

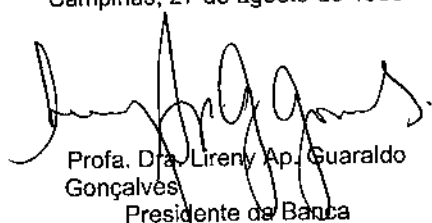
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA
PRODUÇÃO DE GORDURAS ESPECIAIS**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Renato Grimaldi, aprovada pela Comissão Julgadora em 27 de agosto de 1999.

Campinas, 27 de agosto de 1999



Profa. Dra. Lireny Ap. G. Gonçalves
Presidente da Banca

Renato Grimaldi
Mestre em Tecnologia de Alimentos

Profa. Dra. Lireny Ap. G. Gonçalves
Orientadora

Prof. Dr. Walter Esteves
Co-orientador

Trabalho apresentado à Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, para obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos.

Campinas – SP
1999

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
V	
T	00/38753
FE	229/99
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	25/09/99
N.º CPD	

CM-00134343-0

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

G88a

Grimaldi, Renato

Alternativas tecnológicas para produção de gorduras
especiais / Renato Grimaldi. – Campinas, SP: [s.n.], 1999.

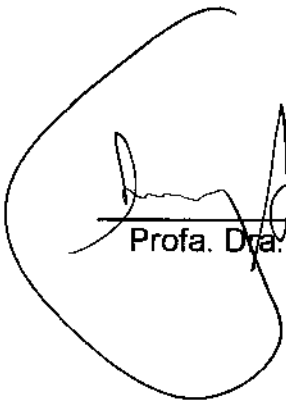
Orientador: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

Co-orientador: Walter Esteves

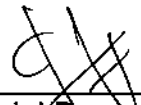
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Eutético. 2.Óleo de palma. 3.Análise térmica.
3.Análises cromatográficas. 4.Alimentos – Textura.
I.Gonçalves, Lireny Aparecida Guaraldo. II.Esteves, Walter.
III.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de
Engenharia de Alimentos. IV.Título.

Banca Examinadora



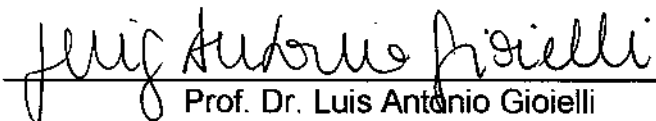
Profa. Dra. Lireny Aparecida Gualardo Gonçalves
(FEA/UNICAMP)



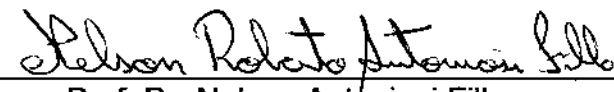
Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano
(FEA/UNICAMP)



Prof. Dr. Pedro Luiz Onofrio Volpe
(IQ/UNICAMP)



Prof. Dr. Luis Antonio Gioielli
(FCF/USP)



Prof. Dr. Nelson Antoniosi Filho
(IQ/UFG)

Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy
(FEA/UNICAMP)

Profa. Dra. Débora de Queiroz Tavares
(FEA/UNICAMP)

Agradecimentos

À minha esposa Rosangela, companheira de sempre, pela presença sempre amiga, pela paciência nos momentos mais difíceis e estímulo constante, que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

À minha filha Larissa, companheira de muitos momentos, inclusive ao lado do computador e que sempre me alegrou nas longas jornadas de trabalho.

A todos meus familiares e em especial, à minha mãe pelo eterno carinho e empréstimo do computador, sem o qual seria impossível terminar este trabalho.

À Profa. Dra. Lireny pela orientação, pelos valiosos ensinamentos e amizade constante durante todo este tempo de convivência.

Ao Prof. Dr. Walter Esteves, meu orientador desde o tempo de mestrado, por quem tenho muita estima e respeito.

Ao Prof. Dr. Daniel, pelo apoio diário dentro das minhas atividades no Laboratório de Óleos e Gorduras, fundamental para meu desenvolvimento profissional.

