER-ALMEIDA, D. F. S. **Desenvolvimento e aplicação de gorduras low trans em margarina e bolo tipo inglês**, 2008. 179p. Tese (Doutorado em

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- BERGEL, K. G. Palm oil. In: GUNSTONE, F. D. **Structured and Modified Lipids**. New York: Marcel Dekker, 2001, p.119-153.
- BERGER, K. G.; JEWELL, G. G.; POLLIT, R. J. M. Oils and fat. In: VAUGHAN, J.G. Food microscopy. London: Academic Press, p. 445-497, 1979.
- BINKS, B. P. Particles as surfactants – similarities and differences. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 7, n. 1–2, p. 21–41, 2002.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 2 ed. São Paulo: Varela, 1995. 151p.
- BOT, A. et al. Structuring in β -sitosterol and γ -oryzanol based emulsion gels during various stages of a temperature cycle. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 639-646, 2011.
- BOT, A.; AGTEROF, W. G. M. Structuring of edible oils by mixtures of γ -oryzanol with β -sitosterol or related phytosterols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 6, p. 513-521, 2006.
- BRAIPSON-DANTHINE, S.; DEROANNE, C. Influence of SFC, microstructure and polymorphism on texture (hardness) of binary blends of fats involved in the preparation of industrial shortenings. **Food Research International**. Ontario, v.37, p.941 -948, 2004.
- CAMPBELL, S. D.; GOFF, H. D.; ROUSSEAU, D. Relating bulk-fat properties to emulsified systems: Characterization of emulsion destabilization by crystallizing fats. In: WIDLAK, N., HARTEL R., NARINE, S. **Crystallization and solidification properties of lipids**. AOCS Press, Champaign, IL, p. 176-189, 2001.
- CAMPOS, R. Experimental Methodology. In: MARANGONI, A. G. **Fat Crystal Networks**. New York. Marcel Dekker, 2005, p.267-349.
- CHE MAN, Y. B. et al. Composition and thermal profile of crude palm oil and its products. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 2, p.237-242, 1999.
- DEFFENSE, E. Fraccionamento. In: BLOCK, J. M.; BARRERA-ARELLANO, D. **Temas selectos em aceites y grasas – Procesamiento**. São Paulo: Blucher, 2009. p.475.

- DEMAN, J. M. Consistency of fats: A review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.60, n.1, p.82-87, 1983.
- DICKINSON, E.; MCCLEMENTS, D. J. **Advances in food colloids**. 1 ed. Blackie, Glasgow, 1995, p.321.
- FENNEMA, O. R. et al. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. p.900.
- GEE, P. T. Analytical characteristics of crude and refined palm oil and fractions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 373–379, 2007.
- GHOSH, S.; ROUSSEAU, D. Fat crystals and water-in-oil emulsion stability. **Current Opiniom in Colloid & Interface Science**. v. 16, p 421 -431, 2011.
- GHOTRA, B. S.; DYAL, S. D.; NARINE, S. S. Lipid shortenings: a review. **Food Research International**. v. 35, p.1015–1048, 2002.
- GIOIELLI, L. A. Misturas de óleos e gorduras na formulação de produtos gordurosos. **Revista Óleos e Grãos**, São Caetano do Sul, n.32, p.24-28, 1996.
- GONÇALVES, C. B. **Equilíbrio de fases de sistemas compostos por óleos vegetais, ácidos graxos e etanol hidratado**. 2004. 153p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- GURR, M. I.; HARWOOD, J. L. **Lipid Biochemistry: An Introduction**. 4. ed.; Chapman & Hall: London, 1996, p. 162-243.
- HAIGHTON, A. J. The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 36, p. 345–348, 1959.
- HARTEL, R. W. **Crystallization in Foods**. An Aspen Publication, Gaithersburg, Maryland, 2001.
- HASENHUETTL, G. L. Overview of Food Emulsifiers. In: HASENHUETTL, G. L.; HARTEL, R. W. **Food Emulsifiers and their applications**. New York: Chapman & Hall, 1997, p. 1-26.
- HERRERA, M.L.; GATTI, M. L.; HARTEL, R. W. A kinetic of crystallization of a milk fat model system. **Food Research International**, v.32, p. 289-298, 1999.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- JOHANSSON, D.; BERGENSTAHL, B.; LUNDGREN E. Water-in-triglyceride oil emulsions. Effect of fat crystals on stability. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 8. p. 939-950, 1995.
- KAWAMURA, K. The DSC thermal analysis of crystallization behavior in palm oil, II. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 57, n.1, p. 48-52, 1980.
- KUMAR, R., KATARE O. P. Lecithin organogels as a potential phospholipid-structured system for topical drug delivery: A review. v. 2, n. 2, p. E298-E310, 2005.
- KLOEK, W., WALSTRA, P., VAN VLIET, T. Nucleation kinetics of emulsified triglyceride mixtures. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, p. 643–652, 2000.
- LARSSON K.; P. J. QUINN Physical properties: Structural and physical characteristics. In: GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; PADLEY, F.B. (Eds.) **The lipid handbook** (2nd ed.), Chapman and Hall, London, p. 401–460, 1994.
- LARSSON, K. et al. **Lipids: Structure, Physical Properties and Functionality**. England, Bridgwater: The Oily Press, v.19, 2006.
- LIN, S. W. Palm Oil. In: GUNSTONE, F. D. **Vegetable Oils in Food Technology Composition, Properties and Uses**. Boca Raton, Florida, U.S.A: CRC Press LLC, 2002, p. 59-93.
- LIST, G. R. Decreasing trans and saturated fatty acid content in food oils. **Food Technology**, v. 58, p. 23–31, 2004.
- LOPES, J. D. et al. Thermal and rheological properties of organogels developed with sugarcane and candelilla wax in soybean oil. 9 Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos. **Anais...** Campinas, 2011.
- MARANGONI, A. G. Crystallization kinetics. In: MARANGONI, A. G. **Fat Crystal Networks**. New York: Marcel Dekker, 2005, 21-82p.
- McCLEMENTS, D. J. **Food Emulsions: Principles, practice, and techniques**. Washington: CRC Press, 2005. 609p.
- MCGAULEY, S. E.; MARANGONI, A. G. Static crystallization behavior of cocoa butter and its relationship to network microstructure. In: MARANGONI, A. G.; NARINE, S. S. C. C. **Physical Properties of Lipids**. Boca Raton: CRC Press, 2002, p.85-123.

- McKEE, M. G. et al. Phospholipid nonwoven electrospun membranes. **Science**, v. 311, p 353-355, 2006.
- MENDES, A. C. **Lecitina de soja**: processo de obtenção e refino. 2000. 90f. Monografia (Trabalho de conclusão de curso), Curso de Engenharia de Alimentos–Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2000.
- MURDAN, S.; GREGORIADIS, G.; FLORENCE, A. T. Novel sorbitan monostearate organogels. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 88, n. 6, p. 608-14, 1999.
- NARINE, S. S.; MARANGONI, A. G. Structure and mechanical properties of fat crystal networks. **Advances in Food and Nutrition Research**, v. 44, p. 33–145, 2002.
- NARINE, S. S.; MARANGONI, A. G. Fractal nature of fat crystal networks. **Physical Review**, v. 59, n. 2, p. 1908-1920, 1999.
- NAWAR, W. W. Lipids. In: **Food Chemistry**. Edited by: FENNEMA, O.R.; CRC: Florida, 1996.
- NG, W. L. A Study of the kinetics of nucleation in a palm oil melt. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.67, n. 11, p. 879-882, 1990.
- NG, W. L. OH, C. H. A kinetic study on isothermal crystallization of palm oil by solid fat content measurements. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.10, p.1135-1139, 1994.
- NOOR-LIDA, H.M.D. TAG Composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil, and kerneil oilen blends before and after chemical interesterification. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.79, n.11, p.1137-1144, 2002.
- NORBERG, S. Modifying lipids for use in food. In: GUNSTONE, F. D. **Chocolate and confectionery fats**. United Kingdom: Woodhead Publishing Limited. p. 488-516, 2006.
- NORMAH, I.; CHEOW, C. S.; CHONG, C. L.; Crystal habit during crystallization of palm Oil: Effect of time and temperature. **Food Research International**, v. 20, n. 1, p. 417-422, 2013.
- O'BRIEN, R. D. Fats and oils formulation. In: **Fats and Oils – Formulating and Processing for Applications**, 3th ed., Boca Raton, 2009, p. 263-345.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. Boca Raton, New York: CRC Press LLC, 2ed, 2004.
- OLIVEIRA, M. G. **Influência da adição de hardfats sobre as propriedades tecnológicas do óleo de palma visando a aplicação em chocolates**, 2011. 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
- OMAR, Z. *et al.* Crystallization properties of palm oil by dry fractionation. **Food Chemistry**. Colney, v.86, p.245-250, 2004.
- OMAR, Z. *et al.* Crystallisation and rheological properties of hydrogenated palm oil and palm oil blends in relation to crystal networking. **European Journal of Lipid Science and Technology**. Weinheim, v. 107, p. 634-640, 2005.
- OMONOV, T. S.; BOUZIDI, L.; NARINE, S. S. Quantification of oil binding capacity of structuring fats: A novel method and its application. **Chemistry and Physics of Lipids**. n.163, p.728-740, 2010.
- PERNETTI, M. *et al.* Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 12, n. 4-5, p. 221-231, 2007.
- PICKERING, S. U., **Journal of the Chemical Society**, v. 1907, v. 91, 2001.
- RIBEIRO, A. P. B.; BASSO, R. C.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI L. A.; GONÇALVES, L. A. G. Efeito da interesterificação química nas propriedades físico químicas e aplicações industriais de óleo de canola e misturas de óleo de algodão totalmente hidrogenados. **Journal of Food Lipid**, v.16, p.362-381, 2009.
- ROCHA, J. C. B. **Obtenção e caracterização de organogéis de óleo de soja preparados com cera de cana-de-açúcar e suas frações**, 2012. 115p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- ROGERS, M. A. Novel structuring strategies for unsaturated fats – Meeting the zero-trans, zero-saturated fat challenge: A review. **Food Research International**, v. 42, n. 7, p. 747-753, 2009.

- ROUSSEAU, D. et al. Dispersed phase destabilization in table spreads. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 10, p. 957–961, 2003.
- ROUSSEAU, D. Fat crystals and emulsion stability: a review. **Food Research International**, v. 33, p. 3–14, 2000.
- ROUSSEAU, D. R.; MARANGONI, A. G. The effects of interesterification on the physical properties of fats. Chap 13. In: MARANGONI, A. G; NARINE, S. S. **Physical Properties of Lipids**. CRC Press, 2002.
- ROUSSEAU, D.; HILL, A. R.; MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 2-Microstructure and polymorphism. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.73, n.8, p.973- 981, 1996.
- ROUSSEAU, D.; MARANGONI, A. G.; JEFFREY, K. R. The influence of chemical interesterification on the physicochemical properties of complex fat systems. 2-Morphology and polymorphism. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 2, 1998.
- SALUNKHE, D. K.; CHAVAN, J. K.; ADSULE, R. N.; KADAM, S. S. World Oilseeds. **Chemistry, Technology, and Utilization**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 554 p.
- FRASCH-MELNIK, S., NORTON I. T. Fat-crystal stabilized W/O emulsions for controlled salt release. **Journal of Food Engineering**, v. 98, n. 4, p. 437–442, 2010.
- SATO, K. Crystallization behaviour of fats and lipids: a review. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v.56, n.7, p.2255-2265, 2001.
- SATO, K. Molecular aspects in fat polymorphism. In: WIDLAK, N., HARTEL R., NARINE S. S. **Crystallization and Solidification Properties of Lipids**. Champaign, Illinois: AOCS Press, p. 1-16, 2001.
- SATO, K.; UENO, S.; YANO, J. Molecular interations and kinectic properties of fats. **Progress in Lipid Research**, v. 38, p.91-116, 1999.
- SCARTAZZINI R.; LUISI P. L. Organogels from lecithins. **Journal of Physical Chemistry**. v. 92, p. 829-833, 1988.
- SCHAIK, H. et al. Crystal network for edible oil organogels: Possibilities and limitations of the fatty acid and fatty alcohol systems. **Food Research International**, v. 40, n. 9, p. 1185-1193, 2007.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- SMITH, K. W. et al. Crystallization of fats: influence of minor components and additives. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.88, p.1085–1101, 2011.
- TALBOT, G. Fat migration in confectionery products. **Confectionery Production**. October, 655-656. 1989.
- TANG, D.; MARANGONI, A. G. Quantitative study on the microstructure of interface techniques. Boca Raton: CRC Press. **Science**, p. 257-65, 2006.
- THANASUKARN, P. PONGSAWATMANIT, R., McCLEMENTS, D.J. Impacto of fat and water crystallization on the stability of hydrogenated palm oil-in-water emulsions stabilized by whey protein isolate. **Colloids and surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 246, p. 49-59, 2004.
- TIMMS, R. E. Em developments in oils and fats; Hamilton, R. J., ed.; Blackie: London, p. 204, 1995.
- TIMMS, R. E. Physical properties of oils and mixture. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.62, n.2, p.241-248, 1985.
- TIPPETTS, M.; MARTINI, S. Effect of cooling rate on lipid crystallization in oil-in-water emulsions. **Food Research International**, v. 42, p. 874-855, 2009.
- TORO-VAZQUEZ, J. F. et al. Triacylglyceride Crystallization in Vegetable Oils: Application of Models, Measurements, and Limitations. In: WIDLAK, N.; HARTEL, R.; NARINE, S. S. **Crystallization and Solidification Properties of Lipids**. Champaign, Illinois: AOCS Press, p. 53-78, 2001.
- TRIGUEIRO, I. N. S.; PENTEADO, M. V. C. Características físicas, químicas e estado de oxidação de óleos de dendê brasileiros. B. CEPPEA, Curitiba, v. 11, n. 2, 1993.
- TRUMBETAS, J.; FIORITI, J. A.; SIMS, R. J. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 55, n. 2, p.248–251, 1978.
- VAN BOEKEL, M. A. J. S.; WALSTRA P. Stability of oil-in-water emulsions with crystals in the disperse phase. **Colloids and Surfaces**, v. 3, n. 2, p. 109–118, 1981.
- WASSEL, P.; YOUNG, N. W. G. Food applications of *trans* fatty acid substitutes. Review article. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 42, p.503–517, 2007.

WEISS R.G.; P. TERECH (Eds.), **Molecular gels materials with self-assembled fibrillar networks**, Springer, Dordrecht, Netherlands, p. 1–13, 2006.

WRIGHT, A. J.; NARINE, S. S.; MARANGONI, A. G. Comparison of experimental techniques used in lipid crystallization studies. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.77, p.1239-1242, 2000.

ARTIGO 1

***HARDFAT* DE PALMA E LECITINA DE SOJA COMO ESTRUTURANTES EM ÓLEO DE PALMA E OLEÍNA DE PALMA**

Submetido à revista Química Nova

Valéria da S. Santos^a, Lireny Aparecida G. Gonçalves^a, Chiu C. Ming^a

^aDepartamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de
Campinas, 13083-862, Campinas – SP, Brasil

RESUMO

A estruturação de óleos vegetais está intimamente relacionada à formação de uma rede cristalina de triacilgliceróis, que admite diferentes configurações, influenciando diretamente o comportamento de cristalização e características sensoriais, como a consistência. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito de *hardfat* de palma (HP) e lecitina de soja desengordura (SL) como agentes estruturantes em óleo de palma (PO) e misturas de óleo de palma com oleína de palma (OL). O trabalho foi conduzido em duas etapas: a primeira para estudar o efeito dos estruturantes, isolados (1, 3 e 5 % HP; 1 % SL) e em conjunto (1, 3 e 5 % HP + 1 % SL), em PO; a segunda para avaliar a ação dos estruturantes mediante a adição de 25, 50 e 75 % de OL ao óleo de palma. O comportamento da cristalização foi observado por meio de isotermas de cristalização, com aplicação do modelo de *Avrami*; conteúdo de gordura sólida (SFC), através de ressonância magnética nuclear (RMN); consistência, utilizando o parâmetro *yield value* e microscopia de luz polarizada. As curvas de cristalização apresentaram formato sigmoidal, característico do modelo de *Avrami*, possibilitando a análise dos dados de acordo com o método matemático. A incorporação de 3 e 5 % de *hardfat* de palma do óleo de palma refinado induziu mudanças acentuadas no seu comportamento de cristalização, quando comparado à adição de lecitina de soja desengordurada. Foi possível observar nas curvas do conteúdo de gordura sólida que os agentes estruturantes utilizados em isolado, promoveram o aumento do SFC na proporção de adição (1, 3 e 5 % de HP / 1 % de SL). No entanto, nas amostras contendo os agentes estruturantes em conjunto (HP e SL), a presença da lecitina de soja reduziu o conteúdo de gordura sólida. Provavelmente a lecitina de soja reforça as ligações entre os cristais e retarda a cristalização. Destacando-se também o efeito sinérgico dos agentes estruturantes na consistência, além de reforçarem as ligações entre os cristais, a rede cristalina apresentou-se elástica e contínua, proporcionando características sensoriais de boa espalhabilidade. A lecitina de soja e o *hardfat* de palma empregados em conjunto apresentaram-se boas opções como agentes estruturantes.

Palavras-chave: Cristalização do óleo de palma, Modelo de *Avrami*, Oleína de palma, Agentes estruturantes, *Yield value*.

