



UNICAMP

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

ANDRÉA MADALENA MACIEL GUEDES

Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

**Gordura plástica obtida a partir de óleo de soja e óleo de
Crambe abyssinica (Hochst)**

**TESE DE DOUTORADO
APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DE
ALIMENTOS UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE DOUTOR EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

Profa. Dra. LIRENY APARECIDA GUARALDO GONÇALVES

Orientadora

*Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida por
Andréa Madalena Maciel Guedes, aprovada pela comissão
juladora em 04/11/2011 e orientada pelo Profa. Dra. Lireny
Aparecida Guaraldo Gonçalves.*

Assinatura da Orientadora

CAMPINAS, 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
CLAUDIA AP. ROMANO DE SOUZA – CRB8/5816 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE
ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

G934g Guedes, Andréa Madalena Maciel
Gordura plástica obtida a partir de óleo de soja e óleo
de *Crambe abyssinica* (Hochst) / Andréa Madalena
Maciel Guedes. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.

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

1. Gorduras plásticas. 2. *Crambe abyssinica*
3. Óleo de soja. 4. Interesterificação química.
5. Ácido behênico. I. Gonçalves, Lireny Aparecida
Guaraldo. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Plastic fat from soybean oil and *Crambe abyssinica* (Hochst)
oil

Palavras-chave em inglês (Keywords):

Plastic fats

Crambe abyssinica

Soybean oil

Chemical interesterification

Behenic acid

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Doutor em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves [Orientador]

Ana Paula Badan Ribeiro

Chiu Chih Ming

Luiz Antonio Gioielli

Roseli Aparecida Ferrari

Data da defesa: 04/11/2011

Programa de Pós Graduação: Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

**Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
(Orientadora)**

**Dra. Ana Paula Badan Ribeiro
(Membro)**

**Dr. Chiu Chih Ming
(Membro)**

**Dr. Luiz Antonio Gioielli
(Membro)**

**Dra. Roseli Aparecida Ferrari
(Membro)**

**Dra. Regina Celi Araujo Lago
(Suplente)**

**Dr. Renato Grimaldi
(Suplente)**

**Dra. Denise Fabiana Silvestre Becker de Almeida
(Suplente)**

À querida minha mãe, Graça,
que está sempre orando pela minha felicidade.

AGRADECIMENTOS

À minha família.

Às minhas tias Izabel, Gilda e Joana, por seu apoio durante toda a minha graduação e pós-graduação.

À Profa. Dra. Lireny, que sempre acreditou em meu potencial e nunca me abandonou durante as adversidades.

Ao Dr. Chiu Chih Ming, pelo generoso compartilhamento de conhecimento e experiências, além de sua grande amizade, companheirismo, paciência e incentivo. Parceiro imprescindível durante todos esses anos de curso.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli, pela disponibilização de seu laboratório e por sua atenção nos esclarecimentos acerca de microscopia.

Ao Prof. Lisando Pavie Cardoso, pela contribuição na realização de parte deste trabalho.

Ao Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, pela colaboração e discussão sobre as análises de difração de raios-X.

Ao Dr. Alan Silva de Menezes e a Guilherme Calligaris, pela colaboração nas análises de difração de raios-X.

À Dra. Ana Paula Badan Ribeiro, pelo constante auxílio com esclarecimentos técnicos que me ajudaram a progredir no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch, pela disponibilidade de seu laboratório para a realização de análises de textura.

Ao Dr. Renato Grimaldi, por sua amizade, por suas contribuições na interpretação de resultados e pelo apoio na viabilização da pesquisa.

A Patrícia, Ana Carolina, Clylton e Clívia, pela amizade, presença constante nos momentos bons e ruins durante estes anos.

A Julice, Kelly, Júlio, Rodrigo, Luciene, Marilene, Maria Cristina, Aliciane, Meg, Rita, Cibebe, Sérgio, Carol, Claudio, Márcio, Edson, Paulo, Milena, Daniela, Luciene, Marcília, Wellington, Daiana, Carlos, Glazieli, Georgia, Gustavo e Gabriel

pela convivência e amizade durante o curso na Faculdade de Engenharia de Alimentos.

À Ingrid Franco de Oliveira, pelo auxílio nos trabalhos no Laboratório de Óleos e Gorduras.

Às técnicas do Laboratório de Óleos e Gorduras, Rosana e Alaíde, pelo apoio.

À empresa Caramuru (Itumbiara, GO) pelo fornecimento de matéria-prima utilizada neste trabalho.

À empresa Cargill Agrícola S. A. (Itumbiara, GO), pelo processamento de matéria-prima utilizada neste trabalho.

À Universidade Estadual de Campinas.

À Capes, pela bolsa concedida por dois anos.

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, por conceder meu afastamento temporário para a conclusão deste curso.

A todos os que, de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos colegas da Embrapa Agroindústria de Alimentos, pela disponibilidade e auxílio em projeto alternativo de doutorado em parceria, por meio da Dra. Regina Lago, Dra. Lourdes Cabral e Dra. Ilana Felberg, projeto este não finalizado pela complexidade de envolvimento de muitas instituições em prazo exigido.

RESUMO GERAL

Na busca por substitutos de gorduras contendo ácidos graxos *trans* a interesterificação química de misturas de óleos e gorduras tem sido considerada importante alternativa. Entre essas gorduras, as que contém elevado teor de graxos de cadeia longa, como ácido behênico (C-22:0), possuem baixo valor calórico. Este trabalho teve como objetivo realizar e avaliar o processo de interesterificação química de óleo líquido de alta disponibilidade no Brasil (óleo de soja) e uma fonte de ácido behênico. Para tanto, foram utilizadas misturas de óleo de soja (OS) e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH) em diferentes proporções: 80:20, 75:25, 70:30, 65:35 e 60:40 (% m/m), respectivamente. As misturas e as gorduras interesterificadas foram avaliadas quanto à composição em ácidos graxos e triacilgliceróica, ponto de fusão, perfil de sólidos, cinética de cristalização, comportamento térmico, microestrutura, polimorfismo, e distribuição regioespecífica de triacilgliceróis nos carbonos 1,2,3 a fim de apontar possíveis aplicações em produtos alimentícios. A interesterificação produziu considerável rearranjo das espécies de triacilgliceróis em todas as misturas, redução do conteúdo de triacilgliceróis C₅₂, C₅₄, C₆₀ e C₆₄, e aumento dos triacilgliceróis C₅₆ e C₆₀. Foi observada inserção de ácidos graxos saturados no carbono 2 em teores crescentes diretamente proporcionais ao teor de OCTH, podendo-se supor absorções nutricionais comparativas a produtos elaborados com leites de origem animal. A modificação da composição em triacilgliceróis promoveu maior miscibilidade entre as frações de OS e OCTH, observação esta comprovada pelos diagramas de isossólidos. Houve aumento da consistência das misturas após a interesterificação química. A gordura interesterificada 70:30 apresentou características de gorduras de uso geral. A gordura interesterificada 65:35 a 35 °C apresenta plasticidade adequada para uso em margarinas em produtos com teores lipídicos inferiores a 80%. A gordura interesterificada 60:40 apresentou consistência mais indicada para uso como base, com diluição em óleo de formulação. A interesterificação modificou a morfologia dos cristais de esferulítica

para granular. A avaliação da cinética de cristalização mostrou que o período de indução da formação dos cristais (τ_{CGS}) e o conteúdo de gordura sólida máximo (CGS_{max}) variaram segundo o conteúdo de OCTH das misturas e como consequência da randomização. A variação da constante de Avrami (k) e do expoente de Avrami (n) mostrou que a interesterificação diminuiu a velocidade de cristalização e modificou o processo de cristalização. Novos triacilgliceróis alteraram os termogramas de cristalização e de fusão das misturas após a randomização. As análises de difração de raios-X mostraram que a interesterificação não alterou o polimorfismo cristalino β' inicial, desejado pelas características de plasticidade. Estes resultados possibilitam o uso destas misturas de compostos alimentícios sem que se necessite recorrer ao uso de óleos láuricos para exibir mesmas performances. O ácido behênico, que não está associado a hipercolesterolemia, apresentou-se viável para uso alimentício, evitando uso de gorduras láuricas, comprovadamente sensíveis à rancificação hidrolítica, na busca de gorduras *low trans* alternativas.

Palavras-chave: Gorduras plásticas, Crambe abyssinica, óleo de soja, interesterificação química, ácido behênico.

SUMMARY

Chemically interesterified oil and fat blends have been considered important low trans fat alternatives. Some of these fats have high levels of long chain fatty acid, such as behenic acid, and are low caloric fats. The aim of this study was verify the chemical interesterification process of blends of a widely-available liquid oil in Brazil (soybean oil) and a source of behenic acid. Fatty acid and triacylglycerol content, regiospecific distribution, solid fat content, melting point, crystallization kinetic, thermal behavior, microstructure, regiospecific distribution of triacylglycerols in the *sn*-2 and *sn*-1,2 positions, and polymorphism of blends of soybean oil (SO) and fully hydrogenated crambe oil (FHCO), with 20, 25, 30, 35 and 40 % (w/w) FHCO which were further modified by chemical interesterification were studied. Some characteristics for both original and interesterified blends applications in food products were found. The interesterified blend presented a decrease in C₅₂, C₅₄, C₆₀ e C₆₄ and increase in C₅₆ e C₆₀ triacylglycerols, respectively. The randomization caused an increase of saturated fatty acids in the *sn*-2 position with absorption comparable to milk fat. Eutectic interactions for the original blends were eliminated after randomization. Consistency significantly increased after the reaction. The 70:30 (w/w) SO:FHCO interesterified blend showed characteristics suitable to an all purpose shortening. The 65:35 (w/w) SO:FHCO interesterified blend displayed appropriated plasticity to low fat margarine. The 60:40 (w/w) SO:FHCO interesterified blend may be used in combination with liquid oil. The chemical interesterification caused crystal morphology modification. Crystallization kinetic revealed that crystal formation induction period and maximum solid fat content were altered after randomization. Avrami constant (k) and Avrami exponent (n) showed that the interesterification decreased the crystallization rates and modified crystalline morphology. Reduction in trisaturated and increasing in intermediate melting point triacylglycerols contents caused changes in temperatures and enthalpies associated with the crystallization and melting thermograms. X-ray diffraction analyses showed that the blends before

and after chemical interesterification crystallized in β' form. These results allow the use of these blends for food purposes, without the use of lauric oils to achieve the same performance. Behenic acid, which is not associated with hypercholesterolemia, showed to be feasible for food application, avoiding the use of lauric fats, proven to be hydrolytic rancidity sensible in the search for low trans fat alternatives.

Key-words: Plastic fats, Crambe abyssinica, soybean oil, chemical interesterification, behenic acid.

APRESENTAÇÃO GERAL

Esta pesquisa está apresentada em quatro capítulos nos quais se destacam os principais resultados obtidos a partir da interesterificação química de misturas de óleo de soja com óleo de crambe totalmente hidrogenado.

No primeiro capítulo destaca-se o estado da arte da técnica utilizada e sua associação com metodologias e suas finalidades. Fez-se uma busca em trabalhos anteriores sobre o comportamento de misturas interesterificadas de soja frente a óleo de soja totalmente hidrogenado rico em ácido esteárico (C-18:0) e óleo de algodão totalmente hidrogenado, rico em ácido palmítico (C-16:0), além de gorduras ricas em ácido behênico (C-22:0). Neste trabalho se pesquisou a interferência de C-22:0 em termos de cristalização para aplicação em alimentos.

No segundo capítulo são apontados os dados referentes ao comportamento de fusão, consistência e miscibilidade entre as fases lipídicas advindas da interesterificação química e os efeitos dos triacilgliceróis novos surgidos no processo e as distribuições dos ácidos graxos na cadeia do glicerol. Neste capítulo, com base nas informações obtidas são indicados usos para as frações interesterificadas.

No terceiro capítulo concentrou-se a atenção no polimorfismo gerado pela reação química das frações. Foram avaliados efeitos na velocidade de cristalização, no comportamento de térmico por calorimetria diferencial de varredura e no polimorfismo dos cristais formados por difração de raios-X. Imagens de microscopia sob luz polarizada aplicada às amostras antes e após a cristalização também foram avaliadas.

Ao final, é apresentada uma conclusão geral dos capítulos em que se realçam os indicadores positivos das frações para uso em produtos *low trans*.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL	3
2.1 Óleos vegetais comestíveis	3
2.1.1 Crambe	5
2.2 Modificação de óleos e gorduras	7
2.2.1 Mistura e fracionamento	7
2.2.2 Hidrogenação	9
2.2.3 Interesterificação	10
2.2.3.1 Interesterificação química	11
2.2.3.2 Interesterificação enzimática	12
2.3 Aspectos de saúde ligados ao consumo de óleos e gorduras	12
2.4 Propriedades físico-químicas e reológicas de óleos e gorduras	15
2.4.1 Polimorfismo	15
2.4.2 Microestrutura	19
2.4.3 Comportamento térmico	20
2.4.4 Consistência	20
2.5 Principais técnicas analíticas aplicadas no estudo de propriedades físico-químicas de óleos e gorduras	21
2.5.1 Cromatografia em fase gasosa (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia líquida de exclusão por tamanho (HPSEC)	21
2.5.2 Ressonância Nuclear Magnética (RMN)	21
2.5.3 Difração de raios-X	25
2.5.4 Microscopia sob luz polarizada	28
2.5.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry –DSC</i>)	28
2.5.6 Textura	31
REFERÊNCIAS	33

3. INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DE ÓLEO DE <i>Crambe abyssinica</i> (Hochst) TOTALMENTE HIDROGENADO COM ÓLEO DE SOJA: PROPRIEDADES FÍSICAS PARA APLICAÇÕES EM ALIMENTOS.	48
RESUMO	48
INTRODUÇÃO	49
PARTE EXPERIMENTAL	51
Material	51
Matérias-primas	51
Misturas	51
Métodos	51
Reação de interesterificação química	51
Índice de peróxido	51
Ácidos graxos livres	51
Composição em ácidos graxos	51
Índice de iodo e Índice de saponificação	52
Composição em triacilgliceróis (TAG)	52
Distribuição regioespecífica	52
Classes de lipídios	53
<i>Conteúdo de gordura sólida (CGS)</i>	53
Construção dos diagramas de isossólidos	53
Ponto de fusão	53
Análise de consistência	53
RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
Caracterização das amostras	54
Composição em triacilgliceróis (TAG) e diacilgliceróis (DAG)	56
Distribuição regioespecífica	60
Perfil de sólidos	62
Ponto de fusão	67
Diagrama de isossólidos	67
Textura	69

CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS	72
4 INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA E SEU EFEITO SOBRE A CRISTALIZAÇÃO E O COMPORTAMENTO TÉRMICO DE MISTURAS DE ÓLEO DE <i>Crambe abyssinica</i> (Hochst) TOTALMENTE HIDROGENADO COM ÓLEO DE SOJA	77
RESUMO	78
INTRODUÇÃO	79
Material e Métodos	8
PARTE EXPERIMENTAL	80
Material	80
Matérias-primas	80
Misturas	80
Métodos	80
Reação de interesterificação química	80
Composição em triacilgliceróis (TAG)	81
Classes de lipídios	81
Análise térmica	81
Isoterma de cristalização	82
Microscopia sob luz polarizada	82
Difração de Raios-X	83
Análise estatística	83
RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
Teores de triacilgliceróis (TAG) e diacilgliceróis (DAG) das gorduras após a interesterificação	83
Cinética de cristalização	86
Comportamento de cristalização e de fusão obtido por DSC	89
Microestrutura	96
Polimorfismo	99
Conclusões	101

Referências	102
5 CONCLUSÃO GERAL	105
ANEXOS	106

1 INTRODUÇÃO GERAL

Além de conferir características sensoriais adequadas, os óleos e gorduras possuem funções nutricionais importantes que têm sido amplamente destacadas. Ácidos graxos ω -3, ácidos graxos saturados e ácidos graxos *trans* são exemplos de gorduras sobre as quais muitos estudos têm sido conduzidos.

A alta ingestão de produtos contendo gorduras está associada ao aumento de gordura corporal, obesidade e doenças cardiovasculares. Estas constatações levaram a indústria à procura de produtos com redução do teor de gorduras totais e no conteúdo de ácidos graxos *trans*, além daqueles que já contêm ácidos graxos essenciais.

Gorduras vegetais parcialmente hidrogenadas são fonte de ácidos graxos *trans* que compõem gorduras comestíveis de aplicações diversas (GRIMALDI; GONÇALVES; ESTEVES, 2000). Leite e derivados de carne contidos em produtos industrializados podem representar fontes de ácidos graxos *trans*. A concentração desses ácidos graxos varia muito entre os produtos e países (PADOVESE; MANCINI FILHO, 2002).

A preocupação com a presença de ácidos graxos *trans* em produtos processados ou industrializados levou à modificação na legislação em muitos países. No Brasil, a ANVISA estabelece limite máximo de 0,2 g de gorduras *trans* por porção, sendo recomendado também associar este limite ao teor de gordura saturada nos produtos (ANVISA, 2003).

A necessidade de alternativas às gorduras *trans* levou pesquisadores à busca por novas fontes de gorduras e processos que reduzissem ou eliminassem a produção desses ácidos graxos. Modificações lipídicas são realizadas mediante a utilização de processos tais como misturas de diferentes fontes, hidrogenação, fracionamento, interesterificação, bem como a combinação desses processos.

Atualmente, a interesterificação de misturas de gordura totalmente hidrogenada com óleos líquidos é o processo de maior tendência, apesar de ser bastante conhecido da indústria. Possui como principal vantagem sobre a

hidrogenação catalítica o fato de não causar isomerização de duplas ligações de ácidos graxos insaturados que geram ácidos graxos *trans*. Além disso, não aumenta o grau de saturação da gordura processada. Por não conter ácidos graxos *trans*, no entanto, as propriedades funcionais da gordura, bem como sua aplicação em produtos podem se apresentar alteradas.

Na interesterificação podem ser utilizados diversos tipos de óleos e gorduras, e a escolha da fonte depende de suas propriedades físico-químicas, além da disponibilidade e viabilidade econômica. A nova gordura produzida possui características físicas e sensoriais que terão influência sobre a qualidade do produto no qual será aplicada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

2.1 Óleos vegetais comestíveis

Quase todas as plantas contêm óleos ou gorduras, principalmente nas sementes. No entanto, somente algumas são exploradas comercialmente. Do ponto de vista da produção mundial, entre principais óleos vegetais hoje destacam-se: palma (50%), soja (43%), canola (23%) e girassol (12%), considerando os óleos de sementes e de frutos (USDA, 2011).

A Tabela 1 mostra a composição em ácidos graxos dos principais óleos vegetais. Outras fontes de óleos e gorduras têm sido cultivadas em função da busca por fontes alternativas de energia, tais como mamona e crambe. Este último, quando submetido à modificação química que elimina a presença de ácido erúcico (C-22:1), pode ser utilizado em alimentos.

Tabela 1 Composição em ácidos graxos (%), índice de iodo ($\text{g I}_2/100\text{g}$) de importantes óleos vegetais.

Ácidos graxos	Óleos vegetais				
	Palma*	Soja*	Canola*	Girassol	Algodão
C-12:0 – Láurico – La	<0,4	-	-	-	0,1
C-14:0 – Mirístico – M	0,5-2	>0,5	-	0,1	0,7
C-16:0 – Palmítico – P	41-47	7-14	2,5-6	7,0	21,6
C-18:0 – Esteárico – St	3,5-6	3-5,5	0,8-2,5	4,5	2,6
C-20:0 – Araquídico – A	<1	<0,6	0,1-1,2	0,4	0,3
C-22:0 – Behênico – B	-	-	-	0,7	0,2
C-16:1 – Palmitoléico – Po	<0,6	<1	<0,6	0,1	0,6
C-18:1 – Oléico – O	36-44	18-26	50-66	18,7	18,6
C-22:1 – Erúcico – E	-	<1	0,1-4,3	0,1	-
C-18:2 – Linoléico – L	6,5-12	50-57	18-28	67,5	54,4
C-18:3 – Linolênico – Ln	<0,5	5,5-10	6-14	0,8	0,7
I. I.	50-55	123-139	100-115	125-140	98-118

I.I.: índice de iodo ($\text{g I}_2/100\text{g}$).

Fontes: * Bockisch (1998); Stauffer (1996).

Óleo de palma, extraído da polpa de *Elaeis guineensis*, possui composição em ácidos graxos característica. Possui cerca de 50% de ácidos graxos saturados e 50% de insaturados, com índice de iodo de aproximadamente 53. Isto confere ao óleo estabilidade oxidativa e consistência semi-sólida à temperatura ambiente. Esta característica também é atribuída à presença de fração dissaturada. O óleo de palma contém cerca de 6% de diacilgliceróis, que afetam o comportamento de cristalização. A composição do óleo de palma faz com que existam duas principais frações, uma líquida e uma sólida, à temperatura ambiente, por conter misturas de ácidos graxos de alto e de baixo ponto de fusão. Os ácidos palmítico (C-16:0) e oléico (C-18:1) são os principais componentes desse óleo. É adequada para uso em margarinas e em gorduras vegetais e também pode ser submetida a modificações tais como fracionamento, interesterificação e mistura (BARISON, 2005; AINI; MISKANDAR, 2007; ZALIHA, 2004).

O óleo de soja é obtido dos grãos da soja (*Glycine max*). Há grande oferta deste óleo no mercado e suas principais vantagens são o alto conteúdo de ácidos graxos essenciais, linoléico (C-18:2) e linolênico (C-18:3). Dele derivam diversas gorduras plásticas mediante o ajuste do índice de iodo com hidrogenação parcial. Com aumento das discussões sobre os efeitos negativos dos ácidos graxos *trans* produzidos por este processo, a indústria passou a produzir também gordura totalmente hidrogenada de soja que pode ser misturada em pequenas proporções com óleo líquido para conferir funcionalidade adequada para uso em margarinas e gorduras comestíveis (WHITE, 2008).

O óleo da semente de colza (*Brassica napus* ou *B. campestris*) é rico em ácido erúico (C-22:1) (até 30%) e isto torna esse óleo inadequado ao consumo humano. Esta restrição impulsionou o cultivo de novos genótipos com redução do conteúdo deste ácido erúico para valores inferiores a 2%, gerando o óleo de canola, resultante da modificação genética da planta (PRZYBYLSKI et al., 2005). O óleo de canola contém elevado teor de ácido oléico (C-18:1) e entre os óleos líquidos disponíveis no mundo é o que contém maiores teores de ácido linolênico

(C-18:3). Além disso, é o que contém menor concentração de ácidos graxos saturados (6-7%).

O óleo de girassol compõe, aproximadamente, 40% da semente de *Helianthus annuus*. É considerado um óleo saudável, pois contém mais de 85% de ácidos graxos insaturados, principalmente (C-18:2) e baixo conteúdo de saturados. O triacilglicerol (TAG) predominante é a trilinoleína (LLL). É utilizado como óleo para salada, em frituras e em margarinas. A Europa e a Argentina têm cultivado a variedade de girassol alto oléico, que possui alta estabilidade à oxidação. Tem sido o óleo indicado para que problemas decorrentes de ranço nos óleos (GROMPONE, 2005).

A semente de algodão (espécies do gênero *Gossypium*, entre elas *Gossypium hirsutum*, *G. barbadense*, *G. Arboreum* *G. herbaceum*) contém cerca de 20-25% de óleo, que é utilizado na fabricação de óleo para salada, gorduras e margarinas. Apesar do elevado conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados, este óleo possui a maior concentração de ácidos graxos saturados quando comparado com outras sementes oleaginosas. Aproximadamente 20-25% do óleo se solidifica quando resfriado, o que não ocorre se o óleo for submetido ao processo de fracionamento (LUKONGE; LABUSCHAGNE; HUGO, 2007; O'BRIEN et al., 2005).

Óleos vegetais podem ter diversas classificações quando se dividem em grupos. Do ponto de vista de tecnologia, uma interessante divisão existe entre óleos láuricos e não láuricos. Os óleos láuricos, representados pelos óleos de coco e de palmiste possuem características sensoriais únicas. No entanto, são suscetíveis a rancidez hidrolítica quando umidade e lipases estão presentes. Isto resulta em liberação de ácidos graxos de odor desagradável. Além disso, as estearinas desses óleos apresentam problemas de incompatibilidade com a manteiga de cacau, limitando seu uso (GOHTRA; DYAL; NARINE, 2002).

2.1.1 Crambe

Crambe abyssinica (Hochst), planta que tem origem na região do Mediterrâneo com prevalência também na Ásia e na Europa ocidental, possui em

sua semente 35-60% de óleo e 20-40% de proteína. Entre os ácidos graxos componentes do óleo destacam-se: erúcico (C-22:1), 56,2%, oléico (C-18:1), 17,2%, linoléico (C-18:2), 8,7%, linolênico (C-18:3), 5,2% e eicosenóico (C-20:1), 3,4%. O mercado de crambe se desenvolveu em decorrência do conteúdo de ácido erúcico contido no óleo extraído da semente dessa planta, que contribuiu para seu uso na oleoquímica e como substituto ao óleo de colza (HAYES, 2004; NIESCHLAG; WOLFF, 1971; NIESCHLAG et al., 1977; SPENCER; NIESCHLAG; ROTHFUS, 1974; VARGAS-LOPEZ et al., 1999).

No Brasil a produção de biodiesel tem recorrido a diversas fontes vegetais, entre elas a do crambe, visando reduzir a rotação de cultura no inverno e por se tratar de uma oleaginosa com tolerância à seca. Dados energéticos da cultura em Botucatu (Brasil) são relatados por Jasper et al (2010). Na Fundação MS, de Maracaju, MS, pesquisadores atingiram a produção de 1000-1500 kg/ha para a cultivar FMS-Brilhante (FUNDAÇÃO MS, 2011).

Na Europa, onde se produzem diversas cultivares sob diferentes condições ambientais, obtém-se produção média de 2353 kg de semente/ha ou 846 kg de óleo com aproximadamente 58% de ácido erúcico (FALASCA et al., 2010).

Quando disseminado o processo de hidrogenação catalítica para a produção de gorduras comestíveis, o óleo de crambe teve este tipo de aplicação proposta por estar entre as gorduras que continham ácidos graxos de C₂₀ e C₂₂. O óleo de crambe interesterificado poderia, então, ser posteriormente hidrogenado até atingir a adequada plasticidade, ainda que fossem gerados ácidos graxos *trans*, pois a presença destes era considerada desejável naquela época. Nos principais óleos comestíveis, tais como soja, palma e canola, a hidrogenação total produz o ácido esteárico como o principal ácido graxo na composição final, enquanto no óleo totalmente hidrogenado de crambe destaca-se o ácido behênico (C-22:0) (UNILEVER LTD, 1970).

Algumas tecnologias envolvem a aplicação de gorduras contendo ácido behênico a partir de fontes vegetais, tais como mostarda e colza alto erúcico, e óleos líquidos láuricos e não láuricos, submetidos a processos de separação,

hidrogenação e interesterificação, que apresentam diferentes propriedades físico-químicas (AARHUSKARLSHAMN, 2007; COUNCIL OF SCIENTIFIC & IND RES, 2009; INOUE et al, 2004; UNILEVER PLC, 1991)

2.2 Modificação de óleos e gorduras

Óleos e gorduras naturais possuem propriedades físico-químicas específicas e, muitas vezes, é necessário alterar as propriedades físico-químicas dos mesmos para que tenham a funcionalidade desejada para certas aplicações.

Processos otimizados utilizando as modificações promovem melhorias na funcionalidade de gorduras, sendo cristalização, morfologia e comportamento de fusão as propriedades mais afetadas (TIMMS, 1985).

Gorduras de elevado ponto de fusão (*hard fats*) são encontradas em fontes naturais, como banha e sebo, estas gorduras possuem elevado teor de ácidos graxos saturados, principalmente os ácidos palmítico (C-16:0) e esteárico (C-18:0). Esta propriedade confere a essas gorduras maior estabilidade oxidativa e, por consequência, maior vida-de-prateleira. Podem ser sólidas ou semisólidas e de diferentes graus de plasticidade quando avaliadas pela variação do conteúdo de gordura sólida em função da temperatura. Os principais usos dos *hard fats* são em margarinas e *shortenings*. Estas gorduras podem ser obtidas por meio de hidrogenação total ou parcial de óleos líquidos. Quando se realiza a hidrogenação total, produz-se uma gordura sólida, que pode ainda ser misturada com óleo líquido ou com óleo parcialmente hidrogenado, em sua forma mais simples de modificação de propriedades físicas, ou pode ser submetida à reação de interesterificação (DIJKSTRA, 2006; GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

Juntamente com a funcionalidade, o valor nutricional e suas implicações à saúde também acompanham tais modificações. A associação do consumo de gordura a doenças cardiovasculares resultou em recomendações sobre limites de ingestão de ácidos graxos *trans* originados pela hidrogenação parcial. A ingestão excessiva desses ácidos graxos pode causar aumento da concentração de lipoproteína de baixa densidade (*low density lipoprotein – LDL*) e reduzir a

concentração de lipoproteína de alta densidade (*high density lipoprotein – HDL*) no sangue (MENSINK; PLAT; TEMME, 2002; MENSINK et al., 2003).

Os ácidos graxos *trans* contidos em óleos e gorduras comerciais conferem ao produto propriedades tecnológicas desejáveis, como comportamento de fusão, textura e estabilidade oxidativa (WASSEL; YOUNG, 2007). A indústria tem utilizado tecnologias alternativas para a obtenção de gorduras *low trans* ou zero *trans* mediante mistura de gordura sólida totalmente hidrogenada com óleo líquido, fracionamento de óleos tropicais, hidrogenação modificada e interesterificação química ou enzimática de misturas de óleos e gorduras zero *trans*.

Os desafios tecnológicos superados pelas modificações geram novos produtos continuamente lançados no mercado, como as gorduras *low trans*.

2.2.1 Mistura e fracionamento

A adição de uma gordura de elevado ponto de fusão a um óleo líquido confere a este melhorias nas propriedades físicas, tais como a consistência, isto é, as gorduras agem como materiais estruturantes para os óleos (CHIU; GIOIELLI, 2002).

Uma gordura pode ser separada em duas ou mais frações por diferença de solubilidade e de ponto de fusão e em decorrência de seu comportamento de cristalização. Portanto, o fracionamento é um método físico de modificação de gorduras conhecido desde a invenção da margarina (ILLINGWORTH, 2002). Por este processo são obtidas as “estearinas”, frações menos solúveis, e as “oleínas”, caracterizadas menor ponto de fusão, gerando-se diversos óleos e gorduras, além de se reduzir a necessidade de modificação química (DE GREYT; HUYGHEBAERT; KELLENS, 1998).

O processo de fracionamento ocorre em duas etapas: o fracionamento, propriamente dito, e a separação. Pode ser repedido diversas vezes quando se deseja obter frações mais refinadas. No fracionamento a seco, processo mais utilizado atualmente, após a cristalização atingir o estado de equilíbrio, separam-

se as fases sólida e líquida por filtração (CHIU; GIOIELLI; SOLIS, 2002; MARANGONI; ROUSSEAU, 2002).

2.2.2 Hidrogenação

O processo de hidrogenação consiste na redução de insaturação de ácidos graxos que compõem os triacilgliceróis. A reação ocorre sob altas temperaturas e pressões, na presença de um catalisador, normalmente o níquel, com o ponto final de reação definido pelo índice de iodo. Esta redução na insaturação confere novas propriedades físicas ao produto e pode transformar o óleo líquido em gordura semisólida. A conversão de ácidos graxos insaturados em saturados pode reduzir o valor nutricional da gordura. Além de remover insaturações, a hidrogenação pode causar isomerização *cis-trans* de duplas ligações quando se realiza hidrogenação parcial. Esses subprodutos de reação possuem elevado ponto de fusão que influencia as propriedades físicas da gordura (FARR, 2005).

A hidrogenação parcial foi, portanto, bastante utilizada pela indústria de margarinas e gorduras comestíveis (*shortenings*), sendo os ácidos graxos *trans*, em grande parte, responsáveis pelas propriedades físicas desses produtos, uma vez que possuem elevado ponto de fusão. Isto é, não era necessário aumentar muito o grau de saturação do óleo para atingir as características desejáveis (WASSEL; YOUNG, 2007).

Por outro lado, implicações à saúde que foram atribuídas aos ácidos graxos *trans* fizeram com que se buscassem alternativas a esta tecnologia, como a interesterificação (ERICKSON, 1995; VALENZUELA; DELPLANQUE; TAVELLA, 2011).

A hidrogenação total elimina todas as insaturações dos ácidos graxos dos triacilgliceróis e o produto, isento de *trans*, pode ser utilizado como estruturante de óleos em misturas, conferindo comportamento de fusão adequado. Esses *hardstocks* são misturados com óleos líquidos e podem ser posteriormente interesterificados (WASSEL; YOUNG, 2007).

2.2.3 Interesterificação

A interesterificação é um processo que foi utilizado, inicialmente, para modificar as propriedades físicas da banha, como espalhabilidade, e posteriormente na produção de margarinas e de derivados de óleo de palma e de palmiste. No processo ocorre a redistribuição dos ácidos graxos entre moléculas de triacilglicerol. Este deslocamento causa mudanças substanciais na funcionalidade lipídica. Na reação de interesterificação não ocorre redução de insaturações e não há isomerização *cis-trans* de duplas ligações, tal como ocorre na hidrogenação (LIST et al, 1977; DE GREYT; HUYGHEBAERT; KELLENS, 1998; ROUSSEAU; MARANGONI, 2002).

A interesterificação pode conferir novas propriedades físicas ao produto, tais como consistência, hábito cristalino, ponto de fusão e comportamento de cristalização. Além disto, é possível a incorporação de ácidos graxos essenciais em moléculas de triacilglicerol, elevando seu valor nutricional, ou ainda, a produção de gorduras de baixo valor calórico pela incorporação nos triacilgliceróis de ácidos graxos de baixa absorção (DE GREYT; HUYGHEBAERT; KELLENS, 1998). Três reações são possíveis:

Acidólise, entre triacilglicerol e ácidos graxos. Por exemplo, na reação entre óleo de coco e ácido esteárico (C18:0) para a substituição parcial de ácidos graxos de cadeia curta por C18:0 (DE GREYT HUYGHEBAERT; KELLENS, 1998).

Glicerólise, entre triacilglicerol e gliceróis, principalmente para a produção de acilgliceróis parciais.

Transesterificação, entre triacilglicerol e esteres. As ligações ésteres dos triacilgliceróis são quebradas e os ácidos graxos liberados são misturados de maneira aleatória e, posteriormente, reesterificados em nova posição, seja no mesmo glicerol (intraesterificação), seja em outro (interesterificação) (ROUSSEAU; MARANGONI, 2002).

Dois tipos de interesterificação são utilizadas atualmente: química e enzimática.

2.2.3.1 Interesterificação química

Na interesterificação química de óleos e gorduras ocorre a quebra e formação de ligações éster e o deslocamento de ácidos graxos até que se atinja um equilíbrio termodinâmico (HUSTEDT, 1976; NORRIS; MATTIL, 1946; MARANGONI; ROUSSEAU, 1995).

A interesterificação química é realizada com óleo ou gordura isentos de umidade, e com baixo índice de peróxidos, sob aquecimento brando e durante alguns minutos, na presença de catalisador, geralmente um alquilato metálico. Metóxido de sódio é o catalisador mais comumente utilizado. A reação é interrompida mediante a inativação do catalisador (RAMAMURTHI; MCCURDY, 1995).

A reação de interesterificação química faz com que os ácidos graxos sejam distribuídos de maneira aleatória nos triacilgliceróis, podendo conferir novas propriedades físicas ao produto, dependendo da composição inicial do material. Nota-se, por exemplo, pouco efeito com a randomização de um material simples quando comparado a uma mistura de um *hardstock* com um óleo vegetal (SREENIVASAN, 1978; ROUSSEAU; MARANGONI, 2002).