À banca examinadora pela correções e valiosas sugestões apresentadas.

Ao Prof. Dr. Gioielli (USP-SP) e seus alunos, pelo apoio nas realizações das análises microscópicas e de textura, pela enorme presteza e colaboração.

Ao Prof. Dr. Lanças (USP-São Carlos), sua equipe e ao Prof. Dr. Néilson (UFG- Goiânia), pelo apoio na realização da análise de triacilgliceróis na USP em São Carlos.

À Profa. Dra. Débora pela orientação nos primeiros passos das determinações microscópicas e pelo entusiasmo na exploração desta técnica.

Ao Prof. Dr. Pedro Volpe pela amizade e constante apoio na elucidação de nossas dúvidas em DSC.

À FAPESP, pelo apoio financeiro ao projeto.

À Companhia Refinadora da Amazônia (CRA), pelo fornecimento das amostras de óleos de palma e palmiste.

À BASF pelo fornecimento do catalisador para a reação de interesterificação química.

Aos meus vizinhos preferidos, Enivaldo, Cláudia e João Pedro, pelo estímulo sempre positivo.

Aos meus amigos e companheiros de trabalho no Laboratório de Óleos, Rosana, Cristiane, Veridiana, Daniel e Eliane, pela convivência e amizade.

ÍNDICE GERAL

	página
ÍNDICE DE TABELAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
RESUMO	xvi
SUMMARY	xvii
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	2
Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica	3
1.1. Produção Mundial de Óleos e Gorduras	4
1.2. Hidrogenação	5
1.2.1. Descrição	5
1.2.2. Seletividade e Isomerização	6
1.2.3. Presença de Ácidos Graxos <i>Trans</i> em Gorduras Especiais	6
1.3. Fracionamento	8
1.4. Matérias-Primas	11
1.4.1. Óleo de Palma	11
1.4.2. Óleo de Palmiste	14
1.5. Misturas Binárias	17

1.6. Interesterificação	20
1.6.1. Interesterificação Enzimática	20
1.6.2. Interesterificação Dirigida	21
1.6.3. Interesterificação Química	22
1.6.3.1. Descrição	22
1.6.3.2. Exemplos de Aplicações	24
1.6.3.3. Condições de Reações	25
1.6.3.4. Catalisadores	25
1.6.3.5. Métodos Analíticos de Avaliação	27
1.7. Polimorfismo	28
1.7.1. Tipos de Cristais	28
1.7.2. Hábitos de Cristalização	30
1.7.3. Cristalização em Óleos e Gorduras	31
1.8. Métodos Instrumentais	34
1.8.1. Ressonância Magnética Nuclear	34
1.8.2. Calorimetria de Varredura Diferencial	36
1.8.3. Textura	37
1.8.4. Microscopia com Luz Polarizada	38
1.9. Referências Bibliográficas	40

Capítulo 2 - Características de Gorduras Comerciais Brasileiras	48
Resumo	49
Summary	50
2.1. Introdução	50
2.2. Metodologia	53
2.2.1. Material	53
2.2.2. Métodos	54
2.3. Resultados e Discussão	54
2.4. Conclusões	61
2.5. Referências Bibliográficas	61
Capítulo 3 - Otimização da Interesterificação Química do Óleo de Palma	64
Resumo	65
3.1. Introdução	66
3.2. Material e Métodos	67
3.2.1. Material	67
3.2.2. Métodos	67
3.3. Resultados e Discussão	69
3.4. Conclusão	79

3.5. Referências Bibliográficas	79
Capítulo 4 - Interesterificação Química entre Óleos de Palma	
Desodorizado (PO) e Palmiste Desodorizado (PKO).	
Avaliação Cromatográfica: CG, HT-CGC, CLAE e CG-SN-2	81
Resumo	82
4.1. Introdução	83
4.2. Experimento	83
4.2.1. Material	83
4.2.2. Métodos	83
4.3. Resultados e Discussão	85
4.4. Bibliografia	97
Capítulo 5 - Interesterificação Química entre Óleos de Palma	
Desodorizado (PO) e Palmiste Desodorizado (PKO). Estudo	
de Propriedades Físicas: Conteúdo de Gordura Sólida (RMN)	
e Análise de Textura	99
Resumo	100
5.1. Experimento	101
5.1.1. Material	101
5.1.2. Métodos	101
5.2. Resultados e Discussão	102
5.3. Bibliografia	117