INTRODUÇÃO

A estruturação de óleos e gorduras é um foco atual de desenvolvimento em ciência e tecnologia de lipídios, visto que envolve uma grande variedade de potenciais aplicações, principalmente em emulsões alimentares e produtos farmacêuticos. Agentes estruturantes são compostos de alto e baixo peso molecular empregados com a finalidade de imobilizar óleos líquidos através da formação de rede cristalina tridimensional auto-sustentada.^{1,2}

A utilização de agentes estruturantes pode promover mudanças no comportamento de cristalização e na consistência de produtos cujas características físicas dependem em grande parte de cristais de gordura, fato que pode ser bastante interessante principalmente no processamento industrial.³

Hardfats ou óleos totalmente hidrogenados são misturas de triacilgliceróis (TAG) saturados responsáveis pela estrutura da rede cristalina em um processo onde são adicionados. Após a fusão, através de eventos de nucleação, formam pequenos cristais que interagem através de forças não covalentes de modo a formar uma rede contínua de cristais, podendo atuar como núcleos preferenciais de cristalização.⁴ Os *hardfats* empregados como agentes estruturantes podem conferir resistência mecânica à rede de cristais, influenciando grandemente no grau de dureza da gordura.²

A utilização de lecitina como agente estruturante, foi relatada pela primeira vez no final de 1980.⁵ Este componente é capaz de formar material gelatinoso constituído por uma rede tridimensional de micelas invertidas emaranhadas quando uma pequena quantidade de água é adicionada, que imobiliza os óleos vegetais insaturados.² A lecitina reforça as ligações entre os cristais, produzindo uma rede cristalina contínua e mais elástica.⁶

O óleo de palma, matéria-prima com grande potencial de aplicação em diversos produtos, possui característica semi-sólida a temperatura ambiente, mas apresenta cristalização lenta devido à alta energia livre de ativação da nucleação causada pelas interações intermoleculares entre a estearina e a oleína^{4,7} e pela presença de diacilgliceróis, que prejudicam a aproximação das moléculas dos triacilgliceróis durante a cristalização. Entretanto, pode ter suas características melhoradas na presença de agentes estruturantes.^{8,9}

Este estudo tem por objetivo avaliar o efeito da adição de *hardfat* de palma e lecitina de soja desengordura como agentes de estruturação em óleo de palma e em

misturas de óleo de palma com oleína palma, o que poderá contribuir para aplicações em uma grande variedade de produtos e processos.

PARTE EXPERIMENTAL

Material e métodos

Matérias primas

Óleo de palma refinado (PO) e oleína de palma (OL), fornecidos pela Empresa Agropalma[®], S/A., (Belém, PA, Brasil); Lecitina de soja Solec F (SL) desengordurada, com concentração mínima de 97 % de insolúveis em acetona, obtida junto à Empresa Solae[®] (St. Louis, MO, EUA); *Hardfat* de palma (HP), concedido pela Empresa Cargill Agrícola S/A (Marinque, SP, BR).

Caracterização química das matérias-primas

Composição em ácidos graxos

Determinada por Cromatografia Gasosa em fase através do método AOCS Ce 1f-96,¹⁰ após esterificação utilizando a metodologia descrita por Hartmann e Lago.¹¹ Condições de operação do cromatógrafo: Cromatógrafo Gasoso Capilar dotado de coluna capilar DB-23 AGILENT (50 % cianopropil - metilpolisiloxano, dimensões 60 m, Ø int: 0,25 mm, 0,25 µm filme). Condições de análise: temperatura do forno de 110 °C por 5 min, 110 °C à 215 °C (5 °C min⁻¹), 215 °C por 24 min; temperatura do detector: 280 °C; temperatura do injetor 250 °C; gás de arraste: hélio; razão split 1:50; volume injetado: 1,0 µL. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos e a quantificação foi feita pelo percentual de área corrigido.

Índice de iodo calculado

Foi obtido através da composição em ácidos graxos determinada experimentalmente, segundo o método AOCS Cd 1c-85.¹⁰

ARTIGO 1

Composição teórica em triacilgliceróis

Mediante a composição em ácidos graxos foi obtida a composição teórica em triacilgliceróis, utilizando-se um *software* de predição matemática desenvolvido por Antoniosi Filho.¹²

O software utiliza um algoritmo matemático que descreve a distribuição dos ácidos graxos nas moléculas de triacilgliceróis. Para a alimentação do software foram utilizados os dados de composição em ácidos graxos determinada experimentalmente. A correlação deste método com outros métodos analíticos foi recentemente descrita por Fernandes.¹³

Preparação das misturas

Foram preparadas amostras contendo óleo de palma e misturas de óleo de palma com oleína de palma, nas proporções de 25, 50 e 75 %, adicionadas de HP e SL, isoladamente (1, 3 e 5 % HP; 1 % SL) e em conjunto (1, 3 e 5 % HP + 1 % SL).

As amostras foram previamente fundidas a 80°C em banho-maria. Após a adição do HP e da SL, as misturas foram mantidas sob agitação em um agitador magnético a 300 rpm durante 5 minutos, para garantir a completa homogeneização.

Caracterização física das misturas

Isoterma de cristalização

As amostras, fundidas e homogeneizadas foram mantidas em banho termostático seco a temperatura de 70 °C por 1 hora, para completa destruição de seu histórico cristalino. Após este período, foram submetidas à cristalização isotérmica a 20 °C, com coleta de dados automática de teor de sólidos a cada 60 segundos, em equipamento de Ressonância Magnética Nuclear pulsante de baixa resolução (RMN), Bruker pc120 Minispec (Silberstreifen, Rheinstetten, Germany), até a estabilização do teor de sólidos, com tempo mínimo de análise de 60 minutos. As análises foram realizadas em triplicata. A caracterização da cinética de cristalização foi realizada segundo o período de indução (τ_{SFC}), teor máximo de sólidos ($SFC_{m\acute{a}x}$). A equação de *Avrami* foi empregada para o estudo da cristalização, foi linearizada e aplicada aos resultados obtidos para a

determinação da constante e do expoente de *Avrami*, de acordo com a Equação 1.¹⁴ Mediante ao expoente de *Avrami* a morfologia de crescimento cristalino foi classificada de acordo com a Tabela 1.

$$\frac{SFC}{SFC_{m\acute{a}x.}} = 1 - e^{-kt^n}$$

(Equação 1)

Tabela 1. Valores para o expoente de *Avrami* (n) para diferentes tipos de crescimento e nucleação

Tipo de crescimento ^a	Tipo de nucleação ^b	Expoente de <i>Avrami</i> (n)	Tipos de crescimento de cristais e de nucleação esperada
3	1	3+1=4	Crescimento esferulítico com nucleação esporádica
3	0	3+0=3	Crescimento esferulítico com nucleação instantânea
2	1	2+1=3	Crescimento tipo disco com nucleação esporádica
2	0	2+0=2	Crescimento tipo disco com nucleação instantânea
1	1	1+1=2	Crescimento tipo agulha com nucleação esporádica
1	0	1+0=1	Crescimento tipo agulha com nucleação instantânea

^a Tipo de crescimento: 3 = esferulítico; 2 = disco; 1 = agulha; ^b Tipo de nucleação: 1 = nucleação esporádica; 0 = nucleação instantânea.

Fonte: Wright et al.¹⁵; McGauley; Marangoni.¹⁴

Conteúdo de gordura sólida (SFC)

O SFC foi obtido segundo o método, AOCS Cd 16b- 93 método I, direto, leitura das amostras em série,¹⁰ em Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear pulsante de baixa resolução (RMN), Bruker pc120 Minispec (Silberstreifen, Rheinstetten, Germany), com adaptações. Logo após o preparo, as misturas foram vertidas para os tubos de análise e mantidas por 24 horas a temperatura de 5 °C em câmara com temperatura controlada para cristalização estática. Transcorrido o tempo determinado, foram realizadas as medidas do SFC na temperatura de 5 °C. Em seguida, as amostras foram dispostas em banho termostático seco com controle de temperatura pelo sistema Peltier (Duratech Tcon, EUA) e submetidas às análises subsequentes, mediante a

ARTIGO 1

exposição por 30 minutos nas temperaturas (10, 20, 25, 30, 35, 37,5, 40 e 45 °C). As análises foram conduzidas em triplicata para cada amostra.

Consistência

A consistência das amostras foi determinada utilizando o equipamento analisador de textura TA-XT Plus (Stable Micro Systems, UK), controlado por microcomputador. As amostras foram aquecidas em forno de micro-ondas, a aproximadamente 80 °C, para a completa fusão dos cristais, e acondicionadas em béqueres de 50 mL. A cristalização foi efetuada em câmara com temperatura controlada, por 24 horas a 5 °C. Posteriormente, as amostras foram mantidas à 25 °C, temperatura de análise, por 24 horas. Para a análise foi utilizado um cone de acrílico com ponta não truncada e ângulo de 60°. Os testes foram realizados em triplicata e operados nas seguintes condições: distância de penetração = 10 mm; velocidade = 2 mm/s; tempo = 5 s. A força de compressão em (gf) foi obtida e os dados foram convertidos em *yield value*, conforme Equação 2, de acordo com Haighton.¹⁶

Este parâmetro é obtido pela conversão de dados de penetração, resultantes da medida de consistência através de penetrômetro de cone, sendo influenciado diretamente pela cristalização das gorduras, e corresponde à resistência da gordura à deformação, ou seja, é a força aplicada por unidade de área capaz de causar uma deformação na gordura.¹⁶

$$C = \frac{K \cdot W}{\rho^n} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: *C* representa o valor de consistência, em gf cm⁻², *K* o coeficiente dependente do ângulo do cone (igual a 2815, para cone de 60°), *W* a resistência à compressão (gf), *ρ* a profundidade de penetração (mm/10) e *n* = 1,6. A partir deste parâmetro, Haighton¹⁶ classificou as gorduras desde muito macias até muito duras, a uma determinada temperatura de aplicação, em função da propriedade subjetiva da espalhabilidade (Tabela 2).

Tabela 2. Classificação de produtos gordurosos segundo *yield value*

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

Fonte: Haighton.¹⁶

Microscopia de luz polarizada

As imagens das amostras foram obtidas por microscopia sob luz polarizada. As amostras foram fundidas à temperatura de 70 °C em estufa e com o auxílio de um tubo capilar, uma gota de amostra foi colocada sobre uma lâmina de vidro pré-aquecida à temperatura de 70 °C, a gota foi na sequência coberta com uma lamínula de vidro. As amostras permaneceram em câmara incubadora a 5 °C por 24 horas, e por mais 24 horas à 25 °C. As imagens foram obtidas a temperatura ambiente (± 25 °C) com ampliação de 20 vezes, utilizando o microscópio ótico de luz polarizada, marca *Olympus*, modelo BX53, acoplado a câmera colorida de vídeo digital DP73 WDR, através do *software CellSens Standard versão 1.7 2009-2012*. Fez-se avaliação visual das amostras com 25 % de substituição de oleína de palma por óleo de palma, com objetivo de verificar diferenças ocasionadas pela adição dos agentes estruturantes (HP; SL; HP + SL).

Análise estatística

Dados de consistência foram analisados estatisticamente por meio de análise one-way de variância (ANOVA) com Statistica (V.7) Software (Statsoft Inc., Tulsa, UK). Teste de Tukey foi aplicado para determinar as diferenças significativas entre as médias, a um nível de $p < 0,05$. Os gráficos e os cálculos do coeficiente de Avrami foram conduzidos em Software Excel (Microsoft, Redmond, WA, USA).

ARTIGO 1

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição em ácidos graxos

Na Tabela 3 encontram-se a composição em ácidos graxos do óleo de palma, oleína de palma e *hardfat* de palma.

Tabela 3. Composição em ácidos graxos do óleo de palma, oleína de palma e *hardfat* de palma

AG	Óleo de palma (%) ^a	Oleína de palma (%) ^a	<i>Hardfat</i> de palma (%) ^a
C12:0	0,26±0,19	0,38±0,01	0,34±0,03
C14:0	0,92±0,00	0,85±0,01	0,99±0,02
C16:0	42,21±0,22	36,74±0,28	41,91±0,23
C16:1	0,10±0,06	0,17±0,02	-
C18:0	5,02±0,04	4,63±0,05	56,19±0,22
C18:1	41,83±0,70	46,29±0,61	-
C18:2	9,27±0,26	10,49±0,10	-
C20:0	0,38±0,00	0,45±0,10	0,57±0,05
Σ Saturados	48,80	43,05	100
Σ Insaturados	51,20	56,95	-

^a Média de três repetições ± Desvio Padrão.

Na composição do óleo de palma encontraram-se proporções balanceadas de ácidos graxos saturados e insaturados, 42,21 % de ácido palmítico e 5,02 % de ácido esteárico, aproximadamente, constituintes do total de 48,80 % de ácidos graxos saturados. Os demais ácidos graxos correspondem a ácidos graxos insaturados, sendo predominantes, o ácido oleico (41,83 %) e o ácido linoleico (9,27 %).

A oleína de palma apresentou uma redução de aproximadamente 6 % do teor de ácidos graxos saturados em comparação ao óleo de palma. Na fração insaturada da oleína de palma encontram-se os ácidos oleico (46,29 %) e linoleico (10,49 %) em maior concentração. Quanto ao *hardfat* de palma, 100 % da composição corresponde aos ácidos graxos saturados, destes 41,91 % de ácido palmítico e 56,19 % de ácido esteárico.

Índice de iodo calculado

O cálculo do índice de iodo, obtido a partir da composição em ácidos graxos, forneceu valores para óleo de palma e oleína de palma de 52,7 e 58,7 g de I₂ 100g⁻¹ respectivamente, confirmando os altos níveis de insaturações presentes no óleo de palma e na oleína de palma analisados.

De acordo com Nassu e Gonçalves¹⁷ e Lin¹⁸ o resultado obtido para índice de iodo de oleína de palma encontra-se em faixas típicas para este parâmetro (55,0 - 65,0 g de I₂ 100g⁻¹), assim como para o óleo de palma que geralmente varia entre 55,6 e 61,9 g de I₂ 100g⁻¹.

Composição triacilglicérica

Encontram-se na Tabela 4 a composição teórica em triacilgliceróis (TAGs) do óleo de palma, oleína de palma e *hardfat* de palma.

Tabela 4. Composição em triacilgliceróis do óleo de palma, oleína de palma e *hardfat* de palma

NC*	TAG (%)**	Óleo de palma	Óleína de palma	<i>Hardfat</i> de palma
C48	PPP	7,97	5,28	8,73
C50	PPS	2,84	2,00	35,11
	POP	23,70	19,96	-
	PLP	5,25	4,53	-
C52	PSS	-	-	35,11
	POS	5,63	5,04	-
	POO	24,74	26,29	-
	POL	10,41	11,40	-
	PLL	1,15	1,29	-
C54	SSS	-	-	21,04
	SOO	2,87	3,24	-
	OOO	9,00	12,00	-
	LOO	5,30	7,34	-
	LOL	1,15	1,62	-
TOTAL		100	100	100

^a Número de carbonos das moléculas; ^b P = ácido palmítico; S = ácido esteárico; O = ácido oleico; L = ácido linoleico.

ARTIGO 1

O óleo de palma, a oleína de palma e o *hardfat* de palma são compostos por moléculas com distribuição de números de carbonos entre C48 e C54, com predominância do C50 e do C52.

Foram encontrados na composição de triacilglicerol do óleo de palma e da oleína de palma altos teores de TAG monoinsaturados (34,58 % e 29,53 %) e diinsaturados (39,17 % e 42,22 %), respectivamente.

Os TAGs trissaturados correspondem a um total de 10,81 % no óleo de palma, e 7,28 % na oleína de palma. O *hardfat* de palma constitui-se em 100 % de trissaturados, decorrentes da hidrogenação total do óleo de palma. Distribuídos entre SPP, SSS, PSS e PPP, que segundo O'Brien,¹⁹ atuam como gérmens de cristalização.

Isotermas de cristalização

Através da avaliação das curvas de cristalização, apresentadas na Figura 1, pode-se determinar o tempo de indução dos cristais e o teor máximo de gordura sólida. Para quantificar a taxa de cristalização e inferir sobre a morfologia de crescimento dos cristais, aplicou-se da Equação de *Avrami* aos dados experimentais das isotermas de cristalização. Os resultados obtidos para constante de *Avrami*, k (min^{-1}) e o expoente de *Avrami*, n , juntamente com o coeficiente de correlação, R^2 , estão expostos na Tabela 5.

As curvas de cinética de cristalização das amostras contendo 50 % de PO e 50 % de OL, sem adição de estruturante e com SL, HP1 e SL + HP1 não apresentaram formato condizente com o modelo de *Avrami*, possivelmente porque o *SFC*_{máx.} atingido foi de 5,49, 6,33, 4,90 e 2,64 %, respectivamente (Figura 1c). Fato também observado para as amostras com 25 % de PO e 75 % de OL com SL, HP1, HP3 e SL + HP1, que apresentaram em média, *SFC*_{máx.} mais baixos (Figura 1d). Valores de *SFC*_{máx.} por serem muito baixos e próximos do limite de detecção do equipamento, podem induzir a erros.

Rodrigues et al.²⁰ afirmou, em seu estudo sobre cristalização de lipídios estruturados obtidos com gordura do leite (40 %) e óleo de milho (60 %), que com o *SFC*_{máx.} de 14 % à 3 °C, as curvas de cinética de cristalização não apresentaram formato condizente com o modelo de *Avrami*.