Diversas pesquisas têm se voltado para aplicação de interesterificação química na obtenção de gorduras com propriedades físico-químicas específicas (CHIU; GIOIELLI; GRIMALDI, 2008; SILVA; ESCOBEDO; GIOIELLI, 2008; MENG et al., 2011; RIBEIRO et al., 2009a; RIBEIRO et al., 2009b; RIBEIRO et al., 2009c; RIBEIRO et al., 2009d; RIBEIRO et al., 2009e; RODRIGUES; GIOIELLI, 2003; SILVA et al., 2010; SILVA; SOARES et al., 2009). A revisão de Ribeiro et al. (2007) resume os efeitos nutricionais e tecnológicos da interesterificação química de óleos e gorduras comestíveis. Ribeiro et al. (2010) relataram as principais modificações conferidas a gorduras mediante interesterificação química como alternativa de produtos alimentícios zero *trans*.

2.2.3.2 Interesterificação enzimática

A interesterificação pode ser catalisada por enzimas que podem ou não ter especificidade. As enzimas mais utilizadas na interesterificação são as lipases 1,3-específicas produzidas por *Aspergillus niger*, *Mucor javanicus*, *M. miehei*, *Rhizopus arrhizus*, *R. delemar* e *R. niveus*, além das lipases pancreáticas. Nesse tipo de reação ocorre migração seletiva dos ácidos graxos nas posições *sn*-1 e *sn*-3, e não na posição *sn*-2 do triacilglicerol (VALENZUELA; NIETO, 1994).

Tynek e Ledochowska (2005) estudaram a obtenção de lipídios estruturados a partir de interesterificação enzimática de óleo de colza totalmente hidrogenado, rico em ácido behênico, com óleo de oliva e por meio de acidólise de ácido behênico em óleo de oliva para uso em margarinas, produtos de panificação e frituras.

Silva et al. (2009) estudaram as propriedades físico-químicas de gorduras obtidas a partir de misturas de banha com óleo de soja interesterificadas utilizando lipase.

2.3 Aspectos de saúde ligados ao consumo de óleos e gorduras

Os lipídios exercem diversas funções no corpo, seja como material estrutural de membranas celulares e de organelas, seja como fonte de energia, além de atuarem como moléculas sinalizadoras que facilitam funções fisiológicas. (WATKINS et al., 2005).

Ácidos graxos saturados, no entanto, podem ter efeito hipercolesterolêmico, como o ácido mirístico (C-14:0), por exemplo. Há alguns ácidos graxos saturados, por outro lado, que não apresentam tais implicações, como os ácidos esteárico (C-18:0) e behênico (C-22:0) (KARUPAIAH; NOOR; SUNDRAM, 2005; VEMURI; KELLEY, 2008).

Considera-se o ácido behênico como substância que não apresenta efeito hipercolesterolêmico por possuir baixa biodisponibilidade. Isto confere ao mesmo

potencial uso na prevenção de obesidade e de doenças cardiovasculares (ARISHIMA et al., 2009; KOJIMA et al., 2010).

Estudos sobre lipídios estruturados contendo ácido behênico (C-22:0) mostram a redução da absorção de gordura em animais, pela presença deste ácido graxo. Por isto, considera-se que o ácido behênico possa ser utilizado como um componente funcional em dietas com restrição calórica. No estudo de Kojima e colaboradores (2010) com produto de interesterificação enzimática de ácido behênico e ácido oléico houve redução da deposição de gordura visceral atribuída ao triacilglicerol 1-behenoil,2,3-dioleoil-rac-glicerol.

Kanjilal e colaboradores (1999) obtiveram gorduras de baixo valor calórico a partir de ácido behênico (C-22:0) esterificado nas posições *sn*-1 e *sn*-3 dos triacilgliceróis e os ácidos graxos de cadeia curta capróico (C-6:0) e caprílico (C-8:0) na posição *sn*-2, observadas sobre o metabolismo de animais.

O ácido esteárico é considerado de efeito neutro sobre a concentração de colesterol total no plasma. Em concentrações adequadas este ácido graxo pode substituir ácidos graxos *trans* em gorduras industriais (MENSINK; PLAT; TEMME, 2002; VALENZUELA; DELPLANQUE; TAVELLA, 2011).

Os isômeros *trans* de ácidos insaturados são praticamente inexistentes em óleos vegetais naturais, mas produzidos em etapas do processamento industrial, tais como desodorização e hidrogenação. Estes processos são necessários para conferir estabilidade e consistência aos óleos vegetais, ou mesmo para torná-los adequados ao consumo humano. Os óleos vegetais parcialmente hidrogenados são encontrados em diversos produtos alimentícios (CRAIG-SCHMIDT; TEODORESCU, 2008; KODALI; LIST, 2005).

Os ácidos graxos *trans* têm efeito negativo sobre o metabolismo de lipoproteínas impactando sobre doenças cardíacas. Quando se compara o consumo de mesma quantidade de calorias provindas de ácidos graxos saturados ou de insaturados na configuração *cis*, a ingestão de ácidos graxos *trans* aumenta diversos fatores de risco de doenças cardiovasculares, como: aumento da concentração de colesterol LDL (*low-density lipoprotein*), redução de colesterol

HDL (*high-density lipoprotein*) e aumento da razão entre colesterol total/HDL. Além dessas evidências, estudos demonstram os efeitos dos ácidos graxos *trans* na promoção de processos inflamatórios, afetando a função vascular e na sensibilidade à insulina (MOZAFFARIAN, 2006).

As discussões sobre os riscos causados pela ingestão de ácidos graxos *trans* provenientes de óleos e gorduras industriais têm ocasionado modificações na legislação quanto à rotulagem de alimentos exigindo a especificação da proporção desses ácidos graxos no produto (FDA, 2004). A Organização Mundial da Saúde recomenda a ingestão moderada deste tipo de gordura, para a obtenção de benefícios como a prevenção de doenças cardiovasculares.

A indústria alimentícia, durante muito tempo, utilizou os benefícios tecnológicos dos ácidos graxos *trans* contidos em gorduras parcialmente hidrogenadas. Ultimamente, no entanto, vem substituindo essas gorduras por fontes *low trans* nos produtos. Modificações no método de hidrogenação pelo uso de novos catalisadores, pelo uso de zeólitas seletivos aos isômeros *trans* formados, pelo uso de catalisador de pouca afinidade por ácidos graxos monoinsaturados ou ainda pelo uso de metais nobres como catalisadores permitem esta redução (DIJKSTRA, 2006).

Diversas pesquisas são direcionadas para a obtenção de gorduras *low trans* a partir de interesterificação química de misturas de óleos com gorduras totalmente hidrogenadas ou fracionadas e que já sejam adequadas para diversos usos, tais como em margarinas e gorduras comestíveis, sem a necessidade de hidrogenação parcial (GRIMALDI; GONÇALVES; ANDO, 2005; RIBEIRO et al., 2009a; RIBEIRO et al. 2009b; RIBEIRO et al., 2009c; RIBEIRO et al., 2009d; RIBEIRO et al., 2009e).

Estas gorduras, em geral, apesar de serem *low trans*, são ricas em ácidos graxos saturados. Por isto, quando se utiliza a interesterificação como uma alternativa à hidrogenação parcial, deve-se observar se o aumento do conteúdo de ácidos graxos saturados decorrente da adição de gorduras em óleos é aceitável para a aplicação pretendida (DE GREYT et al., 1998).

Entre os ácidos graxos insaturados, os ácidos essenciais, linoléico (C-18:2), e α -linolênico (C-18:3) servem como substratos para a produção de ácidos graxos poliinsaturados utilizados nas estruturas celulares e como precursores para a biosíntese de muitos compostos bioquímicos de função regulatória (WATKINS et al., 2005).

2.4 Propriedades físico-químicas e reológicas de óleos e gorduras

Óleos e gorduras são sistemas multi-componentes, que apresentam complexo comportamento de fusão, de cristalização, polimórfico e morfológico afetado diretamente pelas propriedades dos diferentes triacilgliceróis que constituem estes materiais. A seguir serão apontadas as principais propriedades físico-químicas e reológicas relacionadas ao estudo de óleos e gorduras naturais e modificadas (O'BRIEN, 2004).

2.4.1 Polimorfismo

Em processos de cristalização, são formados diversos arranjos geométricos de triacilgliceróis. Inicialmente se formam estruturas de menor estabilidade, que se rearranjam em formas mais estáveis com menores estados de energia, caracterizando a transformação polimórfica. As interações moleculares são otimizadas e os triacilgliceróis adotam uma conformação e um arranjo ideais (METIN; HARTEL, 2005).

Devido às diferentes configurações geométricas, diferentes formas polimórficas difratam raios-X em diferentes ângulos; por este motivo, a análise de difração de raios-X é usada no estudo de polimorfismo de gorduras (MARANGONI, 2005)

Os padrões de raios-X de gorduras apresentam dois grupos de linhas de difração relacionados aos *short spacings* (SS) e *long spacings* (LS). Os LS são observados de 1 a 15° no sistema $\theta/2\theta$ e correspondem aos planos formados entre os grupos metil-terminais e dependem do comprimento da cadeia e da

inclinação dos ácidos graxos nos triacilgliceróis. Os SS são observados na região de 16 a 25° e correspondem à seção transversal de empacotamento da cadeia hidrocarbônica. Estes últimos são usados na caracterização de formas polimórficas (TIMMS, 1984).

Em gorduras há três polimorfos fundamentais, denominados de α , β' e β . A estabilidade térmica desses polimorfos segue a ordem $\beta > \beta' > \alpha$. A classificação mais utilizada atualmente está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 Nomenclatura e características de formas polimórficas em triacilgliceróis.

Polimorfo	<i>Short spacing(s)</i> característicos
α	Um SS em aproximadamente 4,15 Å
β'	Dois SS fortes em aproximadamente 3,8 Å e 4,2 Å ou três SS próximos de 4,27 Å, 3,97 Å e 3,71 Å
β	Forma que não satisfaz os critérios anteriores, mas normalmente mostra um SS forte em aproximadamente 4,6 Å

Fonte: Timms (1984).

As formas α , β' e β possuem estruturas subcelulares hexagonal (H), perpendicular ortorrômbica ($O_{\perp}$) e paralela triclínica ($T_{//}$), respectivamente (Figura 1).

Por meio da nomenclatura polimórfica é possível caracterizar as propriedades cristalinas de gorduras em suas aplicações.

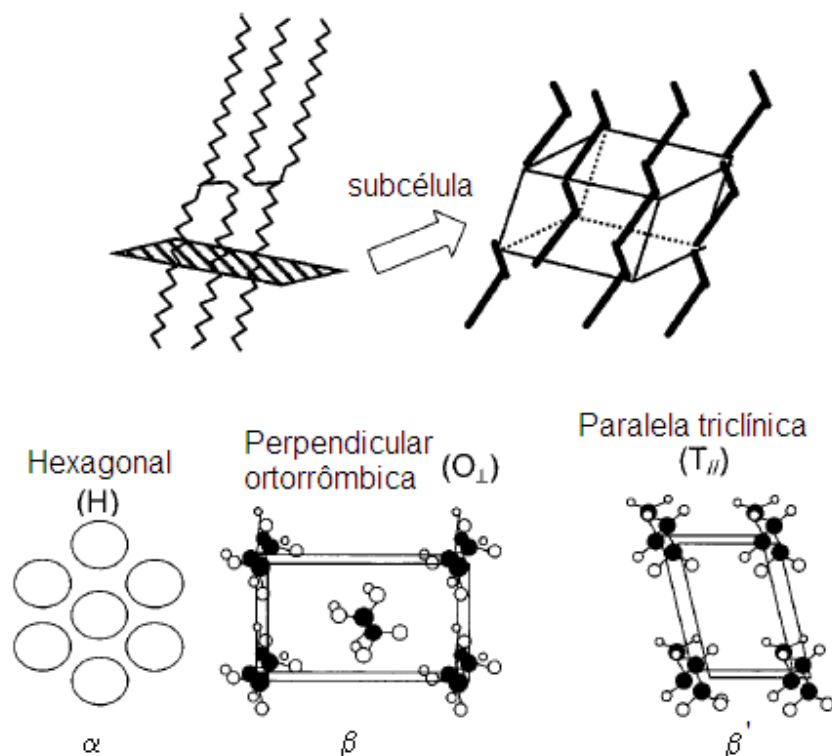


Figura 1 Estruturas celulares características de polimorfos de triacilgliceróis.

Fonte: Adaptado de Sato e Ueno (2005).

Em geral, a forma β' está associada a triacilgliceróis assimétricos, isto é, quando as posições sn-1 e sn-2 ou sn-2 e sn-3 são ocupadas por ácidos graxos saturados ou insaturados. A forma β está associada aos triacilgliceróis simétricos (D'SOUZA; DEMAN; DEMAN, 1990).

Diversos estudos são voltados para avaliação do polimorfismo e de transformações polimórficas em gorduras, modificadas por adição de promotores de nucleação, mistura de óleos e gorduras e interesterificação (BASSO et al., 2010; SAKAMOTO et al.; 2003; ROUSSEAU; MARANGONI, JEFFREY, 1998; RIBEIRO et al., 2009c; RIBEIRO et al., 2009e).

A Figura 2 resume as possíveis dinâmicas de cristalização e recristalização de gorduras em termos de polimorfismo do estado sólido. As formas α , β' e β se formam diretamente a partir do óleo líquido. As transformações no estado sólido de α para β' e para β são irreversíveis (monotropismo) (MARANGONI, 2005).

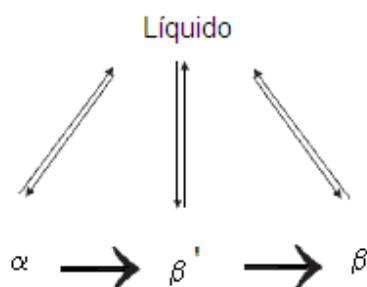


Figura 2 Dinâmica de polimorfismo e recristalização.

Fonte: Adaptado de Marangoni (2005).

Como os polímeros lipídicos possuem diferentes pontos de fusão, estes também podem ser diferenciados por suas propriedades térmicas usando a calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC) (ARONHIME, 1988; CAMPOS, 2005; MATOVIC; VAN MILTENBURG, 2005). A Figura 3 ilustra pontos de fusão característicos para diferentes polímeros encontrados em manteiga de cacau. A interpretação dos resultados obtidos por este método pode ser complementada com padrões de difração de raios-X, pois a análise de polimorfismo por DSC depende do histórico térmico da gordura (LAWLER; DIMICK, 2002).

Compostos minoritários, que são os ácidos graxos livres, monoacilgliceróis (MAG), diacilgliceróis (DAG), fosfolípidios, e mesmo certos triacilgliceróis, podem influenciar a cristalização e as estabilidades térmica e polimórfica. Estes compostos atuam sobre a nucleação ou sobre o crescimento dos cristais ou em ambos, estimulando ou inibindo estes fenômenos (SMITH et al., 2011).

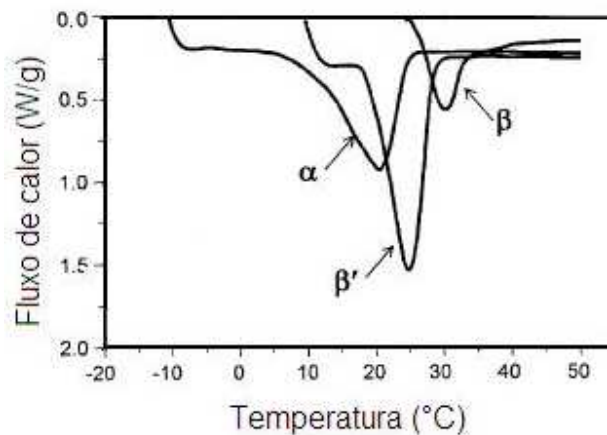


Figura 3 Curvas de fusão obtidas por DSC para manteiga de cacau mostrando diferentes formas polimórficas

Fonte: Adaptado de Campos (2005).

2.4.2 Microestrutura

Aspectos sensoriais de gorduras estão relacionados ao ponto de fusão e ao tamanho e forma dos cristais, que constituem a fração sólida da gordura. Tanto a composição química quanto o processamento influenciam esses fatores (SMITH et al. (2011). Atributos tais como espalhabilidade e sensação de fusão na boca dependem da força mecânica desta rede cristalina que, por sua vez, é influenciada pela morfologia e pelo polimorfismo (AGUILERA; STANKEY; BAKER, 2000; ROUSSEAU; MARANGONI; JEFFREY, 1998).

Os tipos de cristais que podem ser encontrados em gorduras são:

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 (BERGER; JEWELL; POLLITT, 1979).

Morfologia, densidade da rede cristalina e conteúdo de gordura sólida (CGS) são propriedades alteradas pela interesterificação química, em razão da randomização dos triacilgliceróis, que modificam as forças relativas entre ligações dos agregados de cristais (SHI; LIANG; HARTEL, 2005; HIMAWAN; STAROV; STAPLEY, 2006). Por outro lado, a microestrutura pode explicar variações de consistência em gorduras de mesmo conteúdo de gordura sólida (BRAIPSON-DANTHINE; DEROANNE, 2004).

2.4.3 Comportamento térmico

Os fenômenos térmicos que ocorrem em óleos e gorduras podem ser acompanhados medindo-se variações de entalpia e acompanhando-se as transições de fases dos triacilgliceróis, isto é, a formação e a fusão de cristais. Termogramas são construídos durante elevação ou diminuição de temperatura a uma taxa controlada (CAMPOS, 2005).

Outra maneira de avaliar o comportamento térmico é pela determinação do conteúdo de gordura sólida obtido por ressonância magnética nuclear (RMN), isto é, a razão entre sólido e líquido de uma gordura, em diferentes temperaturas, que gera uma curva de sólidos com informações úteis sobre a aplicabilidade do material.

2.4.4 Consistência

Gorduras plásticas devem ter propriedades físico-químicas adequadas, e isto inclui os comportamentos de fusão, de cristalização, conteúdo de gordura sólida, estrutura, propriedades de fusão na boca, capacidade de incorporação de ar, estabilidade oxidativa e textura (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

A textura ou consistência é um importante atributo funcional para gorduras plásticas, que são misturas de cristais sólidos e óleo líquido. A razão e a interação

entre as duas fases e a cristalinidade da fase sólida determinam a consistência e a firmeza da amostra (O'BRIEN, 2004; SHI; LIANG; HARTEL, 2005).

Conteúdo de gordura sólida, composição em ácidos graxos e em triacilgliceróis, polimorfismo, tamanho e forma dos cristais, trabalho mecânico a que a gordura foi submetida e histórico térmico da gordura podem influenciar na consistência da gordura (DEMAN; DEMAN, 2002).

Em geral, consistência é definida como a resistência da uma superfície de um corpo à penetração. Pode ser avaliada mediante métodos sensoriais ou instrumentais. Um dos métodos instrumentais mais utilizados para medida de consistência, de natureza empírica, é o teste de penetração (DEMAN, 1983). Este mostra o quanto uma amostra é quebradiça, por exemplo, pela observação das irregularidades no gráfico obtido, pela força máxima aplicada e pela força final atingida pelo cone ao penetrar a amostra. A amostra pode ser mais quebradiça por possuir maior conteúdo de gordura sólida, e isto pode ser explicado pelo polimorfismo e pela microestrutura da gordura. No entanto, nem sempre há relação linear entre essas propriedades (BRAIPSON-DANTHINE; DEROANNE, 2006).

2.5 Principais técnicas analíticas aplicadas no estudo de propriedades físico-químicas de óleos e gorduras

2.5.1 Cromatografia em fase gasosa (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia líquida de exclusão por tamanho (HPSEC).

A cromatografia em fase gasosa (CG) oferece um meio rápido e preciso de determinar a composição dos ácidos graxos de óleos e gorduras. Os óleos devem ser submetidos à metilação antes de serem injetados na coluna cromatográfica, pois os ácidos graxos não são volatilizados facilmente. No Brasil, a esterificação segundo método estabelecido por Hartman e Lago (1973) tem sido bastante utilizada (GONÇALVES, 2009). Em geral, o procedimento envolve a passagem de ésteres metílicos ou triacilgliceróis transesterificados a serem analisados através

de uma coluna aquecida mediante um gás carreador tal como hélio ou nitrogênio. Os componentes da mistura são eluídos com o gás e detectados e medidos na saída da coluna por meios adequados. O tempo de retenção é o tempo necessário para um determinado componente passar através da coluna. A separação dos ácidos graxos é baseada no comprimento da cadeia, grau de saturação e na geometria e na posição das duplas ligações (O'BRIEN, 2004).

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é um método utilizado para a determinação de quantidades relativas de gliceróis presentes em uma gordura. Normalmente são utilizados detectores de índice de refração com colunas que efetuam a separação por diferença de tamanho de moléculas, ou seja, por permeação em gel. A cromatografia líquida de exclusão por tamanho (*High-Performance Size-Exclusion Chromatography* – HPSEC) separa ésteres por diferença de massa molar dos compostos, sendo eluídos na coluna os triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ésteres e ácidos graxos livres (BARRERA-ARELLANO; MÁRQUEZ-RUÍZ; DOBARGANES, 1997; DOBARGANES; PÉREZ-CAMINO; MÁRQUEZ-RUÍZ, 1988; MÁRQUEZ-RUIZ et al., 1996).

Pode também ser utilizada como uma ferramenta para formulação de óleos e gorduras especiais (O'BRIEN, 2005).

2.5.2 Ressonância Nuclear Magnética (RMN)

A ressonância nuclear magnética (RMN) pode ser utilizada para medir o conteúdo de gordura sólida, razão entre sólido e líquido de uma gordura. Esta técnica mede a resposta dos núcleos de hidrogênio (prótons) a um pulso intenso e curto de energia de radiofrequência em um campo magnético. Quando um pulso de radiofrequência é aplicado a uma amostra, tal como gordura, 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 (ex. gordura líquida e sólida) está presente, 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. Os tempos de decaimentos distintos representam os componentes sólido e líquido da amostra. Tomando-se dois sinais de decaimento em dois tempos, obtém-se o percentual de gordura sólida ou líquida (CAMPOS, 2005).

O conteúdo de gordura sólida obtido por RMN pode ser utilizado no estudo da cinética de cristalização, na determinação do perfil de sólidos, bem como no estudo de miscibilidade de materiais gordurosos. A análise parte de uma amostra fundida e cristalizada em condições padronizadas. As leituras são feitas em intervalos de tempo apropriados em um analisador de RMN. Os intervalos de tempo selecionados e a duração da análise dependem da gordura e da temperatura de cristalização. As leituras são tomadas até atingir um platô e que o sistema se estabilize, atingindo um equilíbrio na leitura de conteúdo de gordura sólida.

Com os dados obtidos são construídas curvas de cristalização que consistem no gráfico de conteúdo de gordura sólida (%) em função do tempo. Ajustam-se as curvas de cristalização com a equação de Avrami (Equação 1) usando regressão não linear. O modelo de Avrami (1939) aplicado a gorduras é:

$$\frac{CGS(t)}{CGS_{\infty}} = 1 - e^{-kt^n} \quad (1)$$

em que: CGS(t) é o conteúdo de gordura sólida (%) em função do tempo, CGS_∞ é o limite de conteúdo de gordura sólida quando o tempo tende ao infinito, k é a constante de Avrami (k) e n o expoente de Avrami, que indica o mecanismo de crescimento dos cristais. O expoente de Avrami é função do tempo de nucleação e do número de dimensões em que ocorre o crescimento. A nucleação pode ser instantânea, com núcleos aparecendo todos de uma vez no início do processo, ou esporádica, com a quantidade de núcleos crescendo com o tempo. Christian

(1975) estipulou valores de n esperados para alguns mecanismos de cristalização esperados, mostrados na Tabela 2.

Perfis de sólidos podem ser construídos pela medida de conteúdo de gordura sólida em função da temperatura que, por sua vez depende da história térmica da gordura cristalizada. Em alguns casos é necessária a estabilização polimórfica da amostra. Um exemplo de gordura que necessita de estabilização (temperagem) é a manteiga de cacau e algumas gorduras especiais que contêm grande quantidade de triacilgliceróis dissaturados. Entre as gorduras que não necessitam de estabilização estão: margarina, óleos e gorduras convencionais, substitutos de manteiga de cacau (CAMPOS, 2005).

Tabela 2 Valores do Expoente de Avrami (n) para diferentes tipos de nucleação e crescimento.

Expoente de Avrami (n)	Tipo de crescimento de cristal e nucleação esperados
$1+0=1$	Crescimento em forma de agulha a partir de núcleos instantâneos
$1+1=2$	Crescimento em forma de agulha a partir de núcleos esporádicos
$2+0=2$	Crescimento em forma de disco a partir de núcleos instantâneos
$2+1=3$	Crescimento em forma de disco a partir de núcleos esporádicos
$3+0=3$	Crescimento esferulítico a partir de núcleos instantâneos
$3+1=4$	Crescimento esferulítico a partir de núcleos esporádicos

Fonte: Christian (1975).

Quando se realiza a análise do perfil de sólidos, as amostras podem ser submetidas a diferentes temperaturas de interesse. As amostras fundidas são mantidas em banho a 0°C antes da leitura nas temperaturas de análise. O perfil de fusão de cada amostra é obtido graficando-se os valores de conteúdo de gordura sólida em função da temperatura (COUPLAND, 2001).

Em misturas de óleos e gorduras de composição química diferente, as propriedades físico-químicas do produto resultante podem não ser as mesmas daquela conferida pelos componentes iniciais. Diagramas de fase de isossólidos auxiliam no estudo do comportamento de cristalização e determinam a compatibilidade entre dois componentes de um sistema (LAMBELET; RAEMY,

1983). São obtidos a partir do perfil de fusão da amostra nas temperaturas correspondentes a valores de conteúdo de gordura sólida na faixa de interesse do produto, em intervalos de 2-5%. Contrói-se o gráfico de temperatura *versus* o percentual de um dos componentes para cada valor de conteúdo de gordura sólida para todas as misturas. Quando as linhas de isossólidos são menos regulares, observa-se total ou parcial incompatibilidade entre os componentes de uma mistura.

2.5.3 Difração de raios-X

A difração de raios-X é usada na identificação do polimorfismo cristalino a partir de dimensões das células unitárias formadoras de cristais e distâncias e ângulos calculados (JULIAN, 2011).

O princípio deste método consiste na excitação de um ânodo feito de um mineral, tal como cobre, para a emissão de raios-X que são difratados pela estrutura cristalina em um determinado ângulo formado pelos planos dos átomos em tal estrutura. A difratometria pode ser utilizada no estudo de gorduras pois estas são materiais policristalinos. O conjunto de picos que aparecem em um difratograma servem como uma impressão digital do material analisado, isto é, cada substância cristalina apresenta uma única disposição de picos no difratograma (SATO; UENO, 2005).

Os raios-X foram descobertos em 1895 e a difração de raios-X é a principal técnica usada no estudo de estruturas moleculares e cristalinas. O princípio da medida é baseado na Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2)$$

em que n é um número inteiro que se refere à ordem de reflexão; λ é o comprimento de onda dos raios-X (normalmente igual a 0,154 nm para cobre); d é distancia interplanar do cristal cujos planos formam o ângulo de Bragg (θ) com o feixe de raios-X incidente (TIMMS, 2003).

O difratômetro de raios-X utilizado em análise de amostras policristalinas, como gorduras, é composto por um gerador de raios-X, goniômetro para suporte e

rotação da amostra, um sistema com cristal monocromador, um detector de radiação com rotação acoplada à da amostra e um sistema de coleta e análise dos dados obtidos (CULLITY, 1978).

A leitura de um difratômetro é feita por meio de um gráfico que fornece o registro das contagens por segundo (proporcional à intensidade difratada) *versus* a difração do ângulo 2θ (feixe transmitido). Devido às diferentes configurações geométricas, os polimorfos difratam em diferentes ângulos, *short spacings* (SS) ou *long spacings* (LS). As difrações correspondentes aos *short spacings* (SS) das subcélulas determinam os polimorfos α , β' , e β . O LS e o SS são observados em ângulos de 1° a 15° e de 16° a 25° respectivamente, no sistema 2θ , em relação à posição do detector de raios-X e à sua direção de incidência. Os SS são os parâmetros usados na caracterização das formas polimórficas (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

Os polimorfos fornecem padrões de difração facilmente reconhecíveis. A informação relatada por diferentes autores são as distâncias interplanares em ângstrom ou em nanômetro, ou calculadas a partir dos ângulos sobre os quais essas linhas de difração aparecem, o que determina a forma polimórfica (MARTINI; HERRERA, 2002). O principal método aplicado a lipídios consiste na norma AOCS CJ 2-95, aplicável a todos os triacilgliceróis que mantêm sua forma na temperatura de análise (acima de 25°C). O método não contém descrição de pré-tratamento das amostras. Estas são depositadas sobre uma placa de vidro ou alumínio, que gira em uma velocidade constante. O tempo de análise é de aproximadamente 30 min sob temperatura controlada (AOCS, 2004). Aperfeiçoamentos do equipamento são o difratômetro com programação de temperatura e o difratômetro com radiação síncroton – SXRD que permite, inclusive, o acompanhamento da solidificação de gordura com o tempo (SATO, 2000; TIMMS, 2003).

A identificação da forma polimórfica é realizada a partir dos seguintes picos característicos (AOCS, 2004; TIMMS, 1984):

Forma α : um pico (ou SS) em $4,15 \text{ \AA}$.

Forma β' : dois picos principais em 3,8 e 4,2 Å.

Forma β : um pico intenso em 4,6 Å que pode ser acompanhado de vários outros picos menores.

A difração de raios-X é usada como uma técnica auxiliar no estudo da interesterificação química, ajudando na previsão de aplicação de novas gorduras obtidas. Os padrões de difração de gorduras naturais e das interesterificadas apresentam picos mais largos do que os de compostos puros devido à presença de diversos triacilgliceróis nas células unitárias e à coexistência de óleo líquido (ROUSSEAU; MARANGONI; JEFFREY, 1998).

2.5.4 Microscopia sob luz polarizada

A microscopia sob luz polarizada é a técnica mais utilizada para visualizar a rede microestrutural de gorduras e tem sido aplicada com o objetivo de explicar as diferenças na textura desses materiais, apontando os diferentes tipos de cristais e as mudanças morfológicas que ocorrem durante o crescimento dos mesmos. Por meio dessa técnica observam-se também transformações nas formas polimórficas, por exemplo, decorrentes de interesterificação de gorduras (BERGER; JEWELL, POLITTT, 1979; ROUSSEAU; MARANGONI, 2002).

A fase líquida da rede cristalina é isotrópica, isto é, apresenta as mesmas propriedades óticas em todas as direções. Por isto parece ser escura sob a luz polarizada. A fase sólida é anisotrópica, apresenta uma orientação molecular definida e propriedades óticas que variam com a orientação da luz incidente, parecendo brilhante sob os polarizadores. O comportamento anisotrópico é conhecido como birrefringência (CAMPOS, 2005).

Não há metodologia oficial para esta determinação. Em geral, as amostras são previamente fundidas em temperatura que garanta a destruição do histórico cristalino. Com o auxílio de um tubo capilar pré-aquecido, deposita-se uma pequena gota sobre uma lamínula de vidro pré-aquecida. Uma lâmina de vidro superior, também pré-aquecida, é colocada sobre a lamínula de modo a evitar a presença de bolhas de ar e a produzir um filme delgado. Em seguida, as amostras

são cristalizadas na temperatura e durante o tempo desejado. A visualização sob o microscópio, em geral, é feita utilizando-se aumentos de 40, 100, 400 ou 1000 vezes (CAMPOS, 2005; NARINE; MARANGONI, 1999).

Quando a temperatura de cristalização da amostra é muito diferente do seu ponto de fusão, forma-se uma quantidade maior de cristais, de menor tamanho. Próximo do ponto de fusão são formados cristais pequenos e com uma forma indefinida, ou mesmo os cristais não se formam. Para facilitar a visualização de cristais, a temperatura de cristalização deve ser intermediária, isto é, não muito distante do ponto de fusão da gordura, pois assim formam-se poucos cristais e de tamanhos maiores. Pelas imagens obtidas é possível classificar os cristais de acordo com a morfologia e o tamanho. Para a análise quantitativa, são usados parâmetros numéricos, entre eles o número de cristais, o diâmetro médio dos cristais e a área cristalizada, que corresponde à razão entre a soma das áreas dos cristais e a área total da imagem. Esses resultados podem ser usados, por exemplo, para avaliar efeitos da reação de interesterificação (CAMPOS, 2005; GAMBOA; GIOIELLI, 2006).

2.5.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*)

A avaliação por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é a técnica de análise térmica mais difundida para avaliação de óleos e gorduras e permite a distinção entre gorduras mediante seu perfil térmico. Os fenômenos térmicos são observados pela variação de entalpia. É uma medida direta da energia envolvida em alterações físicas e químicas (TAN; CHE MAN, 2000).

A amostra (5-10 mg) é previamente fundida em temperatura que assegure a eliminação da memória cristalina e transferida para amostradores de alumínio que são seladas utilizando-se acessório próprio. Um segundo amostrador vazio é usado como referência. Ambos são submetidos a um programa controlado de temperatura. Se ocorre uma transição na amostra, energia térmica é adicionada ou removida da amostra ou do amostrador de referência, de maneira que seja

mantida a mesma temperatura. Este balanço equivale à energia de transição. O registro da curva de DSC ou termograma é expresso em termos de fluxo de calor *versus* temperatura ou tempo. O fenômeno térmico que ocorre na amostra se apresenta na forma de desvios da linha base na direção exotérmica ou endotérmica (ABDULKARIM; GHAZALI, 2007). A temperatura de pico de transição pode ser um indicador da forma polimórfica de um cristal, pois a forma cristalina mais estável possui um maior ponto de fusão (ZEITOUN et al., 1993).

Realizam-se dois tipos de análise: mudanças de fase exotérmicas de líquido para sólido (cristalização) ou mudanças de fase endotérmicas de sólido para líquido (fusão de material cristalino). Para a obtenção das curvas de cristalização de óleos e gorduras, a amostra fundida é resfriada em uma taxa controlada para a temperatura de cristalização desejada e mantida em condição isotérmica de estudo para permitir sua cristalização. As propriedades de fusão de uma gordura cristalizada são estudadas aquecendo-se a amostra em taxa constante até que a gordura esteja totalmente fundida, durante o aquecimento se mede o fluxo de calor em função do tempo e da temperatura.

Os resultados obtidos quando uma gordura cristalizada é fundida dependem da taxa e do tempo de cristalização. O comportamento térmico da amostra por DSC pode ser observado em gorduras após terem sido cristalizadas sob condições idênticas, mas armazenadas por diferentes períodos de tempo. (CAMPOS, 2005). A Figura 4 ilustra um exemplo de termograma obtido de análise térmica por DSC.

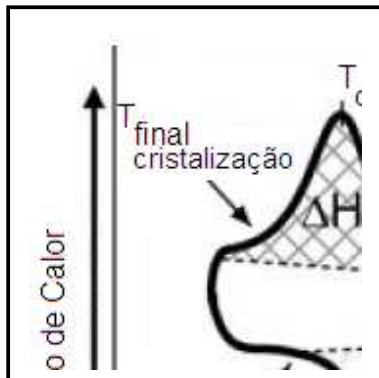


Figura 4 Calorimetria Diferencial de Varredura. Curvas de cristalização e de fusão. Parâmetros utilizados para caracterizar a amostra.

Fonte: Adaptado de Campos (2005).

Entre os parâmetros calculados para descrever o comportamento térmico de uma amostra, identificados na Figura 4, estão:

T_c e T_f – temperaturas de pico de cristalização e de fusão, respectivamente: correspondem à máxima evolução do pico, isto é, onde o efeito é máximo. Referem-se à temperatura em que a maioria das espécies lipídicas se cristaliza ou se funde, dependendo da transição de fase em questão. São influenciadas pela taxa de resfriamento ou aquecimento usadas na análise.

T_{oc} – temperatura *onset* de cristalização – é a temperatura em que são formados os primeiros cristais.

T_{of} – temperatura *onset* de fusão – é a temperatura em que a amostra começa a fundir.

T_f - temperatura final do fenômeno térmico para cristalização ou para fusão. No termograma é a temperatura na qual a curva retorna à linha base após a conclusão do fenômeno.

ΔH_c e ΔH_f – entalpias de cristalização e de fusão. Isto é, são entalpias de transição de fase.

A análise por DSC fornece os dados de temperaturas, entalpia e valores de entropia de fusão, cristalização e transições polimórficas que são necessários para o estudo de formas polimórficas e sua estabilidade térmica (SATO; UENO, 2005).

Outro uso do DSC, menos frequente, ocorre na determinação de conteúdo de gordura sólida. Os valores das áreas parciais sob o pico endotérmico são equivalentes ao percentual de sólidos que existem em determinada temperatura. Medidas de DSC tomadas em condições isotérmicas podem auxiliar em estudos de cinética de cristalização (METIN; HARTEL, 1998).

2.5.6 Textura

O método mais utilizado para medir consistência de gorduras plásticas e emulsões utiliza o penetrômetro de cone ou um analisador de textura (O'BRIEN, 2004). A medida da consistência é realizada a partir da distância percorrida pelo cone durante certo período de tempo, a uma velocidade constante e peso definido (AOCS, 2004).

Para se determinar a faixa de plasticidade, mede-se a consistência de um produto em diferentes temperaturas, isto é, na faixa de temperatura em que a gordura pode ser moldada ou trabalhada. Normalmente as amostras são analisadas em três a cinco temperaturas diferentes (de 4,4 a 37,8°C). As amostras são avaliadas quanto à maciez relativa em baixas temperaturas e quanto à firmeza em altas temperaturas (O'BRIEN, 2004).

Para expressar a consistência de gorduras há métodos que convertem a distância de penetração em uma unidade que independe do formato do cone e da força de penetração. O resultado é expresso como *yield value*, que corresponde à tensão absorvida antes da deformação permanente, expresso em gf/cm^2 ,

conforme a Equação 3. As gorduras se comportam como sólidos rígidos até que a tensão de deformação exceda o *yield value*, quando então começam a fluir como líquidos viscosos.

$$C = \frac{K \times W}{p^{1,6}} \quad (3)$$

em que: C é o *yield value* (gf/cm²); K é o fator que depende do ângulo do cone; W é a força total do sistema em gf (para um penetrômetro de cone); P é a distância de penetração em mm (HAIGHTON, 1959).

Dependendo da temperatura da aplicação, as gorduras podem ser classificadas em função da propriedade de espalhabilidade, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 Classificação de produtos gordurosos de acordo com o *yield value*.

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

Fonte: Haighton (1959).

REFERÊNCIAS

ABDULKARIM, S.M.; GHAZALI, H. M. Comparison of melting behaviors of edible oils using conventional and hyper differential scanning calorimetric scan rates, *ASEAN Food Journal*, v. 14, n.1, p. 25-35, 2007.

AGUILERA, J.M.; STANLEY, D.W.; BAKER, K.W. New dimensions in microstructure of food products. Review. *Trends in Food Science and Technology*, v. 11, p. 3-9, 2000.

AINI, I. N.; MISKANDAR, M. S. Utilization of palm oil and palm products in shortenings and margarines. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, p. 422–432, 2007.

ANVISA. Aprova o Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003. D.O.U. Diário Oficial da União, Poder Executivo, de 26 de dezembro de 2003.

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

ARONHIME, J. S. Application of thermal analysis (DSC) in the study of polymorphic transformations. *Thermochimica Acta*, v. 134, p. 1-14, 1988.

ARISHIMA, T. Screening of resistant triacylglycerols to the pancreatic lipase and their potentialities as digestive retardant. *Journal of Food Lipids*, v. 16, n. 1, 2009.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I. General theory. *Journal of Chemical Physics*, v. 7, p.1103-1112, 1939.

BARISON, Y. Palm oil. In: SHAHIDI, F. *Bailey's industrial oil and fat products. Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Chemical properties, and health effects. Sixth Edition v.2*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

BARRERA-ARELLANO, D.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M. C. A simple procedure to evaluate the performance of fats and oil at frying temperatures. *Grasas y Aceites*, v. 48, n. 4, p. 231-235, 1997.

BASSO, R. C. et al Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallisation of palm oil. *Food Chemistry*, v. 122, p. 1185–1192, 2010.

BERGER, K.G.; JEWELL, G.G.; POLLITT, R.J.M. Oils and fats. In: VAUGHAN, J. G. *Food microscopy*, ed. London: Academic Press, p.445-497, 1979.

BOCKISCH, M. *Fats and oils handook*. Champaign: AOCS Press, 1998. 838 p.

BRAIPSON-DANTHINE, S.; DEROANNE, C. Influence of SFC, microstructure and polymorphism on texture (hardness) of binary blends of fats involved in the preparation of industrial shortenings. *Food Research International*, v. 37, p. 941–948, 2004.

BRAIPSON-DANTHINE, S.; DEROANNE, C. Determination of solid fat content (SFC) of binary fat blends and use of these data to predict SFC of selected ternary fat blends containing low-erucic rapeseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, n. 7, p. 571-581, 2006.

CAMPOS, R. Experimental methodology. Chap 9. In: MARANGONI, A. G. *Fat crystal networks*. CRC Press, 2005.

CHIU, M. C.; GIOIELLI, L. A.; SOLIS, V. E. S. Fraccionamiento de la grasa abdominal de pollo. *Grasas y Aceites (Sevilla)*, Sevilla, v. 53, n. 3, p. 298-303, 2002.

CHIU, M. C.; GIOIELLI, L. A. Consistency of abdominal chicken fat, of its stearins and of its binary mixtures with bacon fat. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 3, n.1, p. 2002.

CHIU, M. C.; GIOIELLI, L. A. GRIMALDI, R. Lipídios estruturados obtidos a partir da mistura de gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média. II- Pontos de amolecimento e fusão. *Química Nova*, v. 31, n. 2, p. 238-243, 2008.

CHRISTIAN, J. W. The theory of transformation in metals and alloys, 2nd ed., London: Pergamon Press, 1975.

COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH. Thengumpillol N. B. Kaimal; Sanjit Kanjilal; Rachpudi B. N. Prasad; Ghafoorunissa. Int Cl C12P7/64, A23D7/00 US7517545. 28 aug. 2003. 14 apr 2009.

COUPLAND, J. Physical properties of lipids. Determination of solid fat content by nuclear magnetic resonance. In: WROLSTAD, R. E. et al. (eds) Current Protocols in Food Analytical Chemistry. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

CRAIG-SCHMIDT, M. C.; TEODORESCU, C. A. Trans-fatty acids in foods. In: CHOW, C. K. (ed.) Fatty acids in foods and their health implications. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.

CULLITY, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. New York: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978. 555. p.

DE GREYT, W.; HUYGHEBAERT, A.; KELLENS, M. Chemical and Physicochemical Modification of Lipids. In: CHRISTOPHE, A. B. Structural modified food fats: synthesis, biochemistry, and use. Champaign, Illinois: AOCS Publishing, 1998.

DEMAN, J. M. Consistency of fats: A review. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 10, n. 1, p. 82-87, 1983.

DEMAN, J. M.; DEMAN, L. Texture of fats. Chap 7. In: MARANGONI, A. G; NARINE, S. Physical Properties of Lipids. CRC Press, 2002.

DIJKSTRA, A. J. Revisiting the formation of trans isomers during partial hydrogenation of triacylglycerol oils European Journal of Lipid Science and Technology, v. 108, p. 249–264, 2006.

DOBARGANES, M. C.; PÉREZ-CAMINO, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. High performance size exclusion chromatography of polar compounds in heated and non-heated fats. *European Journal of Fat Science and Technology*, v. 90, n. 8, p. 308-311, 1988.

D'SOUZA, V. D.; DEMAN, J. M.; DEMAN, L. Short spacings and polymorphic forms of natural and commercial solid fats: a review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 67, n. 1, p. 835-843, 1990.

ERICKSON D. R. Practical handbook of soybean processing and utilization. Champaign: American Oil Chemists' Society, 1995.

FALASCA, S. L. *Crambe abyssinica*: An almost unknown crop with a promissory future to produce biodiesel in Argentina. *International Journal of hydrogen energy*, v. 35, p. 5808-5812, 2010.

FARR, W. E. Hydrogenation: Processing Technologies. In: SHAHIDI, F. Bailey's industrial oil and fat products. *Edible Oil and Fat Products: Processing Technologies*. Sixth Edition v.5, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

FDA, U.S.F.D.A. Trans fatty acid in nutrition: labeling, nutrient content claims and health claims. 2004. URL: <http://www.cfsan.fda.gov/label.html>.

FUNDAÇÃO MS. Crambe Cultivar FMS-Brilhante: uma opção rentável para a safrinha 2011 no Mato Grosso do Sul. Disponível em:< <http://www.fundacaoms.org.br>> Acesso em: 15 jul 2011.

GAMBOA, O.W.D.; GIOIELLI L. A. Comportamento de cristalização de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura de palmiste e óleo de peixe. *Química Nova*, v. 29, n. 4 p.646-653, 2006.

GHOTRA, B. S.; DYAL, S. D.; NARINE, S. S. Lipid shortenings: a review *Food Research International*, v. 35, n. 10, p. 1015-1048, 2002.

GONÇALVES, L. A. G. Análisis de lípidos: una visión práctica. In: BLOCK, J. M.; BARRERA-ARELLANO, D. (eds.). *Temas selectos en aceites y grasas*.

Procesamiento. Capítulo, ed. 1, São Paulo: Edgard Blücher Ltda, v. 1, p.365-399, 2009.

GROMPONE, M. A. Sunflower oil. In: SHAHIDI, F. Bailey's industrial oil and fat products. Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Chemical properties, and health effects. Sixth Edition v.2, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ESTEVES, W. Características de gorduras comerciais brasileiras. Brazilian Journal of Food Technology, v. 3, p. 159-164, 2000.

GRIMALDI, R., GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. Otimização da reação de interesterificação química de óleo de palma. Química Nova. v. 28, p. 633-636, 2005.

HAIGHTON, A. J. The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 36, n. 8, p. 345-348, 1959.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty methyl esters from lipids. Laboratory Practice, v. 22, p. 475 - 77, 1973.

HAYES, D. Enzyme-Catalyzed Modification of Oilseed Materials to Produce Eco-Friendly Products. Review. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 81, n. 12, p. 1077-1103, 2004.

HIMAWAN, C.; STAROV, V. M.; STAPLEY, A. G. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. Advances in Colloid and Interface Science, v. 122, n. 1-3, p. 3-33, 2006.

HUSTEDT, H. H. Interesterification of edible oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 53, n. 6, p. 390-392, 1976.

ILLINGWORTH, D. Fractionation of fats. In. MARANGONI, A. G.; NARINE, S. S. Physical Properties of Lipids. New York: Marcel Dekker, 2002.

INOUE, T. et al. Solid liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures. 1. Oleic/stearic acid and oleic/behenic acid mixtures. *Chemistry and Physics of Lipids*. V. 127, n. 2, p. 143-152, 2004.

JASPER, S, et al. Análise energética da cultura do crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) produzida em plantio direto. *Engenharia Agrícola* v. 30, p. 395-403, 2010.

JULIAN, M. Crystallography. In: COOPER, C. Organic chemist's desk. 2nd ed., Boca Ratón: CRC Press, 2011.

KANJILAL, S. et al Synthesis and estimation of calorific value of a structured lipid–potential reduced calorie fat. *Lipids*, v. 34, n. 10, p. 1045-1055, 1999.

KARUPAIAH, T.; NOOR, M. I.; SUNDRAM, K. Dietary fatty acids and their influence on blood lipids and lipoproteins. In: AKOH, C.; LAI, O-M. (eds.) *Healthful lipids*. Champaign, AOCS Press, 2005.

KODALI, D. R.; LIST, G. R. Trans fats alternatives. Champaign, Illinois: AOCS, 2005.

KOJIMA, K. et al. Structured triacylglycerol containing behenic and oleic acids suppresses triacylglycerol absorption and prevents obesity in rats. *Lipids in Health and Disease*, v. 9, n. 77, p 1-6, 2010.

LAMBELET, P.; RAEMY, A. Iso-solid diagrams of fat blends from thermal analysis data. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 60, n. 4, p. 845-847, 1983.

LAWLER, P. J.; DIMICK, P. S. Crystallization and polymorphism of fats. In: AKOH, C. C.; MIN D. B. (ed.) *Food Lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology*. Boca Raton: CRC Press, 2002.

LIST, G. R. et al. "Zero trans " margarines: Preparation, structure, and properties of interesterified soybean oil-soy trisaturate blends. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 54, n. 10, p. 408-413, 1977.

LUKONGE, E.; LABUSCHAGNE, M.T.; HUGO, A. The evaluation of oil and fatty acid composition in seed of cotton accessions from various countries. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 87, p. 340-347, 2007.

MARANGONI, A. G. Crystallography. Chap 1. In MARANGONI, A. G. *Fat crystal networks*. New York: Marcel Dekker, 2005.

MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. R. Engineering triacylglycerols: The role of interesterification. Review. *Trends in Food Science and Technology*, v. 6, p. 329-335, 1995.

MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. R. The Effects of interesterification on the physical properties of fats. Chap 13. In: MARANGONI, A. G; NARINE, S. *Physical Properties of Lipids*. CRC Press, 2002.

MÁRQUEZ-RUIZ, et al. Rapid, quantitative determination of polar compounds in fats and oil by solid-phase extraction and size-exclusion chromatography using monostearin an internal standard. *Journal of Chromatography*, v. 749, p. 55-60, 1996.

MARTINI, S.; HERRERA, M. L. X-ray diffraction and crystal size, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 79, n. 3, p. 315-316, 2002.

MATOVIC, M.; VAN MILTENBURG, J. C. Thermal properties of tristearin by adiabatic and differential scanning calorimetry. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 50, p. 1624-1630, 2005.

MENG, Z. et al. Specialty fats from beef tallow and canola oil: establishment of reaction conditions, characterization of products, and evaluation of crystal stability. *Food Biophysics*, v. 6, p.115-126, 2011.

MENSINK, R. P.; PLAT, J.; TEMME, E. H. M. Dietary fats and coronary heart diseases. In: AKOH, C. C.; MIN, D. B. *Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology*. New York: Marcel Dekker, 2002.

MENSINK, R. P. et al. Effects of dietary fatty acids and carbohydrates on the ratio of serum total to HDL cholesterol and on serum lipids and apolipoproteins: a meta-analysis of 60 controlled trials. *American Journal of Clinical Nutrition*, v.77, p.1146–55, 2003.

METIN, S.; HARTEL, R. W. Thermal analysis of isothermal crystallization kinetics in blends of cocoa butter with milk fat or milk fat fractions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 75. n. 11, p. 1617-1624, 1998.

METIN, S.; HARTEL, R. W. Crystallization of fats and oils. Chap 2. In: SHAHIDI, F. *Bailey's industrial oil and fat products. Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Chemical properties, and health effects. Sixth Edition v.1*, Hoboken, New Jersey: Wiley Interscience, 2005.

MOZAFFARIAN, D. Trans fatty acids and cardiovascular disease. *The New England Journal of Medicine*, v. 354, p. 1601-1613, 2006.

NARINE, S. S.; MARANGONI, A. G. Microscopic and rheological studies of fat crystal networks. *Journal of Crystal Growth*, v. 198-199, part 2, p. 1315-1319, March 1999.

NIESCHLAG, H. J.; WOLFF, I. A. Industrial uses of high erucic oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 48, n. 11, p. 723-727, 1971.

NIESCHLAG, H. J. et al. Synthetic wax esters and diesters from crambe and limnanthes seed oils. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*. v. 16, n. 3, 1977.

NORRIS, F. A.; MATTIL, K. F. Interesterification reactions of triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 23, n. 9, p. 289-291, 1946.

O'BRIEN, R. D. *Fats and oils: formulating and processing for applications*. New York: CRC, 2004.

O'BRIEN, R. D. et al. Cottonseed oil. In: SHAHIDI, F. Bailey's industrial oil and fat products. Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Chemical properties, and health effects. Sixth Edition v.2, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

PADOVESE, R.; MANCINI FILHO, J. Ácidos graxos trans. Cap. 36. In: CURI, R.; et al. Entendendo a gordura: os ácidos graxos. São Paulo: Manole, 2002.

PRZYBYLSKI, R. et al Canola Oil. In: SHAHIDI, F. (ed) Bailey's industrial oil and fat products. Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Chemical properties, and health effects. Sixth Edition v. 2, Hoboken, New Jersey: Wiley Interscience, 2005.

RAMAMURTHI, S.; MCCURDY, A. R. Interesterification: current status and future prospects. In: PRZYBYLSKI, R.; MCDONALD, B. E. (eds.) Development and processing of vegetable oils for human nutrition. Champaign, Illinois: AOCS Publishing, 1996.

RIBEIRO, A. P. B. et al. Interesterificação química: alternativa para gorduras zero trans. Química Nova, v. 30, n. 5, p.1295-1300, 2007.

RIBEIRO, A. P. B. et al. Interesterificação química de óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado: influência do tempo de reação. Química Nova, v. 32, n. 4, p. 939-945, 2009a.

RIBEIRO, A.P.B. et al. Zero *trans* fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Physico-chemical properties and food applications. Food Research International. Ontario, v.42, p.401-410, 2009b.

RIBEIRO, A.P.B. et al. Thermal Behavior, Microstructure, Polymorphism, and Crystallization Properties of Zero Trans Fats from Soybean Oil and Fully Hydrogenated Soybean Oil. Food Biophysics, v. 4, p. 106–118, 2009c.

RIBEIRO, A.P.B. et al. Effect of chemical interesterification on physicochemical properties and industrial applications of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. Journal of Food Lipids, v. 16, p. 362–381, 2009d.

RIBEIRO, A.P.B. et al. Influence of chemical interesterification on thermal behavior, microstructure, polymorphism and crystallization properties of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends Food Research International, v. 42, p.1153–1162, 2009e.

RIBEIRO, A. P. B. et al. Interesterification: Alternative for obtaining zero trans fat bases for food applications. In: HAGHI, A. K. (ed) Advances in Food Science and Technology, ed. 1, New York: Nova Science Publishers 1, 2010.

RODRIGUES, J. N.; GIOIELLI, L. A. Chemical interesterification of milkfat-corn oil blends. Food Research International, Amsterdam, v. 36, n. 2, p. 149-159, 2003.

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.

ROUSSEAU, D. R.; MARANGONI, A. G. The Effects of Interesterification on the Physical Properties of Fats. Chap 13. In: MARANGONI, A. G; NARINE, S. Physical Properties of Lipids. CRC Press, 2002.

SAKAMOTO. M. et al. Effects of adding polyglycerol behenic acid esters on the crystallization of palm oil. Journal of Oleo Science, v. 52, n. 2, p.39-645, 2003.

SATO, K. Solidification and phase transformation behaviour of food fats: a review. European Journal of Lipid Science and Technology. 101, n. 12, 2000.

SATO, K.; UENO, S. Polymorphism in fats and oils. Chap 3. In: SHAHIDI, F. (ed) Bailey's industrial oil and fat products. Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Chemical properties, and health effects. Sixth Edition v.1, Hoboken, New Jersey: Wiley Interscience, 2005.

SHI, Y.; LIANG, B.; HARTEL, L. W. Crystal morphology, microstructure, and textural properties of model lipid systems. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 82, n. 6, p. 399-408, 2005.

SILVA, R. C. et al. The effects of enzymatic interesterification on the physical-chemical properties of blends of lard and soybean oil. *Food Science and Technology*, v. 42 p. 1275–1282, 2009.

SILVA, R. C.; ESCOBEDO, J. P.; GIOIELLI, L. A. Comportamento de cristalização de lipídios estruturados por interesterificação química de banha e óleo de soja. *Química Nova*, v. 31, n. 2, p. 330-335, 2008.

SILVA, R. C. et al. Structured lipids obtained by chemical interesterification of olive oil and palm stearin. *Food Science and Technology*, v. 43, p. 752–758, 2010.

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.

SOARES, F. A. S. M. et al. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of blends of palm stearin and palm olein. *Food Research International*, v. 42 p. 1287–1294, 2009.

SPENCER, G. F.; NIESCHLAG, H. J.; ROTHFUS, J.A. Secondary products from high pressure hydrogenation of crambe oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 51, n. 10, p. 451-455, 1974.

SREENIVASAN. B. Interesterification of fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 55, n. 11, p. 796-805, 1978.

STAUFFER, C. E. *Fats and oils*. Eagan Press handbook series. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 1996.

TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B. Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: comparison of thermal properties and chemical composition. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77, n. 2, p. 143-155, 2000.

TIMMS, R. E. *Phase Behavior of Fats and Their Mixtures*, *Progress in Lipid Research*, v. 23, n.1, p.1-38, 1984.

TIMMS, R. E. Confectionery fats handbook. Dundee: The Oily Press, 2003.

TIMMS, R. E. Physical Properties of Oils and Mixtures of Oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 62, n. 2, p. 241-249, 1985.

TYNEK, M.; LEDÓCHOWSKA, E. Structured triacylglycerols containing behenic acid: preparation and properties. Journal of Food Lipids, v. 12, p. 77–89, 2005.

UNILEVER UNILEVER LTD. GB. Brian Leonard Caverly; Gerard Joseph Hendrik Meertens; John Barry Rossel. Edible fats. Int Cl¹¹C3/00. GB121432. 9 aug. 1967, 2 dec. 1970 LTD. GB. Brian Leonard Caverly; Gerard Joseph Hendrik Meertens; John Barry Rossel. Edible fats. Int Cl¹¹C3/00. GB121432. 9 aug. 1967, 2 dec. 1970.

UNILEVER LTD. GB. Adrianus Jacobus Lansbergen; Robert Schijf. Fats rich in behenic and stearic and/or palmitic acids. Int Cl¹¹C003/00. AU 643763. 28 mar. 1991, 10 oct. 1991.

USDA. United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service Oilseeds: world markets and trade. Jun 2011. (Circular Series)

VALENZUELA, A.; NIETO, S. Biotecnología de lípidos: Uso de lipasas para la modificación estructural de grasas y aceites Grasas y Aceites, v 45, n 5, p.337-343, 1994.

VALENZUELA, A.; DELPLANQUE, B.; TAVELLA, M. Stearic acid: a possible substitute for trans fatty acids from industrial origin. Grasas y Aceites, v. 62, n.2, abril-junio, p.131-138, 2011.

VARGAS-LOPEZ, J. M. et al. Processing of crambe for oil and isolation of erucic acid. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 76, n. 7, p. 801-809, 1999.

VEMURI, M.; KELLEY, D. S. The effects of dietary fatty acids on lipid metabolism. In: CHOW, C. K. (ed.) Fatty acids in foods and their health implications. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.

WATKINS, B. A. et al. Dietary Lipids and Health. Chap 15. In: SHAHIDI, F. Bailey's industrial oil and fat products. Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Chemical properties, and health effects. Sixth Edition v.1, Hoboken, New Jersey: Wiley Interscience, 2005.

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.

WHITE, P. J. Fatty acids in oilseeds (vegetable oils). In: CHOW, C. K. (ed) Fatty acids in foods and their health implications. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.

ZALIHA, O. Crystallization properties of palm oil by dry fractionation Food Chemistry, v. 86, p. 245–250, 2004.

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

3 INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DE ÓLEO DE *Crambe abyssinica* (HOCHST) TOTALMENTE HIDROGENADO COM ÓLEO DE SOJA. I. PROPRIEDADES FÍSICAS PARA APLICAÇÕES EM ALIMENTOS

Andréa Madalena Maciel Guedes, Ming Chih Chiu, Ana Paula Badan Ribeiro, Roberta Claro da Silva, Luiz Antonio Gioielli, Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

Journal of the American Oil Chemist's Society
(submetido para publicação)

Interesterificação química de óleo de *Crambe abyssinica* (Hochst) totalmente hidrogenado com óleo de soja. I. Propriedades físicas para aplicações em alimentos

Andréa Madalena Maciel Guedes, Ming Chih Chiu, Ana Paula Badan Ribeiro, Roberta Claro da Silva, Luiz Antonio Gioielli, Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o processo de interesterificação química de misturas de óleo de soja (OS) e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH), rico em ácido behênico, em diferentes proporções: 80:20, 75:25, 70:30, 65:35 e 60:40 (m/m), respectivamente. As misturas e as gorduras interesterificadas foram avaliadas quanto à composição em ácidos graxos, composição em triacilgliceróis (TAG), distribuição regioespecífica, ponto de fusão, perfil de sólidos e textura a fim de apontar possíveis aplicações em produtos alimentícios. A análise regioespecífica dos triacilgliceróis demonstrou inserção randomizada de ácidos graxos saturados na posição *sn*-2 do glicerol nas amostras interesterificadas, sendo estas alterações mais marcantes para *sn*-2 quando comparadas à distribuição nas posições *sn*-1 e *sn*-3. A adição progressiva de OCTH às misturas causou acréscimo no conteúdo de gordura sólida e no ponto de fusão das mesmas. A interesterificação química alterou o perfil de sólidos e o ponto de fusão das misturas em todas as proporções, em função do rearranjo dos ácidos graxos nos triacilgliceróis constituintes, gerando novos TAG. A modificação da composição de TAG decorrente da interesterificação promoveu maior miscibilidade entre as frações de OS e OCTH, conforme comprovado pelos diagramas de isossólidos. Houve aumento da consistência das misturas após a interesterificação química. A gordura interesterificada 70:30 apresentou características adequadas para uso geral. A gordura interesterificada 60:40 se mostrou com consistência mais indicada para uso como base estruturante,

devendo-se evitar uso direto sem diluição em óleo de formulação. A gordura interesterificada 65:35 a 35°C apresentou plasticidade adequada para uso em margarinas em produtos com teores lipídicos inferiores a 80%. O OCHT, rico em ácido behênico, que não está associado a elevação nos níveis de colesterol total e LDL, apresentou-se viável para uso alimentício, evitando uso de gorduras láuricas, comprovadamente sensíveis à rancificação hidrolítica, na busca de gorduras *low trans* alternativas.

Palavras-chaves: *Crambe abyssinica* (Hochst), óleo de soja, interesterificação química, ácido behênico, conteúdo de gordura sólida, triacilgliceróis.

INTRODUÇÃO

A interesterificação química de misturas de óleos vegetais totalmente hidrogenados com óleos líquidos ou de gorduras naturais tem sido considerada uma das formas de se obter diversas gorduras *low trans*, com diferentes potenciais de aplicação^{1,2}.

A consistência de uma gordura influencia certas propriedades físicas desejáveis em produtos alimentícios tais como margarinas e gorduras especiais. Uma das técnicas utilizadas para adequar a consistência de materiais gordurosos é a hidrogenação parcial de óleo vegetal. Entretanto, esta técnica gera grande quantidade de ácidos graxos *trans* em alimentos. Muitas pesquisas informam que a ingestão de ácidos graxos *trans* aumenta os níveis de colesterol LDL (*low-density lipoprotein*) no sangue, aumentando o risco de doenças cardiovasculares. Esta controvérsia acerca da hidrogenação parcial é uma das causas da tendência da substituição de gorduras hidrogenadas por gorduras interesterificadas³.

Dentre as soluções propostas para a obtenção de gorduras *low trans* com diferentes aplicações, tem-se recorrido à mistura de óleos láuricos que podem vir a provocar problemas de oxidação hidrolítica nos produtos, gerando sabor equivalente a sabão. Limita-se ao máximo uso de 12% de fonte láurica em formulações gordurosas *low trans*, parâmetro este apregoado pelas indústrias.

Óleo de soja é uma matéria-prima de grande disponibilidade, de baixo custo, de bom valor nutricional, além de possuir funcionalidade para ser aplicada em produtos gordurosos².

Crambe abyssinica (Hochst), planta que tem origem na região do Mediterrâneo com prevalência também na Ásia e na Europa ocidental, apresenta 35-60% de óleo e 20-40% de proteína em suas sementes. Entre os ácidos graxos presentes no óleo destacam-se: erúcico C-22:1, 58-66%, oléico C-18:1, 17,2%, linoléico C-18:2, 8,7%, linolênico C-18:3, 5,2% e gadoléico C-20:1, 3,4%⁴. O óleo de crambe não tem sido relatado na literatura alimentícia por conter elevado teor de ácido erúcico, indesejável para este fim. No entanto, a hidrogenação total elimina todas as duplas ligações e converte ácido erúcico em ácido behênico C-22:0, que não possui restrição alimentícia⁵. Estas modificações conferem a esta gordura características adequadas para possíveis aplicações em produtos com perfil sensorial específico.

No Brasil, a cultura do crambe vem sendo desenvolvida em decorrência do mercado de biodiesel, que tem buscado fontes alternativas de energia em espécies vegetais. O crambe tem demonstrado boa adaptação, em cultivos que visam reduzir a rotação de cultura no inverno. Dados energéticos da cultura em Botucatu (Brasil) são relatados por Jasper et al⁶.

No presente trabalho propõe-se o uso de um óleo de fonte alternativa não láurica (crambe) modificado por hidrogenação total que consiste em uma fração lipídica de alto ponto de fusão e zero *trans*. Interesterificada quimicamente com óleo de soja, esta gordura pode resultar em frações lipídicas de interesse na indústria de alimentos. Destaca-se o fato de que no presente trabalho se apresenta pela primeira vez o óleo de crambe totalmente hidrogenado para fins alimentícios.

O objetivo deste trabalho foi avaliar propriedades físico-químicas e reológicas de novas gorduras *low trans* obtidas a partir das misturas binárias de OS (óleo de soja refinado) com 20%, 25%, 30%, 35% e 40% de OCH (óleo de

crambe totalmente hidrogenado) quimicamente interesterificadas visando sua aplicação em alimentos.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

Matérias-primas

Foi utilizado óleo de soja comercial recém refinado. Óleo de crambe foi extraído pela empresa Caramuru Alimentos S.A. (Itumbiara, Goiás, Brasil) e refinado e hidrogenado pela empresa Cargill Agrícola S.A. (Itumbiara, Goiás, Brasil). Para a interesterificação química foi utilizado como catalisador o metóxido de sódio (em pó, anidro, Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil).

Misturas

As misturas foram preparadas nas seguintes proporções: óleo de soja:óleo de crambe totalmente hidrogenado (% , m/m): 80:20, 75:25, 70:30, 65:35, 60:40.

Métodos

- *Reação de interesterificação química:* em escala laboratorial, 100 g de cada mistura, sob agitação magnética, 0,4% (m/m) de metóxido de sódio, tempo de reação de 20 min, temperatura de 100°C, sob vácuo, de acordo com a otimização realizada por Grimaldi et al⁷. Para interromper a reação foi solução de ácido cítrico 5%.
- *Índice de peróxido:* Método AOCS Cd 8-53⁸.
- *Ácidos graxos livres:* Método AOCS Ca 5a-40⁸.
- *Composição em ácidos graxos:* Método AOCS Ce 1f-96⁸. Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram preparados de acordo com o método de Hartman e Lago⁹. As condições de operação do cromatógrafo foram: Cromatógrafo

Gasoso Capilar CGC Agilent 6850 Series GC System, dotado de coluna capilar DB-23 Agilent (50% cianopropil-metilpolisiloxano), dimensões: 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de filme. Condições de análise: temperatura do forno: 110°C- 5min, 110°C-2 15°C (5°C/min), 215°C-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.

- *Índice de iodo e Índice de saponificação*: Calculados a partir da composição em ácidos graxos segundo os métodos AOCS Cd 1C-85 e AOCS Cd 31-94⁸, respectivamente.
- *Composição em triacilgliceróis (TAG)*: A análise da composição em TAG foi realizada em cromatógrafo gasoso capilar CGC Agilent 6850 Series GC System. Coluna capilar DB-17HT Agilent Catalog 122-1811 (50%-fenilmetilpolisiloxano), 5 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,15µm de filme. Condições de análise: injeção split, razão de 1:100; temperatura da coluna: 250°C, programada até 350°C à razão de 5°C/ min; gás de arraste: hélio, em vazão de 1,0 mL/min; temperatura do injetor: 360°C; temperatura do detector: 375°C; volume injetado: 1,0 µL; concentração da amostra: 10 mg/mL de tetrahidrofurano. A identificação dos grupos de TAGs foi realizada mediante comparação dos tempos de retenção, segundo os procedimentos de Antoniosi Filho, Mendes e Lanças¹⁰.
- *Distribuição regioespecífica*. Utilizou-se como método quantitativo para análise regioespecífica a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³C de alta resolução (RMN ¹³C). As amostras foram analisadas em espectrômetro de RMN Brüker Advance DPX 300. A determinação de ¹³C foi feita a 75,8 MHz com probe multinuclear de 5 mm, a 30°C, segundo metodologia descrita por Vlahov¹¹. As determinações foram feitas em triplicata.

- *Classes de lipídios.* As amostras foram diluídas na proporção 1:100 em tetrahidrofurano e analisadas (20 µL) em cromatógrafo líquido equipado com injetor Rheodyne 7725i e bomba Waters 510 (Waters Associates, Milford, Mass., USA), com duas colunas Ultrastyrigel (100 Å e 500 Å) (Waters Associates, Milford, Mass., USA), 25 cm x 0,77 cm I.D., empacotadas com copolímero de estireno-divinilbenzeno (aproximadamente 10 mm), conectadas em série e com um detector de índice de refração (Hewlett Packard, Califórnia, EUA). Condições: fase móvel: tetrahidrofurano (grau HPLC); fluxo: 1 mL/min; volume injetado: 20,0 µL. As famílias de compostos foram identificadas por comparações dos tempos de eluição com padrões de: triacilgliceróis (TG), diacilgliceróis (DG) e monoacilgliceróis (MG) e ácidos graxos livres (AG). A análise foi realizada em duplicata¹².
- *Conteúdo de gordura sólida (CGS):* Método AOCS Cd 16b-93⁷: método direto, com leitura das amostras em série, nas temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 e 65°C, com temperagem para gorduras não estabilizadas. Equipamento: espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) Bruker mq20 Minispec, com auxílio de banhos secos de alta precisão (0–70°C) Tcon (Duratech, EUA).
- *Construção dos diagramas de isossólidos:* Os diagramas foram construídos a partir dos dados obtidos experimentalmente por RMN, de acordo com Ribeiro et al¹³.
- *Ponto de fusão:* O ponto de fusão foi calculado para a temperatura correspondente ao teor de sólidos igual a 4% obtido da curva de sólidos por ressonância magnética nuclear (RMN)¹⁴.
- *Análise de consistência:* Foi determinada utilizando o equipamento analisador de textura TA.XT Plus (Stable Micro Systems), controlado por microcomputador. Condicionamento das amostras: em incubadora durante 24 h a 5°C. Determinações a: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 45°C. Cone de acrílico com ponta

não truncada e ângulo de 45°. Determinações em triplicata. Condições: distância: 10 mm; velocidade: 2 mm/s; tempo: 5 s¹². Foi obtida a força de compressão em (gf). Os dados de penetração foram convertidos em *yield value*, conforme Haighton¹⁵: $C = \frac{K \times W}{p^{1,6}}$, em que: C = *yield value*, em gf/cm²; K = fator dependente do ângulo do cone (igual a 4700 para cone de 45°); W = força de compressão (gf); p = profundidade de penetração (10 mm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das amostras

A Tabela 1 apresenta a composição em ácidos graxos e os valores de índice de iodo e índice de saponificação das matérias-primas e das misturas binárias. Os ácidos graxos predominantes no óleo de soja foram os ácidos linoléico C-18:2 (51,9%), ácido graxo essencial é importante do ponto de vista nutricional, além de oléico C-18:1 (27,6%) e palmítico C-16:0 (10,9%). Os resultados estão de acordo com a literatura¹. Ácido linoleico, por ser um ácido graxo essencial, é importante do ponto de vista nutricional.