Tabela 5. Período de indução “ τ ”, SFC máximo, constante de *Avrami*, k , expoente de *Avrami*, n , e o coeficiente de determinação, R^2 das amostras compostas de óleo de palma e oleína de palma com *hardfat* de palma (1, 3 e 5 %) e / ou lecitina (1 %), submetidas à cristalização isotérmica à 20 °C

Amostra (%) ^a	τ (min)	SFC máx	k (min ⁻¹)	n	R^2
100% PO	11	13,1	5,59E-04	2,25	0,996
+SL	10	13,0	6,64E-04	2,18	0,996
+HP1	10	14,7	1,26E-03	2,09	0,995
+HP3	6	16,8	1,19E-02	1,60	0,993
+HP5	7	19,2	5,53E-03	1,89	0,990
+SL+HP1	12	13,7	8,20E-04	2,11	0,992
+SL+HP3	10	16,7	2,20E-03	2,03	0,988
+SL+HP5	9	20,1	1,81E-03	2,29	0,987
75% PO + 25% OL	40	9,6	1,07E-06	3,25	0,982
+SL	37	9,8	4,09E-06	2,90	0,992
+HP1	23	7,8	9,49E-06	3,10	0,987
+HP3	13	13,3	1,73E-04	2,71	0,993
+HP5	9	17,4	1,77E-03	2,28	0,985
+SL+HP1	20	7,0	8,37E-05	2,56	0,986
+SL+HP3	13	13,8	6,85E-04	2,29	0,991
+SL+HP5	8	17,8	2,02E-03	2,23	0,989
50% PO + 50% OL	100	5,5	-	-	-
+SL	60	6,3	-	-	-
+HP1	68	4,9	-	-	-
+HP3	14	10,1	2,32E-04	2,44	0,991
+HP5	10	14,5	1,79E-03	2,20	0,984
+SL+HP1	42	2,6	-	-	-
+SL+HP3	14	11,0	6,52E-04	2,20	0,989
+SL+HP5	10	14,7	1,53E-03	2,27	0,983
25% PO + 75% OL	-	0,7	-	-	-
+SL	-	1,0	-	-	-
+HP1	-	0,6	-	-	-
+HP3	-	3,7	-	-	-
+HP5	10	12,0	1,83E-03	2,17	0,982
+SL+HP1	-	0,9	-	-	-
+SL+HP3	18	7,2	1,22E-04	2,56	0,988
+SL+HP5	10	12,0	2,14E-03	2,13	0,980

^a PO = óleo de palma; 25 PO, 50 PO e 75 PO correspondem a 25 %, 50 % e 75 % de óleo de palma, respectivamente; OL = oleína de palma; 25 OL, 50 OL e 75 OL correspondem a 25 %, 50 % e 75 % de oleína de palma; HP = *hardfat* de palma, com concentrações de 1, 3 e 5 %; SL = 1 % de lecitina de soja desengordurada.

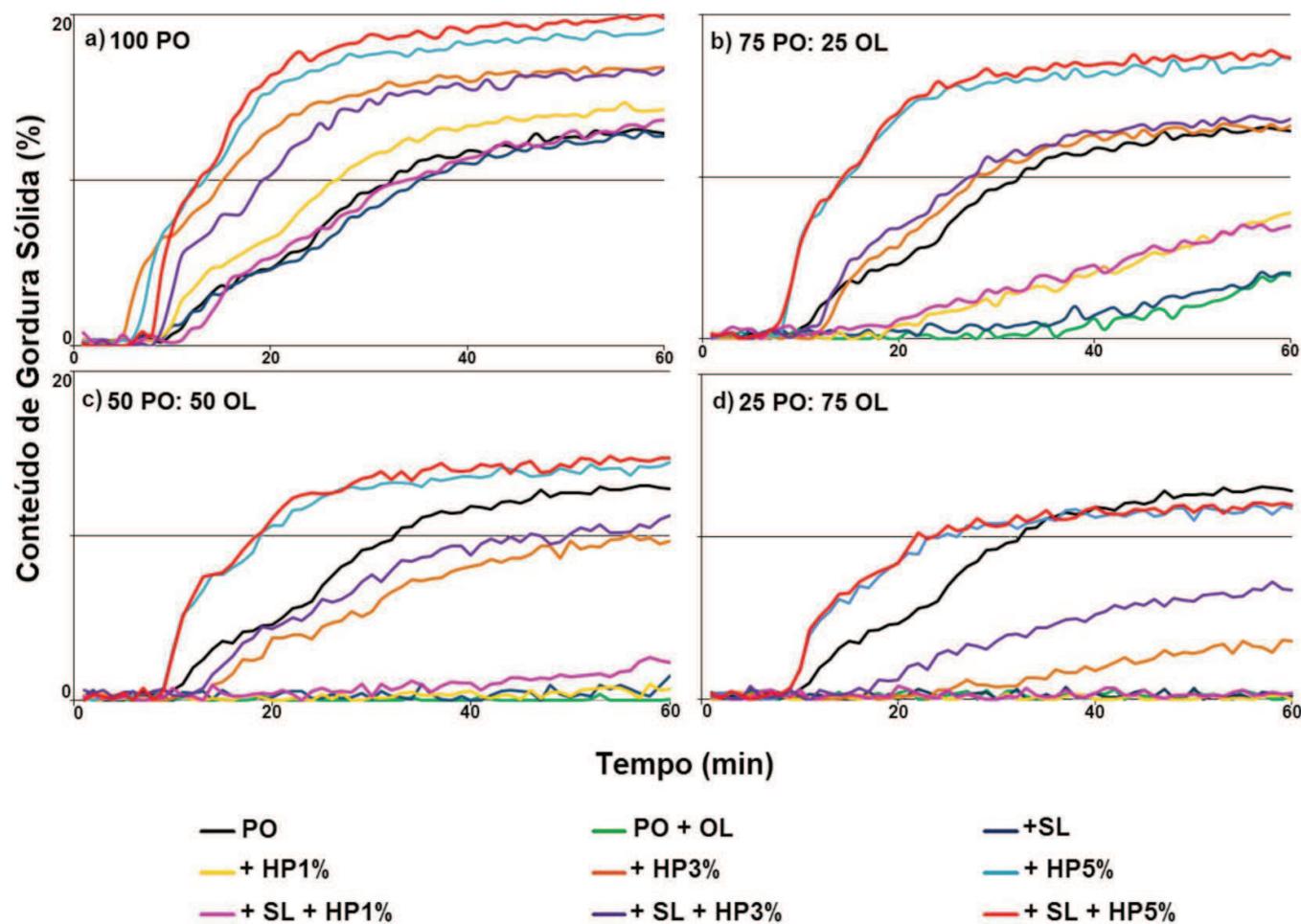


Figura 1. Curvas de cristalização do óleo de palma e de misturas de óleo de palma e oleína de palma, submetidas à cristalização isotérmica a 20 °C : a) 100 % PO b) 75 % PO + 25 % OL; c) 50 % PO + 50 % OL e d) 25 % PO + 75 % OL; HP = Adição de hardfat de palma (1, 3 e 5 %); SL = Adição de 1 % de lecitina de soja desengordurada.

No que se refere ao modelo de *Avrami*, as demais amostras apresentaram formato sigmoidal característico, possibilitando a análise dos dados de acordo com o método matemático e as curvas isotérmicas podem ser visualizadas na Figura 1. Os dados obtidos a partir da equação de *Avrami* mostraram bom ajuste, com R^2 variando entre 0,980-0,996.

O efeito da inclusão de 25 % oleína de palma em óleo de palma (Figura 1b), promoveu aumento de 29 minutos no período de indução em comparação a amostra 100 % PO, reduziu a velocidade de cristalização, e o *SFC*_{máx.} de 13,1 para 9,6 (Figura 1a).

A adição isolada de 1 % da lecitina de soja desengordura na amostra com 25 % de substituição do PO por OL, promoveu redução do período de indução de 3 minutos, o *SFC*_{máx.} manteve-se o mesmo e a velocidade de cristalização aumentou. Observou-se redução do tempo de indução de 11 para 10 na amostra de óleo de palma adicionada apenas de lecitina de soja desengordurada (100 % PO + SL). Não diferindo da adição de 1 % de *hardfat* de palma ao óleo de palma (100 % PO + HP1), que apresentou o mesmo valor, embora, o *SFC*_{máx.} tenha sido maior na presença de HP. O expoente de *Avrami*, *n*, variou entre 2 e 3, indicando a formação de cristais com crescimento esferulítico, tipo disco ou agulha e nucleação de forma instantânea ou esporádica.

A fundamentação física na derivação da Equação de *Avrami* exige que *n* seja um número inteiro, mas valores fracionários como aqui encontrados são usualmente obtidos, mesmo em casos de bom ajuste do modelo. Estes valores podem ser encontrados em casos do desenvolvimento simultâneo de dois ou mais tipos de cristais, ou cristais similares provenientes de diferentes núcleos, esporádicos ou instantâneos.²¹

O efeito isolado do uso de *hardfat* de palma (HP) na amostra com 25 % de substituição do PO por OL adicionada de 1 % de HP foi relevante sobre o período de indução. Ocorreu redução de 17 minutos. Apresentou expoente de *Avrami*, *n* mais próximo de 3, inferindo-se crescimento de cristais esferulíticos com nucleação instantânea ou do tipo disco com nucleação esporádica (Tabela 5).

O óleo de palma (100 % PO) adicionado de 1, 3 e 5 % de *hardfat* de palma apresentou redução do tempo de indução da cristalização, que decresceu de 11 minutos para 10, 6 e 7 minutos, respectivamente, favorecendo o aumento da taxa de cristalização. As adições aumentaram o *SFC*_{máx.} do óleo de palma refinado, porém, apresentando diferença mais acentuada na presença de 3 % e 5 % de *hardfat* de palma (Figural).

ARTIGO 1

De acordo com Norberg,²² gorduras totalmente hidrogenadas (*hardfats*) obtidas a partir de colza, soja e óleo de palma são comumente utilizadas em dosagens de até 5 % para aumentar a velocidade de cristalização.

Este comportamento resultante da presença de *hardfat* de palma nas amostras pode estar relacionado às características físicas e da composição em ácidos graxos. A presença de TAGs de alto ponto de fusão, em sistemas de gorduras totalmente hidrogenadas, favorece a diminuição do tempo de indução da cristalização.²³

As cadeias de ácidos graxos, além dos TAGs trissaturados e em altas porcentagens presentes no *hardfat* de palma, correspondentes à C16:0 e C18:0 apresentam ponto de fusão elevado em torno de 64 °C e 69 °C, respectivamente e, portanto, são mais influentes sobre as propriedades de cristalização. Podendo atuar como núcleos preferenciais de cristalização.²⁴

Nota-se nos pontos experimentais dispostos na Figura 1, que para a amostra composta de óleo de palma e 1 % de *hardfat* de palma (100 % PO + HP1), praticamente os valores coincidem com os do óleo de palma (100 % PO). Nas concentrações de 3 e 5% de HP a influencia sobre a cristalização foi acentuada. O *hardfat* de palma atua efetivamente como núcleo de cristalização em óleo de palma, reduzindo o seu período de indução, mas depende da concentração empregada.

Observando o efeito combinado da adição dos agentes estruturantes HP/SL, com a avaliação os parâmetros de cristalização foi possível verificar nas amostras com 25 % de substituição do PO por OL, na presença de HP3 e HP3 + SL apresentaram o mesmo período de indução (13min.), e valores de *SFC*_{máx.} próximos (13,3 % e 13,8 %). A velocidade de cristalização *k*, foi maior para amostra adicionada dos dois agentes estruturantes. Cabe ressaltar que estas amostras apresentaram curvas de cristalização semelhantes ao óleo de palma refinado (PO), mesmo com substituição de 25 % do óleo de palma por oleína de palma, como pode ser observado na Figura 1b. Variando a concentração de *hardfat* de palma de 3 para 5%, observou-se o acréscimo do *SFC*_{máx.}, da taxa de cristalização e redução do período de indução, com notável diferença na curva de cristalização (Figura 1b).

Confrontando as amostras com 25 % de substituição do PO por OL, adicionada de HP5 com a amostra com SL + HP5, a presença de 1 % de lecitina de soja reduziu em 1 minuto o período de indução, e aumentou de 17,4 para 17,8 % o *SFC*_{máx.}, com aumento da taxa de cristalização (*k*).

De acordo com o Metin e Hartel,²⁵ o parâmetro n apresenta valores mais elevados, quando o período de indução aumenta. Esta tendência também foi confirmada em nossos experimentos (Tabela 5). A amostra com 25 % de substituição do PO por OL, na presença de HP3, apresentou expoente de *Avrami*, n mais próximo de 3, inferindo-se crescimento de cristais esferulíticos com nucleação instantânea ou do tipo disco com nucleação esporádica, enquanto na presença de HP5, SL + HP3 e SL + HP5, o valor de n foi próximo de 2, supondo a formação de cristais tipo disco com nucleação instantânea ou agulha com nucleação esporádica.

O período de indução das amostras com adição de HP3, HP5, SL + HP3 e SL + HP5 em misturas de 50 % PO e 50 % OL foi claramente observado e as curvas isotérmicas apresentaram formato sigmoidal, característico do modelo de *Avrami* (Figura 1c).

Quando compara-se as amostras com 50 % PO e 50 % OL (Figura 1c) contendo HP3, SL + HP3, HP5 e SL + HP5 às amostras com 75 % PO e 25 % OL (Figura 1a), observa-se comportamento semelhante. A adição de 1 % de lecitina de soja desengordurada na presença de 3 e 5 % de *hardfat* de palma, quando comparado com a respectiva amostra sem lecitina, não alterou o período de indução, promoveu o aumento o *SFC*_{máx.} e manteve o comportamento das curvas de cristalização. Obteve-se para a amostra 50 % PO + 50 % OL + HP3, expoente de *Avrami* (n), próximo de 3, sugerindo a formação de cristais com crescimento esferulítico com nucleação instantânea ou do tipo disco com nucleação esporádica, e para a amostra 50 % PO + 50 % OL + LS + HP3, ficou próximo de 2, indicando a formação de cristais tipo disco com nucleação instantânea ou agulha com nucleação esporádica.

A incorporação de 5 % de *hardfat* de palma na amostra contendo 25 % PO + 75 % OL (Figura 1d) apresentou o mesmo período de indução da amostra com 50 % OP + 50 % OL + HP5, e ocorreram reduções de 2,54 % no *SFC*_{máx.} A cinética de cristalização, segundo a constante de *Avrami*, k , se manteve muito próxima, $1,83 \times 10^{-3}$ e $1,79 \times 10^{-3}$, respectivamente (Tabela 5). Os crescimentos dos cristais podem ser do tipo disco com nucleação instantânea ou agulha com nucleação esporádica, conforme o expoente de *Avrami*, n , próximo de 2, para ambas amostras (Tabela 1). O mesmo ocorreu para a amostra composta por 5 % de *hardfat* de palma e 1 % de lecitina de soja, com substituição de 75 % do óleo de palma por oleína de palma (Figura 1d). No entanto, a presença de lecitina de soja promoveu aumento na taxa de cristalização. Awad e Sato,²⁶ Miskandar et al.²⁷ e Ollivon et al.,²⁸ relataram que os emulsificantes

podem influenciar o comportamento de cristalização de gorduras. O efeito da aceleração cristalização pode estar relacionado à nucleação heterogênea, onde os emulsificantes podem formar agregados moleculares, promovendo o início da nucleação.²⁶

Conteúdo de gordura sólida

Através de curvas do conteúdo de gordura sólida pode-se observar o comportamento global da gordura, com informações úteis para a formulação e desenvolvimento de novos produtos. O teor de sólidos é responsável por muitas das propriedades de margarinas e gorduras em geral, incluindo características físico-químicas e estruturais.²⁹ A Figura 2 mostra as curvas de sólidos determinadas para o óleo de palma e das misturas de óleo de palma com oleína de palma adicionadas de *hardfat* de palma (1, 3 e 5 %) e/ou lecitina (1 %).

As curvas de sólidos (Figura 2) apresentaram comportamento semelhante para todas as amostras, com conteúdo de gordura sólida máximo a 10 °C variando entre 46,72 e 64,46 %, decrescendo de forma não linear até completa fusão entre 30 e 45 °C. Segundo O'Brien,¹⁹ através da medida do SFC a 10 °C é possível avaliar a gordura quanto a espalhabilidade do produto na temperatura de refrigeração convencional. Valores de SFC obtidos em temperaturas abaixo de 25 °C caracterizam a dureza da gordura, e entre 20 e 25 °C podem indicar a resistência térmica do produto à temperatura ambiente. Os valores de SFC entre 25 e 30 °C indicam a resistência da gordura ao aquecimento.

Na temperatura de 25 °C as amostras com substituições parciais de 25, 50 e 75 % do óleo de palma por oleína de palma, foi possível observar que os teores máximos de sólidos diminuíram com o incremento de oleína de palma variando de 10,3 a 20,1 %, 6,7 a 17,0 % e de 3,4 a 14,4 %, respectivamente. A oleína de palma possui ponto de fusão de aproximadamente 14 ± 2 °C e a 25 °C se encontra na forma líquida não apresentando gordura sólida residual.

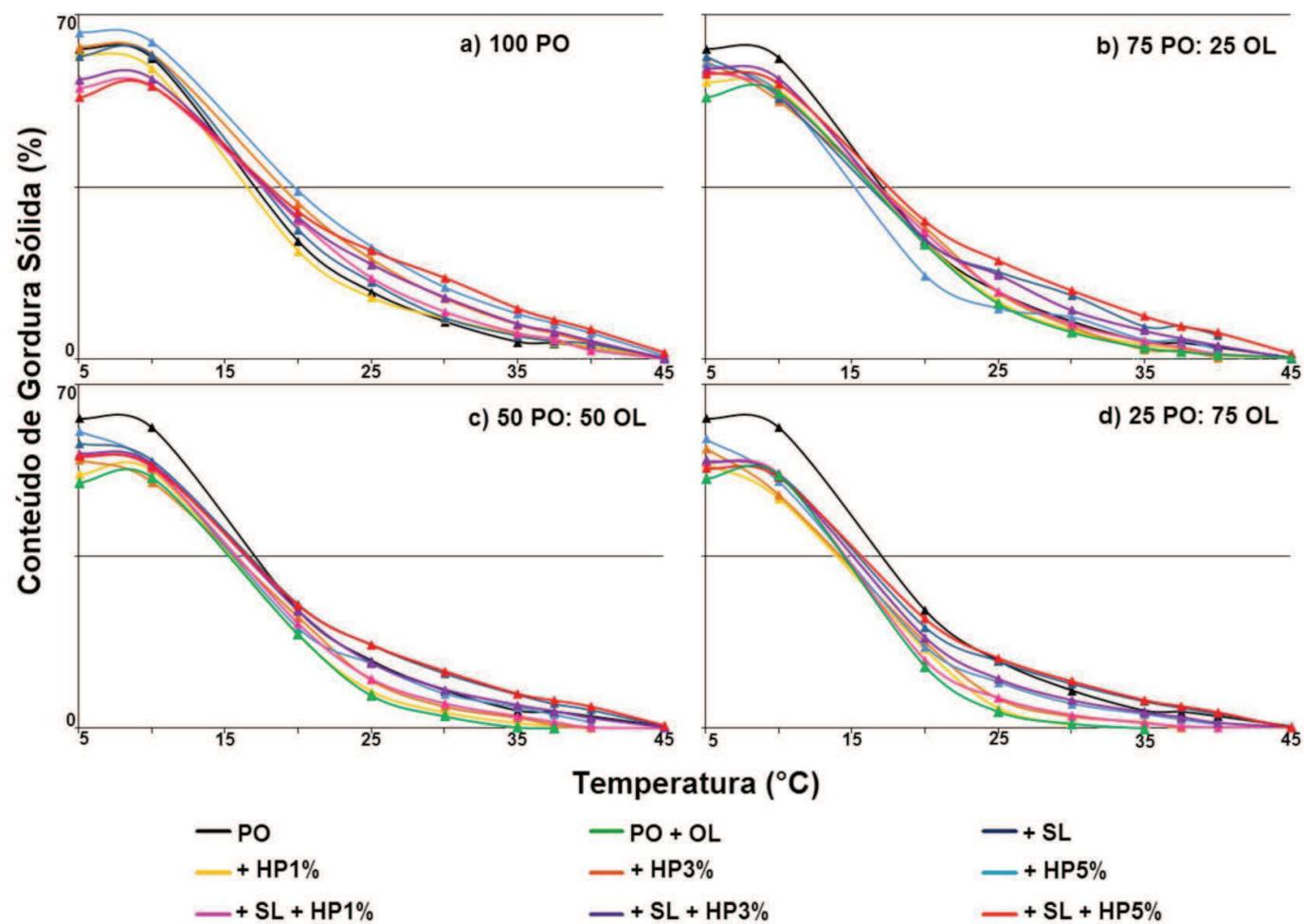


Figura 2. Curvas do conteúdo de gordura sólida do óleo de palma e de misturas de óleo de palma e oleína de palma: a) 100 % PO b) 75 % PO + 25 % OL; c) 50 % PO + 50 % OL e d) 25 % PO + 75 % OL; HP = Adição de hardfat de palma (1, 3 e 5 %); SL = Adição de 1% de lecitina de soja desengordurada.

Na faixa de 27 a 33 °C, inicia-se a fusão do produto na boca. A presença de gordura sólida em temperaturas acima de 35 °C causa um residual ceroso desagradável durante a degustação.¹⁹ Portanto, como pode ser observado na Figura 2, na temperatura de 37,5 °C a maior parte das amostras apresentaram sólidos residuais.

O óleo de palma refinado (PO) apresentou 3,3 % de teor de gordura sólida residual a 37,5 °C. Assim como as amostras com 100 % PO adicionadas dos estruturantes e as amostras 75 PO + 25 OL, 50 PO + 50 OL com e sem estruturantes, o percentual de gordura sólida variou entre 3,5 e 8,1 % (Figura 2a), 1,5 e 6,8 % (Figura 2b) e 0,2 a 5,6 % (Figura 2c), respectivamente.

Notou-se que o aumento da concentração de oleína de palma em óleo de palma conteúdo de sólidos residuais foi reduzido o até níveis não detectáveis sensorialmente nas amostras 25 PO + 75 OL, 25 PO + 75 OL + HP1 e 25 PO + 75 OL + SL na temperatura de 37,5 °C. As demais amostras com 75 % de substituição do PO por OL adicionadas dos estruturantes apresentaram valores de sólidos residuais entre 0,5 a 4,6 % (Figura 2d).

Quando comparamos os resultados de SFC na faixa de 20 à 25 °C com os resultados obtidos nas isotermas de cristalização (Figura 1) nota-se que a adição de oleína de palma nas proporções de 50 e 75 % (Figura 2c e 2d), na presença de 1 % de lecitina de soja desengordurada e *hardfat* de palma (3 e 5 %) resulta na obtenção de gorduras estruturadas com funcionalidade tecnológica e sensorial adequada, ou seja, com convenientes taxas de cristalização e comportamento de nucleação, além de possuírem baixos residuais de gordura sólida.

Observou-se nas curvas do conteúdo de gordura sólida que os agentes estruturantes utilizados em isolado, promoveram o aumento do SFC na proporção de adição (1, 3 e 5 % de HP/ 1 % de SL). No entanto, nas amostras contendo os agentes estruturantes em conjunto (HP e SL), a presença da lecitina de soja reduziu o conteúdo de gordura sólida. O *hardfat* de palma atua como núcleo preferencial de cristalização em óleos, onde outras moléculas de TAG se aproximam e formam agregados. Na presença de lecitina de soja, provavelmente, porque a SL possui a capacidade de adsorver cristais de gordura em sua estrutura formando emaranhados, os quais fornecem estrutura ao óleo de palma. Os cristais de gordura (*hardfat*) ficam retidos e são impossibilitados de atuar como núcleos preferenciais de cristalização, reduzindo o conteúdo de gordura sólida.

Consistência

Os resultados de consistência das amostras analisadas, obtidos em *yield value* estão expostos na Tabela 6.

Tabela 6. Resultado da análise de consistência das amostras a partir do parâmetro *yield value* em função da temperatura de análise (25 °C)

Amostra ^a	<i>yield value</i> (gf cm ⁻²) ^b			
	100%PO	75%PO+25%OL	50%PO+50%OL	25%PO+75%OL
PO+OL	< 50	< 50	< 50	< 50
+SL	248 ± 38 ^f	< 50	< 50	< 50
+HP1	296 ± 23 ^f	< 50	< 50	< 50
+HP3	502 ± 25 ^c	250 ± 11 ^d	143 ± 5 ^d	< 50
+HP5	1059 ± 44 ^c	612 ± 30 ^b	546 ± 13 ^b	392 ± 19 ^b
+SL+HP1	668 ± 0 ^d	380 ± 27 ^c	< 50	< 50
+SL+HP3	1134 ± 20 ^b	610 ± 58 ^b	403 ± 18 ^c	< 50
+SL+HP5	2146 ± 8 ^a	1477 ± 32 ^a	1028 ± 54 ^a	533 ± 31 ^a

^a PO = óleo de palma; OL = oleína de palma; HP = *hardfat* de palma, com concentrações de 1, 3 e 5 %; SL = 1% de lecitina de soja desengordurada; 25, 50 e 75 % OL = indicam substituição do PO por OL.

^b Os valores representam as médias de três repetições ± desvio padrão. Letras distintas em cada grupo de amostra indicam diferença significativa pela Análise de Variância (ANOVA), pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Na temperatura de 25 °C, o óleo de palma apresentou comportamento semilíquido, não permitindo o registro da leitura da consistência. Com adição de *hardfat* de palma ocorreu um aumento significativo da consistência. Cabe destacar que a adição de 3 e 5 % de *hardfat* de palma, conferiu às misturas, segundo a classificação por *yield value*, características de plásticidade e espalhabilidade (200 - 8 00 gf cm⁻²) como “muito dura” e “no limite de espalhabilidade” (1000 - 1500 gf cm⁻²), respectivamente. De acordo com Chiu e Gioielli³⁰ e Larsson e Quinn,³¹ o aumento do teor de ácidos graxos saturados em uma amostra influencia fortemente na sua consistência, devido ao elevado ponto de fusão.

O óleo de palma com 1 % lecitina de soja desengordurada e óleo de palma com 1 % *hardfat* de palma não apresentaram diferenças significativas entre si ($p \leq 0,05$),

ARTIGO 1

com *yield value* na faixa de 200-800 (gf cm⁻²), sendo consideradas gorduras plásticas e espalháveis.

A adição de 1% de lecitina de soja desengordura ao óleo de palma, na presença de *hardfat* de palma (1, 3 e 5 %), contribuiu para o incremento da consistência, resultando em diferenças significativas ($p \leq 0,05$). Estas gorduras foram classificadas, respectivamente, segundo o *yield value*, como “muito dura” (> 1500 gf cm⁻²); “muito dura, porém no limite de espalhabilidade” (1000 - 1500 gf cm⁻²); “plástica e espalhável” (200 - 800 gf cm⁻²).

Efeitos semelhantes forma observados nas amostras com substituição parcial do óleo de palma por oleína de palma. Deste modo, ocorre redução do teor de sólidos, e de acordo com O'Brien¹⁹ a proporção do material na fase sólida pode influenciar a consistência de uma gordura, a medida que se reduz o teor de sólidos, torna-se a gordura mais macia. Entretanto, amostras com o mesmo valor de conteúdo de gordura sólida podem apresentar diferentes estruturas cristalinas, resultando em variabilidade na dureza, devido a diferenças na formação e estrutura da rede cristalina.³²

As amostras contendo 25 % de oleína de palma em substituição de óleo de palma com adição dos agentes estruturantes em isolado na concentração de 1 % (75 % PO + 25 % OL + SL e 75 % PO + 25 % OL + HP1), apresentaram *yield value* menor que 50 gf cm⁻², classificando-as como muito macias, quase fluídas. O mesmo ocorreu para todas as amostras com maiores teores de oleína de palma (50 % e 75 % OL) sem adição de estruturantes, e para as amostras com 50 % de OL com SL, HP1 e HP1 + SL e para as amostras com 75 % de OL com SL, HP1, HP3 e SL + HP1.

No entanto, amostras contendo oleína de palma, antes sem funcionalidade a 25 °C, apresentaram boas propriedades para aplicação após adição dos estruturantes. Quando adicionada apenas do *hardfat* de palma na concentração de 3 %, com 25 % de OL apresentou *yield value* na faixa de 200 - 800 (gf cm⁻²), sendo considerada “gordura plástica e espalhável”, com substituição de 50 % de OL, foi classificada como “muito macia, porém não espalhável”. Com o acréscimo da concentração de *hardfat* de palma (5 %) foi possível observar nas mesmas amostras com 25 e 50 % de OL que a consistência aumentou aproximadamente em 2 e 3 vezes, respectivamente.

Destaca-se a colaboração da lecitina de soja quando utilizada em conjunto com o *hardfat* de palma na atuação de estruturação das gorduras. Na concentração intermediária de *hardfat* de palma (3 %) o ganho de consistência, para as amostras com

25 e 50 % de OL na presença de lecitina de soja desengordurada, foi de 59 e 64 % aproximadamente.

As amostras com 1 % de SL mais 5 % de HP com substituição de 25 % e 50 % de OL foram consideradas, de acordo com a consistência em *yield value*, como “muito duras, porém no limite de espalhabilidade” ($1477 \pm 32 \text{ gf cm}^{-2}$ e $1028 \pm 54 \text{ gf cm}^{-2}$). O incremento de oleína de palma (75 %) para as mesmas concentrações de estruturantes (SL + HP5) proporcionou classificação na faixa de gordura plástica e espalhável ($533 \pm 31 \text{ gf cm}^{-2}$). O ganho de consistência para estas amostras foi de aproximadamente 59, 47 e 26 %, respectivamente, em comparação a amostra sem adição de SL.

Verificou-se que, a 25 °C, as gorduras apresentaram características de consistência interessantes para aplicação em uma vasta gama de produtos.

O sinergismo entre a lecitina de soja e o *hardfat* de palma, provavelmente assume o mesmo comportamento quando na presença de triestearato de sorbitana, como descrito por Perneti et al.,⁶ formando redes cristalinas contínuas, formadas por cristais de gordura adsorvidos por emaranhados lecitina de soja, conferindo as gorduras redes cristalinas mais elásticas e com maior dureza.

Microscopia de luz polarizada

Diversos aspectos podem ser influenciados pela rede cristalina, e correlacionam-se com as mudanças morfológicas que ocorrem durante o crescimento dos cristais. Através da determinação da microestrutura pode ser possível explicar variações de consistência em gorduras.^{33,34}

Na Figura 3 estão apresentadas as imagens obtidas através da microscopia de luz polarizada das amostras com 75 % de PO e 25 % de OL sem o emprego dos estruturantes, com adição dos estruturantes em isolado (SL e HP) e em conjunto (SL + HP), as quais ilustram melhor o comportamento dos agentes estruturantes.

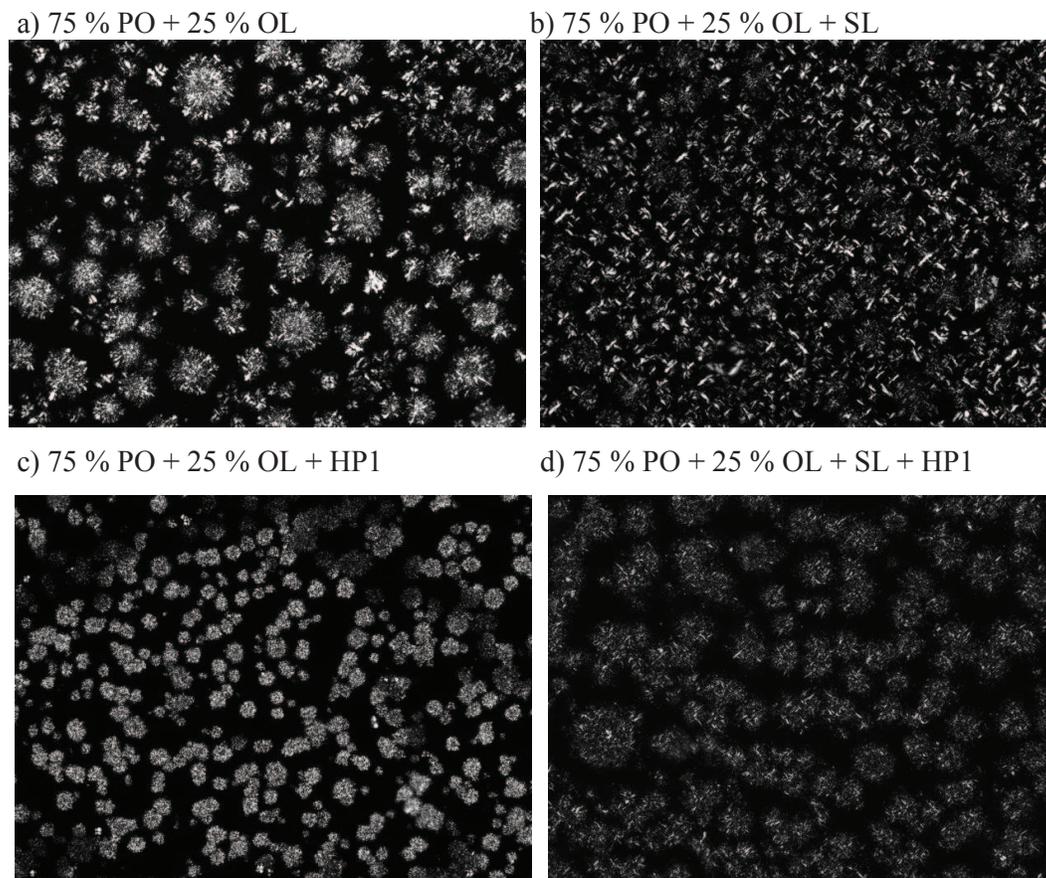


Figura 3. *Imagens da estrutura cristalina das amostras com substituição de 25 % do óleo de palma por oleína: a) sem o emprego de agentes estruturantes; b) com 1 % de lecitina de soja desengordurada; c) com 1 % de hardfat de palma e d) com 1 % de lecitina de soja desengordurada e 1 % de hardfat de palma, com aumento de 20x*

De acordo com a classificação do modelo de *Avrami*,^{14, 15} na mistura de óleo de palma com oleína (Figura 3a) e na acrescida de *hardfat* de palma (Figura 3c), verificou-se a predominância de cristais com formatos tipo disco e esferulíticos. Já na amostra adicionada de lecitina de soja em isolado (Figura 3b) e no emprego dos estruturantes em conjunto HP + SL (Figura 3d), ocorreu mistura de cristais no formato disco e agulha.