O óleo de crambe totalmente hidrogenado apresentou entre seus ácidos graxos predominantes os ácidos behênico C-22:0 (55,9%), esteárico C-18:0 (31,6%) e araquídico C-20:0 (6,3%). Estes ácidos graxos são formados a partir da saturação das duplas ligações de ácidos graxos do óleo de crambe, principalmente C-22:1, C-20:1, C-18:1, C-18:2 e C-18:3, respectivamente, de acordo com a literatura^{16,17,18}. A soma dos ácidos graxos saturados nas misturas variou de 32,7% a 49,6%.

Os índices de iodo calculados das matérias-primas e das misturas estão de acordo com o esperado quando se trata de grau de insaturação da amostra. O índice de saponificação das misturas possui valores intermediários entre os de OS e OCTH, uma vez que estão relacionados com os tamanhos das cadeias de ácidos graxos.

O ácido behênico pode auxiliar na prevenção de obesidade e de doenças cardiovasculares por possuir baixa biodisponibilidade quando comparado com outros ácidos graxos saturados¹⁹.

O ácido esteárico C-18:0, contido tanto no OCHT quanto no OS, e distribuído nas misturas, não contribui para o aumento de colesterol sérico²⁰.

Tabela 1 Composição em ácidos graxos (%), índice de iodo (g I₂/100g) e índice de saponificação (mg KOH/g) das matérias-primas - óleo de soja (OS) e óleo de crame totalmente hidrogenado (OCHT) - e das misturas binárias (OS:OCHT)

Ácidos graxos		Ácido graxo (%)						
		OS: OCHT (%m/m)						OCHT
		OS	80:20	75:25	70:30	65:35	60:40	
C-12:0	La - láurico	N.D.	N.D.	N.D.	0,0	0,1	0,1	0,2
C-14:0	M - mirístico	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C-16:0	P - palmítico	10,9	9,2	8,5	8,3	7,9	7,5	2,8
C-16:1	Po - palmitoléico	0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C-18:0	St - esteárico	3,1	9,1	10,4	11,8	13,2	14,7	31,6
C-18:1	O - oléico	27,6	21,8	20,0	19,1	17,7	16,4	0,3
C-18:2	L - linoléico	51,9	40,3	37,5	35,7	33,1	30,7	0,2
C-18:3	Ln - linolênico	5,1	3,9	3,7	3,5	3,2	3,0	N.D.
C-20:0	A - araquídico	0,3	1,5	1,9	2,1	2,4	2,7	6,3
C-20:1	Ga - gadoléico	0,2	1,2	0,2	0,2	0,2	0,2	N.D.
C-22:0	B - behênico	0,5	12,2	16,8	18,1	21,1	23,6	55,9
C-22:1	E - erúcico	N.D.	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,6
C-24:0	Lg - lignocérico	0,2	0,6	0,8	0,8	0,9	1,0	2,1
TOTAL		100	100	100	100	100	100	100
Σsaturados		15,1	32,7	38,5	41,4	45,7	49,6	99,0
Σinsaturados		84,9	67,3	61,5	58,6	54,3	50,4	1,0
Poli/Sat		-	1,4	1,1	0,9	0,8	0,7	-
I. I.		127	99	92	88	81	75	<1
I. S.		192	187	185	185	183	182	169

OS: óleo de soja; OCHT: óleo de crame totalmente hidrogenado; Poli: poli-insaturados; Sat: saturados; I. I.: índice de iodo (g I₂/100 g); I. S.: índice de saponificação (mg KOH/g); N.D.: não detectado.

Observa-se que a relação entre ácidos graxos poli-insaturados/saturados das misturas 80:20 e 75:25, que também se mantém após a interesterificação, adequa-se à recomendação de no mínimo 1:1²¹.

Do ponto de vista nutricional e da ingestão de ácidos graxos saturados, para adição em produtos alimentícios, é interessante que as misturas e gorduras interesterificadas 70:30, 65:35 e 60:40 sejam diluídas em óleo líquido. A gordura interesterificada 70:30, sendo utilizada na formulação de bolos, por exemplo, seria responsável por menos de 1 g no conteúdo de gordura saturada por porção, caso seja a única fonte de gordura do produto. Tal produto, contendo 9% de gordura, seria considerado *zero trans* (conteúdo de isômeros *trans* menor ou igual a 0,2 g/porção e com menos de 2% de gordura saturada por porção), segundo a legislação brasileira²². A ingestão de ácidos graxos saturados pode ter tanta ou maior implicação à saúde do que a de ácidos graxos *trans*²³. Mundialmente tem sido apresentados critérios para uso dos apelos nutricionais nas rotulagens para diversos tipos de componentes alimentícios (sal, *trans*, açúcar, ferro, etc.) e a tendência atual é da associação de isômeros *trans* a um teor mínimo de gordura saturada por porção. São estratégias da Organização Mundial da Saúde (OMS) para a prevenção de doenças crônicas, tais como as doenças cardiovasculares, por meio do Codex Alimentarius²⁴.

Indicações de uso máximo de 8% de ácido behênico em formulações são indicados por organizações reguladoras internacionais que também recomendam 0,3 g de C-22:0/pessoa/dia²⁵. Os produtos formulados devem atentar a esta recomendação após elaborados para que o valor nutricional inserido seja adequado.

Composição em triacilgliceróis (TAG) e diacilgliceróis (DAG)

A Tabela 2 mostra a composição dos principais TAG do óleo de soja (OS), do óleo de crumbe totalmente hidrogenado (OCTH) e de suas misturas antes da interesterificação. Para melhor avaliação das alterações ocorridas, os TAG foram divididos por grupos que expressam o número de carbonos totais.

Tabela 2 Composição em triacilgliceróis (%) individuais e quanto ao número de carbono (NC) das matérias-primas e das misturas binárias antes da interesterificação.

Concentração de TAG (%)								
TAG por NC	TAG	OS	OS:OCTH (%m/m)					OCTH
			80:20	75:25	70:30	65:35	60:40	
C ₅₀	PPSt	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,9
	POP	1,0	0,8	0,8	0,8	0,7	0,8	N.D.
	PLP	2,4	1,9	1,8	1,7	1,6	1,4	N.D.
	total	3,4	2,7	2,6	2,5	2,3	2,2	0,9
C ₅₂	PStSt	N.D.	N.D.	N.D.	0,2	0,5	0,7	2,0
	POO	5,6	4,6	4,5	3,7	3,6	3,1	N.D.
	PLO	11,1	8,5	8,1	7,6	7,2	6,8	N.D.
	PLL	13,9	10,5	10,2	9,6	9,0	8,1	N.D.
	PLnL	3,1	2,3	2,1	2,0	1,9	1,8	N.D.
	total	33,7	25,9	24,9	23,1	22,2	20,5	2,0
C ₅₄	StStSt	N.D.	1,2	1,2	1,4	1,6	1,6	3,8
	OOO	7,3	7,4	6,4	5,4	4,8	5,9	N.D.
	OLO	14,5	12,0	10,3	11,2	10,2	9,0	N.D.
	OLL	17,8	14,7	15,1	13,5	12,9	11,7	N.D.
	LLL	18,7	13,6	13,1	12,6	10,8	10,8	N.D.
	LLnL	4,5	4,8	4,7	4,3	4,5	4,3	N.D.
	total	62,8	53,7	50,8	48,4	44,8	43,3	3,8
C ₅₆	PStB	N.D.	3,2	3,7	3,8	4,3	4,0	10,1
C ₅₈	StStB	N.D.	1,9	1,7	2,7	3	3,4	8,3
C ₆₀	StAB	N.D.	2,3	3,1	3,8	4,6	5,2	15,0
C ₆₂	StBB	N.D.	5,8	6,0	6,3	6,8	8,0	29,3
C ₆₄	ABB	N.D.	1,6	3,2	4,7	4,9	5,8	16,3
C ₆₆	BBB	N.D.	2,3	3,3	3,8	6	6,4	10,8
C ₆₈	BBLg	N.D.	0,6	0,7	0,9	1,1	1,2	3,5

OS: óleo de soja; OCTH: óleo de crambe totalmente hidrogenado; P: ácido palmítico; St: ácido esteárico; O: ácido oléico; L: ácido linoléico; Ln: ácido linoléico; B: ácido behênico; A: ácido araquídico; Lg: ácido lignocérico; N.D.: não detectado.

Os TAG predominantes do OS foram LLL, OLL e OLO. Para OCTH predominaram os TAG StBB, ABB e StAB, com 29,3, 16,3 e 15,0%, respectivamente.

Os TAG C₅₂, formados, principalmente, por ácidos graxos C₁₆ e C₁₈, monosaturados antes da interesterificação, tiveram diminuição de 21 a 30 % de seu conteúdo após a reação (Tabela 3) com a possível migração de ácidos graxos insaturados para os TAG C₅₆ aumentando a faixa de TAG de ponto de fusão intermediário. Os TAG C₅₄, formados por ácidos graxos C₁₈ triinsaturados ou triinsaturados, tiveram ligeira redução após a interesterificação. Os TAG C₆₀ tiveram aumento de 19 a 35%.

A interesterificação causou expressiva alteração na composição triacilglicerólica das misturas OS:OCTH, com a formação de diversos novos TAG, conforme visto na Tabela 3. Os ácidos graxos ficaram distribuídos em TAG C₅₂, C₅₄, C₅₆ e C₅₈, predominantemente, em todas as gorduras interesterificadas.

Tabela 3 Composição em triacilgliceróis (%) quanto ao número de carbonos (NC) das matérias-primas OS e OCTH e das gorduras interesterificadas.

TAG por NC	Concentração de TAG (%)						
	OS:OCTH (%m/m)						
	OS	80:20	75:35	70:30	65:35	60:40	OCTH
C ₅₀	3,4	3,0	2,5	2,2	2,1	1,9	0,9
C ₅₂	33,7	20,4	19,2	17,2	15,9	14,3	2,0
C ₅₄	62,8	52,1	48,6	45,8	48,5	46,2	3,8
C ₅₆	N.D.	7,0	6,6	6,7	5,4	6,3	10,1
C ₅₈	N.D.	15,2	18,5	21,6	19,6	21,0	8,3
C ₆₀	N.D.	0,8	2,1	2,9	3,6	4,2	15,0
C ₆₂	N.D.	0,3	0,4	0,8	1,2	1,8	29,3
C ₆₄	N.D.	0,5	0,8	1,1	1,4	1,7	16,3
C ₆₆	N.D.	0,7	1,3	1,7	2,2	2,7	10,8
C ₆₈	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3,5

OS: óleo de soja; OCTH: óleo de crambe totalmente hidrogenado; N.D.: não detectado.

Nota-se que os grupos C₅₆ e C₅₈ apresentaram aumento em seu conteúdo após a interesterificação como consequência da randomização dos TAG, com a inserção de ácido behênico C-22:0 nesses grupos.

Houve grande diminuição dos grupos C₅₆ e C₅₈ trissaturados após a interesterificação. Os ácidos graxos componentes desses TAG foram distribuídos em novos TAG formados, com provável inserção dos ácidos graxos C₁₈ insaturados provenientes da soja.

Os cromatogramas das amostras interesterificadas têm complexa interpretação quanto à distribuição e identificação dos TAG. Considerando os TAG de OS e OTHC apresentados na Tabela 2 e os ácidos graxos iniciais apresentados na Tabela 1, obtém-se os quatro tipos de TAG: S₃ (trissaturados), U₂S (monossaturados-diinsaturados), S₂U (dissaturados-monoin saturados) e U₃ (tri-insaturados) antes e após a interesterificação, respectivamente, contidos na Tabela 4.

Tabela 4 Triacilgliceróis trissaturados, monossaturados e dissaturados e tri-insaturados antes e após a interesterificação química.

Concentração de TAG (%)												
TAG	OS	OS:OCTH (%m/m)										OCTH
		80:20	80:20-Inter*	75:25	75:25-Inter	70:30	70:30-Inter	65:35	65:35-Inter	60:40	60:40-Inter	
S ₃	0	20	3,5	25	5,7	30	7,1	35	9,5	40	12,2	100
S ₂ U	3,4	2,7	21,6	3	27,3	2,4	30,1	2,2	34,0	2,0	37,2	0
U ₂ S	33,7	27,0	44,4	25	43,7	23,6	42,6	21,9	40,4	20,2	37,8	0
U ₃	62,8	50,2	30,5	47	23,3	44,0	20,1	40,8	16,0	37,7	12,8	0

OS: óleo de soja; OTH: óleo de crame totalmente hidrogenado. *Após a interesterificação.

Os TAG trissaturados C₆₄ diminuíram para valores abaixo de 2%, e o grupo C₆₈ não foi detectado nas gorduras interesterificadas. O ácido behênico, provavelmente, foi deslocado para o grupo C₅₄.

Esse rearranjo de ácidos graxos nos TAG refletiu-se no perfil de sólidos das gorduras.

Na reação de interesterificação do presente trabalho, realizada segundo o método proposto por Grimaldi et al⁷, as amostras obtidas não foram submetidas ao processo de refino. Normalmente são gerados sabões no processo e, mesmo havendo máxima lavagem, o meio reacional leva à formação de diacilgliceróis. Estes devem ser quantificados, pois normalmente alteram a cinética de cristalização. Neste trabalho foram quantificados os diferentes tipos de acilgliceróis, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 Teores de triacilglicerol (TAG) e diacilglicerol (DAG) em amostras interesterificadas e nas matérias-primas.

OS:OCTH (%m/m)	TAG	DAG	Outros
80:20-Inter*	92,7 ±0,3	6,1±0,1	1,2±0,2
75:25-Inter	93,7 ±0,3	5,4±0,0	1,3±0,4
70:30-Inter	93,7±0,4	5,4±0,0	1,2±0,4
65:35-Inter	93,4±0,3	5,1±0,0	1,4±0,3
60:40-Inter	93,8±0,0	4,8±0,0	1,4±0,0
0:100	N.D.	N.D.	N.D.

OS: óleo de soja; OCTH: óleo de crame totalmente hidrogenado; TG: Triacilgliceróis; DG: Diacilgliceróis; N.D.: não determinado por possuir alto ponto de fusão; *Após a interesterificação química.

Os teores de DAG são menores do que os encontrados em óleos de palma brasileiros e importados e não devem afetar consideravelmente a cinética de cristalização das amostras²⁶.

Distribuição regioespecífica

Os ácidos graxos saturados e insaturados estão distribuídos nos TAG e a distribuição regioespecífica (*sn*-2 e *sn*-1,3) confere efeitos nutricionais e funcionalidade à gordura. O óleo de soja possui na posição *sn*-2 dos TAG ácido linoléico C-18:2 (70%)²⁷. Nas misturas de OS com OCTH notou-se a presença de ácido linoléico C-18:2 em grande quantidade, proveniente do OS (Tabelas 1 e 2). Como esperado para interesterificação química, as amostras interesterificadas

apresentaram maior equilíbrio na distribuição dos ácidos graxos nas três posições dos TAG em função da randomização²⁸.

Na Figura 1 é mostrada a distribuição em ácidos graxos na posição *sn*-2 dos TAG das misturas e das gorduras interesterificadas.

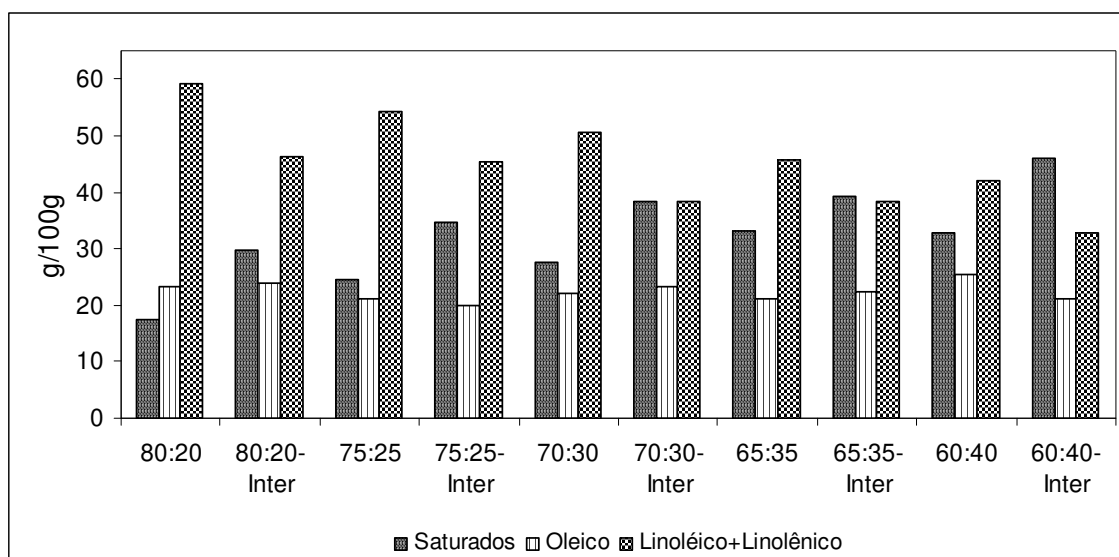


Figura 1 Distribuição de ácidos graxos na posição *sn*-2 dos triacilgliceróis nas misturas OS:OCTH antes e após a interesterificação.

As misturas tiveram predominantemente ácidos graxos insaturados na posição *sn*-2, representados pelos ácidos oléico C-18:1 e linoléico C-18:2 + linolênico C-18:3. Nas misturas 80:20, 75:25 e 70:30 estes ácidos graxos chegaram a alcançar valores acima de 70%.

Os ácidos graxos saturados compreenderam de 17 a 33% da posição *sn*-2 das misturas. Algumas gorduras naturais de alto consumo possuem elevada concentração de ácidos graxos saturados na posição *sn*-2. A gordura do leite humano possui aproximadamente 7% de ácido mirístico C14:0 e quase 60% de ácido palmítico C-16:0 na posição *sn*-2²⁴. A gordura do leite bovino possui 9 e 17% de C14:0 e C16:0, respectivamente, na posição *sn*-2 de seus TAG²⁷. O ácido mirístico é reconhecidamente considerado hipercolesterolêmico²⁵. Ácido palmítico também tem sido relatado como um ácido graxo que eleva os níveis de colesterol

advindos de dietas enriquecidas com este ácido³⁰. De acordo com Grundy³¹ o ácido palmítico aumenta o colesterol total do sangue em 2,7 mg/dL para cada 1% de caloria total com dieta de ácido palmítico. Em manteiga de cacau, o conteúdo de C-16:0 chega a mais de 30%²². Óleo de palma possui de 2 a 16% de ácidos graxos saturados na posição *sn*-2³². Considerando misturas de OS e OCTH, os produtos interesterificados com menores teores de ácidos graxos saturados na posição *sn*-2 ainda seriam vantajosos com relação às gorduras citadas acima. Para os produtos interesterificados, na posição *sn*-2 os ácidos graxos saturados tiveram um aumento mais acentuado na fração com menor teor de ácido behênico (80:20) tendo o restante um aumento na faixa de 40%.

A Figura 2 apresenta os dados de distribuição de ácidos graxos nas posições *sn*-1 e *sn*-3 dos TAG das misturas e das gorduras interesterificadas.

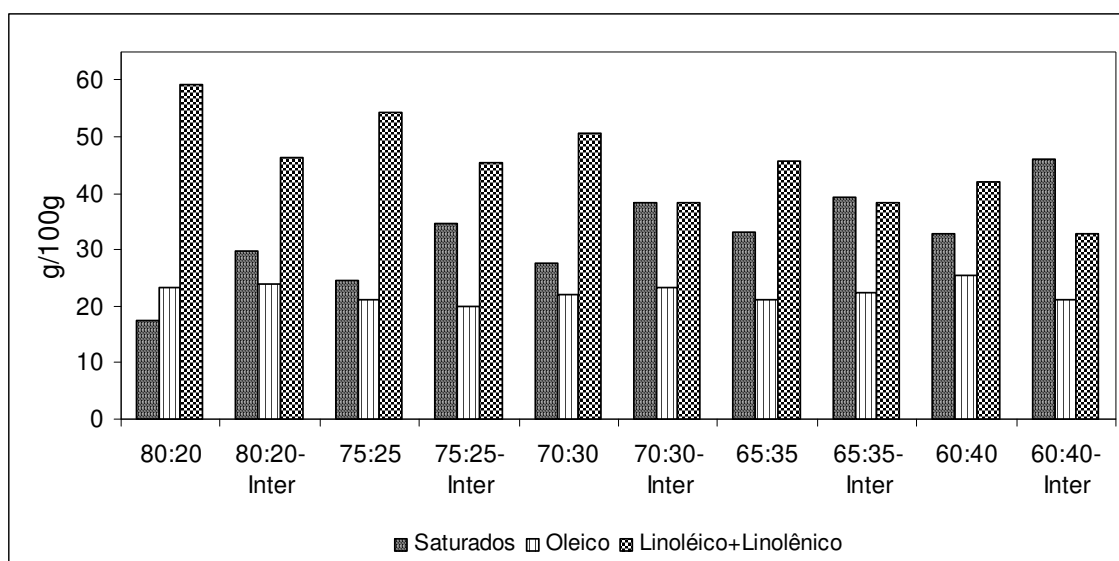


Figura 2 Distribuição de ácidos graxos nas posições *sn*-1,3 dos triacilgliceróis nas misturas OS:OCTH antes e após a interesterificação.

É comum entre óleos e gorduras vegetais naturais os ácidos graxos saturados predominarem nas posições *sn*-1 e *sn*-3. As alterações em ácidos graxos saturados e insaturados foram de baixo impacto para a distribuição *sn*-1,3, variando de 12 a 18% nos produtos interesterificados. Ácidos graxos de cadeia

muito longa, como ácido behênico C-22:0 são considerados de baixo valor calórico por sua baixa absorção³³.

A análise regioespecífica dos triacilgliceróis demonstrou inserção randomizada de ácidos graxos saturados na posição *sn*-2 do glicerol nas amostras interesterificadas, sendo estas alterações mais marcantes para *sn*-2 quando comparadas à distribuição nas posições *sn*-1 e *sn*-3.

Perfil de sólidos

As curvas de sólidos, ou seja, conteúdo de gordura sólida (CGS) em função da temperatura, representam a razão entre sólido e líquido contido em determinada gordura em várias temperaturas³⁴. O CGS afeta propriedades físicas, tais como espalhabilidade, consistência e estabilidade que, por sua vez, afetam as características sensoriais. É, portanto, essencial para a caracterização de gorduras plásticas. Produtos com elevado conteúdo de triacilgliceróis dissaturados e diinsaturados possuem plasticidade, e isto se reflete na inclinação da curva de sólidos, tal como observado para as gorduras interesterificadas². As curvas de sólidos obtidas antes e após a interesterificação química são mostradas nas Figuras 3 (a) e (b).

Em alguns sistemas que contêm quantidades elevadas de gordura, tais como margarinas e chocolate, é desejável que o CGS seja alto para que se obtenha adequada estrutura cristalina à temperatura ambiente e baixo CGS em temperaturas elevadas, a fim de proporcionar fácil fusão na boca³⁵.

O CGS das misturas (Figura 3a) foi proporcional à adição de OOTH ao OS em todas as temperaturas avaliadas. O CGS diminuiu com o aumento de temperatura em um perfil não linear. O CGS se manteve elevado em ampla faixa de temperatura, característico de gorduras com alto teor de TAGs triinsaturados, S₃, conforme mostrado anteriormente na Tabela 4. Houve fusão completa das misturas na faixa de 62°C a 65°C. Todas as misturas apresentaram CGS superiores a 10% a 20°C e a 22°C, resultado que confere às mesmas resistência à exsudação³⁶.

Nas gorduras interesterificadas (Figura 3(b)), houve grande mudança da forma das curvas após a interesterificação. De acordo com Rousseau e Marangoni³⁴, mudanças no conteúdo de triacilgliceróis trissaturados e diinsaturados, S₃, S₂U e U₂S, refletem-se nas curvas de sólidos.

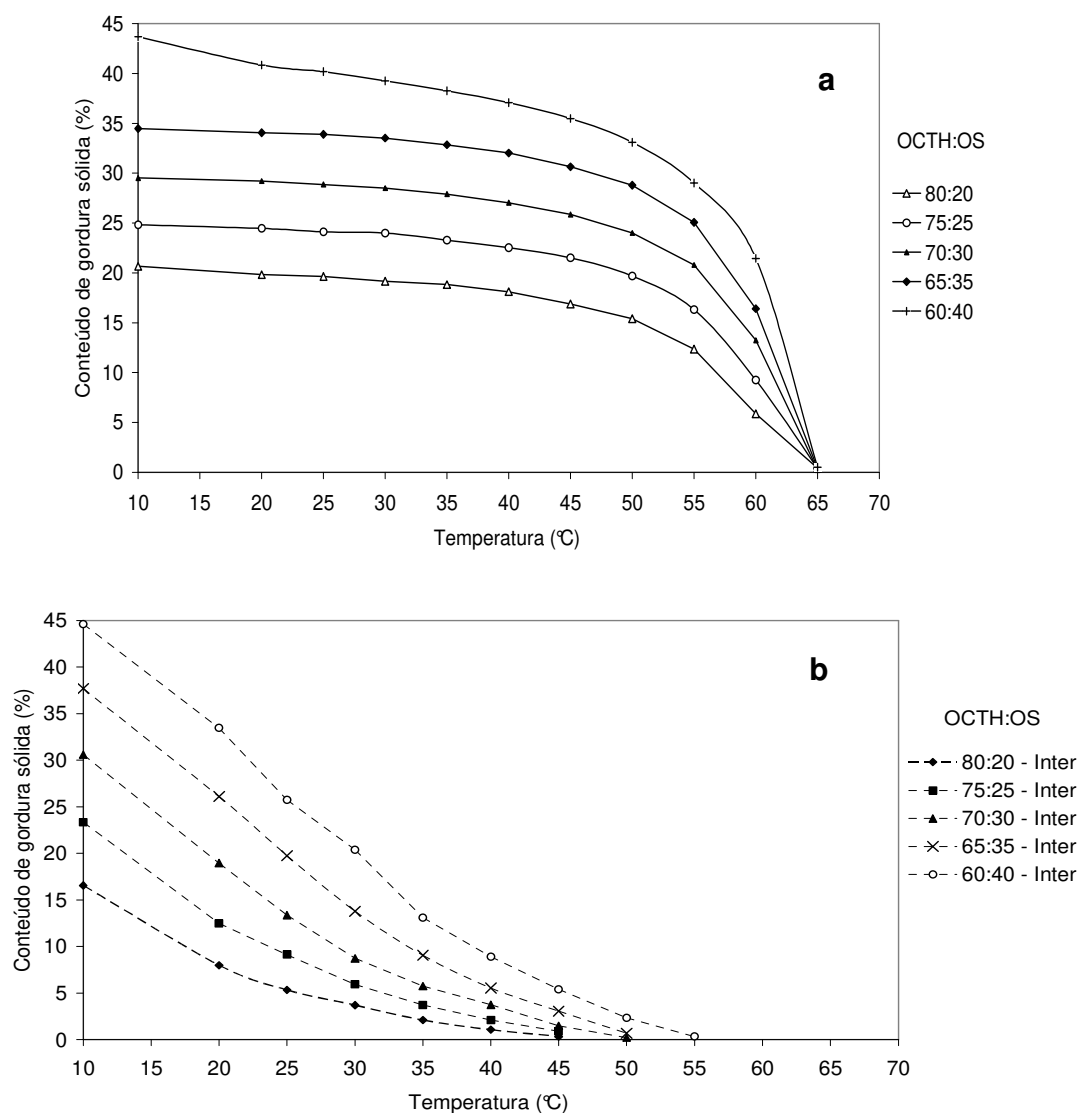


Figura 3 Curvas de sólidos antes (a) e após (b) a reação de interesterificação de misturas de óleo de soja (OS) e óleo de cambre totalmente hidrogenado (OCH).

A 10°C houve aumento de CGS das gorduras interesterificadas 60:40 e 65:35 e de 20°C a 55°C o CGS de todas as gorduras foi inferior ao das misturas. As misturas 80:20, 75:25 e 70:30 e as gorduras interesterificadas 60:40, 65:35 e 70:30 podem ser consideradas gorduras plásticas, pois tiveram conteúdo de gordura sólida inferior a 32% a 10°C, o que confere boa espalhabilidade em gorduras refrigeradas³⁶. As gorduras interesterificadas adequadas para utilização em gorduras de uso geral devem ter de 15% a 20% de CGS a 20°C. Isto foi observado na gordura interesterificada 70:30. CGS superiores a 10% a 20°C e a 22°C conferem à gordura resistência à exsudação. De acordo com Petrauskaite e colaboradores³⁷, o conteúdo de AG saturados deve ser maior que 25-30% para que se garanta mínima plasticidade à gordura. Todas as misturas e todas as gorduras interesterificadas satisfazem este critério. A gordura interesterificada 80:20, no entanto, apresentou conteúdo de gordura sólida de 8% a 20°C, e apesar de conter 32,7% de AG saturados, não resiste à exsudação e por isto não é recomendável aplicação em produtos sólidos e semi-sólidos.

As gorduras interesterificadas 70:30, 75:25 e 80:20 possuem um perfil de fusão próximo daqueles de gorduras utilizadas na produção de margarinas, indicando adequada espalhabilidade sob refrigeração e completa fusão na temperatura corporal³⁸.

As gorduras interesterificadas 60:40, 65:35 e 70:30 são apropriadas para serem utilizadas em produtos que necessitem de estrutura ou são produtos de partida utilizados como base para gorduras industriais, principalmente a 60:40.

Ponto de fusão

As gorduras atingem seu ponto de fusão quando o conteúdo de gordura sólida é reduzido para 4-5%. Esta propriedade física varia com o comprimento da cadeia de ácidos graxos, com o grau de insaturação, com o conteúdo de ácidos graxos *trans* e com a posição dos ácidos graxos no TAG¹⁴. O ponto de fusão pode ser determinado tanto pelo método do tubo capilar aberto quanto por ressonância

magnética nuclear (RMN). Goh e Ker³⁹ e Ribeiro e colaboradores³⁵ encontraram boa correlação entre os dois métodos.

O ponto de fusão das misturas aumentou com o aumento do teor de gordura totalmente hidrogenada (Tabela 6). Geralmente o ponto de fusão de gorduras interesterificadas está associado ao conteúdo de triacilgliceróis trissaturados (S_3)². Após a interesterificação química, observou-se uma tendência em redução do ponto de fusão das gorduras. Isto se deve ao rearranjo dos ácidos graxos formando novos triacilgliceróis nas gorduras interesterificadas³⁷, com redução dos triacilgliceróis trissaturados (BBB, ABB, StBB, StAB, StStB, PStB), que representam 17,7% dos triacilgliceróis das misturas antes da interesterificação. No estudo de Silva e colaboradores⁴¹, a incorporação de ácidos graxos insaturados em TAG trissaturados e dissaturados após a interesterificação química causou redução no ponto de fusão das misturas de estearina de palma e óleo de oliva.

A Tabela 5 mostra que as gorduras interesterificadas OS:OCTH 80:20 e 75:25 tiveram ponto de fusão inferior a 37°C, temperatura corporal, o que faz com que haja fusão quase completa na boca¹⁴.

A gordura interesterificada OS:OCTH 70:30 possui ponto de fusão na faixa da maioria das bases utilizadas na produção de *shortenings* sólidos e semi-sólidos, principalmente utilizados em produtos de confeitaria e panificação, que têm ponto de fusão representativo à temperatura de 42°C. Outra característica dessas gorduras é capacidade de criar emulsões estáveis e apresentar boa cremosidade, que pode ocorrer se o CGS variar de 15% a 20% a 20°C, observada na gordura interesterificada 70:30. Verificou-se menor efeito relativo da interesterificação sobre o ponto de fusão na mistura 60:40.

As gorduras interesterificadas apresentaram ponto de fusão que variou de 28,6°C a 47,4°C, temperaturas que se encontram na faixa de fusão da maioria das margarinas e *shortenings*.

Tabela 6 Ponto de fusão das misturas antes e após a interesterificação química

(OS:OCTH) (% , m/m)	Ponto de fusão (°C)	(OS:OCTH) (% , m/m)	Ponto de fusão (°C)
80:20	61,8	80:20-Inter*	28,6
75:25	62,5	75:25-Inter	34,4
70:30	63,0	70:30-Inter	39,5
65:35	63,5	65:35-Inter	43,0
60:40	64,0	60:40-Inter	47,4

OS: óleo de soja; OCTH: óleo de crumbe totalmente hidrogenado. * Após a interesterificação

A gordura 60:40 interesterificada se encontra na faixa de aplicação para coberturas, que possuem ponto de fusão variando de 45°C a 52°C ². Amostras na faixa de ponto de fusão de 40°C são normalmente utilizadas como base estruturante para formulação de novas gorduras. Estas amostras interesterificadas deverão ser utilizadas em baixos teores, envasadas em caixas, devidamente plastificadas para comporem novas formulações na aplicação, com a marcante vantagem de serem gorduras zero *trans*, enquanto as gorduras parcialmente hidrogenadas usadas como *hardstock* contêm teores elevados de ácidos graxos *trans*.

Diagrama de isossólidos

A fim de avaliar a compatibilidade entre duas ou mais gorduras, foram construídos diagramas de isossólidos, isto é, curvas que representam composições nas quais o CGS de uma mistura é equivalente em uma determinada temperatura.

Para um conjunto de misturas de dois componentes, tais como misturas de gorduras, os diagramas de isossólidos consistem em curvas que indicam temperaturas nas quais as razões entre sólidos e líquidos, em função da composição da mistura, são constantes⁴². Em outras palavras, as linhas de isossólidos representam a temperatura em que o CGS de uma gordura ou mistura é constante⁴³. As Figuras 4 (a) e (b) mostram os diagramas de isossólidos das misturas e das gorduras interesterificadas.

As misturas apresentaram comportamento eutético com CGS de 20 e 25%, indicando que nesta faixa, ou em regiões próximas a ela, as misturas seriam sensíveis a pequenas variações nas proporções de seus componentes, OS e OCTH.