Portanto, através dos cálculos matemáticos adotados no modelo de *Avrami* foi possível prever o tipo de crescimento dos cristais nas amostras analisadas. Verificou-se que a adição de lecitina induziu o crescimento de cristais no formato agulha e a adição de *hardfat* de palma, cristais no formato de discos.

A fase do óleo líquido opticamente isotrópica aparece escura, enquanto os cristais aparecem como manchas brancas brilhantes. Na Figura 3a nota-se menor densidade cristalina, com maior volume de óleo líquido. Este resultado mostra

concordância com os resultados verificados para a consistência, uma vez que esta amostra apresentou-se muito macia, quase fluída ($< 50 \text{gf cm}^{-2}$), não sendo possível ser avaliada quanto a consistência.

A adição de 1 % de lecitina de soja desengordurada (75 % PO + 25 % OL + SL) promoveu a interações entre os cristais de gordura, sendo possível visualizar uma rede cristalina de maior densidade (Figura 3b).

Incorporando-se 1 % de *hardfat* de palma à amostra com 75 % PO + 25 % OL (Figura 3c) notou-se que o HP promoveu a aceleração da cristalização com a formação de diversos núcleos, e diminuição do tamanho dos cristais, que mostram-se mais compactos, em comparação a Figura 3a.

No entanto, o emprego dos agentes estruturantes em isolado (Figuras 3b e 3c) não interferiu na consistência das amostras, que se mantiveram muito macias, quase fluídas (Tabela 5).

Na Figura 3d observa-se a atuação dos agentes estruturantes em conjunto (SL + HP) quando adicionados a mistura 75 % PO + 25 % OL. A lecitina de soja desengordurada, na presença do *hardfat* de palma, indica um processo de interação cristal-cristal, com a formação de uma rede cristalina com maior resistência em comparação às demais amostras (Figura 3). Conforme a classificação de consistência, a presença de SL + HP1 aumentou a resistência mecânica de $< 50 \text{gf cm}^{-2}$ para $380 \pm 27 \text{gf cm}^{-2}$, sendo considerada plástica e espalhável.

Pernetti et al. ⁶ também verificaram este efeito na conformação da rede cristalina em óleo de girassol. Com o uso de triestearato de sorbitana juntamente com lecitina, a rede cristalina apresentou-se elástica e contínua, possivelmente devido à lecitina reforçar as ligações entre os cristais.

CONCLUSÃO

Os agentes estruturantes, *hardfat* de palma e lecitina de soja desengordurada, promoveram a redução do período de indução, com consequente aceleração da taxa de cristalização do óleo de palma refinado. Porém, a lecitina de soja não acarretou alterações muito significativas nas taxas de cristalização desta matéria-prima, sobressaindo-se o efeito do *hardfat* de palma quando empregado isoladamente.

O *hardfat* de palma mostrou-se mais eficiente na aceleração do processo de cristalização, quando comparado à lecitina de soja desengordurada, provavelmente pela

ARTIGO 1

formação de núcleos preferenciais no processo de formação da rede cristalina. O aumento da concentração de *hardfat* de palma nas amostras proporcionou incremento significativo na taxa de cristalização e no conteúdo de gordura sólida em relação ao óleo de palma refinado.

Observou-se que a substituição de 75 % de óleo de palma por oleína de palma, na presença de 5 % de *hardfat*, apresentou comportamento semelhante às substituições de 25 e 50 %, segundo o modelo de *Avrami*. Contudo, melhorou as características de consistência a 25 °C, e eliminou a ocorrência de sólidos residuais na temperatura de consumo, característica interessante para possível aplicação deste *hardfat* em margarinas.

O sinergismo entre a lecitina de soja e o *hardfat* de palma destacou-se quanto à consistência, ambos atuando positivamente como agentes estruturantes.

Através da microscopia foi possível constatar o efeito sinérgico entre os estruturantes, reafirmando a capacidade da lecitina de soja em promover a interação cristal-cristal e a atuação do *hardfat* de palma como agente de semeadura, acelerando a cristalização.

O *hardfat* de palma e a lecitina de soja desengordura são potenciais agentes de estruturação de óleos líquidos, sendo possível o emprego em diversos produtos.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

REFERÊNCIAS

1. Abdallah, D. J.; Weiss, R. G.; *The quest for the simplest possible organogelators and some properties of their organogels*. J. Braz. Chem. Soc. **2000**, 11, 3, 209 - 218.
2. Rogers, M. A.; *Novel structuring strategies for unsaturated fats – Meeting the zero-trans, zero-saturated fat challenge: A review*. Food. Res. Int. **2009**, 42, 7, 747 - 753.

3. Tang, D.; Marangoni, A. G.; Quantitative study on the microstructure of interface techniques. Boca Raton: CRC Press. Sci. **2006**, 128, 130, 257 - 65.
4. Kuen Soon, T.; *An overview of the asean oleo chemical market*. Malasyan Oil Sci. and Technol. **2001**, 10, 2, 59 – 71.
5. Scartazzini, R.; Luisi, P. L.; *Organogeles from lecithins*. J. Phys. Chem. **1988**, 92, 829 - 833.
6. Perneti, M.; Van-Malssen, K. F.; Floter, E.; Bot, A; Curr Opin Colloid Interface Sci. **2007**, 84, 989 - 1000.
7. Ng, W. L.; *A Study of the Kinetics of Nucleation in a Palm Oil Melt*. J. Am. Oil Chem. Soc. **1990**, 67,11, 879 - 882.
8. Riiner, U.; *Investigation of the polymorphism of fats and oils by temperature programmed X-ray diffraction*. Food. Sci. Technol. **1970**, 3, 6, 101 - 106.
9. Watanabe, A.; Tashima, I.; Matsuzaki, N.; Kurashige, J.; Sato, K.; *On the Formation of Granular Crystals in Fat Blends Containing Palm Oil*. J. Am. Oil Chem. Soc. **1992**, 69, 11, 1077 - 1080.
10. AOCS; *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, IL, **2009**.
11. Hartmann, L.; Lago, R. C.; *Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids*. Lab. Pract. **1973**, 22, 8, 475 - 476.
12. Antoniosi Filho, N.; Mendes, O. L.; Lanças, F. M.; *Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC*. Chromatographia. **1995**, 40, 557 - 562.
13. Fernandes, A. M. A. P.; Fernandes, G. D.; Simas, R. C.; Barrera-Arellano, D.; Eberlina, M. N.; Alberici, R. M.; *Quantitation of triacylglycerols in vegetable oils and fats by easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry*. Anal. Methods. **2013**, 5, 6969 – 6975.

ARTIGO 1

14. McGauley, S. E.; Marangoni, A. G.; *Static crystallization behavior of cocoa butter and its relationship to network microstructure*. In: Marangoni, A. G.; Narine, S. S.; Physical properties of lipids. Boca Raton: CRC Press, **2002**, 85 - 123.
15. Wright, A. J.; Narine, S. S.; Marangoni, A. G.; *Comparison of experimental techniques used in lipid crystallization studies*. J. Am. Oil Chem. Soc. **2000**, 77, 1239 - 1242.
16. Haighton, A. J.; *The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers*. J. Am. Oil Chem. Soc. **1959**, 36, 345 – 348.
17. Nassu, R. T.; Gonçalves, L. A. G.; *Avaliação de parâmetros térmicos de óleo de palma e seus derivados por calorimetria diferencial de varredura (DSC)*. Quím. Nova, **1994**, 17, 4, 312 - 316.
18. Lin, S. W.; Palm Oil. In: F. D. Gunstone, ed., *Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses*. Blackwell: CRC Press, **2002**, 53 - 93.
19. O'Brien, R. D.; *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. Boca Raton: New York, 2004, CRC Press.
20. Rodrigues, J. N.; Gioielli, L. A.; Anton, C.; *Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos de misturas de gordura do leite e óleo de milho*. Ciênc. Tecnol. Aliment. **2003**, 23, 226 – 233.
21. Marangoni, A. G.; *Crystallization kinetics*. In: Marangoni, A. G.; *Fat Crystal Networks*. Marcel Dekker: New York, **2005**, 21 - 82.
22. Norberg, S.; *Modifying lipids for use in food*. In: Gunstone, F. D.; *Chocolate and confectionery fats*. United Kingdom: Woodhead Publishing Limited. **2006**, 488 - 516.
23. Alander, J. et. al.; *Handbook Vegetable oils and fats*. 2th ed. Produced by AAK AB., Sweden, 2007.

-
24. Oliveira, M. G.; *Influência da adição de hardfats sobre as propriedades tecnológicas do óleo de palma visando à aplicação em chocolates*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2011.
25. Metin, S., Hartel, R. W.; *Thermal analysis of isothermal crystallization kinetics in blends of cocoa butter with milk fat or milk fat fractions*. J. Am. Oil Chem. Soc. **1998**, 75, 1617 - 1624.
26. Awad, T.; Sato, K.; *Fat crystallization in O/W emulsions controlled by hydrophobic emulsifier additives*. In: Marangoni, A. G.; Narine, S.S.; *Physical Properties of Lipids*. Marcel Dekker: New York, 2002.
27. Miskandar, M. S.; Man, Y. B. C., Rahman; R. A; Aini, I. N.; Yusoff, M. S. A.; *Effects of emulsifiers on crystal behavior of palm oil blends on slow crystallization*. J. Food. Lipids. **2007**, 14, 1 – 18.
28. Ollivon, M.; Relkin, P.; Michon, C.; Kalnin, D.; Mariette, F.; *Crystallisation of anhydrous milk fat: Influence of polymorphism and emulsifiers*. Sci. Des. Aliments. **2005**, 25, 397 – 411.
29. Lida, A. M. D. N.; Ali, A. R.; *Physico-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads*. J. Am. Oil Chem. Soc. **1998**, 75, 1625 – 1631.
30. Chiu, M. C.; Gioielli, L. A.; *Consistência da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho*. Rev. Bras. Cienc. Farm. **2002**, 38, 95 – 105.
31. Larsson, K.; Quinn, P. J.; *Physical properties: Structural and physical characteristics*. Gunstone, F. D.; Harwood, J. L.; Padley, F. B. (Eds.) The lipid handbook. Chapman and Hall: London, 1994.

ARTIGO 1

32. Narine, S. S.; Humphrey, K. L.; *A comparison of lipid shortening functionality as a function of molecular ensemble and shear: Microstructure, polymorphism, solid fat content and texture*. Food. Res. Int. **2004**, 37, 28 – 38.
33. Rousseau, D. R.; Marangoni, A. G.; *The Effects of interesterification on the Physical Properties of Fats*. Chap 13. In: Marangoni, A. G.; Narine, S. S. Physl. Prop. of Lipids. **2002**, CRC Press.
34. Braipson-Danthine, S.; Deroanne, C.; *Influence of SFC, microstructure and polymorphism on texture (hardness) of binary blends of fats involved in the preparation of industrial shortenings*. Food. Res. Int. **2004**, 37, 941 - 948.

ARTIGO 2

ATUAÇÃO DE LECITINA DE SOJA DESENGORDURADA E *HARDFAT* DE PALMA COMO ESTRUTURANTES EM EMULSÕES A/O

Será submetido à JAOCS

Valéria da S. Santos^a, Lireny Aparecida G. Gonçalves^a, Chiu C. Ming^a

^aDepartamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de
Campinas, 13083-862, Campinas – SP, Brasil

Resumo

Diversos produtos são obtidos a partir da emulsificação de óleo e gorduras, dentre estes, maioneses, *spreads*, margarinas, *chantilly* e sorvetes. Na literatura são geralmente encontradas pesquisas relacionadas à cristalização de gorduras puras, porém torna-se importante informações relacionadas a cristalização da gordura na presença de outros componentes típicos de formulação, pois estes podem estar intimamente relacionados às características físicas e sensoriais do produto final. O objetivo deste trabalho foi observar o efeito da adição de *hardfat* de palma (HP) e do emulsificante lecitina de soja desengordurada (SL) como agentes de estruturação, empregados separadamente ou em conjunto, sobre o comportamento de cristalização, o conteúdo de gordura sólida, consistência e estabilidade de emulsões água-em-óleo (A/O) base óleo de palma e base óleo de palma/ oleína de palma. A cinética de cristalização isotérmica de emulsões A/O foram avaliadas através da aplicação da equação de *Avrami*. Verificou-se que o HP atua como núcleo preferencial de cristalização, acelerando a cristalização das emulsões e incrementa o teor de sólidos. Quanto à estabilidade, algumas emulsões com adição de HP apresentaram-se estáveis após o período de ciclagem, mesmo sem o emprego da SL. A lecitina promoveu melhor interação entre os cristais de gordura, destacando-se a atuação dos agentes estruturantes em conjunto (HP+SL) como modificadores de consistência, conferindo características interessantes de espalhabilidade as emulsões.

Palavras-chave Emulsões A/O · Óleo de palma · Oleína de palma · Estruturantes · Modelo de *Avrami* · *Yield value*

Introdução

Uma emulsão consiste de um sistema coloidal, formado por dois líquidos imiscíveis (geralmente óleo e água), sendo composta por um líquido disperso (fase dispersa) na forma de pequenas gotas esféricas em outro, denominado fase contínua [1,2].

As emulsões podem ser classificadas de acordo com a distribuição dos líquidos que formam a fase contínua e a dispersa. Emulsões O/A (óleo-em-água) consistem em gotas de óleo dispersas numa fase aquosa, emulsões A/O (água-em-óleo) são sistemas formados a partir de gotas de água dispersas em uma fase contínua de óleo [3]. De maneira geral, estes sistemas são amplamente utilizados industrialmente, sendo que grande variedade de produtos alimentícios, como maionese, *spreads*, margarina, *chantilly* e sorvete são obtidos através de emulsificação de gorduras [4,5].

Nestes sistemas a fase lipídica pode estar parcial ou totalmente cristalina, influenciando diretamente as características físicas do produto, como estabilidade, reologia, aparência e textura, interferindo de maneira diferente em emulsões O/A e A/O [6-8].

Na literatura é possível encontrar diversos estudos de cristalização em gorduras como sistemas contínuos, e em menor grau, em gorduras emulsionadas [4], uma vez que as emulsões são consideradas sistemas altamente complexos, tanto em termos de composição quanto de estrutura [9].

Para controlar os mecanismos de cristalização diretamente relacionados à estabilidade das emulsões, uma melhor compreensão das interações entre a fase lipídica, a água e outros elementos que podem estar presentes no sistema torna-se necessário, uma vez que o comportamento de cristalização de uma gordura pode mostrar-se bastante diferente quando emulsionada [1, 4, 10].

Dois mecanismos têm sido utilizados para tentar explicar a cristalização interglobular em emulsões, a nucleação homogênea ou heterogênea, dependendo do grau de dispersão, da concentração de compostos e da temperatura utilizada [11]. Enfatiza-se, portanto, a importância do estudo da cristalização de lipídios, em sistemas emulsionados, na presença de outros componentes [1, 4, 5, 12].

Este estudo teve por objetivo avaliar o efeito da adição de *hardfat* de palma e lecitina de soja desengordura como agentes de estruturação em emulsões A/O base óleo de palma e base óleo de palma/oleína de palma.

Material e métodos

Matérias primas

Óleo de palma refinado (PO) e oleína de palma (OL), fornecidos pela Empresa Agropalma[®], S/A., (Belém, PA, Brasil); Lecitina de soja Solec F (SL) desengordurada, com concentração mínima de 97% de insolúveis em acetona, obtida junto à Empresa Solae[®] (St. Louis, MO, EUA); *Hardfat* de palma (HP), concedido pela Empresa Cargill Agrícola S/A (Marinque, SP, BR).

Preparo das amostras

Foram preparadas emulsões do tipo A/O compostas por fase aquosa e fase oleosa 20:80 (m/m). A fase oleosa (80%) foi composta por 100% de PO e por substituições parciais do PO por OL nas proporções de 25, 50 e 75%, a fase aquosa constituída apenas de água. Os agentes estruturantes foram empregados isoladamente (1% SL; 1, 3, 5% HP) e em conjunto (1% SL + 1, 3, 5% HP).

O desenvolvimento das emulsões foi conduzido de acordo com Campbell et al. [4], com algumas adaptações: O HP foi adicionado diretamente à fase oleosa e a SL na fase aquosa a 70°C. Em seguida, as emulsões foram submetidas à mistura em agitador magnético a 300rpm durante 5 minutos e homogeneizadas em Ultra-turrax IKA T18 Basic (Germany) por 2 minutos a 20.000rpm.

Caracterização física das amostras

Conteúdo de gordura sólida (SFC)

O SFC foi obtido segundo o método AOCS Cd 16b- 93 [13] método I, direto, leitura das amostras em série, em Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear pulsante de baixa resolução (RMNp), Bruker pc120 Minispec (Silberstreifen, Rheinstetten, Germany), com adaptações. Logo após

ARTIGO 2

o preparo, as emulsões foram vertidas para os tubos de análise e mantidas por 24h a temperatura de 5°C em câmara de temperatura controlada para cristalização estática. Após este período, foram realizadas as medidas do SFC em triplicata na temperatura de 5°C. Em seguida, as amostras foram mantidas em banho termostático seco com controle de temperatura pelo sistema Peltier (Duratech Tcon, EUA) permanecendo 30 minutos à 10, 20, 25, 30, 35, 37,5, 40 e 45°C e submetidas à medida do SFC.