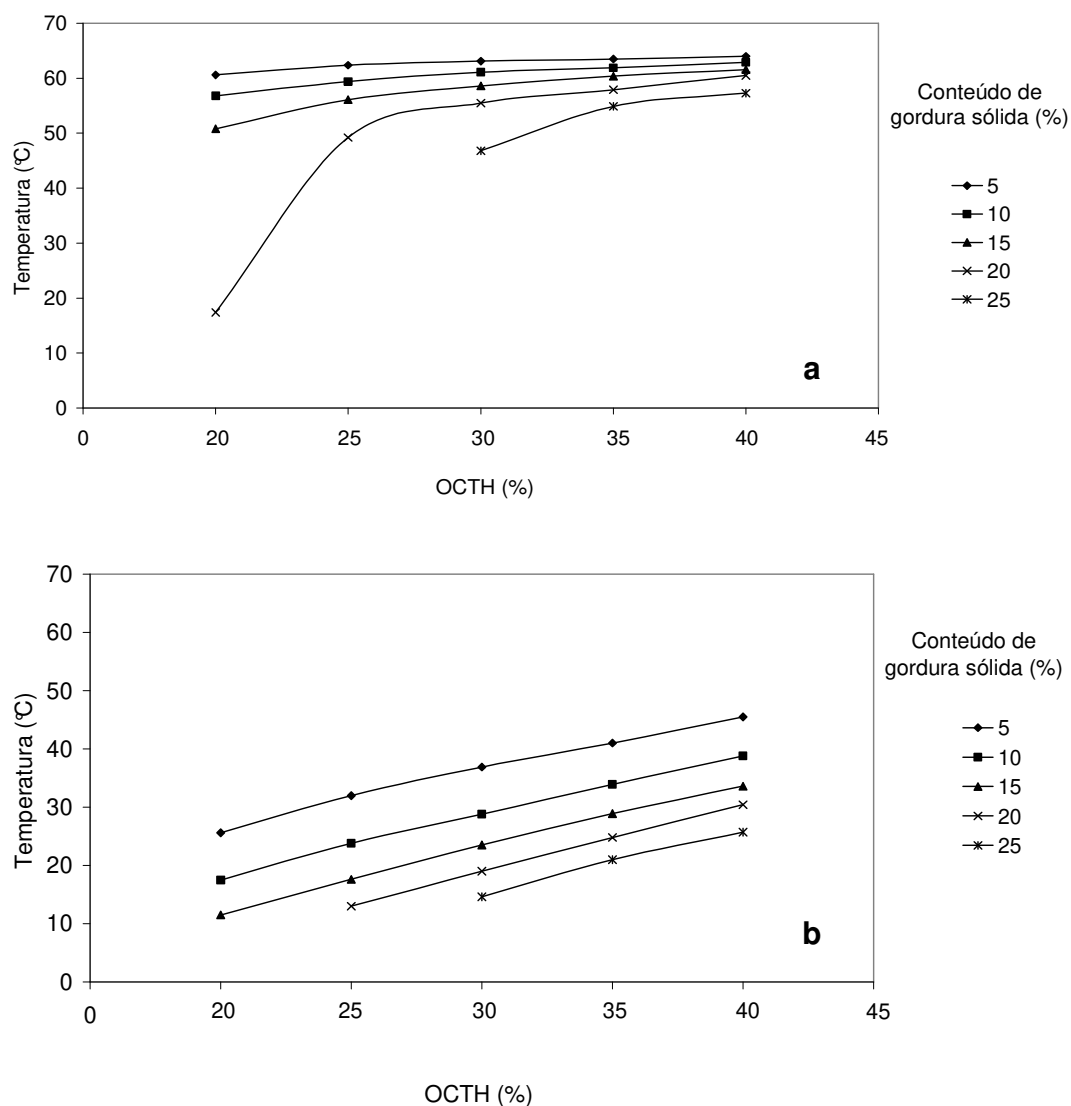


Figura 4 Diagrama de isossólidos das misturas antes (a) e após (b) a interesterificação química

O efeito eutético é comum em gorduras láuricas, pois muitas possuem baixa miscibilidade com manteiga de cacau. Quando utilizadas como gordura de cobertura, por exemplo, migram para a superfície do chocolate, resultando em

bloom^{44,45}. Se expostas à umidade, na presença de certas enzimas, pode ocorrer hidrólise e produção de flavor indesejável de sabão originada do ácido láurico na forma livre. Uma solução proposta por Bach e Juul⁴⁶ é a interesterificação química de misturas de óleo de colza alto erúcico totalmente hidrogenado com óleos de palma e de girassol e posterior fracionamento da gordura. No presente estudo a interesterificação química da mistura de crambe, gordura não láurica, com óleo de soja, substituiu de maneira satisfatória a hidrogenação parcial, que produz ácidos graxos *trans* em gorduras.

A modificação da composição em triacilgliceróis promoveu maior miscibilidade entre as frações de OS e OCH, pela maior intersolubilidade dos triacilgliceróis após a interesterificação, conforme observado na Figura 4(b). Este resultado é excelente, visto que a inexistência de separação de fases dentro dos tanques de armazenamento é uma exigência operacional.

Textura

Consistência é um importante aspecto funcional para gorduras plásticas, que são misturas de cristais de gorduras sólidas e óleo líquido. A razão entre as duas fases e o caráter cristalino da fase sólida determinam a consistência e a firmeza da amostra⁴⁷.

A consistência pode ser expressa independentemente do formato do cone e da força de penetração, utilizando parâmetros tais como dureza e *yield value*. O *yield value* foi descrito por Haighton¹⁵ e corresponde à tensão absorvida antes da deformação permanente. Pode ser expresso em gf/cm². As gorduras se tornam sólidos rígidos até que a tensão de deformação exceda o *yield value*, isto é, quando começam a fluir como líquidos viscosos.

É possível classificar a consistência de gorduras em função de parâmetros estabelecidos por Haighton¹⁵. Assim, de acordo com a Figura 5 para as misturas antes da interesterificação, pode-se observar que quanto maior o conteúdo de OCH, maior a consistência para misturas. A partir de 35°C, a mistura 80:20 se tornou semi-líquida, e não foi possível realização de análise de consistência.

Somente a mistura 75:25 pode ser considerada gordura plástica e espalhável (*yield value* de 200 a 800 gf/cm²) em toda a faixa de temperatura estudada.

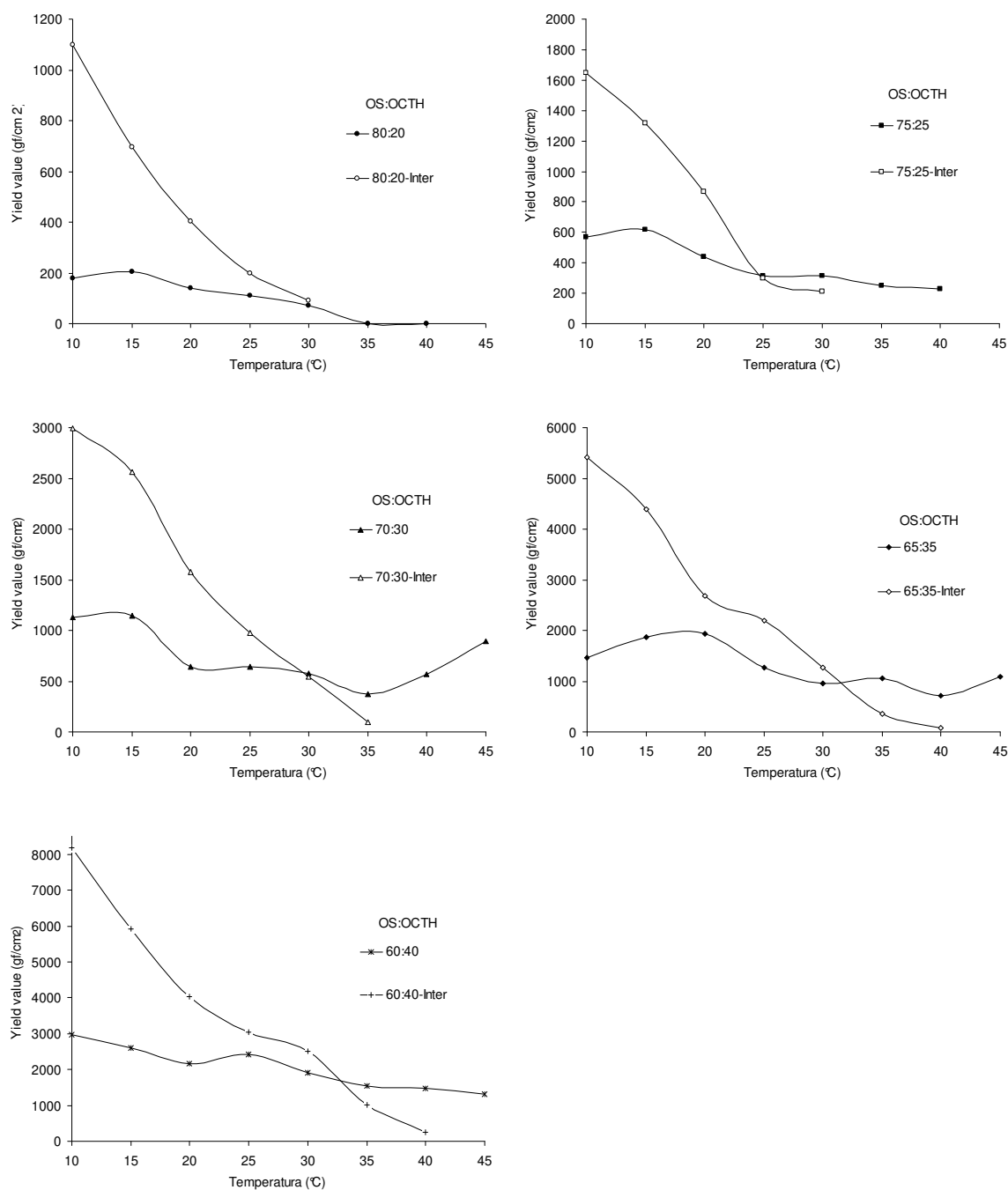


Figura 5 Yield value (gf/cm²) das misturas OS:OCTH antes e após (-Inter) a interesterificação química.

A mistura 80:20 é macia, mas ainda espalhável até 25°C. A mistura 70:30 é plástica e espalhável na faixa de 20-25°C. Somente a 30°C a mistura 65:35 é dura, mas espalhável. A mistura 60:40 pode ser classificada como gordura muito dura ($>1500 \text{ gf/cm}^2$) à temperatura ambiente, o que torna desaconselhável sua aplicação direta em produtos alimentícios, portanto apenas se indica o uso como base estruturante.

Nas gorduras interesterificadas, quando comparadas com as misturas, observa-se que a consistência das primeiras é maior do que das misturas a 10-25°C. Ribeiro et al.⁴⁸, obtiveram aumento de consistência de misturas de óleo de canola com óleo de algodão totalmente hidrogenado após a interesterificação química. Liu e colaboradores⁴⁹ compararam duas margarinas, uma macia e outra dura e a que apresentou maior CGS foi a mais macia, mostrando que não é adequado considerar a influência do CGS, isoladamente sobre a força da rede de cristais, pois parâmetros microestruturais podem estar envolvidos neste comportamento.

A partir de 35°C observa-se uma grande queda na consistência das gorduras interesterificadas 70:30 e 65:35, faixa na qual ocorre a fusão dessas gorduras. A gordura interesterificada 60:40 se mantém dura a 35°C, portanto, para fins de aplicação em produtos, necessita ser diluída em óleo líquido.

CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou que a interesterificação química de óleo de crambe totalmente hidrogenado com óleo líquido de soja modificou a composição triacilglicerólica, bem como o conteúdo de gordura sólida, o ponto de fusão, a compatibilidade e a consistência das misturas OS:OCTH. As gorduras interesterificadas apresentaram características que se adequam a algumas aplicações alimentícias como possíveis substitutas às gorduras parcialmente hidrogenadas. A análise regioespecífica dos triacilgliceróis demonstrou inserção randomizada de ácidos graxos saturados na posição *sn*-2 do glicerol nas amostras

interesterificadas, sendo estas alterações mais marcantes para *sn*-2 quando comparadas à distribuição nas posições *sn*-1 e *sn*-3.

As amostras interesterificadas, quando avaliadas em textura pelos valores de *yield value*, indicam frações com boa plasticidade à temperatura corporal nas proporções 70:30, 75:25 e 80:20. No entanto, para se evitar exsudação de óleo a fração 80:20 não é recomendada. A gordura interesterificada 70:30 apresentou características de gorduras de uso geral. A gordura interesterificada 65:35 apresentou perfil adequado para uso em margarinas com teores de lipídios menores de 80% a serem comercializadas em regiões de clima tropical como o nordeste brasileiro. A fração 60:40 é indicada como matéria-prima de partida para ser diluída com outros óleos vegetais nas formulações.

Agradecimentos

Agradecemos à Dra. Maria Inês de Almeida Gonçalves (Faculdade de Ciências Farmacêuticas/USP) pela valiosa colaboração na determinação regioespecífica das amostras. Agradecemos ao Dr. Theo Kieckbusch pela cessão de uso do texturômetro. Às empresas Caramuru e Cargill pelo fornecimento das amostras.

REFERÊNCIAS

1. Erickson DR (1995) Practical Handbook of soybean processing and utilization. AOCS Press, Champaign
2. O'Brien RD (2004) Fats and Oils: Formulating and processing for applications. CRC Press, New York
3. deMan JN, deMan L (2002) Texture of fats. In: Marangoni, AG; Narine, SS physical properties of lipids. CRC Press, New York
4. Interactive European Network for Industrial crops and their applications (accessed feb. 2011) CRAMBE *Abyssinian mustard*. <http://www.ienica.net/crops/crambe.pdf>.
5. Gunstone F (1999) Fatty acid and lipid chemistry. Aspen, Gaithersburg

6. Jasper S, Biaggionilli MAM, Silva PRA, Seki AS, Bueno OC (2010) Análise energética da cultura do crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) produzida em plantio direto. Eng Agríc 30:395-403
7. Grimaldi R, Gonçalves LAG, Ando MY (2005) Otimização da reação de interesterificação química de óleo de palma. Quím Nova 28:633-636
8. American Oil Chemists Society (2004) Official methods and recommended practices of the AOCS. AOCS Press, Champaign
9. Hartman L, Lago BCA (1973) Rapid preparation of fatty methyl esters from lipids. Lab Practice, 22:475-77
10. Antoniosi Filho N, Mendes OL, Lanças FM (1995) Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. Chromatographia 40:557-562
11. Vlahov G (1998) Regiospecific analysis of natural mixtures of triglycerides using quantitative ^{13}C nuclear magnetic resonance of acyl chain carbonyl carbons. Magn Reson Chem 36:359–362
12. Márquez-Ruiz G, Jorge N, Martín-Polvillo M, Dobarganes MC (1996) Rapid, quantitative determination of polar compounds in fats and oil by solid-phase extraction and size-exclusion chromatography using monostearin an internal standard. J Chromat 749:55-60
13. Ribeiro APB, Grimaldi R, Gioielli LA, Gonçalves LAG (2009) Zero *trans* fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Physico-chemical properties and food applications. Food Res Int 42:401-410
14. Karabulut I, Turan S, Ergin G (2004) Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. Eur Food Res. Technol 218:224–229
15. Haighton AJ (1959) The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. J Am Oil Chem Soc 36:345-348
16. Vargas-Lopes JM, Wiesenborn D, Tostenson K, Cihacek L (1999) Processing of crambe for oil and isolation of erucic acid. J Am Oil Chem Soc 76:801–809

17. Leonard EC (1993) High-erucic vegetable oils. *Industrial Crops and Products* 1:119-123
18. Carlsson AS (2009) Plant oils as feedstock alternatives to petroleum – a short survey of potential oil crop platforms. Mini-review. *Biochimie* 91:665–670
19. Kojima M, Tachibana N, Yamahira T, Seino S, Izumisawa A, Sagi, N, Arishima T, Kohno M, Takamatsu K, Hirotsuka M, Ikeda, I (2010) Structured triacylglycerol containing behenic and oleic acids suppresses triacylglycerol absorption and prevents obesity in rats. *Lipids Health Dis.* 9:77
20. Mensink RP, Temme EHM, Plat J Dietary fats and coronary heart diseases. (1998) In: Akoh CC, Min DB *Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology*. Marcel Dekker, New York
21. Karupaiaha T, Noora MI, Sundram K (2005) Dietary fatty acids and their influence on blood lipids and lipoproteins. In: Akoh CC, Lai OM (eds) *Healthful lipids*. AOCS Press, Champaign
22. ANVISA. (2003) Resolução RDC nº 360, 23 dez 2003 D.O.U de 26/12/2003 http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/rdc/360_03rdc.htm
23. Ribeiro APB, Moura JMLN, Grimaldi R, Gonçalves LAG (2007) Interesterificação química: alternativa para a obtenção de gorduras zero trans. *Quím Nova* 30:1295-1300
24. Organización Mundial de la Salud - OMS (2003) *Dieta, nutrición y prevención de enfermedades crónicas*. Ginebra (Serie de informes técnicos 916)
25. FDA US. Food and Drug Administration (accessed apr. 2001) Agency Response Letter GRAS Notice No. GRN 000069 CFSAN/Office of Premarket Approval. <http://www.fda.gov/Food/FoodIngredientsPackaging/GenerallyRecognizedasSafeGRAS/GRASListings/ucm153984.htm>
26. Oliveira IF, Grimaldi R (2010) Avaliação de interferentes na cristalização do óleo de palma. XVIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp. 22-23 set 2010. Campinas, SP
27. Hunter J E (2001) Studies on effects of dietary fatty acids as related to their position on triglycerides. *Lipids* 36:655-668

83. Ramamurthi S, McCurdy AR (1995) Interesterification – current status and future prospects In: Przybylski R, McDonald BE Development and processing of vegetable oils for human nutrition. AOCS Press, Champaign
29. Gunstone FD, Harwood JL, Padley FB (1994) The lipid handbook, 2nd ed. Chapman & Hall, London
30. Flickinger BD, Huth PJ (2004) Dietary fats and oils: technologies for Improving cardiovascular health. *Curr Atheroscler Rep.* 6:468–476
31. Grundy SM (1991) Which saturated fatty acids raise plasma cholesterol levels? In: Nelson GJ Health effects of dietary fatty acids. AOCS, Champaign
32. Timms RE (1985) Physical properties and mixtures of oils. *J Am Oil Chem Soc* 62:241-249
33. Akoh CC (2008) Fat-based fat substitutes. In: Chow CK Fatty acids in foods and their health implications. 3rd ed. CRC Press, Boca Ratón
34. Rousseau DR, Marangoni AG (2002) The effects of interesterification on the physical properties of fats. Chap 13. In: Marangoni AG, Narine S Physical Properties of Lipids. CRC Press, New York
35. Woerfel JB (1995) Formulation of soy oil products. *Grasas Aceites* 46:357-365
36. Krawczyk GR, Buliga GS, Bertrand DT, Humphreys WM (1996) Reviewing the technology of low fat spreads. *INFORM* 7:635-639
37. Petrauskaite V, De Greyt W, Kellens M, Huyghebaert A (1998) Physical and chemical properties of trans-free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil blends. *J Am Oil Chem Soc* 75:489-493
38. Karabulut I, Turan S (2006) Some properties of margarines and shortenings marketed in Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis* 19:55–58
39. Goh EM, Ker TH (1991) Relationship between slip melting point and pulsed NMR data of palm kernel oil. *J Am Oil Chem Soc* 68:144-146
40. Ribeiro APB, Monise HM, Grimaldi R, Gonçalves LAG (2009) Interesterificação química de óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado: influência do tempo de reação. *Quím Nova* 32:939-945

41. Silva RC, Soares DF, Lourenço MB, Soares FASM, Silva KG, Gonçalves MIA, Gioielli LA (2010) Structured lipids obtained by chemical interesterification of olive oil and palm stearin. *Food Sci Technol* 43:752–758
42. Lambelet P, Raemy A (1983) Iso-solid diagrams of fat blends from thermal analysis data. *Food Sci Technology* 60:845-847
43. Campos R (2005) Experimental Methodology. In: Marangoni AJ (ed) *Fat crystal networks*. Marcel Dekker, New York, pp 267-349
44. Traitler H, Dieffenbacher A (1985) Palm Oil and Palm Kernel Oil in Food Products. *Food Sci Technol* 61:417-421 DOI: 10.1007/BF02541414
45. Pease JJ (1985) Confectionery fats from palm oil and lauric oil. *J Food Sci Technol* 62:426-430
45. Bach M, Juul B. (2007) Non-lauric, non-trans, non-temper fat compositions. U.S. Patent 7,309,508
47. Simões IS, Gioielli LA, Oliveira MN (1998) Consistência de mistura de gorduras hidrogenadas e óleo de soja. *Cienc Tecnol Aliment* 18:325-330 <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20611998000300013>
48. Ribeiro APB, Basso RC, Grimaldi R, Gioielli LA, Gonçalves LAG (2009) Effect of chemical interesterification on physicochemical properties and industrial applications of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. *J. Food Lipids* 16:362–381
49. Liu Y, Meng Z, Zhang F, Shan L, Wang X (2010) Influence of lipid composition, crystallization behavior and microstructure on hardness of palm oil-based margarines. *Eur Food Res Tech* 230:759–767

4 INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DE ÓLEO DE *Crambe abyssinica* (HOCHST) TOTALMENTE HIDROGENADO COM ÓLEO DE SOJA. II. EFEITO SOBRE A CRISTALIZAÇÃO E O COMPORTAMENTO TÉRMICO DE MISTURAS

Andréa Madalena Maciel Guedes, Ming Chih Chiu, Luiz Antonio Gioielli, Adenilson Oliveira dos Santos, Lisandro Pavie Cardoso, Lirenny Aparecida Guaraldo Gonçalves

Journal of the American Oil Chemist's Society
(no prelo)

Interesterificação química de óleo de *Crambe abyssinica* (Hochst) totalmente hidrogenado com óleo de soja. II. Efeito sobre a cristalização e o comportamento térmico de misturas

Andréa Madalena Maciel Guedes, Ming Chih Chiu, Luiz Antonio Gioielli, Adenilson Oliveira dos Santos, Lisandro Pavie Cardoso, Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

RESUMO

Foram interesterificadas misturas de óleo de soja (OS) e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH) nas proporções: 80:20, 75:25, 70:30, 65:35 e 60:40, respectivamente, nas seguintes condições: 20 min de reação, 0,4% de catalisador metóxido de sódio, sob agitação, vácuo e à temperatura de 90°C. As misturas e as gorduras interesterificadas foram avaliadas quanto à composição em triacilgliceróis (TAG), comportamento térmico, microestrutura, cinéticas de cristalização e polimorfismo. A interesterificação produziu considerável rearranjo das espécies de TAG em todas as misturas, redução do conteúdo de triacilgliceróis C₅₂, C₅₄, C₆₂ e C₆₄, e aumento dos TAG C₅₆, C₅₈ e C₆₀. A interesterificação modificou a morfologia dos cristais de esferulito para granular. A avaliação das cinéticas de cristalização mostrou que o período de indução da formação dos cristais (τ_{CGS}) e o conteúdo de gordura sólida máximo (CGS_{max}) variaram com a variação do conteúdo de OCTH das misturas e como consequência da randomização. A variação da constante de Avrami (k) e do expoente (n) mostrou que a interesterificação diminuiu a velocidade de cristalização e modificou o processo de cristalização. Mesmo na presença de diacilgliceróis (DAG) na faixa de 4,8 % a 6,1 %, a cinética de cristalização não teve alteração significativa. As análises de difração de raios-X mostraram que a interesterificação não alterou o polimorfismo cristalino, que foi β' em todas as misturas antes e após a interesterificação. A forma β' é considerada como de maior interesse para aplicações em alimentos. Neste trabalho estudou-se uma das

soluções para substituição de gorduras *trans* em produtos alimentícios, com introdução de ácido graxo de cadeia longa C-22:0 na estrutura do lipídio.

Palavras-chaves: *Crambe abyssinica* (Hochst), interesterificação química, comportamento térmico, polimorfismo, microestrutura, isoterma de cristalização.

INTRODUÇÃO

Óleo de soja é uma matéria-prima de grande disponibilidade e de baixo custo no Brasil. O óleo de *Crambe abyssinica* (Hochst), quando totalmente hidrogenado, apresenta valores de ácidos behênico C-22:0 e esteárico C-18:0 de 50% e 30%, respectivamente, além de ter baixo conteúdo de ácido erúcico C-22:1. Esta gordura totalmente hidrogenada possui propriedades adequadas para uso em bases de gorduras interesterificadas.

A partir de 2006, no Brasil, quando se exigiu rotulagem de isômeros *trans* em todos os produtos alimentícios, produtos interesterificados de diferentes fontes e gorduras acrescidas de fontes láuricas foram utilizados na tentativa de se adequar a esta exigência. No entanto, a *performance* requerida industrialmente para essas novas frações oleaginosas apresenta barreiras operacionais de cristalização, de estabilidade e de exsudação de óleo nos produtos acabados, sendo necessário o estudo do polimorfismo dessas frações.

A interesterificação química de misturas de óleos vegetais totalmente hidrogenados com óleos líquidos ou de gorduras naturais é considerada uma das formas de se obter diversas gorduras *low trans*, com diferentes potenciais de aplicação^{1,2}.

Quando um óleo ou gordura, com determinada composição em triacilgliceróis (TAG), é submetido à interesterificação, observam-se alterações nos perfis térmicos que podem ser expressas em variações na entalpia e em transição de fases³.

As propriedades de formação de cristais de gordura são influenciadas pelo hábito cristalino, que envolve polimorfismo, quantidade, tamanho e forma dos cristais e por sua forma de agregação⁴.

O objetivo deste trabalho foi a avaliação do polimorfismo de misturas binárias de OS:OCTH antes e após interesterificação química visando aplicação alimentícia. Para esta avaliação foram utilizadas técnicas envolvendo calorimetria diferencial de varredura, ressonância magnética nuclear, microscopia sob luz polarizada e difração de raios-X. Parte deste trabalho já teve seus dados apresentados por Guedes et al (submetido)⁵ em que foram levantados dados de composição em ácidos graxos, triacilgliceróis (TAG), distribuição regioespecífica, conteúdo de gordura sólida, ponto de fusão e textura.

Material e Métodos

PARTE EXPERIMENTAL

Material

- *Matérias-primas.* Foram utilizados óleo de soja (OS) refinado comercial, e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH), fornecido por indústrias brasileiras processadoras de óleos refinados para alimentação humana. Para a interesterificação química foi utilizado como catalisador o metóxido de sódio (em pó, anidro, marca Sigma Aldrich).
- *Misturas.* As misturas foram preparadas nas seguintes proporções: óleo de soja:óleo de crambe totalmente hidrogenado (% , m/m): 80:20, 75:25, 70:30, 65:35, 60:40.

Métodos

- *Reação de interesterificação química.* Em escala laboratorial, 100 g de cada mistura, sob agitação magnética, 0,4% (m/m) de metóxido de sódio (Sigma Aldrich), tempo de reação de 20 min, temperatura de 100°C, sob vácuo, de

acordo com a otimização realizada por Grimaldi, Gonçalves e Ando⁶. Para interromper a reação foi adicionada solução de ácido cítrico 5%.

- *Composição em triacilgliceróis (TAG).* A determinação da composição em TAG foi realizada em cromatógrafo gasoso capilar CGC Agilent 6850 Series GC System. Coluna capilar DB-17HT Agilent Catalog 122-1811 (50%-fenilmetilpolisiloxano), 5 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,15 µm de filme. Condições de análise: injeção split, razão de 1:100; temperatura da coluna: 250°C, programada até 350 °C à razão de 5°C/ min; gás de arraste: hélio, em vazão de 1,0 mL/min; temperatura do injetor: 360°C; temperatura do detector: 375°C; volume injetado: 1,0 µL; concentração da amostra: 10 mg/mL de tetrahydrofurano. A identificação dos grupos de TAG foi realizada mediante comparação dos tempos de retenção, segundo os procedimentos de Antoniosi Filho, Mendes e Lanças⁷.
- *Classes de lipídios.* As amostras foram diluídas na proporção 1:100 em tetrahydrofurano e analisadas (20 µL) em cromatógrafo líquido equipado com injetor Rheodyne 7725i e bomba Waters 510 (Waters Associates, Milford, Mass., USA), com duas colunas Ultrastaygel (100 Å e 500 Å) (Waters Associates, Milford, Mass., USA), 25 cm x 0,77 cm I.D., empacotadas com copolímero de estireno-divinilbenzeno (aproximadamente 10 mm), conectadas em série e com um detector de índice de refração (Hewlett Packard, Califórnia, EUA). Condições: fase móvel: tetrahydrofurano (grau HPLC); fluxo: 1 mL/min; volume injetado: 20,0 µL. As famílias de compostos foram identificadas por comparações dos tempos de eluição com padrões de: triacilgliceróis (TAG), diacilgliceróis (DAG) e monoacilgliceróis (MAG) e ácidos graxos livres (AG). A análise foi realizada em duplicata⁷.
- *Análise térmica.* A análise térmica das amostras foi realizada em calorímetro diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimeters* – DSC) modelo Q2000 (TA Instruments) conforme o método AOCS Cj 1-94⁹. Os dados foram

processados no software Platinum™. Para as misturas não interesterificadas utilizou-se o método AOCS Cj 1-94⁹ adaptado, sendo as condições de análise: massa da amostra: ~ 10 mg; curvas de cristalização: 80°C por 10 min, 80°C a -60°C (10 °C/ min), -60°C por 30 min; curvas de fusão: -60°C a 80°C (5°C/min). Foram utilizados os seguintes parâmetros para avaliação dos resultados: temperaturas *onset* de cristalização e de fusão (T_{oc} e T_{of}), temperatura de pico de cristalização e de fusão (T_{pc} e T_{pf}), entalpias de cristalização e de fusão (ΔH_c e ΔH_f) e temperaturas de finais de cristalização e de fusão (T_{fc} e T_{ff}). Foi utilizado índio ($P_F=156,5^\circ\text{C}$, $\Delta H_f=28,45\text{J/g}$) para calibrar o equipamento e foi utilizada uma panela vazia como referência.

- *Isoterma de cristalização.* As amostras de matérias-primas e de misturas interesterificadas foram fundidas em forno de microondas e, em seguida, mantidas em banho seco de alta precisão a 70°C durante 1 h para completa destruição de seu histórico cristalino. O aumento do conteúdo de gordura sólida em função do tempo de cristalização foi monitorado por Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) Bruker mq20 Minispec, com compartimento de leitura estabilizado a 25°C e a 35 °C. A aquisição de dados foi automática, com medidas tomadas a cada minuto, durante 60 minutos. A caracterização da cinética de cristalização foi realizada segundo o período de indução (τ_{SFC}), teor máximo de sólidos ($SFC_{\text{máx}}$) e tempo de estabilização da cristalização (t_{ec}). A equação de Avrami original¹⁰ foi empregada para o estudo da cristalização. A equação foi linearizada e aplicada aos resultados obtidos para determinação dos valores de k e n.
- *Microscopia sob luz polarizada.* Para a morfologia e estudo das dimensões cristalinas as amostras foram fundidas à temperatura de 70°C em forno de microondas. Com o auxílio de um tubo capilar, uma gota de amostra foi colocada sobre uma lâmina de vidro pré-aquecida em temperatura controlada (70°C), que foi, em seguida, coberta com uma lamínula. As lâminas foram preparadas em

duplicata e mantidas durante 24 h em duas estufas nas temperaturas de 25°C e 35°C. A morfologia dos cristais foi avaliada com o uso de microscópio de luz polarizada (Olympus BX 50) acoplado a câmara de vídeo digital (Media Cybernetics). As lâminas foram colocadas sobre o suporte da placa de aquecimento, mantida à mesma temperatura de cristalização. As imagens foram capturadas pelo aplicativo Image Pro-Plus (Media Cybernetics), utilizando luz polarizada e com ampliação de 40 vezes. Para cada lâmina foram focalizados três campos visuais. O diâmetro médio foi o parâmetro de avaliação selecionado para a análise quantitativa das imagens.

- *Difração de Raios-X.* As amostras foram cristalizadas a -50°C, em seguida a temperatura foi elevada até 5°C para a tomada das medidas no difratômetro Philips (PW 1710), utilizando a geometria Bragg-Bretano ($\theta:2\theta$) com radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, tensão de 40 KV e corrente de 30 mA). As medidas foram realizadas com passos de 0,02° em 2θ e tempo de aquisição de 2 segundos, com scans de 5 a 40° (escala 2θ). A identificação das formas polimórficas foi realizada a partir dos *short spacings* característicos dos cristais¹¹.
- *Análise estatística.* Para comparação das médias dos tamanhos de partícula das imagens obtidas por microscopia foram realizados a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey utilizando o software Statistica 9.0 (Statsoft, USA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teores de triacilgliceróis (TAG) e diacilgliceróis (DAG) das gorduras após a interesterificação

As gorduras interesterificadas apresentaram 93% de TAG (Tabela 1), com, no máximo, 6% de diacilgliceróis, subprodutos da reação .

Tabela 1 Teores de triacilglicerol (TAG) e diacilglicerol (DAG) em amostras interesterificadas e nas matérias-primas.

OS:OCTH (%m/m)	TAG	DAG	Outros
80:20-Inter*	92,7 ±0,3	6,1±0,1	1,2±0,2
75:25-Inter	93,7 ±0,3	5,4±0,0	1,3±0,4
70:30-Inter	93,7±0,4	5,4±0,0	1,2±0,4
65:35-Inter	93,4±0,3	5,1±0,0	1,4±0,3
60:40-Inter	93,8±0,0	4,8±0,0	1,4±0,0
0:100	N.D.	N.D.	N.D.

OS: óleo de soja; OCTH: óleo de crambe totalmente hidrogenado; TG: Triacilgliceróis; DG: Diacilgliceróis; N.D.: não determinado por possuir alto ponto de fusão; *Após a interesterificação química.

A Tabela 2 mostra a composição dos principais TAG do óleo de soja (OS), do óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH) e de suas misturas antes e após a interesterificação. A interesterificação causou significativa alteração na composição em TAG das misturas, com a formação de diversos novos TAG observada pelo aumento ou diminuição de grupos de TAG.

Os ácidos graxos ficaram distribuídos em TAG de 54, 58 e 52 átomos de carbono, predominantemente, em todas as gorduras interesterificadas.

Considerando os TAG de OS e OCTH apresentados na Tabela 2 e a composição em ácidos graxos obtida por Guedes et al⁵ (submetido), foram calculados os quatro tipos de TAG contidos na Tabela 3.

Tabela 2 Composição em triacilgliceróis (%) individuais e quanto ao número de carbono (NC) das matérias-primas e das misturas binárias antes e após a interesterificação

TAG por NC	Concentração de TAG (%)											
	OS:OCTH (%m/m)											
	OS	80:20	80:20- Inter*	75:35	75:35- Inter	70:30	70:30- Inter	65:35	65:35- Inter	60:40	60:40- Inter	OCTH
C ₅₀	3,4	2,7	3,0	2,6	2,5	2,5	2,2	2,3	2,1	2,2	1,9	0,9
C ₅₂	33,7	25,9	20,4	24,9	19,2	23,1	17,2	22,2	15,9	20,5	14,3	2,0
C ₅₄	62,8	53,7	52,1	50,8	48,6	48,4	45,8	44,8	48,5	43,3	46,2	3,8
C ₅₆	N.D.	3,2	7,0	3,7	6,6	3,8	6,7	4,3	5,4	4,0	6,3	10,1
C ₅₈	N.D.	1,9	15,2	1,7	18,5	2,7	21,6	3,0	19,6	3,4	21	8,3
C ₆₀	N.D.	2,3	0,8	3,1	2,1	3,8	2,9	4,6	3,6	5,2	4,2	15
C ₆₂	N.D.	5,8	0,3	6,0	0,4	6,3	0,8	6,8	1,2	8,0	1,8	29,3
C ₆₄	N.D.	1,6	0,5	3,2	0,8	4,7	1,1	4,9	1,4	5,8	1,7	16,3
C ₆₆	N.D.	2,3	0,7	3,3	1,3	3,8	1,7	6,0	2,2	6,4	2,7	10,8
C ₆₈	N.D.	0,6	N.D.	0,7	N.D.	0,9	N.D.	1,1	N.D.	1,2	N.D.	3,5

OS: óleo de soja; OCTH: óleo de crambe totalmente hidrogenado; N.D.: não detectado; *Após a interesterificação química.

Tabela 3 Triacilgliceróis trissaturados, mono e dissaturados e tri-insaturados antes e após a interesterificação química.

TAG	Concentração de TAG (%)											
	OS:OCTH (%m/m)											
	OS	80:20	80:20- Inter*	75:25	75:25- Inter	70:30	70:30- Inter	65:35	65:35- Inter	60:40	60:40- Inter	OCTH
S ₃	0	20	3,5	25	5,7	30	7,1	35	9,5	40	12,2	100
S ₂ U	3,4	2,7	21,6	3	27,3	2,4	30,1	2,2	34,0	2,0	37,2	0
U ₂ S	33,7	27,0	44,4	25	43,7	23,6	42,6	21,9	40,4	20,2	37,8	0
U ₃	62,8	50,2	30,5	47	23,3	44,0	20,1	40,8	16,0	37,7	12,8	0

S₃ (trissaturados), S₂U (monossaturados-diinsaturados), S₂U (dissaturados-monoinssaturados) e U₃ (tri-insaturados); *Após a interesterificação química.

Há nas misturas TAG S₃ constituídos de ácidos graxos de cadeia longa, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂ e C₂₄ em diferentes teores, que apresentam diferentes pontos de fusão. O conjunto desses S₃ compõe os TAG de elevado ponto de fusão cuja

presença ou ausência se reflete na cinética de cristalização e nos perfis de cristalização e de fusão. Nota-se que a randomização dos ácidos graxos causa o aumento do teor e do tipo de TAG de pontos de fusão intermediários, e a redução do teor de TAG tri-insaturados e de tri-saturados.

Cinética de cristalização

A Figura 1 apresenta as curvas de cinética de cristalização das misturas OS:OCTH, antes e após a interesterificação, que foram construídas a partir das medições de conteúdo de gordura sólida por RMN em função do tempo a 25°C.

Aplicações industriais de gorduras dependem de características reológicas e de plasticidade, que são influenciadas pela cinética de cristalização. A interesterificação causou diminuição no CGS_{max} de todas as misturas, em função do rearranjo dos ácidos graxos nos TAG, especialmente pela redução do conteúdo de TAG tri-saturados.

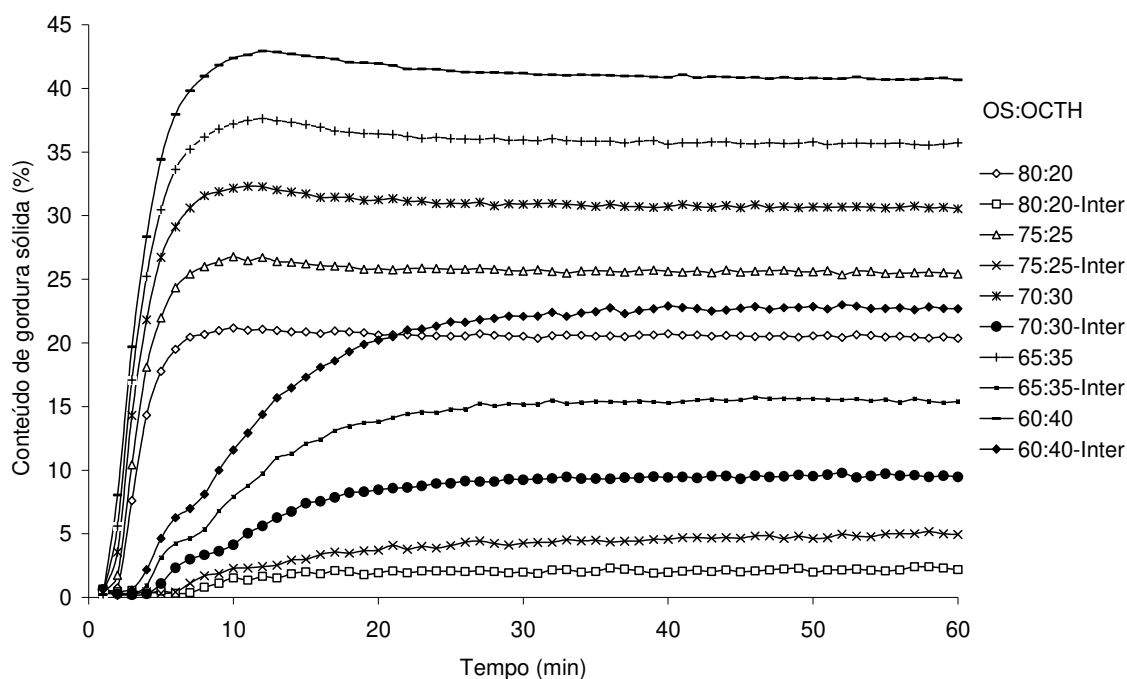


Figura 1 Isotermas de cristalização a 25°C para as misturas (OS:OCTH) antes e após a interesterificação.

Além disso, a interesterificação química pode levar à produção de acilgliceróis parciais, como mono e diacilgliceróis, que, por sua vez, podem retardar o início da nucleação de gorduras, ainda que presentes em baixas concentrações¹². No entanto, nas frações interesterificadas, apesar de o início da cristalização ter ocorrido em todas as frações após 5 minutos, este processo não afetaria significativamente o comportamento de cristalização em aplicações industriais.

O período de indução, τ_{CGS} , obtido a partir das isotermas de cristalização, indica o tempo necessário para a formação de um núcleo estável de tamanho crítico¹³. O τ_{CGS} das misturas interesterificadas (Tabela 4) aumentou, principalmente nas gorduras interesterificadas 80:20 e 75:25, isto é, naquelas em que houve menor adição de OCTH, uma vez que τ_{CGS} resulta da alteração no CGS.

Tabela 4 Período de indução τ_{CGS} e conteúdo de gordura máximo (CGS_{max}) das misturas (OS:OCTH) antes e após a interesterificação a partir das isotermas de cristalização a 25°C.

(OS:OCTH) % m/m)	τ_{CGS} (min)	CGS_{max} (%)
80:20	2	22
80:20-Inter*	7	2
75:25	2	27
75:25-Inter	6	4
70:30	2	32
70:30-Inter	4	8
65:35	2	37
65:35-Inter	3	15
60:40	2	43
60:40-Inter	3	22

OS: óleo de soja; OCTH: óleo de crambe totalmente hidrogenado; *Após a interesterificação química.

O modelo de Avrami descreve um período inicial de cristalização lenta seguido por um período de rápido crescimento dos cristais. A teoria considera que a cristalização ocorre por nucleação e crescimento dos cristais, de maneira isotérmica, com nucleação espacial e arbitrária, e que a cinética de crescimento é linear, cuja velocidade de crescimento da nova fase depende somente da temperatura. k é a constante de velocidade de cristalização, que depende principalmente da temperatura, e n é função do tempo e do número de dimensões em que o crescimento ocorre¹⁰. A nucleação pode ser instantânea ou esporádica. O crescimento ocorre na forma de agulhas, discos ou esferulitos, em uma, duas ou três dimensões, respectivamente.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros de Avrami para cristalização a 25°C das misturas antes e depois da interesterificação.

Tabela 5 Constante de Avrami (k), expoente de Avrami (n) e coeficiente de determinação (R^2) das misturas antes e após da interesterificação, mantidas a 25°C.

Parâmetros de Avrami			
OS:OCTH (% m/m)	n	k	R^2
80:20	2,9	0,0106	0,909
80:20-Inter*	1,2	0,0460	0,705
75:25	2,6	0,0209	0,931
75:25-Inter	1,1	0,0060	0,815
70:30	2,2	0,0401	0,960
70:30-Inter	1,9	0,0070	0,933
65:35	1,9	0,0625	0,969
36:35-Inter	1,9	0,0065	0,942
60:40	1,8	0,0790	0,981
60:40-Inter	2,0	0,0056	0,950

OS: óleo de soja; OCTH: óleo de crambe totalmente hidrogenado; *Após a interesterificação química.

Os valores do parâmetro k aumentam com o aumento do teor de OCH, acompanhando o aumento de TAG trissaturados, responsáveis pela cristalização instantânea¹⁴. Altos valores de k de TAG de alto ponto de fusão podem indicar alta taxa de nucleação nessas frações¹³.

Os expoentes de Avrami (n) para todas as misturas apresentaram valores entre 2 e 3, o que caracteriza a formação de esferulitos¹⁵. Os expoentes de Avrami (n) para as gorduras interesterificadas ficaram entre 1 e 2. Isto significa que não houve a formação de esferulitos.

Comportamento de cristalização e de fusão obtido por DSC

A calorimetria diferencial de varredura é uma medida direta da energia envolvida nos fenômenos de fusão e de cristalização de óleos e gorduras. A cristalização é acompanhada de redução de volume e liberação de calor, enquanto na fusão ocorre expansão de volume e absorção de calor, isto é, consiste em um efeito exotérmico, ambos registrados por meio de picos. Há uma correlação direta entre a área sob o pico e variação de entalpia e esta direção indicará se o evento térmico é endotérmico ou exotérmico¹⁶.

As curvas de cristalização obtidas para OS, OCH e para as misturas antes e após a interesterificação química são mostradas na Figura 2 e refletem os diferentes tipos de TAG, distribuídos em diferentes regiões exotérmicas.

A Tabela 6 mostra que todas as misturas antes e após a interesterificação, exceto a mistura 80:20, apresentaram dois picos de cristalização, caracterizados por seu retorno à linha base. O primeiro se deve à presença de TAG trissaturados, S_3 e o segundo, aos TAG de ponto de fusão intermediários. As misturas antes da interesterificação exibem o primeiro pico de cristalização intenso (Figura 2) característico de TAG de elevado ponto de fusão, originados, principalmente, do OCH, que diminuiu de intensidade após a interesterificação química.

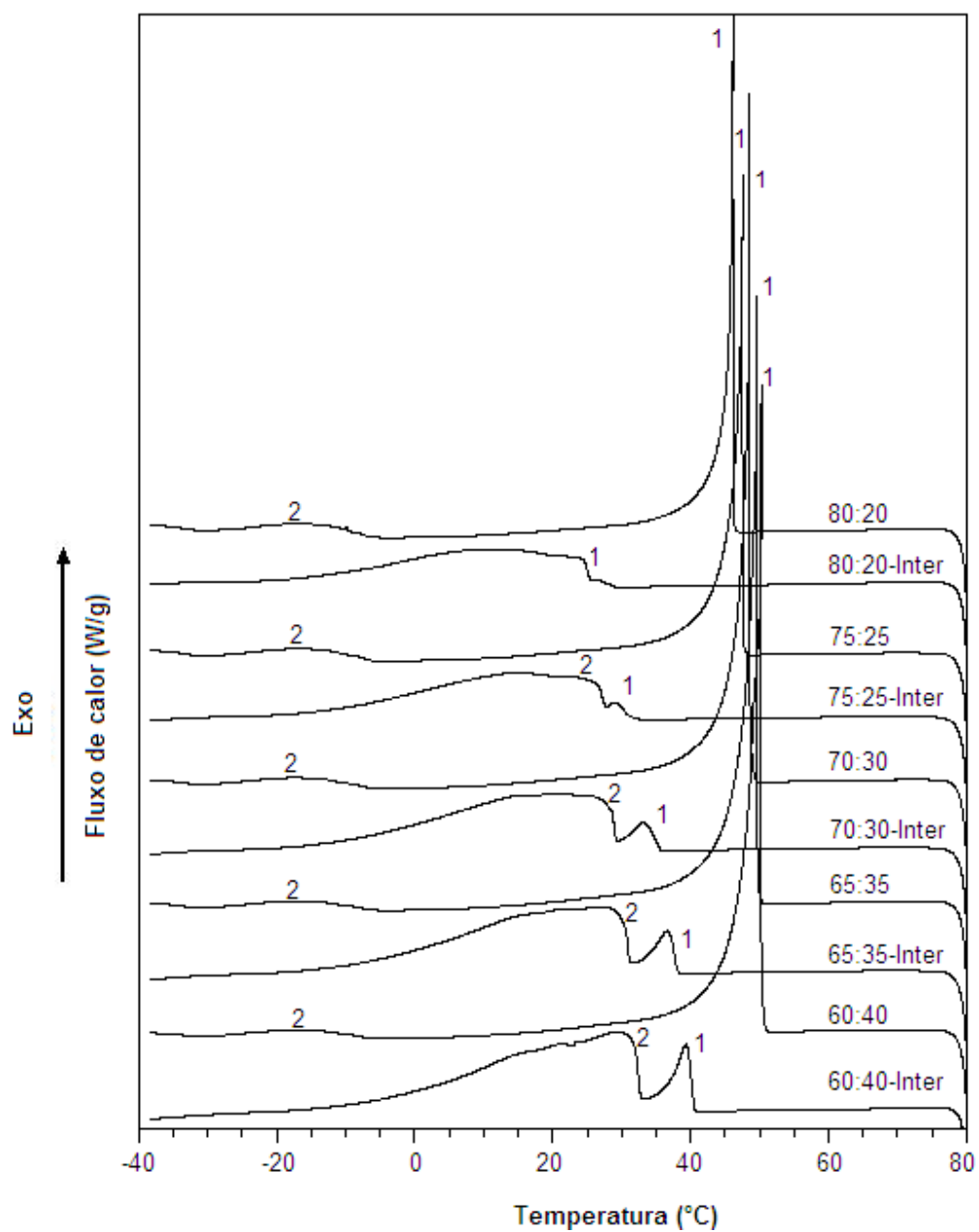


Figura 2 Termogramas de cristalização das misturas (OS:OCTH) antes e após a interesterificação.

Observou-se aumento de T_{oc} , T_{pc1} e T_{fc} das misturas antes da interesterificação com o aumento progressivo do teor de OCTH, isto é, o aumento de S_3 causou aceleração da cristalização.

Nas gorduras interesterificadas um aumento do conteúdo TAG de ponto de fusão intermediários pode ter reduzido a T_{fc} . Este efeito também foi observado por Ribeiro et al¹⁷ na interesterificação da mistura de óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado. A diferença entre a T_{oc} e T_{pc1} (ΔT_{o-p}) é proporcional à taxa de crescimento dos cristais¹⁸. ΔT_{o-p1} de gorduras interesterificadas é inferior ao ΔT_{o-p1} das misturas antes da interesterificação, pois esta reação química fez com que os ácidos graxos saturados fossem misturados entre os TAG. Consequentemente, houve aumento de nucleação e diminuição da taxa de crescimento dos cristais. A redução na T_{oc} e na T_{fc} das gorduras interesterificadas mostra que estas cristalizam em temperaturas menores do que as mesmas frações não interesterificadas. Houve aumento de T_{pc2} nas misturas interesterificadas, indicando aumento da concentração de TAG S_2U e SU_2 , que afetou a intensidade de sua cristalização.

Tabela 6 Dados obtidos a partir das curvas de cristalização para as misturas (OS:OCTH) antes e após a interesterificação química

OS:OCTH (%) m/m)	T_{oc} (°C)	T_{pc1} (°C)	T_{pc2} (°C)	ΔH_{c1} (J/g)	ΔH_{c2} (J/g)	T_{fc} (°C)	H_1 (W/g)	H_2 (W/g)
80:20	46,9	46,15	-14,59	24,27	3,207	-26,67	2,37	0,04
80:20-Inter*	29,17	11,77	-	31,81	-	-38,03	0,17	-
75:25	48,45	47,54	-15,88	29,53	3,58	-31,81	2,15	0,04
75:25-Inter	32,74	29,37	13,73	0,3778	27,11	-23,7	0,03	0,16
70:30	49,7	48,55	-16,45	36,31	1,969	-26,36	3,09	0,03
70:30-Inter	35,76	33,32	15,11	2,058	36,15	-19,57	0,11	0,22
65:35	50,63	49,69	-16,35	40,22	2,682	-28,23	2,72	0,03
65:35-Inter	38,56	36,63	26,09	3,115	39,88	-15,57	0,17	0,25
60:40	51,1	50,27	-17,02	43,14	1,836	-28,38	2,90	0,03
60:40-Inter	40,83	39,34	28,74	4,825	43,76	-14,23	0,29	0,30
100:0	-9,17	-12,59	-	5,636	-	-30,63	0,11	-
0:100	58,69	57,75	-	134,01	-	30,03	5,03	-

T_{oc} : temperatura onset de cristalização; T_{pc} : temperatura de pico de cristalização; ΔH : entalpia de cristalização; T_{fc} : temperatura final de cristalização; H: altura do pico; *Após a interesterificação química.

Em todas as amostras observou-se redução da intensidade do efeito exotérmico do principal evento térmico de cristalização (Figura 3) após a interesterificação química. Esta diminuição pode favorecer o uso destas frações em processos de cristalização sem alterações significativas de temperatura da massa a ser cristalizada.

Todas as misturas não interesterificadas apresentaram dois picos de fusão (Figura 4), o primeiro relacionado aos TAG de baixo ponto de fusão contidos no OS, na faixa de $-30,7^{\circ}\text{C}$ a $-2,7^{\circ}\text{C}$, e o segundo, aos de maior ponto de fusão contidos no OCTH, na faixa de $37,7^{\circ}\text{C}$ a $67,4^{\circ}\text{C}$, conforme visto na Tabela 8. O último pico endotérmico pode ser comparável ao ponto de fusão da mistura¹⁹. Por isto, o aumento progressivo da concentração de OCTH adicionado ao OS fez com que diminuísse a intensidade do pico 1 e aumentasse a do pico 2. Na faixa de 30°C a 40°C , aproximadamente, foi observado nas curvas de fusão um pico de recristalização das misturas 80:20, 75:25, 70:30, 65:35 e 60:40.

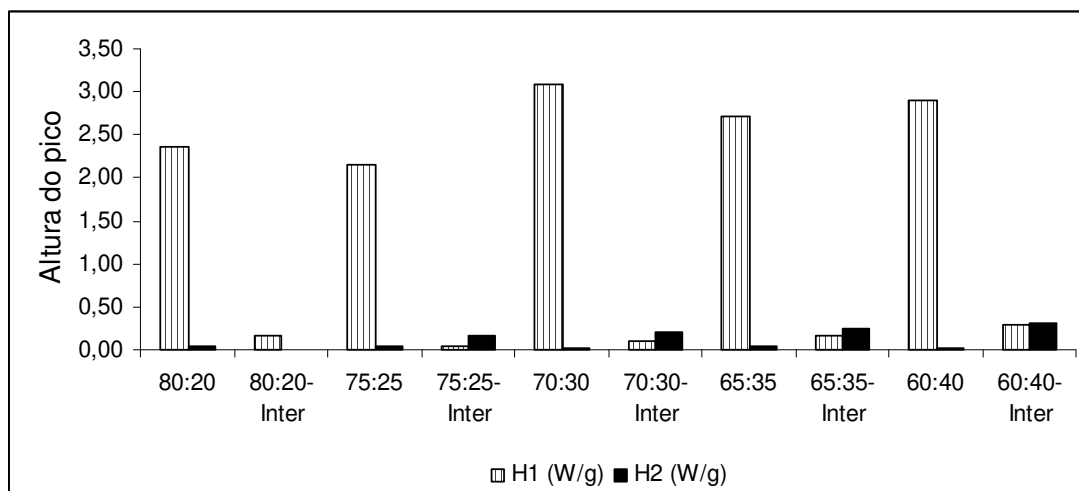


Figura 3 Altura (H, W/g) dos picos exotérmicos das curvas de cristalização das misturas antes e após a interesterificação química.

Devido a diferentes interações moleculares entre os constituintes, as misturas mostraram diferentes T_{of} e apresentaram picos mais largos quando comparados com seus componentes isolados (OS e OCTH), apresentados na Figura 5.

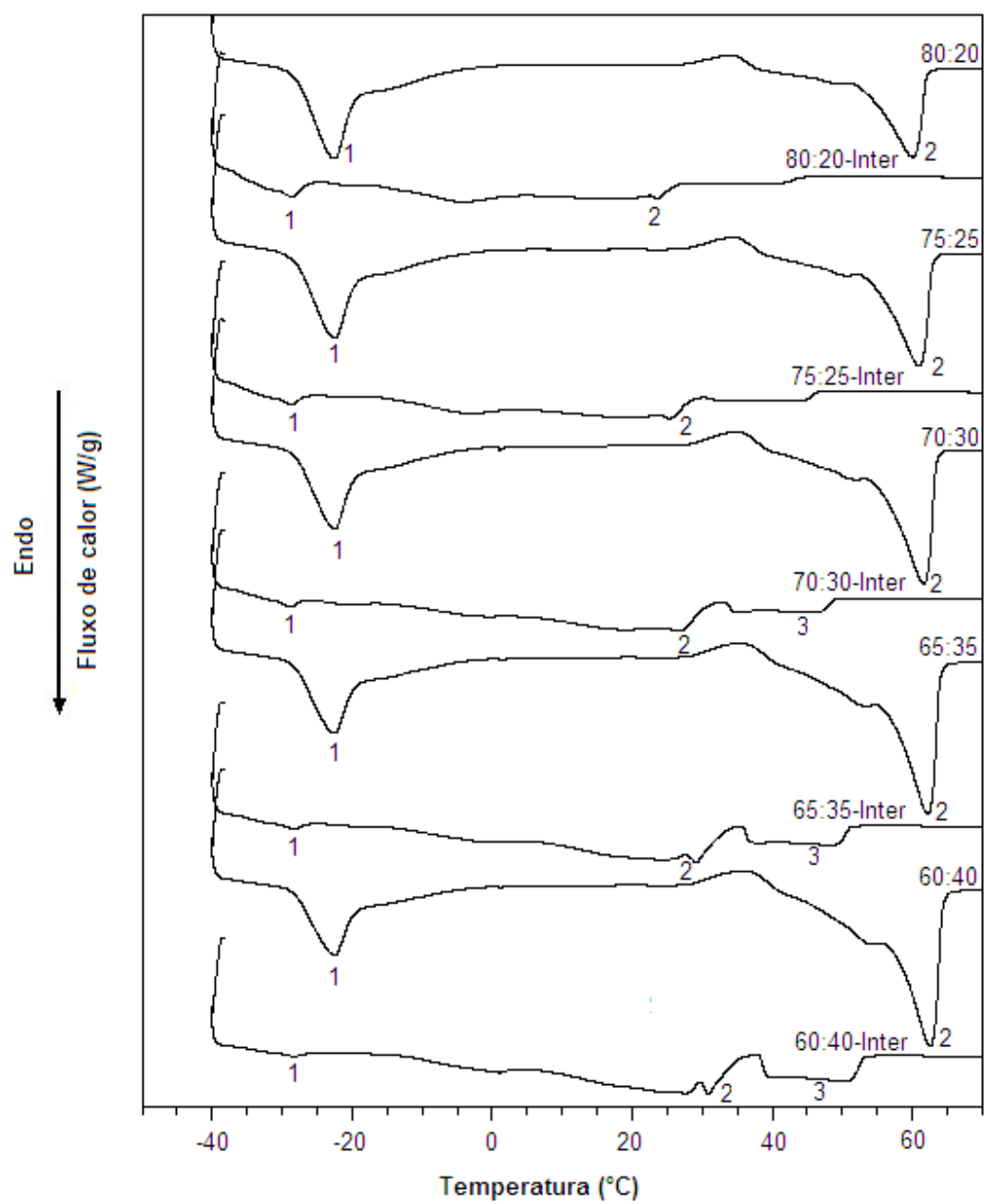


Figura 4 Termogramas de fusão das misturas (OS:OCTH) antes e após a interesterificação.

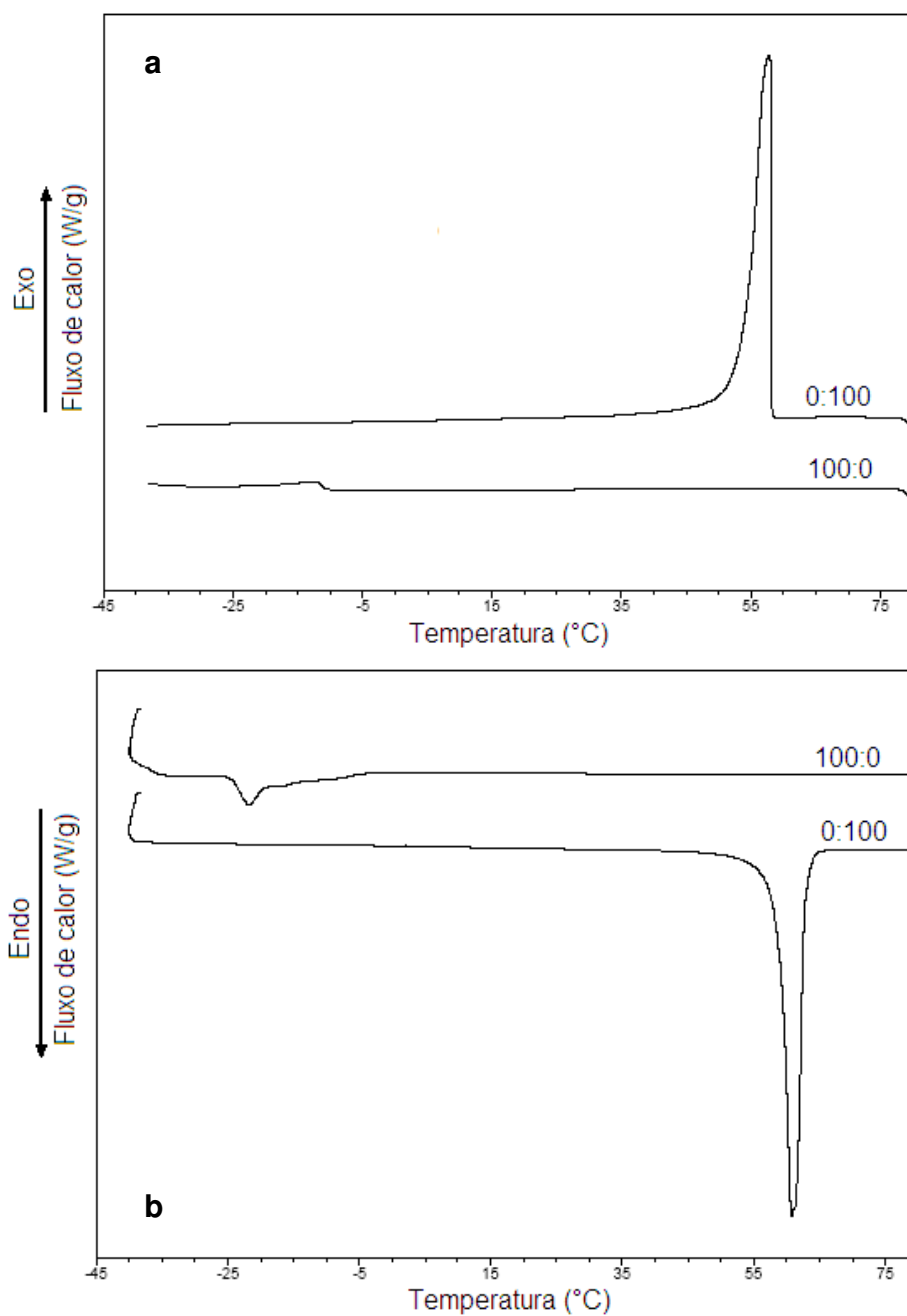


Figura 5 Termogramas de cristalização (a) e de fusão (b) de OS:OCTH 0:100 e 100:0

Tabela 8 Dados obtidos a partir das curvas de fusão para as misturas antes e após a interesterificação química.

OS: OCTH (% m/m)	T _{of} (°C)	T _{pf1} (°C)	T _{pf2} (°C)	T _{pf3} (°C)	ΔH _{f1} (J/g)	ΔH _{f2} (J/g)	ΔH _{f3} (J/g)	T _{ff} (°C)	H ₁ (W/g)	H ₂ (W/g)	H ₃ (W/g)
80:20	-30,7	-22,5	60,2	-	33,5	29,8	-	64,3	-0,348	-0,339	-
80:20- Inter	-37,9	-29,0	-4,0	-	5,8	37,6	-	44,9	-0,068	-0,082	-
75:25	-29,6	-22,5	61,1	-	29,8	38,8	-	64,9	-0,319	-0,403	-
75:25- Inter	-36,9	-29,1	25,4	-	3,3	42,8	-	47,5	-0,046	-0,099	-
70:30	-30,1	-22,5	61,7	-	28,8	46,2	-	63,9	-0,304	-0,512	-
70:30- Inter	-36,9	-29,2	26,3	46,1	2,0	39,1	6,6	33,5	-0,033	-0,112	-0,048
65:35	-29,2	-22,6	62,4	-	25,8	53,7	-	66,1	-0,272	-0,580	-
65:35- Inter	-36,8	-28,8	29,1	48,4	1,8	42,6	11,0	34,9	-0,027	-0,135	-0,072
60:40	-29,9	-22,5	62,6	-	22,0	58,1	-	67,4	-0,247	-0,598	-
60:40- Inter	-36,0	-28,5	30,8	50,3	1,4	47,5	14,38	37,6	-0,021	-0,015	-0,097
100:0	-25,9	-21,71	-	-	20,1	-	-	- 3,96	-0,249	-	-
0:100	41,92	60,79	-	-	133,3	-	-	65,6	-3,121	-	-

T_{of}: temperatura onset de fusão; T_{pc}: temperatura de pico de fusão; ΔH: entalpia de fusão; T_{fc}: temperatura final de fusão. H: altura do pico

Observa-se na Tabela 8 que nas gorduras interesterificadas 70:30, 65:35 e 60:40 houve três T_{pf} e, portanto, três ΔH_f. Uma maior distribuição dos ácidos graxos em novos triacilgliceróis pode ter causado a formação de mais uma região de fusão dessas amostras, caracterizada pelo pico 3. Este tipo de comportamento também foi observado por Lee, Akoh e Lee²⁰ A T_{pf1} está relacionada aos TAG de baixo ponto de fusão, mais insaturados. A T_{pf2} e a T_{pf3} estão relacionadas aos TAG de alto ponto de fusão, que possuem elevado conteúdo de ácidos graxos saturados, como os S₃, cujo teor diminuiu após a interesterificação, conforme mostrado na Tabela 3. Não se pôde observar qualquer tendência de crescimento ou diminuição da T_{of} e de T_{pf1}. A T_{pf2} em razão da randomização.

A adição progressiva de OCH₃ causou diminuição do ΔH_f1 e aumento do ΔH_f2 das misturas antes da interesterificação. Após a interesterificação houve redução da T_{ff} . Este resultado também foi observado por Ribeiro e colaboradores²¹ no estudo sobre a interesterificação da mistura de óleo de canola com óleo de algodão totalmente hidrogenado.

Microestrutura

Trabalhos recentes têm se voltado para a importância do estudo da microestrutura da rede cristalina e sua relação com a dureza de gorduras²².

A microestrutura mudou drasticamente após a interesterificação (Figura 6). Observou-se que na cristalização das misturas houve a formação de esferulitos. Nas gorduras interesterificadas observou-se a formação de cristais granulares, pequenos, como núcleos de pouco crescimento. Para melhor visualizar os tipos de cristais formados, foram tomadas imagens de amostras cristalizadas a 35°C. Duas dessas imagens estão apresentadas na Figura 7.

O diâmetro dos cristais deve ser inferior a 30 μm para evitar a sensação de areiosidade na boca²². Nenhuma das amostras apresentou diâmetro médio acima de 20 μm .

A Tabela 9 mostra a comparação entre os diâmetros dos cristais medidos a 25°C. Altos valores do desvio-padrão em relação à média do diâmetro são característicos de gorduras cristalizadas quando observadas sob luz polarizada²⁴.

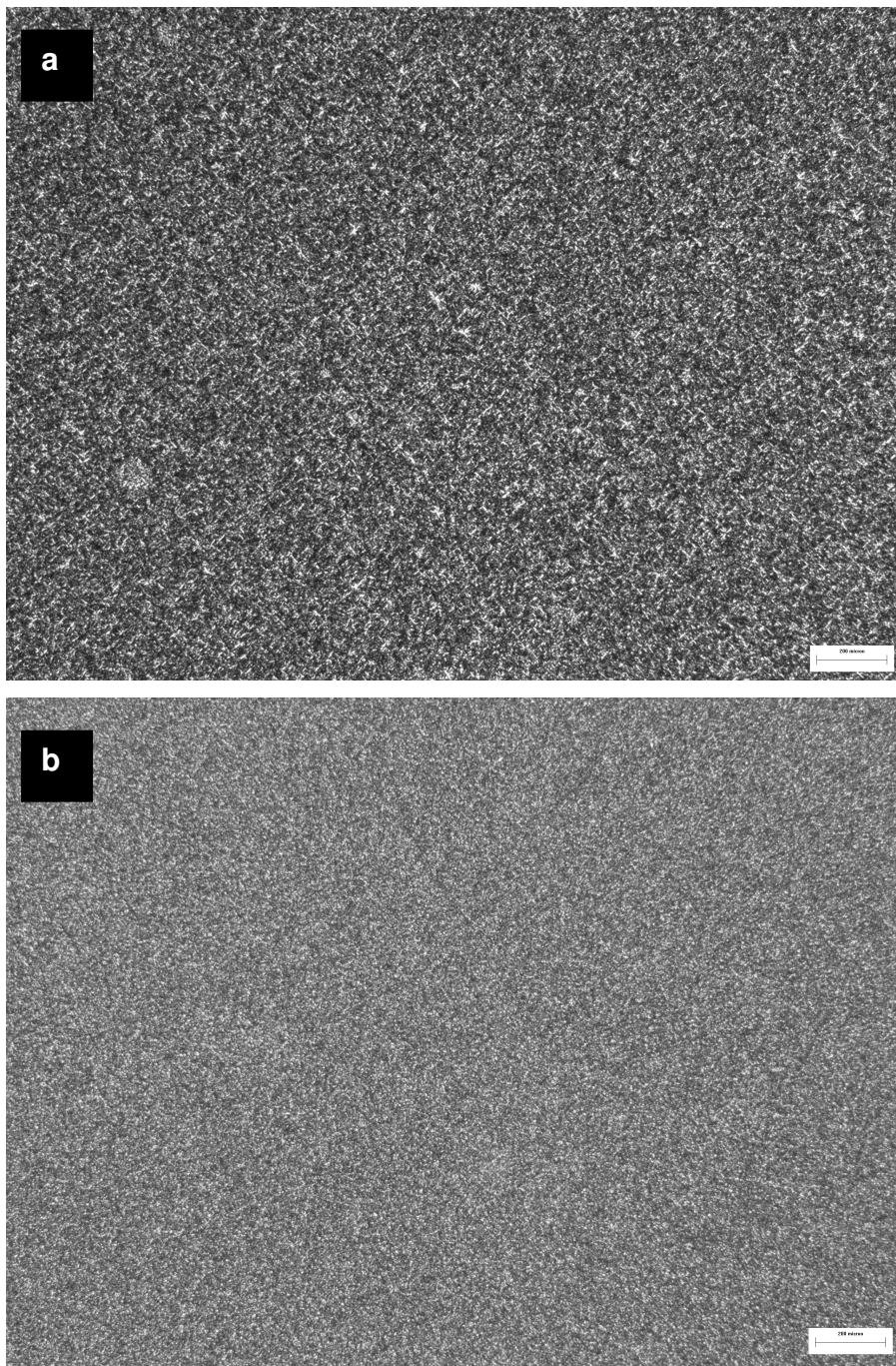


Figura 6 Imagens de cristalização de misturas e gorduras interesterificadas OS:OCTH: **a** 65:35, **b** 65:35-Inter, Resfriamento rápido a 25°C/24 h, com aumento de 40X.

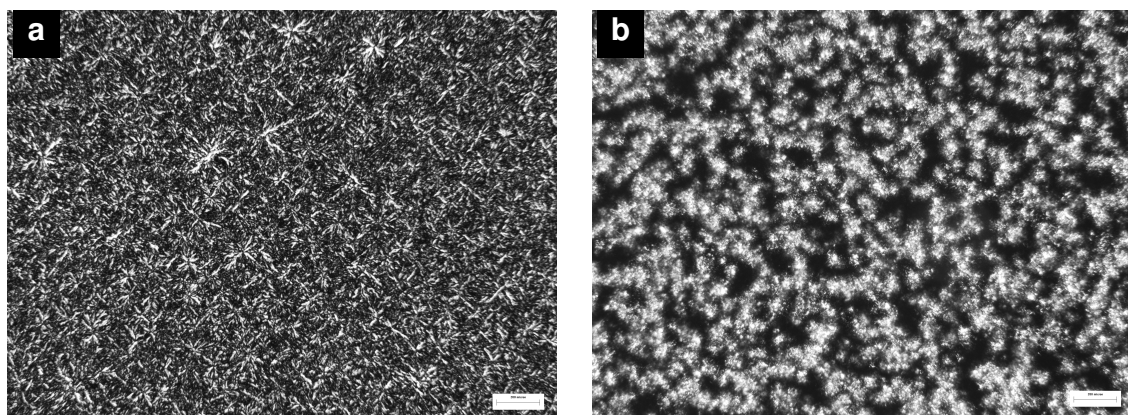


Figura 7 Imagem de cristalização da mistura (a) e gordura interesterificada (b) OS:OCTH 65:35. Resfriamento rápido a 35°C/24 h, com aumento de 200X.