Isoterma de cristalização

As emulsões foram preparadas no momento da análise, vertidas imediatamente para os tubos de análise a temperatura de $\pm 70^\circ\text{C}$ e submetidas à cristalização estática e isotérmica a 20°C (temperatura definida a partir de pré-testes na qual foi possível avaliar todas as amostras), com leitura automática de teor de sólidos a cada 60 segundos, em equipamento de Ressonância Magnética Nuclear pulsante de baixa resolução (RMNp), Bruker pc120 Minispec (Silberstreifen, Rheinstetten, Germany), até a estabilização do teor de sólidos. O SFC foi monitorado e utilizado como indicador de cinética de nucleação e cristalização conforme Campbell et al. [4]. A caracterização da cinética de cristalização foi realizada segundo o período de indução (τSFC), teor máximo de sólidos ($\text{SFC}_{\text{máx}}$). A equação de *Avrami* foi empregada para o estudo da cristalização, foi linearizada e aplicada aos resultados obtidos para a determinação da constante e do expoente de *Avrami*, de acordo com a Equação 1 [14]. Mediante ao expoente de *Avrami* a morfologia de crescimento cristalino foi classificada de acordo com a Tabela 1.

$$\frac{\text{SFC}}{\text{SFC}_{\text{máx.}}} = 1 - e^{-kt^n}$$

(1)

Tabela 1 Valores para o Expoente de *Avrami* (n) para diferentes tipos de crescimento e nucleação

Tipo de crescimento*	Tipo de nucleação**	Expoente de Avrami (n)	Tipos de crescimento de cristais e de nucleação esperada
3	1	$3+1=4$	Crescimento esferulítico com nucleação esporádica
3	0	$3+0=3$	Crescimento esferulítico com nucleação instantânea
2	1	$2+1=3$	Crescimento tipo disco com nucleação esporádica
2	0	$2+0=2$	Crescimento tipo disco com nucleação instantânea
1	1	$1+1=2$	Crescimento tipo agulha com nucleação esporádica
1	0	$1+0=1$	Crescimento tipo agulha com nucleação instantânea

*Tipo de crescimento: 3 = esferulítico; 2 = disco; 1= agulha; **Tipo de nucleação: 1 = nucleação esporádica; 0 = nucleação instantânea.

Fonte: Wright et al. [15]; McGauley; Marangoni [16].

Estabilidade

As emulsões, ainda no estado líquido, foram vertidas para tubos de ensaio com diâmetro interno de 17mm até o volume máximo de 5cm e acondicionadas na temperatura de refrigeração (5°C) para cristalização estática. As amostras foram mantidas sob diferentes temperaturas em câmara com temperatura controlada e avaliadas quanto à estabilidade, segundo Garcia et al. [17], de forma visual e através da medida do volume em centímetros, para o cálculo da porcentagem de exsudação de óleo e/ou água, no caso de instabilidade.

A metodologia consistiu em duas ciclizações que representam a exposição das amostras à variações de temperatura, conforme exposto no fluxograma na Figura 1.



Fig. 1 Fluxograma do processo de ciclização das emulsões para avaliar estabilidade.

ARTIGO 2

1ª Ciclização: as amostras permaneceram a $\pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 48 horas para completa cristalização, e em seguida foram expostas por 24 horas a temperatura de $\pm 35^{\circ}\text{C}$ e analisadas. Logo após, retornaram a $\pm 5^{\circ}\text{C}$ por 24 horas e foram submetidas à análise novamente.

2ª Ciclização: as amostras foram mantidas a temperatura de $\pm 35^{\circ}\text{C}$ por 48 horas, com posterior análise e submetidas à $\pm 5^{\circ}\text{C}$ por mais 72 horas e novamente analisadas.

Consistência

A consistência foi determinada pelo uso de um equipamento analisador de textura TA-XT Plus (Stable Micro Systems, UK), controlado por um microcomputador. Logo após o preparo, as amostras foram acondicionadas em béqueres de 50mL, e mantidas em câmara incubadora com temperatura controlada, por 24 horas a 5°C . Posteriormente, as amostras foram mantidas a 25°C , temperatura de análise, por 24 horas. Para a análise foi utilizado cone de acrílico com ponta não truncada e ângulo de 60° . Os testes foram realizados em triplicata, nas seguintes condições: distância de penetração=8mm; velocidade=2mm/s; tempo=4s. A força de compressão em (gf) foi obtida e os dados foram convertidos em *yield value*, (Eq.2) segundo Haighton [18]:

$$C = \frac{K \cdot W}{p^{1,6}} \quad (2)$$

Onde C = valor de consistência, em gf/cm^2 , K = coeficiente dependente do ângulo do cone (igual a 2815, para um cone de 60°), W = resistência à compressão (gf), e p = profundidade de penetração (mm/10).

As amostras foram classificadas de acordo com as faixas para caracterizar produtos gordurosos quanto à consistência em *yield value* (gf/cm^2), apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 Classificação de produtos gordurosos segundo *yield value*

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

Fonte: HAIGHTON [18].

Análise estatística

Dados de consistência foram analisados estatisticamente por meio de análise *one-way* de variância (ANOVA) com *Statistica* (V.7) *Software* (Statsoft Inc., Tulsa, OK). Teste de Tukey foi aplicado para determinar as diferenças significativas entre as médias, a um nível de $p < 0,05$. Os gráficos e os cálculos do coeficiente de *Avrami* foram conduzidos em *Software Excel* (Microsoft, Redmond, WA, USA).

Resultados e discussão

Isoterma de cristalização

Através dos valores de conteúdo de gordura sólida (%) em função do tempo, é possível obter informações referentes ao comportamento de cristalização de óleos, gorduras e emulsões [4, 14]. Na Figura 2 estão expostas as curvas de cristalização isotérmicas a 20°C das emulsões avaliadas.

A partir dos dados experimentais obtidos das isotermas de cristalização, obteve-se o tempo de indução da cristalização e o teor máximo de gordura sólida (*SFC*_{máx.}). Através do modelo de *Avrami* quantificou-se a taxa de cristalização e pode-se inferir sobre a morfologia de crescimento dos cristais. Os resultados obtidos para constante de *Avrami*, k (min⁻¹) e o expoente de *Avrami*, n , juntamente com o coeficiente de correlação, R^2 , estão apresentados na Tabela 3.

ARTIGO 2

Tabela 3 Período de indução “ τ ”, SFC máximo, velocidade de cristalização k , expoente de *Avrami*, n , e o coeficiente de determinação R^2 , das emulsões A/O base óleo de palma e com misturas de óleo de palma e oleína de palma, adicionadas de *hardfat* de palma (1, 3 e 5%) e/ou lecitina de soja desengordura (1%), submetidas à cristalização isotérmica

Amostra (%)*	τ (min)	SFC máx	k (min ⁻¹)	n	R^2
Emulsão 20(Água):80(Fase oleosa)					
Fase Oleosa: 100%PO					
+SL	14	10,07	4,40E-05	3,1	0,992
+HP1	10	12,5	1,70E-03	2	0,994
+HP3	8	14,5	6,47E-03	1,7	0,982
+HP5	5	17,2	2,09E-02	1,6	0,989
+SL+HP1	10	12,2	2,75E-04	2,7	0,996
+SL+HP3	5	13,3	1,33E-02	1,6	0,992
+SL+HP5	5	17,5	1,85E-02	1,6	0,987
Fase Oleosa: 75%PO+25%OL					
+SL	22	8,4	2,47E-06	3,5	0,993
+HP1	15	9,7	2,37E-04	2,4	0,993
+HP3	9	12,2	2,24E-03	2,1	0,987
+HP5	6	14,8	7,47E-03	1,9	0,993
+SL+HP1	13	10,2	3,81E-04	2,3	0,993
+SL+HP3	9	11,4	2,46E-03	2,0	0,991
+SL+HP5	5	15,6	1,37E-02	1,7	0,991
Fase Oleosa: 50%PO+50%OL					
+SL	-	-	-	-	-
+HP1	23	6,2	2,21E-06	3,4	0,976
+HP3	11	10,0	3,34E-03	1,7	0,989
+HP5	5	13,0	2,23E-02	1,5	0,983
+SL+HP1	10	6,0	4,37E-06	3,3	0,979
+SL+HP3	11	10,2	3,62E-03	1,7	0,974
+SL+HP5	6	12,9	1,13E-02	1,7	0,987
Fase Oleosa: 25%PO+75%OL					
+SL	-	-	-	-	-
+HP1	-	-	-	-	-
+HP3	7	10,1	1,12E-02	1,6	0,983
+HP5	8	10,2	6,87E-03	1,8	0,977
+SL+HP1	-	-	-	-	-
+SL+HP3	16	6,6	3,58E-04	2,3	0,975
+SL+HP5	8	10,5	7,15E-03	1,8	0,976

*PO = óleo de palma; OL = oleína de palma; HP = *hardfat* de palma, com concentrações de 1, 3 e 5%; SL = 1% de lecitina de soja desengordurada; 25, 50 e 75% OL = indicam substituição do PO por OL; Emulsão 20(Água):80(Fase oleosa) = fase aquosa correspondendo a 20% e fase oleosa a 80%.

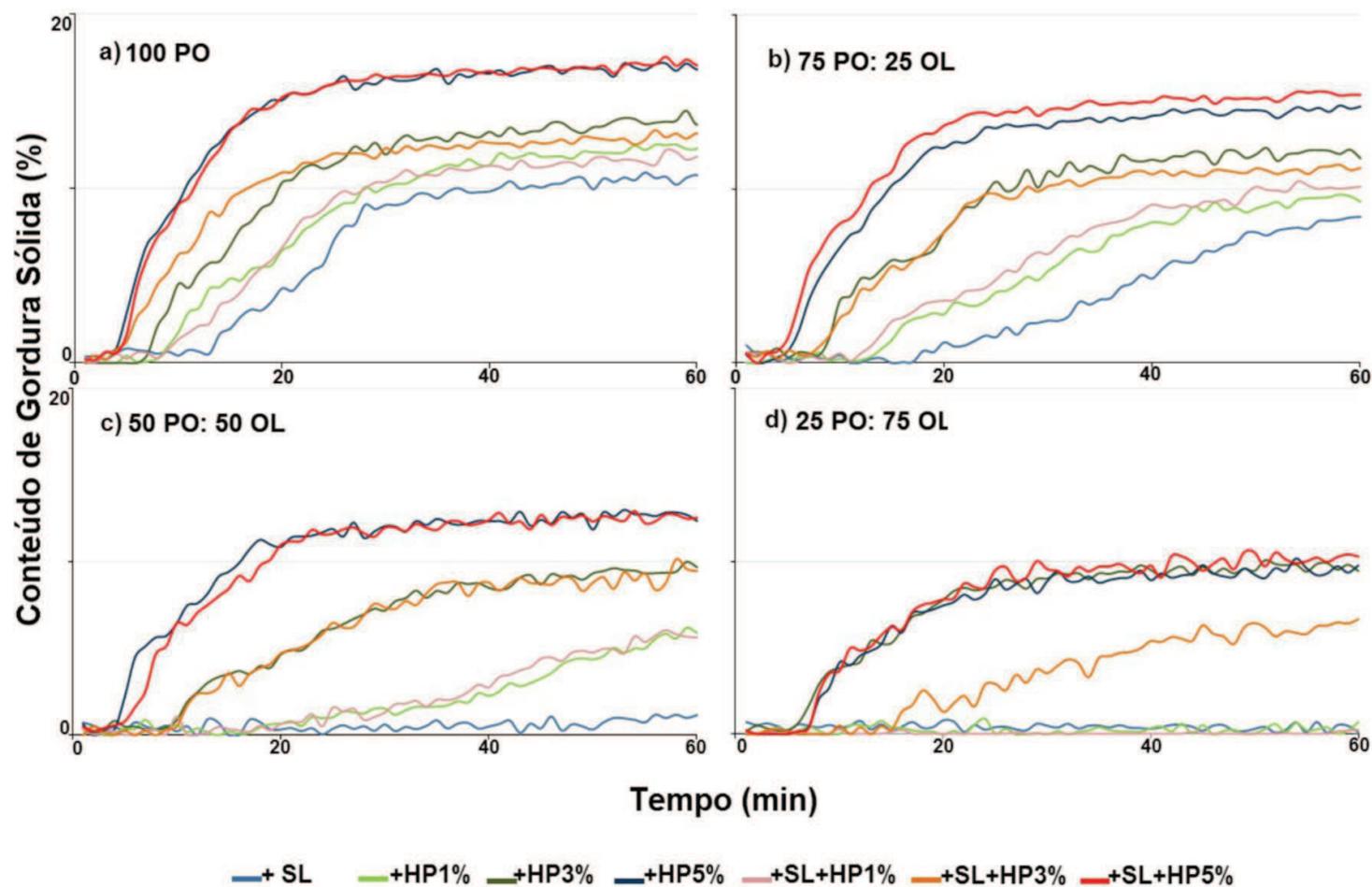


Fig. 2 Curvas de cristalização das emulsões A/O (20:80m/m) com fase oleosa composta por óleo de palma (PO) e oleína de palma (OL): a) 100% PO; b) 75%PO+25%OL; c) 50%PO+50%OL; d) 25%PO+75%OL; Adição de 1, 3 e 5% *hardfat* de palma (HP1, HP3 e HP5) e/ou 1% de lecitina de soja desengordurada (SL), submetidas à cristalização isotérmica a 20°C.

ARTIGO 2

A curva isotérmica da amostra com 50%PO+50%OL adicionada com SL, não apresentou formato condizente com o modelo de *Avrami*. O mesmo aconteceu para as amostras com 25%PO+75%OL na presença de SL e HP1 utilizados isolados e também para a amostra com a presença dos dois agentes estruturantes (Figura 2d).

As amostras restantes apresentaram formato sigmodal, característico do modelo de *Avrami*, possibilitando a análise dos dados de acordo com o método matemático empregado.

A substituição do PO por 25% de OL modificou o comportamento da curva de cristalização, como pode ser observado na Figura 2b, promoveu a redução do $SFC_{máx}$. e do período de indução, com exceção da amostra 25%PO+75%OL+SL+HP5, que apresentou comportamento semelhante a amostra 100%PO+SL+HP5.

Comparando-se as emulsões onde a fase oleosa é constituída por 100% de PO (Figura 2a) às amostras com substituição de 25% do PO por OL acrescida apenas de SL (Figura 2b), verificou-se que com OL, a emulsão apresentou maior período de indução. Já para as amostras com incorporação de HP, o período de indução foi menor, demonstrando que o HP é bastante eficiente como indutor de cristalização.

Nas emulsões com HP1 e SL+HP1 com 75%OP+25%OL, observou-se que a ação sinérgica dos agentes estruturantes foi positiva, pois reduziu o tempo de indução de 15 para 13 minutos, respectivamente. O mesmo ocorreu para as emulsões HP5 e SL+HP5, onde, nas mesmas proporções de fase oleosa, o período de indução foi reduzido de 6 para 5 minutos. Para as emulsões com HP3 e SL+HP3 este tempo foi o mesmo, com início de cristalização em 9 minutos, e aumento da taxa de cristalização quando os estruturantes foram empregados em conjunto (Tabela 3).

As emulsões com fase oleosa composta de 50% de OP e 50% de OL (Figura 2c) apresentaram tempo de indução menor para as amostras com adição de HP5 e HP5+LS1 (5 e 6 minutos, respectivamente) seguidas das amostras com HP3 e SL+HP3 (11 minutos) e com HP1 e SL+HP1 (23 e 10 minutos). Os valores do expoente de *Avrami* encontrados para estas amostras ficaram entre 1 e 2 e próximos de 2 e 3 respectivamente, no primeiro e segundo caso, supondo o crescimento de uma mistura de cristais tipo agulha e

discos e no último, crescimento de cristais tipo disco e esferulitos, todos com nucleação instantânea ou esporádica.

Observando a cristalização das emulsões com 75%OP+25%OL com HP3, HP5 e SL+HP5 (Figura 2d) notou-se comportamento semelhante entre as suas curvas de cristalização. A emulsão com 3% de *hardfat* de palma (75%OP+25%OL+HP3) apresentou tempo de indução de 7 minutos, enquanto que as outras amostras com HP5 e SL+HP5, precisaram de 8 minutos para iniciar a cristalização. Estas amostras apresentaram $SFC_{máx.}$ em torno de 10% e expoente de *Avrami* próximo de 2; a velocidade de cristalização foi maior para a emulsão com HP3, seguida das amostras SL+HP5 e HP5 (Tabela 1).

A crescente adição apenas do agente estruturante HP (1, 3 e 5%) às emulsões promoveu a redução do período de indução, aumentou o $SFC_{máx.}$ e a taxa de cristalização. O HP colaborou para a redução do tempo de indução e para o aumento do SFC, provavelmente pelo ao alto ponto de fusão dos ácidos graxos saturados encontrados em sua composição, predominantemente os ácidos palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0) [19, 20]. No entanto, a emulsão com 75% de substituição do PO por OL, a taxa de cristalização foi maior para o HP3 e menor para o HP5.

As emulsões com fase oleosa composta por 100%PO adicionada de HP1 em isolado, e com adição dos agentes estruturantes em conjunto (100%PO+SL+HP1) apresentaram iguais valores de período de indução e $SFC_{máx.}$, porém quando os estruturantes foram utilizados em conjunto ocorreu decréscimo da velocidade de cristalização de $1,70 \times 10^{-3}$ para $2,45 \times 10^{-4}$, respectivamente. Na emulsão com apenas HP1, o valor do expoente de *Avrami*, n foi igual a 2, com provável crescimento de cristais tipo agulha ou disco. Na amostra 100%PO+HP1+SL, a SL quando utilizada em conjunto com o HP, provavelmente interferiu sobre o crescimento dos cristais, porque o valor obtido para n foi próximo de 3, assumindo formatos de cristais tipo disco e/ou esferulitos. Ambas amostras com nucleação espontânea e esporádica.

De acordo com Marangoni [21], a equação de *Avrami* impõe número inteiro para o expoente (n). No entanto, geralmente são obtidos números fracionários, valores que podem sugerir a formação de cristais com diferentes

ARTIGO 2

morfologias, partindo de diferentes formas de nucleação durante o processo de cristalização, conforme Tabela 1.

Na emulsão com 100%PO+HP3 e 100%PO+SL+HP3, foi possível observar que a adição de lecitina proporcionou redução do tempo de indução e do $SFC_{máx}$, mas aumentou a velocidade de cristalização de $6,47 \times 10^{-3}$ para $1,33 \times 10^{-2}$, com valores de n próximos de 2.

As curvas de cristalização das emulsões com fase oleosa composta por 100%OP+HP5 e 100%OP+SL+HP5, apresentaram valores de tempo de indução, n e $SFC_{máx}$. similares, e velocidade de nucleação de $2,09 \times 10^{-2}$ e $1,85 \times 10^{-2}$.

Santos et al. [20] estudaram o efeito da adição de lecitina de soja desengordura como agente de estruturação de óleo de palma. Os autores verificaram tempo de 10 minutos como período de indução, $SFC_{máx}$. igual a 13%, velocidade de cristalização de $6,64 \times 10^{-4}$ e valor de n próximo de 2.

No presente trabalho, a amostra contendo 100% de PO emulsionada com SL, apresentou período de indução de 14 minutos, com $SFC_{máx}$. de 10,7%, taxa de nucleação de $4,40 \times 10^{-5}$ e valor de n próximo de 3.

Observou-se que a presença de água no sistema retardou o início da cristalização, diminuiu o $SFC_{máx}$., assim como a taxa de nucleação, além de interferir no tipo de crescimento de cristais, reafirmando que o comportamento de cristalização de gorduras é bastante diferente quando a gordura está na forma emulsionada. Conforme Campbell et al. [4] relataram em seus estudos. Estes autores também observaram que o início da cristalização das gorduras puras ocorreu em menor tempo em relação à gorduras emulsionadas [4].

Foram verificadas diversas modificações do comportamento de cristalização das emulsões na presença de *hardfat* de palma e/ou lecitina de soja desengordura. O *hardfat* de palma, devido ao seu elevado ponto de fusão e rápida cristalização, pode atuar como núcleo preferencial de cristalização, acelerando a cristalização do óleo de palma [19] e das misturas de óleo de palma e oleína de palma [20].

O efeito da aceleração cristalização pela presença de lecitina pode estar relacionado à nucleação heterogênea, segundo Awad e Sato [22], Miskandar et al. [23] e Ollivon et al. [24], em óleos vegetais os emulsificantes formam

agregados moleculares, atuando como impurezas e promovendo o início da nucleação, podendo influenciar o comportamento de cristalização.

Em emulsões, a lecitina de soja também promoveu a aceleração da cristalização. Na presença de água, a lecitina de soja atua na interface água/óleo, mantendo dispersas as gotas de água presentes na emulsão [21]. Supõe-se que estas gotas de água, por sua vez, envoltas pela lecitina de soja podem ser consideradas impurezas do meio, tornando-se núcleos de cristalização para a gordura, acelerando sua cristalização.

Marangoni [21], afirma que a nucleação heterogênea é típica de emulsões A/O, pois ocorre na presença de impurezas na fase oleosa, geralmente fornecendo os sítios iniciais de nucleação, para a cristalização da massa de gordura.

Verificou-se que ambos agentes estruturantes (*hardfat* de palma e lecitina de soja) podem agir como impurezas, contribuindo para eventos de cristalização heterogênea, alterando conseqüentemente, o comportamento de cristalização do sistema.

Conteúdo de gordura sólida (SFC)

As características físicas e estruturais de produtos como margarinas, *spreads* e gorduras em geral têm grande contribuição do conteúdo de gordura sólida [22].

Através de curvas do conteúdo de gordura sólida pode-se observar o comportamento global da gordura, e também o comportamento da gordura frente à incorporação de aditivos, como por exemplo, emulsificantes e agentes de sementeira. Além disto, utiliza-se este parâmetro para investigar propriedades de emulsões visando o conhecimento de sistemas alimentares reais [4, 25].

Na Figura 3 estão apresentadas as curvas de sólidos das emulsões compostas por fase aquosa (20%) e fase oleosa (80%) com 100% óleo de palma e misturas de óleo de palma com oleína de palma, nas proporções (%) de 75:25, 50:50 e 25:75 adicionadas de *hardfat* de palma (1, 3 e 5%) e/ou lecitina (1%).

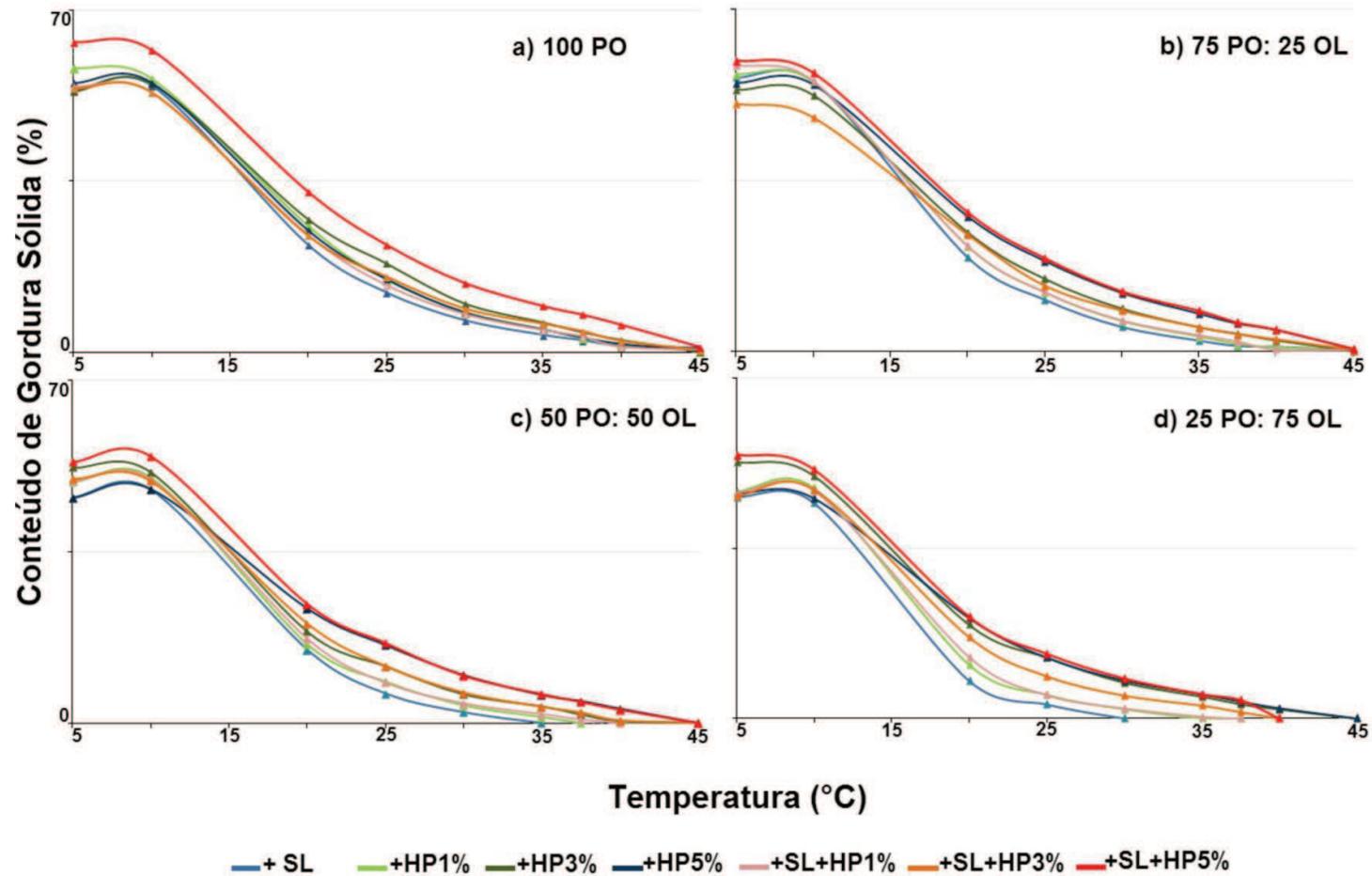


Fig. 3 Curvas do conteúdo de gordura sólida das emulsões A/O (20:80m/m) com fase oleosa composta por óleo de palma (PO) e oleína de palma (OL): a) 100% PO; b) 75%PO+25%OL; c) 50%PO+50%OL; d) 25%PO+75%OL; Adição de 1, 3 e 5% *hardfat* de palma (HP1, HP3 e HP5) e/ou 1% de lecitina de soja desengordurada (SL).

As curvas de sólidos das emulsões apresentaram comportamento semelhante (Figura 3). O conteúdo de gordura sólida máximo das amostras à 10°C, variou entre 44,4 e 61,8%, decrescendo de forma não linear até completa fusão entre 35 e 45°C, com exceção da amostra com substituição de 75% de PO por OL adicionada de SL (Figura 3d), que não apresentou sólidos a 30°C.

Os valores de SFC obtidos à 20°C para as amostras com substituições parciais de 25, 50 e 75% de PO por OL variaram de 19,4 a 28,6%, 14,9 a 24,3%, e 7,8 a 21,0%, respectivamente. Apresentaram redução dos teores de sólidos à medida que aumentou a proporção de oleína de palma nas emulsões.

A fusão de um produto gorduroso na boca ocorre a 37,5°C. Durante a degustação, a presença de residual de gordura sólida torna-se desagradável sensorialmente [26].

Santos et al. [20] estudaram o efeito da adição de lecitina de soja desengordura e *hardfat* de palma como agente de estruturação em óleo de palma e oleína de palma, e observaram que a substituição de PO por OL colabora para redução de sólidos residuais à níveis que possivelmente não sejam detectáveis sensorialmente.

As amostras avaliadas neste estudo apresentaram perfil de sólidos com características importantes para aspectos tecnológicos e sensoriais. Confrontando os perfis de sólidos das emulsões deste estudo com os resultados obtidos por Santos et al. [20], no qual avalia óleos estruturados, foi possível observar que a incorporação de água nestes sistemas, não promoveu alterações significativas no comportamento da curva de sólidos.

Trumbetas, Fioriti, Sims [26] e Campbell, Goff e Rousseau [4] avaliaram a cinética de cristalização e o SFC de gorduras puras e emulsionadas, concluindo que a emulsificação tem efeito evidenciado apenas na cinética de cristalização com inibição da solidificação da gordura, como observado neste trabalho.

Consistência

A textura de produtos alimentares à base de emulsões é geralmente fornecida pela estruturação da água em emulsões O/A ou da fase oleosa em emulsões A/O, ou dependendo do produto, por ambas as fases [27].

ARTIGO 2

A fase aquosa pode ser estruturada por diversos biopolímeros, enquanto que a fase oleosa geralmente é estruturada utilizando principalmente triacilgliceróis saturados, como por exemplo, os *hardfats* [27, 28].

Os resultados de consistência obtidos em *yield value*, estão expostos na Tabela 4.

Tabela 4 Consistência das emulsões a partir do parâmetro *yield value*, em função da temperatura de análise (25°C).

Amostra*	<i>yield value</i> (gf/cm ²)			
	Emulsão 20:80 (Água:Fase oleosa - F.O)			
	F.O.: 100%PO	F.O.:75%PO+25%OL	F.O.:50%PO+50%OL	F.O.:25%PO+75%OL
+SL	255±20 ^e	93±12 ^d	***	***
+HP1	484±49 ^d	327±18 ^c	***	***
+HP3	732±47 ^c	452±58 ^b	327±47 ^b	***
+HP5	1472±30 ^a	559±54 ^a	429±24 ^a	378±18
+SL+HP1	321±40 ^e	***	***	***
+SL+HP3	327±58 ^e	566±15 ^a	***	***
+SL+HP5	837±31 ^b	***	***	***

*PO = óleo de palma; OL = oleína de palma; HP = *hardfat* de palma, com concentrações de 1, 3 e 5%; SL = 1% de lecitina de soja desengordurada; 25, 50 e 75%OL = indicam substituição do PO por OL.

**Os valores representam as médias de três repetições ± desvio padrão. Letras distintas em cada grupo de amostra indicam diferença significativa pela Análise de Variância (ANOVA), pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

***Emulsão desestabilizada e descartada da análise de consistência.

As emulsões compostas apenas por PO, HP e água mantiveram-se estáveis e foi possível determinar a consistência. O HP manteve a água incorporada no sistema, sem separação de fases. O mesmo ocorreu para as emulsões com substituição de 25% de PO por OL. No entanto, quando ocorreu aumento a concentração de OL para 50%, a emulsão com PO+HP1 se desestabilizou, permanecendo estáveis as emulsões com 3 e 5% de HP. A emulsão com a maior concentração de OL (75%) e HP5 mostrou-se estável. Todas as emulsões com os agentes estruturantes em conjunto na presença de 50% e 75% de OL demonstraram instabilidade com separação de fases.

As emulsões com substituição de 25% do PO por OL com emprego de 5% de *hardfat* palma em isolado (75%PO+25%OL+HP5) e com 3% de *hardfat*

de palma em conjunto com lecitina de soja (75%PO+25%OL+SL+PH3) não apresentaram diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre si. Foram classificadas de acordo com Haighton [18], como “plásticas e espalháveis”. Observa-se a contribuição positiva da lecitina de soja para a consistência da emulsão, quando utilizada em conjunto com o *hardfat* de palma, apesar da adição de HP ter sido reduzida de 5 para 3%.

A substituição parcial do PO por OL favoreceu a consistência das emulsões, tornando-as mais macias e em faixas de *yield value* interessantes para aplicações industriais (200-800gf/cm²). No entanto, o aumento da concentração de OL provocou a desestabilização de algumas emulsões, com separação de fases, conforme a Tabela 4.

A emulsão base PO (100%) adicionada apenas de 5% de HP apresentou maior *yield value*, podendo ser classificada quanto à consistência, segundo Haighton [18], como “muito dura, no limite de espalhabilidade”. No entanto, observa-se que a emulsão composta por HP5 e SL apresentou redução no valor da consistência, com diferença significativa ($p \leq 0,05$) em relação à anterior, classificando-se como “dura, satisfatoriamente espalhável”.

As emulsões base PO apenas com SL e na presença dos estruturantes em conjunto (SL+HP1 e SL+HP3) não apresentaram diferenças significativas entre si quanto ao parâmetro *yield value* ($p \leq 0,05$). A adição de SL às emulsões com HP1 e HP3 (Tabela 4) promoveu redução na consistência, conferindo maior maciez, e estas foram classificadas como “plásticas e espalháveis” (200-800 gf/cm²). O mesmo ocorreu para a emulsão com HP5 (1472±30gf/cm²). Na presença da SL, a consistência foi reduzida para 837±31gf/cm², passando de “muito dura no limite de espalhabilidade” para “dura, porém satisfatoriamente espalhável”. Esta diminuição na dureza pode estar relacionada à interação entre a SL e o HP.

Contudo, cabe ressaltar que houve um acréscimo na consistência da emulsão com SL+HP3 de 327±58gf/cm² para 566±15gf/cm², mesmo com a substituição de 25% do PO por OL.

De acordo com Rosseau [2] os emulsificantes promovem a interação entre cristais de gordura, mantendo retidos em sua estrutura, através da formação de redes cristalinas contínuas, conferindo maior elasticidade à rede cristalina. A lecitina de soja na presença de água, forma material gelatinoso

ARTIGO 2

constituído por uma rede tridimensional de micelas invertidas emaranhadas [27; 28].

O *hardfat* de palma quando empregado como agente estruturante em isolado, a medida que promove o resfriamento do meio, torna-se insolúvel, formando redes cristalinas compactas, as quais fornecem estrutura a materiais líquidos [27,28]. Contudo, na presença de lecitina de soja, sugere-se que os cristais de gordura são envolvidos pela sua estrutura, onde ocorre a interação cristal-cristal. A rede cristalina formada é gelatinosa, com maior flexibilidade [28].

Santos [20], verificaram a atuação da lecitina de soja desengordurada e de *hardfat* de palma adicionados ao óleo de palma e oleína de palma, e demonstraram, através da análise de consistência e da microscopia que a lecitina de soja promove interação entre os cristais de gordura, promovendo redes cristalinas mais organizadas e contínuas, proporcionando maior maciez.