Tabela 9 Diâmetro médio dos cristais das misturas antes e após a interesterificação, analisados a 25°C

OS:OCTH (% m/m)	Antes da interesterificação		Após a interesterificação	
	Diâmetro médio dos cristais (µm)	Faixa de variação dos diâmetros médios dos cristais (µm)	Diâmetro médio dos cristais (µm)	Faixa de variação dos diâmetros médios dos cristais (µm)
80:20	8,1 ± 5,3 ^a	2,2-81,0	8,7 ± 5,2 ^a	1,4-72,8
75:25	8,4 ± 6,5 ^a	2,2-96,0	8,1 ± 5,2 ^a	2,0-96,2
70:30	9,2 ± 5,1 ^a	2,2-65,5	10 ± 6,8 ^a	2,6-93,44
65:35	7,9 ± 5,0 ^a	3-52,1	7,6 ± 4,2 ^a	1,4-50,91
60:40	8,2 ± 5,7 ^a	2-67,6	7,3 ± 4,1 ^b	2,2-56,2

Médias seguidas pela mesma letra na linha não difere entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

Entre cada mistura antes e após a interesterificação não houve diferença significativa (p<0,05) nos diâmetros médios dos cristais, exceto para a mistura 60:40, em que houve uma redução de 11% no diâmetro médio após a interesterificação química. O diâmetro médio dos cristais das misturas antes da interesterificação não variou entre as formulações (p<0,05). Entre as misturas interesterificadas, a mistura 70:30 apresentou o maior diâmetro médio (p<0,05).

Polimorfismo

A difratometria de raios-X é comumente usada para diferenciar entre polimorfos lipídicos. Os *short spacings* (SS) representam a distância entre planos adjacentes em um arranjo cristalino. A forma polimórfica α (estrutura cristalina hexagonal) é caracterizada por um forte pico com SS próximo de 4,15 Å, enquanto a forma β' (ortorrômbica) possui dois picos de SS próximos de 3,80 Å e 4,20 Å (e um dublet na região de 720 cm⁻¹ do espectro de infravermelho). A forma polimórfica β (estrutura triclinica) não satisfaz nenhum desses critérios e geralmente apresenta uma linha relativamente forte em 4,6 Å com várias linhas fracas em aproximadamente 3,8 Å e 5,4 Å. A forma do espectro de raios-X obtido de polimorfos lipídicos depende do arranjo cristalino de moléculas²⁵.

Forma polimórfica adequada é importante na escolha de gordura para determinada aplicação. Por exemplo, para compor recheios, a forma β' é a preferível, já a forma β é indesejada, pois confere arenosidade a esse produto.

Em geral, regiões de comportamento de fusão característico determinadas por DSC correspondem a regiões de polimorfismo características determinadas por difração de raios-X²². Nos termogramas das misturas da Figura 5 são vistos dois picos de fusão, um em região de baixa temperatura e outro próximo ao ponto de fusão. As medidas de difração de raios-X foram tomadas a 5°C com o intuito de assegurar que houvesse cristalização das misturas e das gorduras interesterificadas em temperatura distante daquelas em que ocorre transição de fases.

A Figuras 8 e 9 mostram os padrões de difração de raios-X obtidos a 5°C para as amostras antes e após a interesterificação química.

Nas misturas foi observada a forma β'_1 , caracterizada pelos picos a 4,2 Å (médio), a 4,1 Å (intenso), a 3,9 Å (fraco) e a 3,7 Å (de média intensidade)^{26,27} (Figura 8), com maior intensidade os picos das amostras que contém maior teor de OCH.

As gorduras interesterificadas apresentaram dois picos característicos da forma β'_2 , com picos a 4,2 Å (forte) e a 3,8 Å (médio)^{26,27}(Figura 9). Óleos e gorduras com grande variabilidade de TAG tendem a cristalizar na forma β'^{28} , como ocorreu com as misturas e com as gorduras interesterificadas.

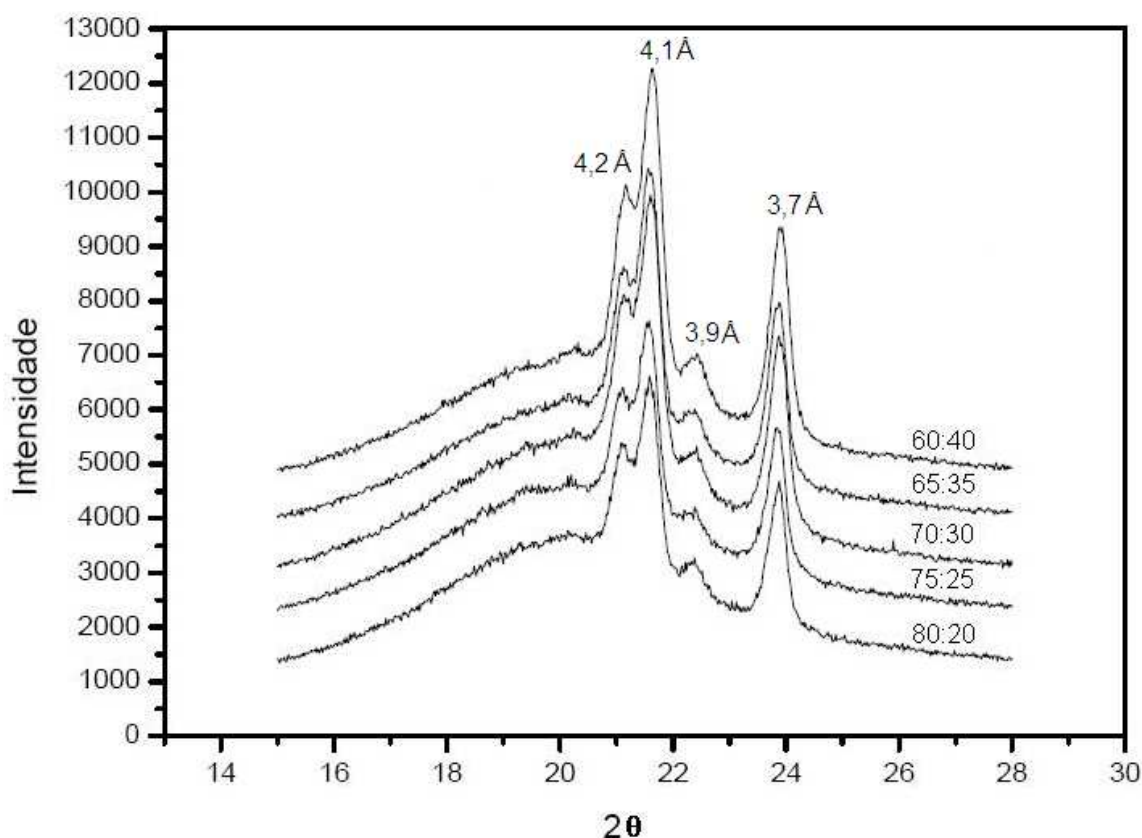


Figura 8 Padrões de difração de raio-X a 5°C de OS:OCTH antes da interesterificação cristalizada a 5°C.

As misturas não interesterificadas, apesar de possuírem elevado ponto de fusão e CGS, podem ser adicionadas em pequenas proporções, em óleos líquidos, para conferir a esses estrutura para produtos semi-sólidos.

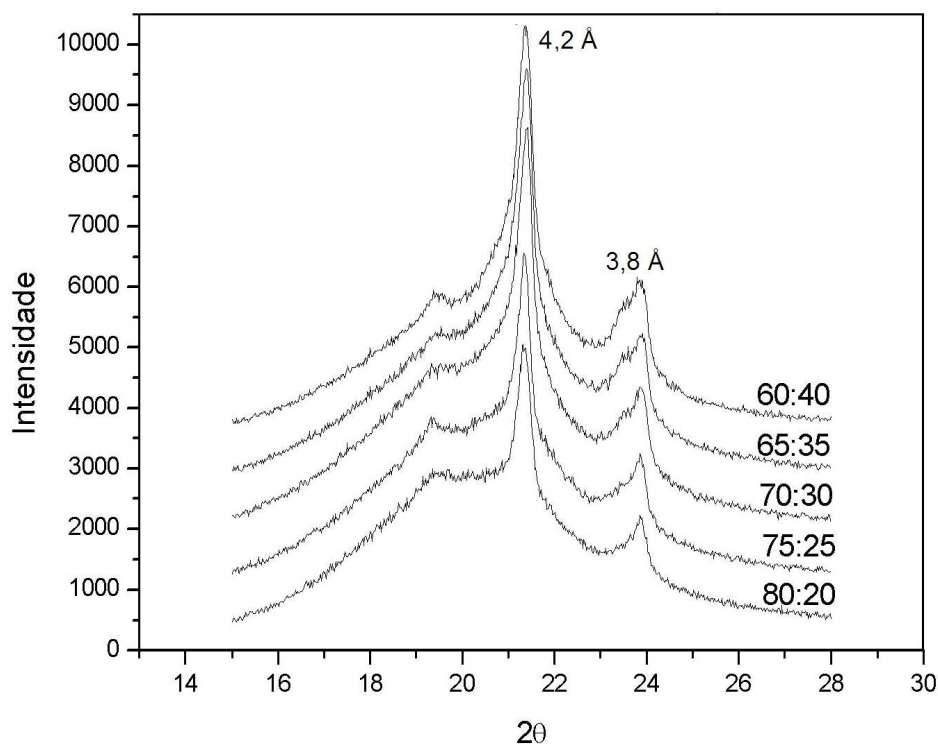


Figura 9 Padrões de difração de raio-X a 5°C de OS:OCTH após a interesterificação cristalizada a 5°C.

Conclusões

A interesterificação química causou alterações em propriedades de cristalização e no perfil térmico das misturas de OS e OCTH. O polimorfismo das misturas, β' , de maior interesse em aplicações alimentícias, não foi alterado com a interesterificação. Esferulitos foram transformados em formas granulares pelo processo de interesterificação, com diâmetros médios de partícula adequados para substituir gorduras *trans*.

Agradecimentos

Agradecemos às empresas Caramuru e Cargill pelo fornecimento das amostras.

Referências

1. deMan L, deMan JM, Blackman B (1989) Polymorphic behavior of some fully hydrogenated oils and their mixtures with liquid oil. *J Am Oil Chem Soc* 6:1777-1780
2. O'Brien RD (2004) *Fats and oils: formulating and processing for applications*. CRC Press, New York
3. Rousseau D, Hill AR, Marangoni AG (2008) Chemical interesterification of food lipids: theory and practice. In: Akoh CC, Min DB (eds) *Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology*, 3rd edn CRC Press, Boca Raton
4. Marangoni AG, Rousseau D (1998) The influence of chemical interesterification on physicochemical properties of complex fat systems 1. Melting and crystallization. *J Am Oil Chem Soc* 75:1265–1271
5. Guedes AMM, Chiu MC, Ribeiro APB, da Silva RC, Gioielli LA, Gonçalves LAG (no prelo) Interesterificação química de óleo de Crambe abyssinica (Hochst) totalmente hidrogenado com óleo de soja. I. Propriedades físicas para aplicações em alimentos. *J Am Oil Chem Soc* (submetido)
6. Grimaldi R, Gonçalves LAG, Ando MY (2005) Otimização da reação de interesterificação química de óleo de palma. *Quím Nova* 28:633-636
7. Antoniosi Filho N, Mendes OL, Lanças FM (1995) Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. *Chromatographia* 40:557-562
8. Márquez-Ruiz G, Jorge N, Martín-Polvillo M, Dobarganes MC (1996) Rapid, quantitative determination of polar compounds in fats and oils by solid-phase extraction and size-exclusion chromatography using monostearin an internal standard. *J Chromatogr A* 749:55-60
9. American Oil Chemists Society (2004) *Official methods and recommended practices of the AOCS*. AOCS Press, Champaign
10. Avrami, M. (1939) Kinetics of phase change. I. General theory. *J Chem Phys* 7:1103-1112

11. Timms RE (1984) Phase behaviour of fats and their mixtures. *Prog Lipid Res* 23:1-38
12. Cheong L-Z, Zhang H, Xu Y, Xu X (2009) Physical characterization of lard partial acylglycerols and their effects on melting and crystallization properties of blends with rapeseed oil. *J Agric Food Chem* 57:5020-5027
13. Metin S, Hartel RW (1998) Thermal analysis of isothermal crystallization kinetics in blends of cocoa butter with milk fat or milk fat fractions. *J Am Oil Chem Soc* 75:1617-1624
14. Vereecken J, De Graefa V, Smith KW, Wouters J, Dewettinck K (2010) Effect of TAG composition on the crystallization behaviour of model fat blends with the same saturated fat content. *Food Res Int* 43:2057-2067
15. Christian JW (1975) The theory of transformation in metals and alloys, 2nd edn. Pergamon Press, London
16. Zeiton MAM (1993) Physical properties of interesterified fat blends. *J Am Oil Chem Soc* 70:467-471
17. Ribeiro APB, Grimaldi R, Gioielli LA, Santos AO, Cardoso LP, Gonçalves LAG (2009) Thermal behavior, microstructure, polymorphism, and crystallization properties of zero trans fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil. *Food Biophysics* 4:106-118
18. Marangoni AG, Rousseau D (1998) The influence of chemical interesterification on physicochemical properties of complex fat systems. 1. Melting and crystallization. *J Am Oil Chem Soc* 75:1265-1271
19. deMan L, deMan JM, Blackman B (1989) Polymorphic behavior of some fully hydrogenated oils and their mixtures with liquid oil. *J Am Oil Chem Soc* 66:1777-1780
20. Lee JH, Casimir AC, Lee K-T (2008) Physical properties of trans-free bakery shortening produced by lipase-catalyzed interesterification. *J Am Oil Chem Soc* 85:1-11
21. Ribeiro APB, Basso, RC, Grimaldi R, Gioielli LA, Santos AO, Cardoso LP, Gonçalves LAG (2009) Influence of chemical interesterification on thermal

- behavior, microstructure, polymorphism and crystallization properties of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. *Food Res Int* 42:1153-1162
22. Marangoni AG, Narine SS (2002) Identifying key structural indicators of mechanical strength in networks of fat crystals. *Food Res Int* 35:957-969
 23. Herrera ML, Falabella C, Melgarejo M, Anón MC (1998) Isothermal crystallization of hydrogenated sunflower oil: I – Nucleation *J Am Oil Chem Soc* 75:1273-1280 doi:10.1007/s11746-998-0172-y
 24. Rousseau D, Hill AR, Marangoni AG (1996) Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 2. Microstructure and polymorphism. *J Am Oil Chem Soc* 73:973-981
 25. Hartel RW (2001) *Crystallization in foods*. Aspen, Maryland
 26. van Mechelen J, Peschar R, Achenk H (2008) Structures of mono-unsaturated triacylglycerols. IV. The highest melting β' -2 polymorphs of trans-monounsaturated triacylglycerols and related saturated TAGs and their polymorphic stability. *Acta Cryst B* 64:249-259
 27. Kodali D, Atkinson D, Small D (1999) Polymorphic behavior of 1,2-dipalmitoyl-3-lauroyl(PP12)- and 3-myristoyl(PP14)-*sn*-glycerols. *J Lipid Res* 31:1853-1864
 28. Sato K (2001) Crystallization behavior of fats and lipids: a review. *Chem Eng Sci* 56:2255–2265

5. CONCLUSÃO GERAL

Este trabalho teve como conclusões:

A interesterificação química causou considerável rearranjo dos ácidos graxos nos triacilgliceróis, produzindo novos triacilgliceróis de ponto de fusão intermediário e a consequente diminuição do ponto de fusão para todas as misturas.

A randomização permitiu maior inserção de ácidos graxos saturados na posição *sn*-2 dos triacilgliceróis, como esperado para este tipo de reação.

Houve diminuição do conteúdo de gordura sólida e a formação de perfis mais lineares após a interesterificação.

Verificou-se que a randomização promoveu maior miscibilidade entre os componentes da mistura.

Houve aumento de consistência após a interesterificação.

A cinética de cristalização demonstrou alteração no período de indução e conteúdo de gordura sólida máximo das gorduras interesterificadas.

A interesterificação causou diminuição na velocidade de cristalização e modificou o processo de cristalização.

A morfologia das misturas era característica de cristais esferulíticos e passou a ser granular após a interesterificação.

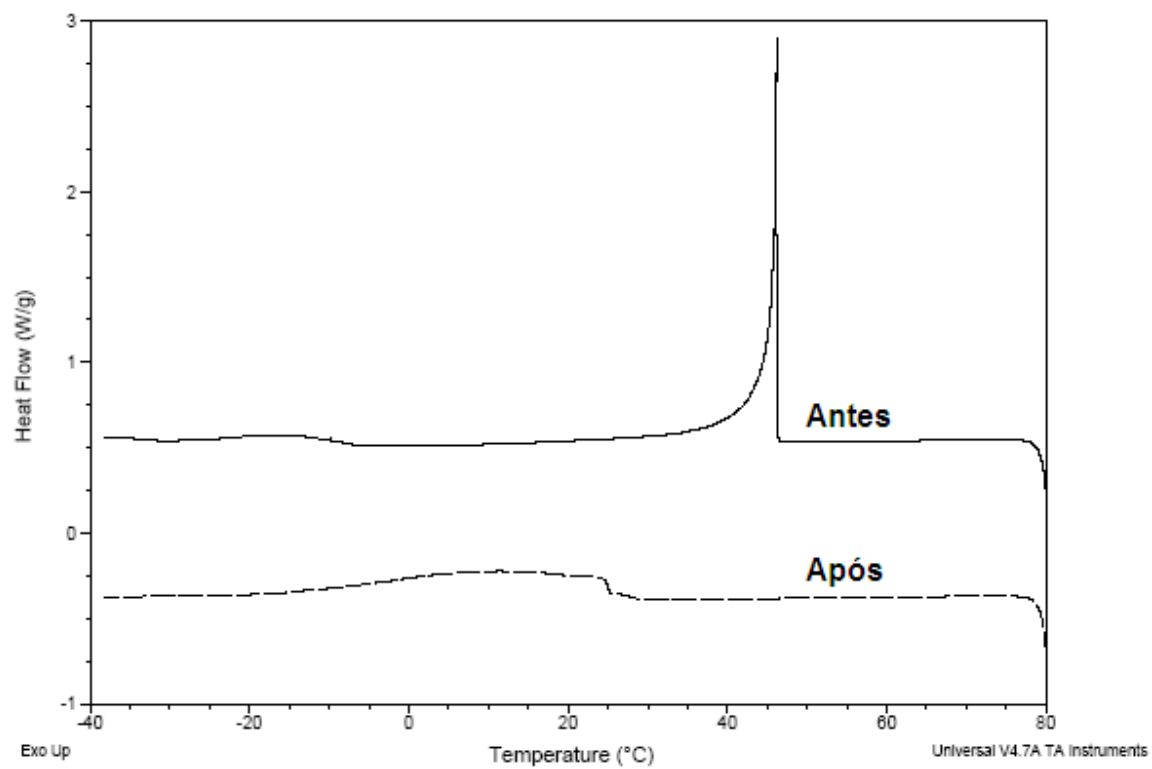
A formação de novos triacilgliceróis alterou os termogramas de cristalização e de fusão, verificando-se menor liberação de energia em tais eventos.

As misturas apresentaram polimorfismo β' , desejável em alimentos, e que não foi alterada pela randomização.

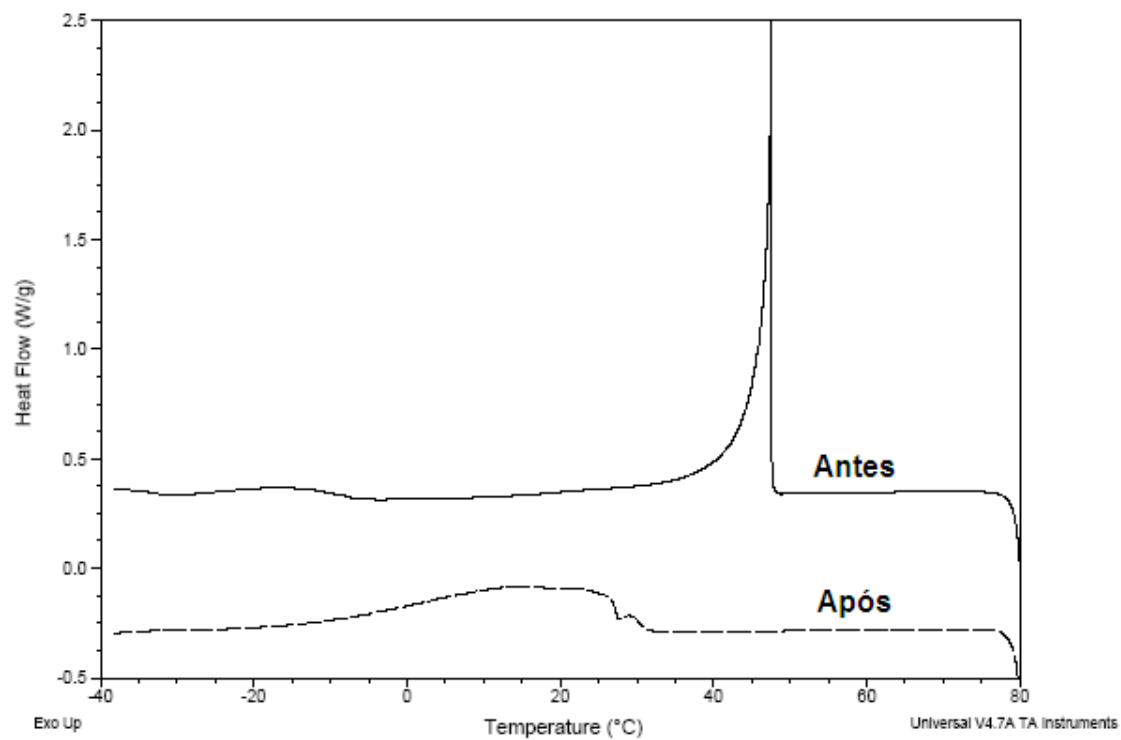
As misturas e gorduras interesterificadas possuem como seu principal constituinte ácido behênico, não apresentam implicações relativas a hipercolesterolemia e se mostraram alternativa tecnológica a gorduras láuricas e gorduras *trans*.

ANEXOS

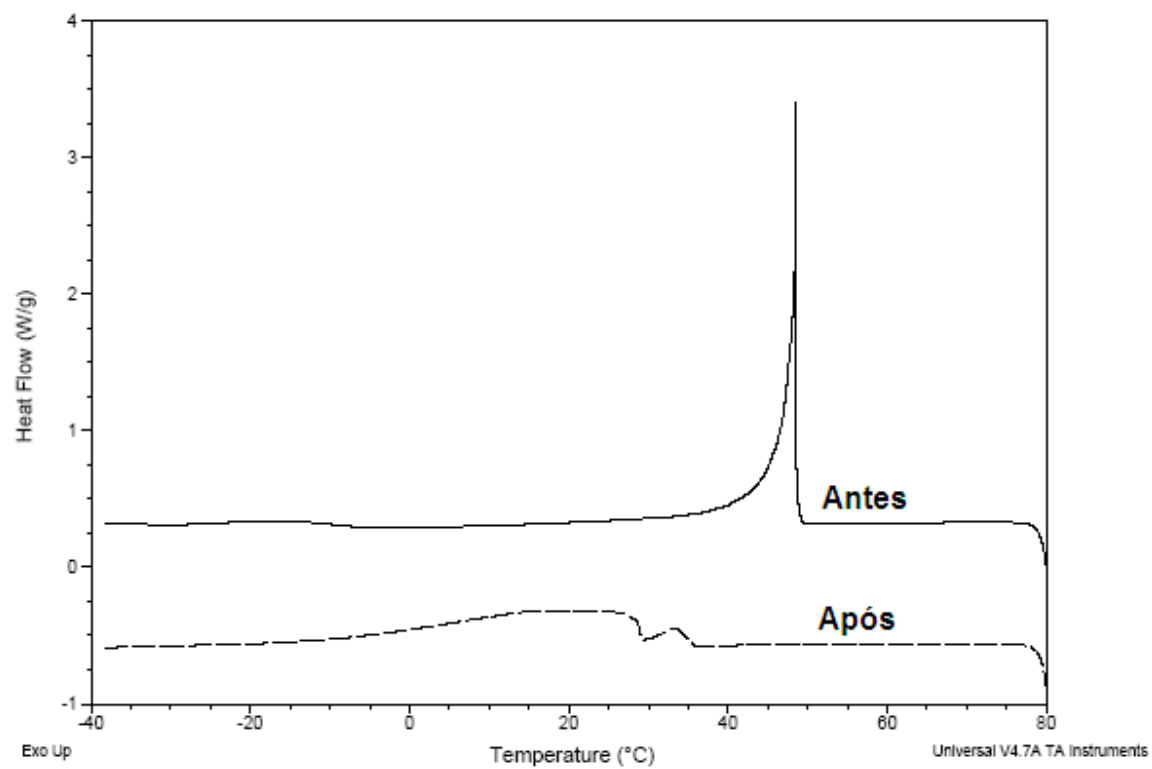
ANEXO 1 Termograma de cristalização de OS:OCTH 80:20 antes e após a interesterificação



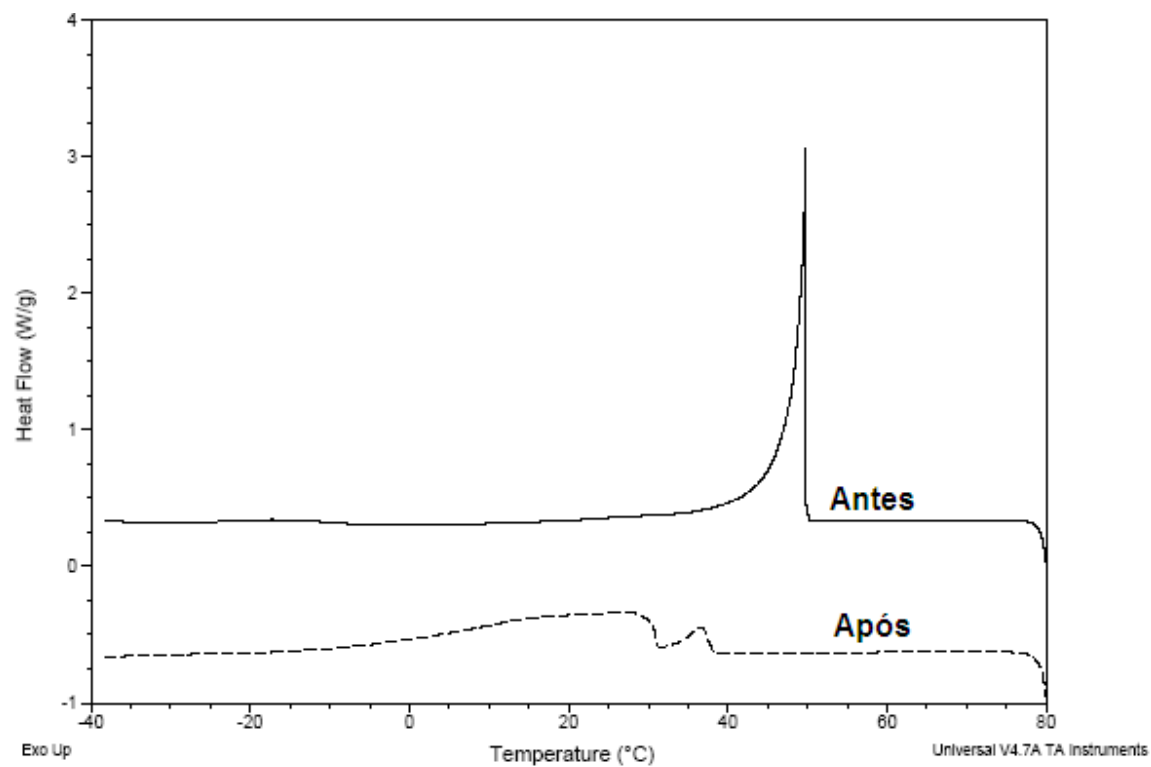
ANEXO 2 Termograma de cristalização de OS:OCTH 75:25 antes e após da interesterificação



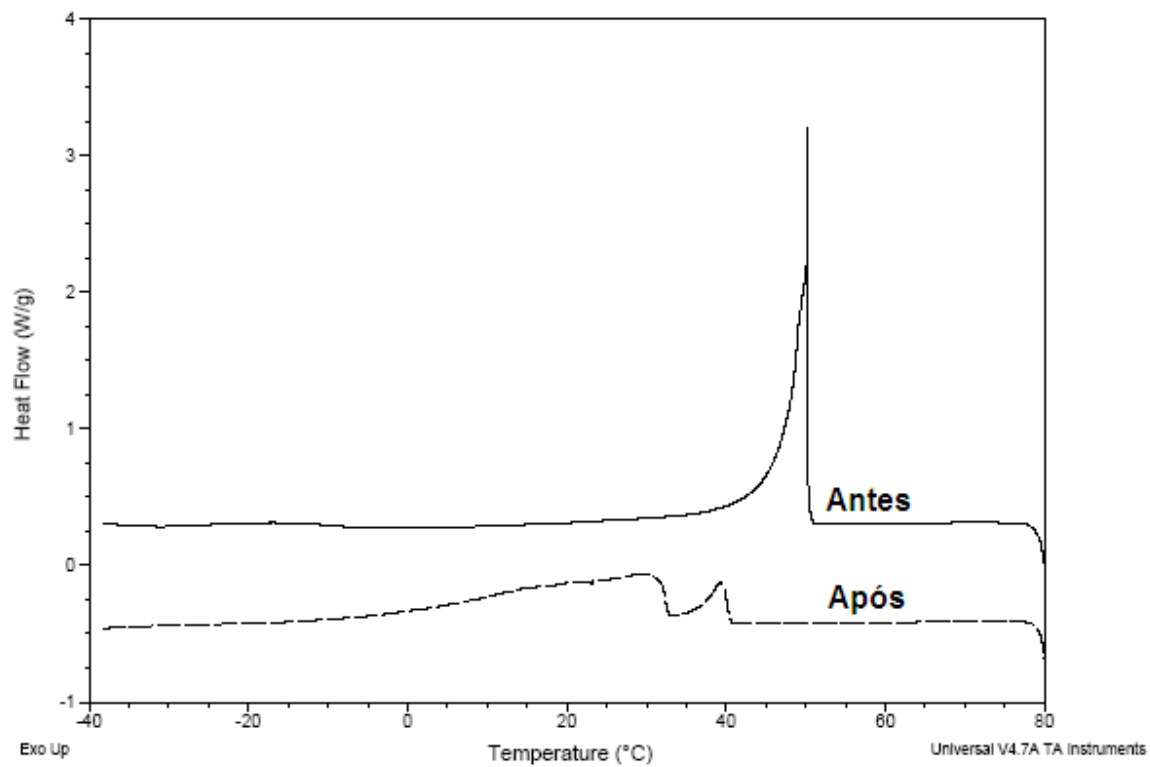
ANEXO 3 Termograma de cristalização de OS:OCTH 70:30 antes e após a interesterificação



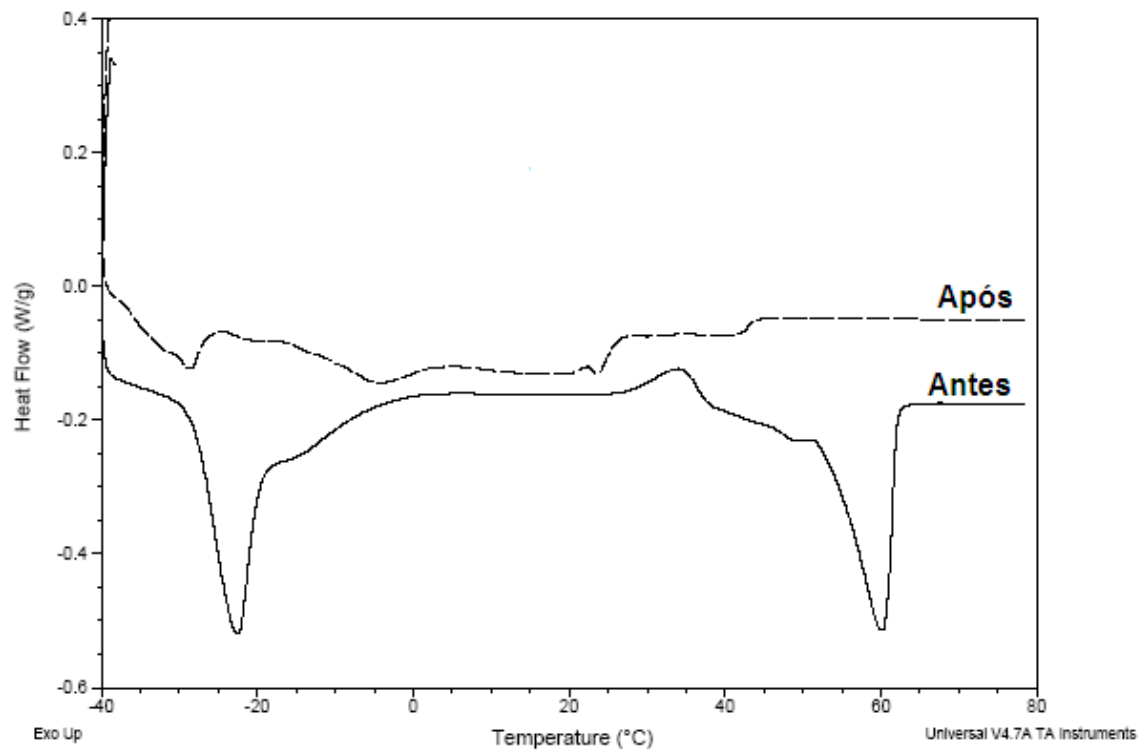
ANEXO 4 Termograma de cristalização de OS:OCTH 65:35 antes e após a interesterificação



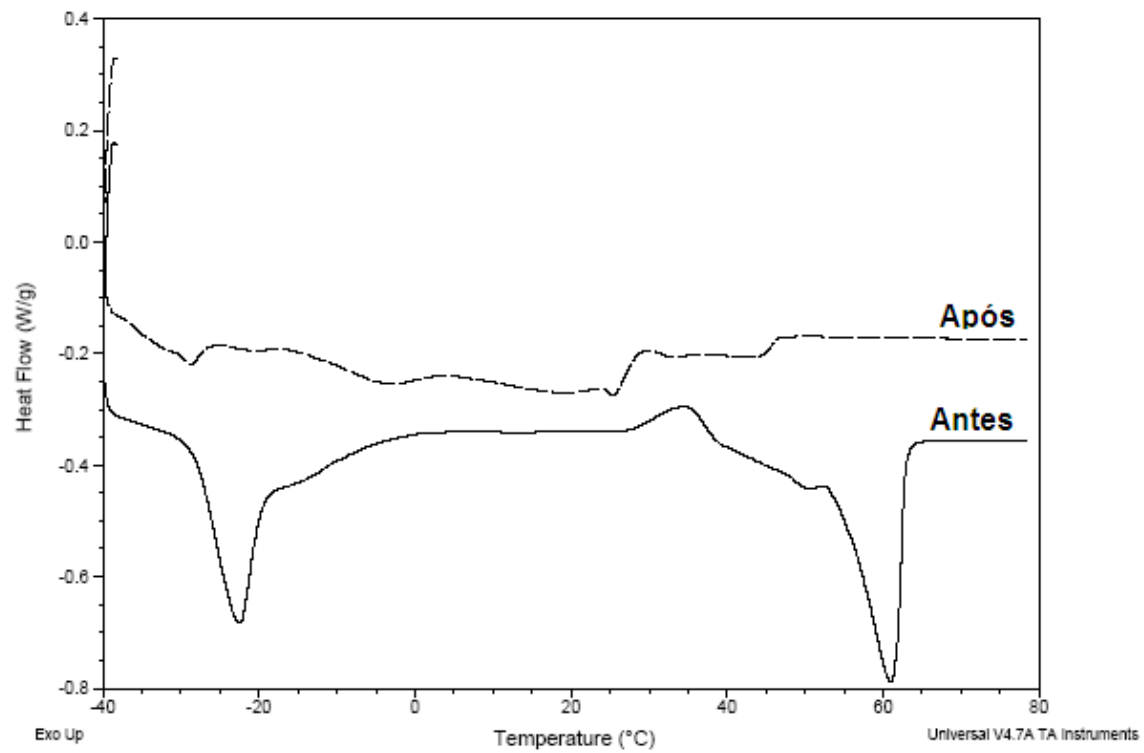
ANEXO 5 Termograma de cristalização de OS:OCTH 60:40 antes e após a interesterificação