Estabilidade

O termo "estabilidade de emulsão" é largamente utilizado para descrever a capacidade de uma emulsão resistir à alterações em suas propriedades com o tempo e oscilações de temperatura. Durante e após o desenvolvimento de emulsões, podem ocorrer diferentes mecanismos físico-químicos responsáveis pelas alterações das suas propriedades como: Desnatamento, Sedimentação, Flocculação e Coalescência [1,3].

Na Tabela 5, encontram-se os resultados referentes ao estudo da estabilidade das emulsões, obtidos durante a variação de temperatura ao longo da ciclicização.

Tabela 5 Resultados da avaliação da estabilidade de emulsões O/A submetidas ao processo de ciclização, com exposição a diferentes temperaturas (5 e 35°C), em porcentagem (%) de exsudação de óleo e/ou água.

Amostra*	Estabilidade					
	Emulsão 20:80 (Água:Fase Oleosa- F.O.)					
	F.O.:100%PO			F.O.:75%PO+25%OL		
	Ciclização**	Água (%)***	Óleo (%)	Ciclização	Água (%)	Óleo (%)
+SL	E	0	0	1 ^a	4,5±0,1	3,2±1,2
+HP1	1 ^a	2,7±1,0	0	1 ^a	4,1±2,8	0
+HP3	1 ^a	0,8±0,4	0	1 ^a	2,6±1,7	0
+HP5	1 ^a	3,0±0,9	0	E	0	0
+SL+HP1	1 ^a	3,5±1,1	2,7±1,1	1 ^a	7,9±1,6	0
+SL+HP3	E	0	0	E	0	0
+SL+HP5	1 ^a	8,1±2,5	0	1 ^a	9,9±0,8	0
F.O.:50%PO+50%OL			F.O.:25%PO+75%OL			
Ciclização	Água (%)	Óleo (%)	Ciclização	Água (%)	Óleo (%)	
+SL	1 ^a	8,45±2,1	26,1±6,2	1 ^a	8,6±0,8	10,1±1,3
+HP1	1 ^a	2,7±2,2	1,5±2,1	1 ^a /O; 2 ^a /A	24,0±4,2	5,2±3,9
+HP3	1 ^a	0,4±0,8	0	2 ^a	1,5±0,8	0
+HP5	E	0	0	2 ^a	0,4±0,8	0
+SL+HP1	1 ^a	9,3±1,0	1,2±1,1	1 ^a	9,8±0,4	9,8±0,4
+SL+HP3	2 ^a	3,4±0,8	3,1±1,0	1 ^a	9,7±0,4	2,7±1,7
+SL+HP5	1 ^a	6,3±6,2	0	2 ^a	0,8±0,1	0,0

*PO = óleo de palma; OL = oleína de palma; HP = *hardfat* de palma, com concentrações de 1, 3 e 5%; SL = 1% de lecitina de soja desengordurada; 25, 50 e 75%OL= indicam substituição do OP por OL.

**E = Emulsão estável; A = água; O = Óleo; Desestabilização ocorrida na 1^a = Primeira ciclização e/ou na 2^a = Segunda ciclização, conforme apresentado na Figura 1;

***Os valores representam as médias de cinco repetições ± desvio padrão.

As emulsões com 100% de PO adicionada de lecitina de soja desengordurada (100%PO+SL) e com os agentes estruturantes em conjunto (100%PO+SL+HP3) após passarem por todas as alterações de temperaturas da ciclização (Figura 1) permaneceram estáveis, ou seja, sem separação de fases. No entanto, as demais emulsões com 100%PO, desestabilizaram-se na primeira ciclização, após o período de 24h a 35°C.

A utilização de SL+HP1 provocou a desestabilização da emulsão, com 2,7±1,1% de exsudação de óleo e 3,5±1,1% de água.

ARTIGO 2

A emulsão com apenas HP3 mostrou baixos níveis de liberação de água (próximos de 0,4%). A incorporação de SL na presença HP3 promoveu a estabilidade do sistema, conferindo-lhe homogeneidade. Com o aumento da concentração de HP de 3 para 5%, a emulsão apresentou maior separação de água ($3,0 \pm 0,9\%$), e com adição de SL, a liberação de água foi evidenciada ($8,1 \pm 2,5\%$).

Johansson, Bergenstahl e Lundgren [3] avaliaram o efeito de *hardfat* sobre a estabilidade de emulsões A/O, utilizando 0,1 a 5% de *hardfat* de palma como gordura sólida em óleo de soja refinado e emulsificantes mono-oleina e lecitina de soja. A estabilidade das emulsões com mono-oleina foi melhorada à medida que aumentou-se a concentração de *hardfat* até 5%, já para as emulsões estabilizadas com lecitina de soja, o efeito ótimo foi observado com concentrações menores de *hardfat*, variando entre 1 e 2%.

Com substituição de 25% do PO por OL, observou-se que a emulsão com HP5 apresentou-se estável, homogênea e com rachaduras. Supõe-se que o *hardfat* de palma empregado na concentração de 5% nesta emulsão, formou rede cristalina compacta e contínua aprisionando a água em sua estrutura, assim imobilizando a emulsão, impedindo a coalescência, proporcionando estabilidade.

A emulsão com substituição de 25% do PO por OL na presença de HP3+SL também permaneceu estável, e notou-se a presença de bolhas de ar distribuídas no seu interior. O restante das emulsões com 75%PO+25%OL apresentaram-se instáveis na primeira ciclização e foram descartadas. Observou-se que o emprego dos dois estruturantes em conjunto promoveu maior desestabilização, com volume maior de liberação de água.

Johansson, Bergenstahl e Lundgren [29] estudaram o efeito dos cristais de gordura sobre a estabilidade de emulsão A/O, tendo como objetivo determinar como o aumento das concentrações de cristais de gordura (0,1 - 5% de *hardfat* de palma) em óleo de soja refinado, afetam a estabilidade das emulsões. Os autores observaram que quanto maior a quantidade de cristais de gordura na interface A/O, maior viscosidade e elasticidade, retardando o processo de coalescência. No entanto, também observaram que o efeito contrário acontece em concentrações mais baixas de cristais de gordura, onde as gotas de água ficam susceptíveis à perfuração pelos cristais de gordura

constituintes da fase contínua e estes acabam contribuindo para floculação e coalescência.

A fase oleosa composta de 50% de OL conferiu as emulsões menor consistência. As amostras com HP1 e HP3 apresentaram valores de exsudação de água semelhantes às com 100% de PO, durante a primeira ciclicização.

A emulsão com HP3+SL apresentou-se estável com 100% de PO e 75% de PO + 25% de OL. Com 50% de substituição de PO por OL, permaneceu estável na primeira ciclicização, mas se desestabilizou durante a segunda ciclicização. Com o aumento do teor de OL de 50 para 75%, já na primeira ciclicização ocorreu desestabilização, com separação completa de fases.

Cabe ressaltar que as emulsões com 75%PO+25%OL+HP5 e 50%PO+50%OL+HP5, ou seja, com adição de 5% de *hardfat* de palma em isolado, mostraram-se estáveis. Com 75% de OL, a emulsão apresentou pequena liberação de água ($0,8\pm 0,1\%$) somente após a segunda ciclicização, mostrando-se bastante resistente à variações bruscas de temperatura (Tabela 5).

A estabilização de sistemas emulsionados é diretamente influenciada pela formação de cristais de gordura [4]. Como pode-se observar, emulsões apresentaram-se estáveis sem o emprego do emulsificante, apenas na presença de *hardfat* de palma.

De acordo com Rousseau [30], cristais de gordura na fase contínua (emulsões A/O), podem conferir estabilidade às emulsões, de duas formas: cristais individuais podem, na forma de partículas, estabilizar a interface entre o óleo e a água, enquanto que a presença de uma rede de cristais de gordura na fase contínua serve para imobilizar a emulsão, impedindo assim a coalescência.

Estudos indicam que o *hardfat* cristaliza e forma uma rede de cristais de gordura através de forças de interação de *Van der Waals*, ou por sinterização, promovendo a estruturação da fase oleosa e estabilização das gotas de água presentes no sistema [26].

Conclusões

Diversas modificações do comportamento de cristalização das emulsões na presença de *hardfat* de palma e lecitina de soja desengordura foram verificadas. O *hardfat* de palma e a lecitina de soja desengordurada aceleraram a cristalização das emulsões, por atuarem como “impurezas”, servindo possivelmente de núcleos preferenciais para o início da cristalização.

A emulsificação do óleo de palma e da oleína de palma com 20% de água obteve efeito evidenciado na cinética de cristalização com inibição da solidificação da gordura.

O perfil de sólidos das emulsões demonstrou características importantes nos aspectos tecnológicos e sensoriais, a presença de água não promoveu alterações significativas neste comportamento.

A lecitina de soja desengordura e o *hardfat* de palma mostraram-se efetivos estruturantes de emulsões A/O, principalmente quando utilizados em conjunto, promovendo melhor interação entre os cristais de gordura, com consequente contribuição à consistência das emulsões.

A utilização de oleína de palma (25%) em substituição ao óleo de palma favoreceu a modificação de consistência das emulsões, deixando-as mais macias e em faixas interessantes para aplicações industriais (200-800gf/cm²).

As emulsões com substituição de 25% e 50% do óleo de palma por oleína de palma, na presença apenas do estruturante *hardfat* de palma na concentração de 5%, apresentaram-se estáveis, fato bastante interessante, pois além de conferir estruturação ao sistema, os cristais de gordura formados asseguraram a estabilidade das emulsões, após 3 dias de cristalização estática e 8 dias sob variações de temperatura (5 e 35°C).

Agradecimentos

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Referências

1. McClements DJ (2005) Food emulsions: Principles, Practices, and Techniques. CRC Press, New York
2. Rousseau D (2000) Fat crystals and emulsion stability: A review. *Food Res Int* 33:3–14
3. Johansson D, Bergensthl B, Lundgren E (1995) Water-in-Triglyceride Oil Emulsions. Effect of Fat Crystals on Stability. *J Am Oil Chem Soc* 72(8):939-950
4. Campbell SD, Goff DH, Rousseau D (2001) Relating bulk-fat properties to emulsified systems: characterization of emulsion destabilization by crystallizing fats. *Crystallization and solidification properties of lipids*. p176-189
5. Tippetts M, Martini S (2009) Effect of cooling rate on lipid crystallization in oil-in-water emulsions. *Food Res Int* 42:874-855
6. Boode K, Walstra P, Groot-Mostert AEA (1993) Partial coalescence of oil-in-water emulsions: 2 - Influence of the properties of the fat. *Colloids Surf. A: Physicochem Eng Aspects* 81:139–151
7. Dickinson E, McClements DJ (1995) *Advances in food colloids*. 1 ed. Blackie, Glasgow, p.321
8. Frasc-Melnik S, Norton IT, Spyropoulos F (2010) Fat-crystal stabilized W/O emulsions for controlled salt release. *J Food Eng* 98(4):437–442
9. Walstra P (1987) Fat Crystallization. In: Blanshard JMV, Lillford P. *Food Struct Behav* London: Academic Press p. 67–85
10. Goff HD, Jordan WK (1989) Action of emulsifiers in promoting fat destabilization during the manufacture of ice cream. *J Sci Food Agr* 62:283–289
11. Kloek W, Walstra P, Van Vliet T (2000) Nucleation kinetics of fully hydrogenated palm oil in sunflower oil mixtures. *J Am Oil Chem Soc* 77:389–398
12. Thanasukarn P, Pongsawatmanit R, McClements DJ (2004) Impact of fat and water crystallization on the stability of hydrogenated palm oil-in-water emulsions stabilized by whey protein isolate. *Colloids and surfaces: Physicochem Eng Aspects* 246:49-59

ARTIGO 2

13. AOCS (2009) Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, 6 ed., Champaign, IL
14. Campos R (2005) Experimental Methodology. In: Marangoni AG. Fat Crystal Networks. New York. Marcel Dekker, p.267-349
15. Wright AJ, Narine SS, Marangoni AG (2000) Comparison of experimental techniques used in lipid crystallization studies. J Am Oil Chem Soc 77:1239-1242
16. McGauley SE, Marangoni AG (2002). Static crystallization behavior of cocoa butter and its relationship network microstructure. In: MARANGONI AG, NARINE SSSC, Phys Prop Lipids. Boca Raton: CRC Press, 85-123
17. Garcia RK, Gandra KM, Barrera-Arellano D (2013) Development of a zero *trans* margarine from soybean-based interesterified fats formulated using artificial neural networks. Grasas y Aceites, n°5, (in press).
18. Haighton AJ (1959) The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. J Am Oil Chem Soc 36:345–348
19. Oliveira MG (2011) Influência da adição de *hardfats* sobre as propriedades tecnológicas do óleo de palma visando à aplicação em chocolates, 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas
20. Santos VA, Ming CC (2014) Atuação de hardfat de palma e lecitina de soja desengordurada como estruturantes em óleo de palma e oleína de palma. J Am Oil Chem Soc (submitted)
21. Marangoni AG (2005) Crystallization kinetics. In: Marangoni AG. Fat crystal networks. Marcel Dekker, New York pp 21-82
22. Awad T, Sato K (2002) Fat crystallization in O/W emulsions controlled by hydrophobic emulsifier additives. In: Marangoni AG, Narine, SS. Phys Prop Lipids. Marcel Dekker, New York pp 37–62
23. Miskandar MS, Man YBC, Rahman RA, Aini IN, Yusoff MSA (2007) Effects of emulsifiers on crystal behavior of palm oil blends on slow crystallization. J Food Lipids 14:1–18
24. Ollivon M, Relkin P, Michon C, Kalnin D, Mariette F (2005) Crystallization of anhydrous milk fat: Influence of polymorphism and emulsifiers. Sciences Des Aliments 25:397–411

25. Lida AMDN, Ali AR (1998) Physico-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. *J Am Oil Chem Soc* 75:1625–1631
26. Trumbetas J, Fioriti JA, Sims RJ (1978) *J Am Oil Chem Soc* 55(2):248–251
27. O'Brien RD (2004) *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. Boca Raton, New York: CRC Press LLC
28. Rogers MA (2009) Novel structuring strategies for unsaturated fats – Meeting the zero-trans, zero-saturated fat challenge: A review. *Food Res Int* 42(7):747-753
29. Johansson D, Bergenstahl B., Lundgren E (1995) Water-in-triglyceride oil emulsions. Effect of fat crystals on stability. *J Am Oil Chem Soc*. 72(8):939-950
30. Rousseau D, Zilnik L, Khan R, Hodger S (2003) Dispersed phase destabilization in table spreads. *J Am Oil Chem Soc* 80(10):957–961

CONCLUSÃO GERAL

CONCLUSÃO GERAL

Neste estudo foi possível observar a atuação do *hardfat* de palma nas concentrações de 1, 3 e 5% e da lecitina de soja (1%) no perfil de cristalização do óleo de palma refinado e das misturas do óleo de palma com oleína de palma (25, 50 e 75%).

O *hardfat* de palma promoveu redução do período de indução, com consequente aceleração da velocidade de cristalização. A lecitina de soja não promoveu alterações muito significativas nas velocidades de cristalização, sobressaindo-se o efeito do *hardfat* de palma quando empregado isoladamente. O *hardfat* de palma mostrou-se mais eficiente no processo de cristalização, quando comparado à lecitina de soja desengordurada, provavelmente pela formação de núcleos preferências no processo de formação da rede cristalina.

O sinergismo entre a lecitina de soja e o *hardfat* de palma destacou-se na consistência, ambos atuando positivamente como agentes estruturantes, conferindo às gorduras características interessantes para aplicações industriais, principalmente a temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$), onde na maior parte das amostras não foi possível verificar teor de sólidos residuais.

A emulsificação do óleo de palma e da oleína de palma com 20% de água obteve efeito evidenciado na cinética de cristalização com inibição da solidificação da gordura.

Diversas modificações do comportamento de cristalização das emulsões na presença de *hardfat* de palma e lecitina de soja desengordurada foram verificadas. Estes aceleraram a cristalização das emulsões, provavelmente por atuarem como núcleos preferenciais para o início da cristalização.

A lecitina de soja desengordurada e o *hardfat* de palma, mostraram-se efetivos agentes estruturantes de emulsões A/O a partir da cristalização estática, principalmente quando utilizados em conjunto, ocorrendo uma melhor interação entre os cristais de gordura, com consequente contribuição à consistência das emulsões.

As emulsões com substituição de 25% e 50% do óleo de palma por oleína de palma, na presença apenas do estruturante *hardfat* de palma na concentração de 5%, apresentaram-se estáveis após 3 dias de cristalização estática e 8 dias sob variações de temperatura.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esse trabalho com desenvolvimento de um sistema modelo de emulsão poderá servir como base para outros trabalhos, sendo sugerindo para trabalhos futuros a avaliação desta proposta com o emprego de homogeneização a alta pressão.

A aplicação de cristalização dinâmica em emulsões seria muito interessante, pois poderia reduzir problemas relacionados separação instantânea de fases.

O desafio a longo prazo para determinar a verdadeira atuação dos cristais de gordura em emulsão é combinar a termodinâmica e a física dos processos de formação de estrutura e influência dos componentes individuais.

Na revisão da literatura, pouco se sabe sobre o comportamento dos cristais de gordura em verdadeiramente multicomponente, multifásico, ou seja, no mundo real dos sistemas alimentares, que incorporam não apenas os cristais de gordura, mas surfactantes, proteínas, espessantes e todos os outros componentes capazes de influenciar as propriedades de emulsões.