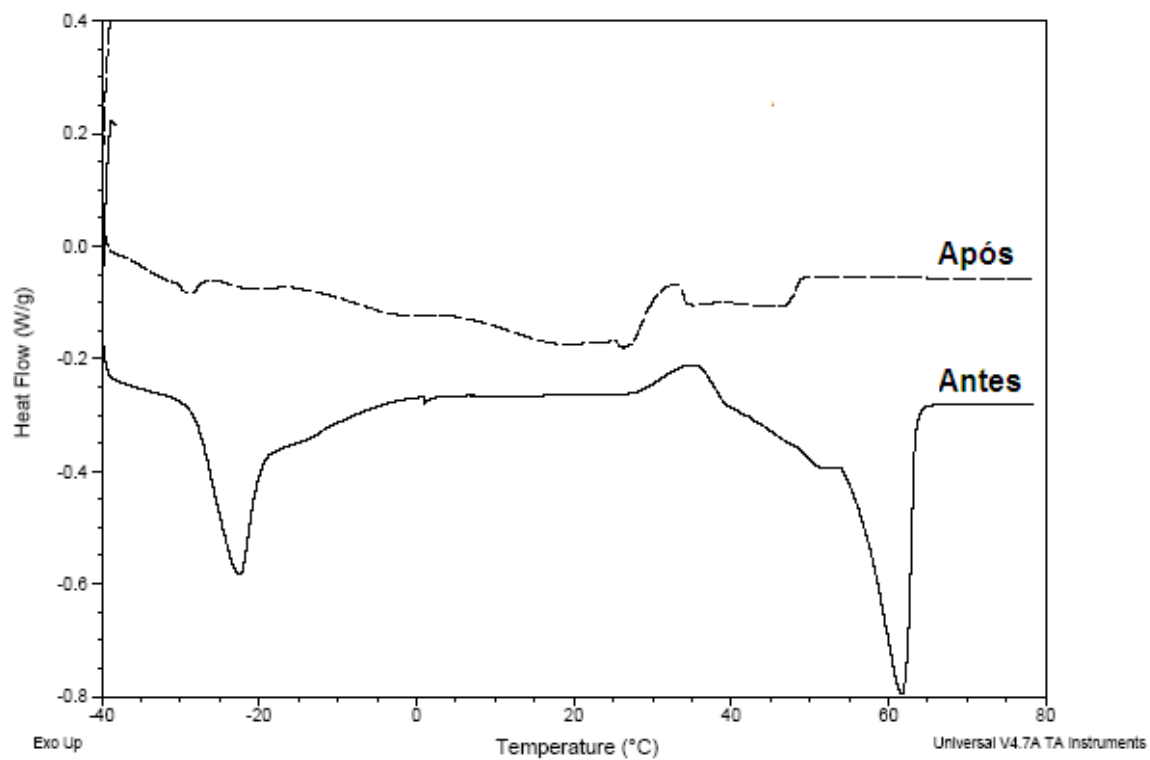
ANEXO 6 Termograma de fusão de OS:OCTH 80:20 antes e após a interesterificação



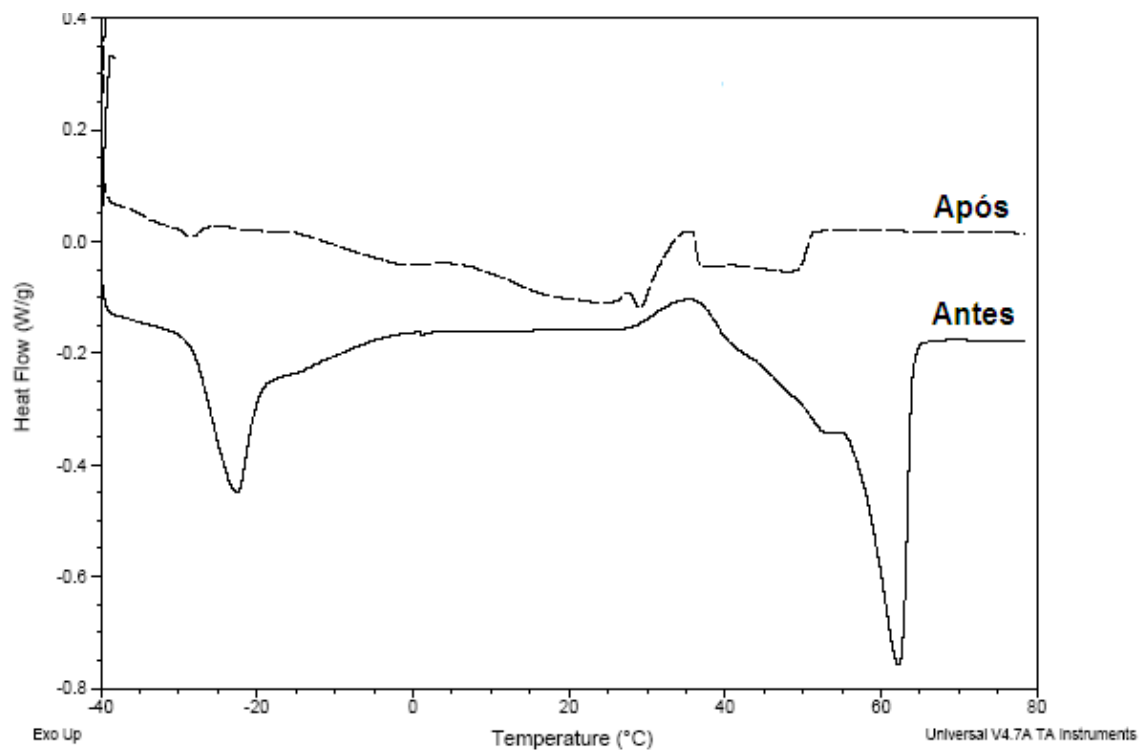
ANEXO 7 Termograma de fusão de OS:OCTH 75:25 antes e após a interesterificação



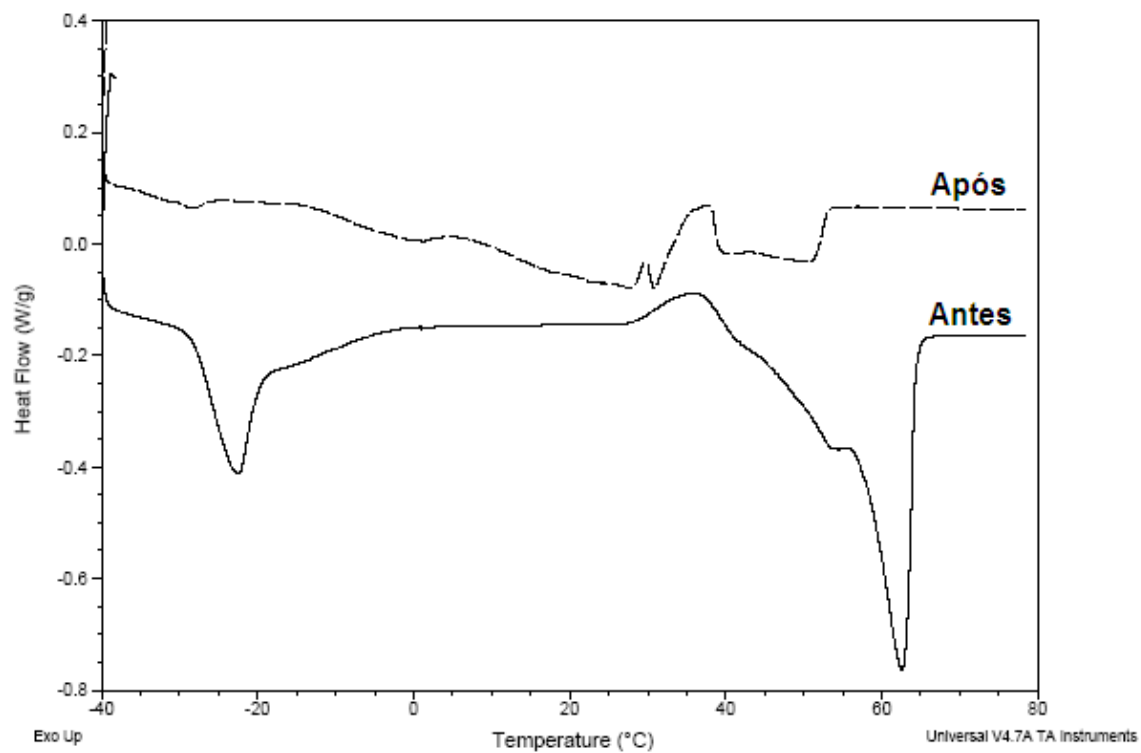
ANEXO 8 Termograma de fusão de OS:OCTH 70:30 antes e após a interesterificação



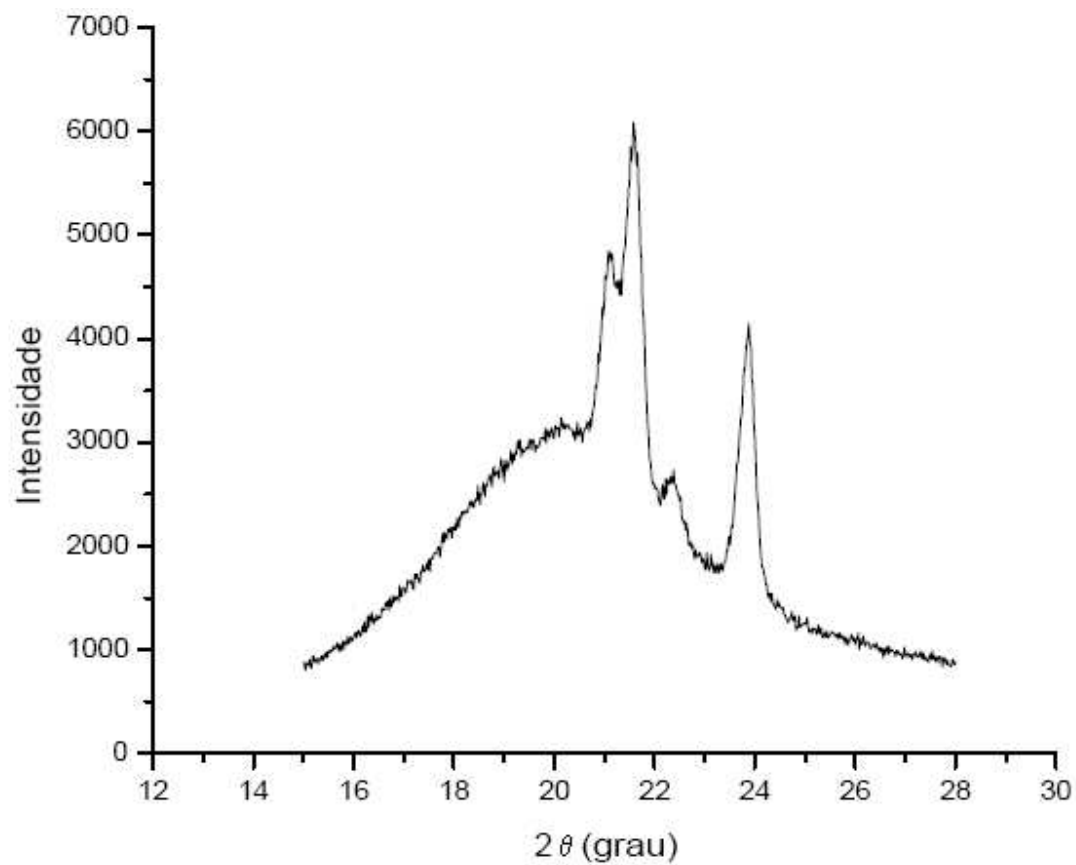
ANEXO 9 Termograma de fusão de OS:OCTH 65:35 antes e após a interesterificação



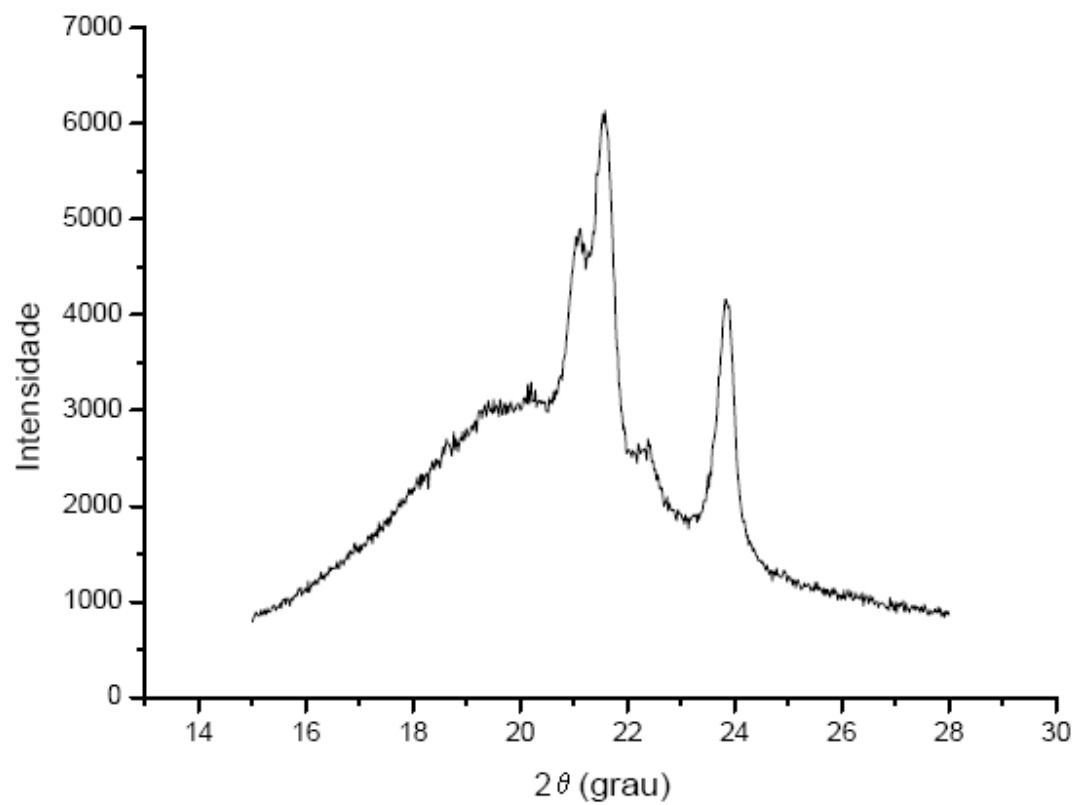
ANEXO 10 Termograma de fusão de OS:OCTH 60:40 antes e após a interesterificação



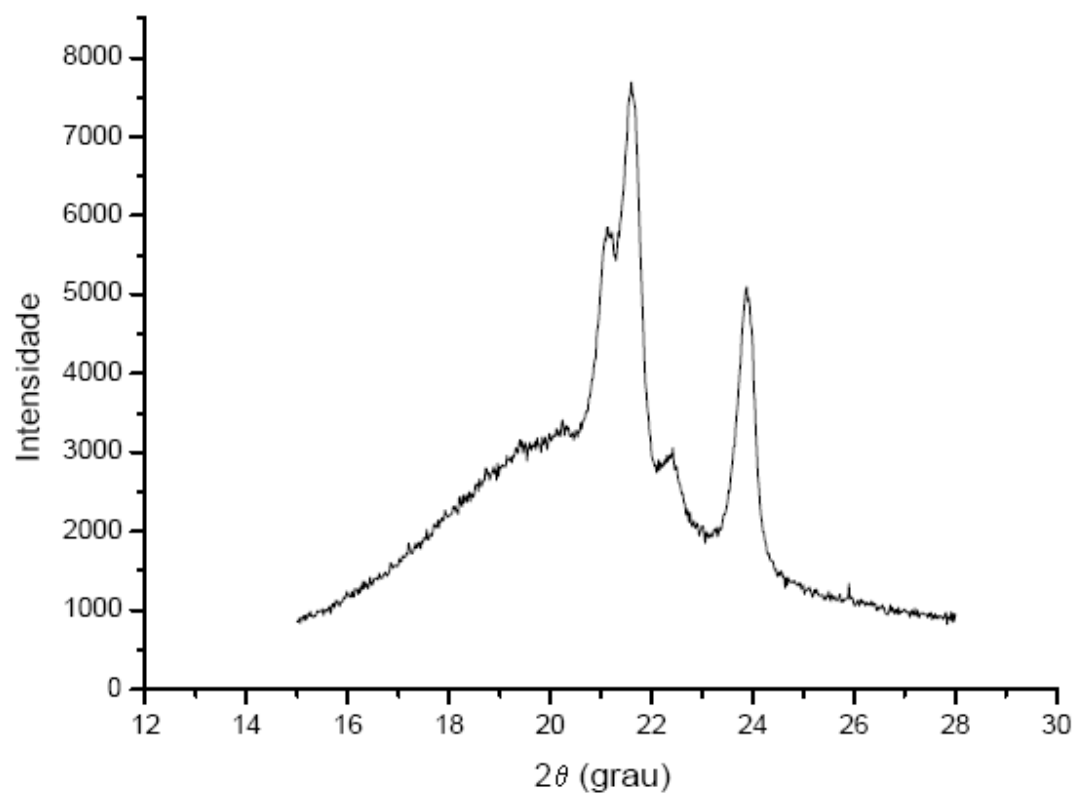
ANEXO 11 Padrões de difração de raio-X de OS:OCTH 80:20 antes da interesterificação, cristalizada a 5°C.



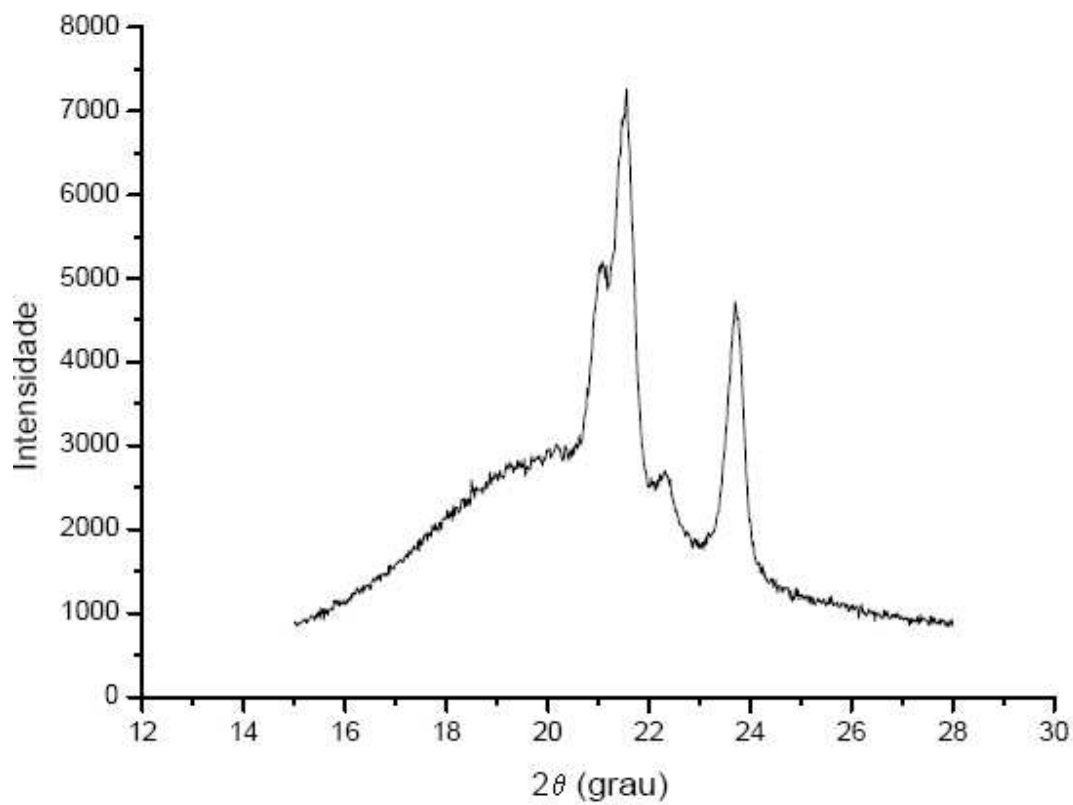
ANEXO 12 Padrões de difração de raio-X de OS:OCTH 75:25 antes da interesterificação, cristalizada a 5°C.



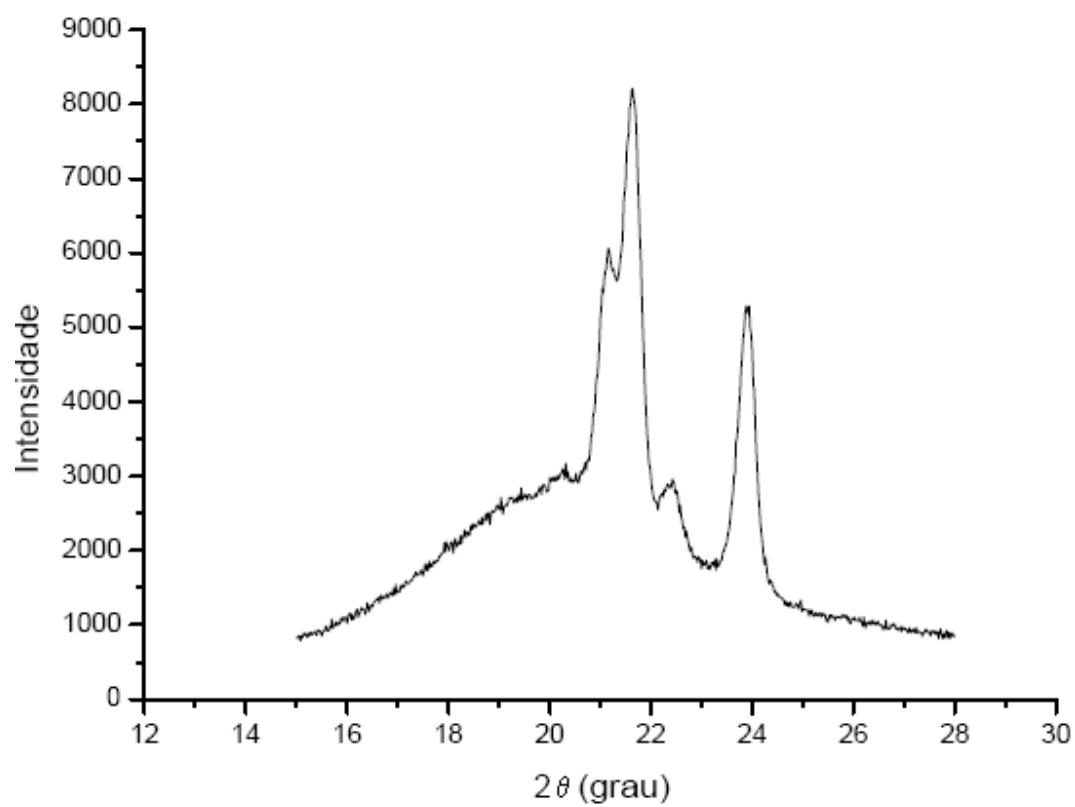
ANEXO 13 Padrões de difração de raio-X de OS:OCTH 70:30 antes da interesterificação, cristalizada a 5°C.



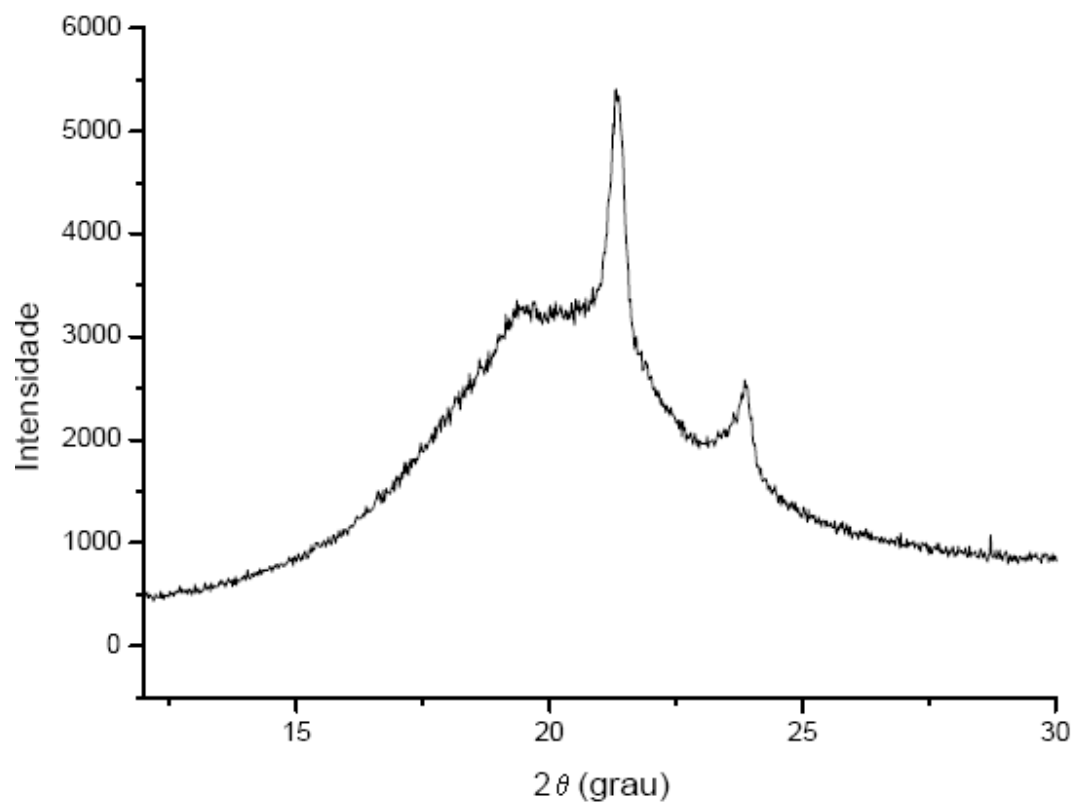
ANEXO 14 Padrões de difração de raio-X de OS:OCTH 65:35 antes da interesterificação, cristalizada a 5°C.



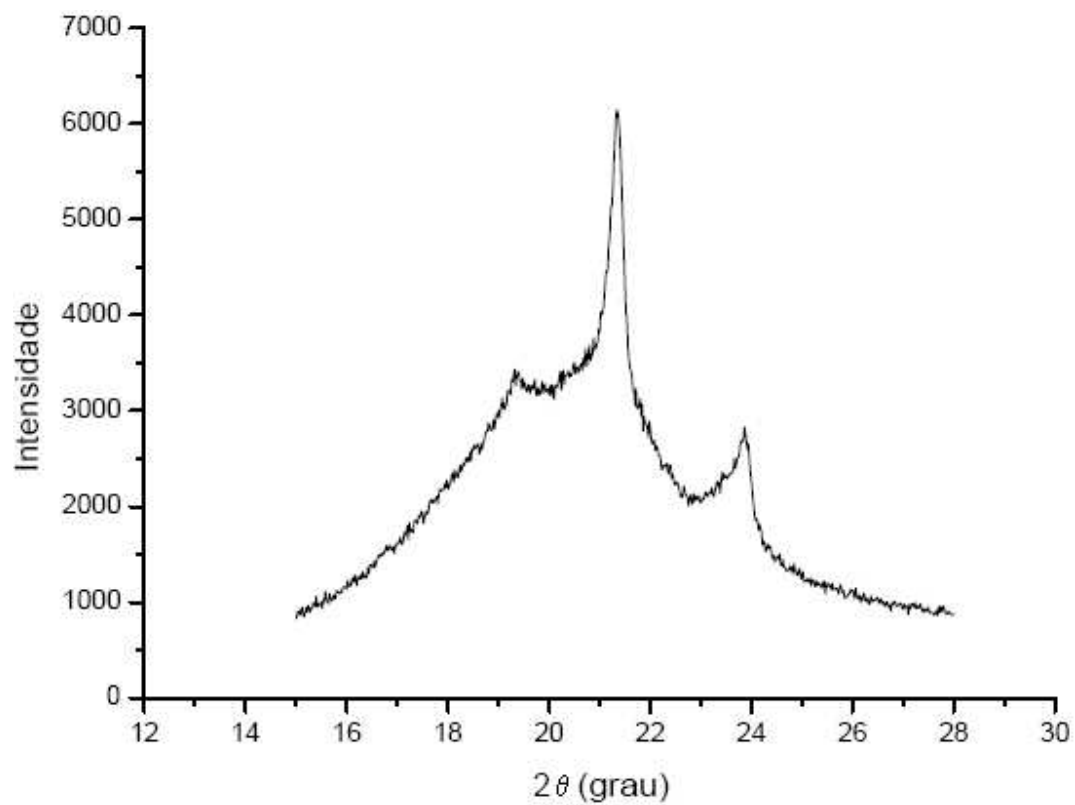
ANEXO 15 Padrões de difração de raio-X de OS:OCTH 60:40 antes da interesterificação, cristalizada a 5°C.



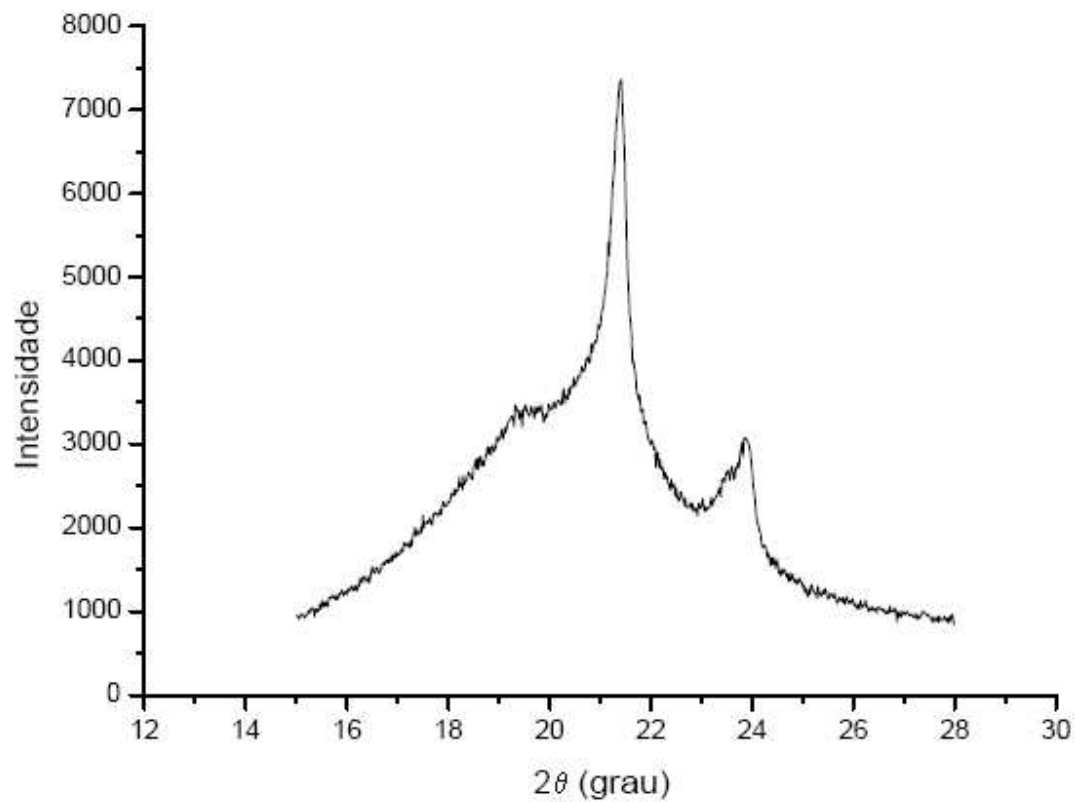
ANEXO 16 Padrões de difração de raio-X de OS:OCTH 80:20 após a interesterificação, cristalizada a 5°C.



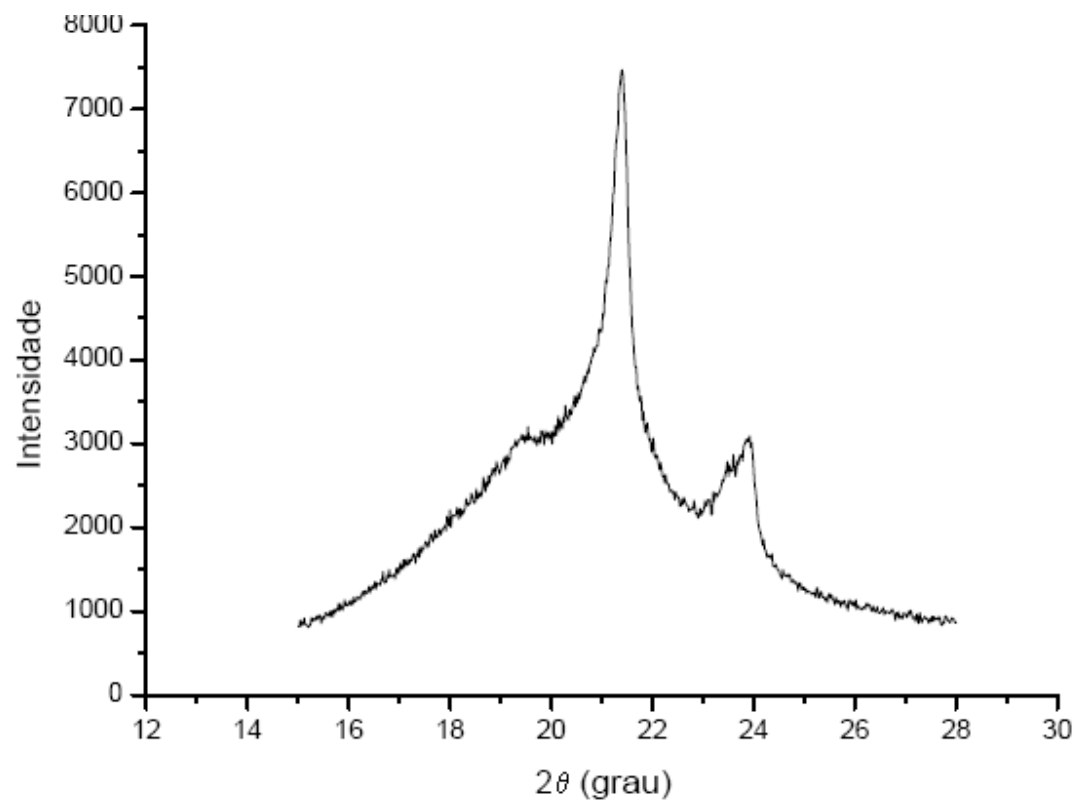
ANEXO 17 Padrões de difração de raio-X de OS:OCTH 75:25 após a interesterificação, cristalizada a 5°C.



ANEXO 18 Padrões de difração de raio-X de OS:OCTH 70:30 após a interesterificação, cristalizada a 5°C.



ANEXO 19 Padrões de difração de raio-X de OS:OCTH 65:35 após a interesterificação, cristalizada a 5°C.



ANEXO 20 Padrões de difração de raio-X OS:OCTH 60:40 após a interesterificação, cristalizada a 5°C.