Capítulo 6 - Interesterificação Química entre Óleos de Palma

Desodorizado (PO) e Palmiste Desodorizado (PKO). Análise

Microscópica dos Cristais----- 119

Resumo----- 120

6.1. Experimento----- 121

6.1.1. Material----- 121

6.1.2. Métodos----- 121

6.2. Resultados e Discussão----- 122

6.3. Bibliografia----- 136

Capítulo 7 - Interesterificação Química entre Óleos de Palma

Desodorizado (PO) e Palmiste Desodorizado (PKO). Estudo

dos Perfis de Fusão e Cristalização por Calorimetria

de Varredura Diferencial (DSC)----- 138

Resumo----- 139

7.1. Experimento----- 139

7.1.1. Material----- 139

7.1.2. Métodos----- 140

7.2. Resultados e Discussão----- 140

7.3. Bibliografia----- 160

Conclusão----- 161

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 1	página
Tabela 1 - Produção mundial de óleos e gorduras comestíveis (10^3 T)-----	4
Tabela 2 - Conteúdo de ácidos graxos trans em margarinas e gorduras hidrogenadas -----	7
Tabela 3 - Aplicações de óleos e gorduras fracionadas -----	10
Tabela 4 - Composição em ácidos graxos (%) em amostras de óleo de palma -----	11
Tabela 5 - Composição triacilglicerídica (%) do óleo de palma obtida por CLAE -----	12
Tabela 6 - Composição triacilglicerídica (%) do óleo de palma bruto (Malásia) -----	13
Tabela 7 - Propriedades do óleo de palma antes e depois da interesterificação-----	14
Tabela 8 - Composição em ácidos graxos (%) de óleos de palmiste e coco -----	15
Tabela 9 - Composição triacilglicerídica (%) do óleo de palmiste proveniente de duas fontes -----	16
Tabela 10 - Conteúdo de gordura sólida (%) em amostras de óleos de palmiste bruto e refinado -----	17

Tabela 8 - Comparação entre as técnicas de CG e HT-CGC para as	
frações de PO/PKO 50/50 e 20/80 interesterificadas	95
Tabela 9 - Composição em ácidos graxos da posição sn-2 das amostras	
iniciais PO/PKO	96
Tabela 10 - Composição em ácidos graxos da posição sn-2 das amostras	
interesterificadas PO/PKO	96
 Capítulo 5	
Tabela 1 - Estudo da interação entre composições de óleos de palma	
e palmiste antes da interesterificação. Dados de conteúdo de	
gordura sólida (SFC) e "yield value"	116
Tabela 2 - Estudo da interação entre composições de óleos de palma	
e palmiste depois da interesterificação. Dados de conteúdo de	
gordura sólida (SFC) e "yield value"	116
 Capítulo 6	
Tabela 1 - Dados estatísticos para os parâmetros dos cristais das	
composições de PO/PKO a 25° C	123
Tabela 2 - Dados estatísticos para os parâmetros dos cristais das	
composições de PO/PKO a 35° C	124
Tabela 3 - Estudo da interação entre composições de óleos de palma	

e palmiste depois da interesterificação, tendo como fator de resposta de área e diâmetro médios	135
--	-----

Capítulo 7

Tabela 1 – Temperatura onset ($^{\circ}$ C) em curvas de fusão de composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação	141
Tabela 2 – Entalpia de fusão (J/g) de composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação	142
Tabela 3 – Temperatura de pico ($^{\circ}$ C) em curvas de fusão de composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação	143
Tabela 4 – Altura de pico (W/g) em curvas de fusão de composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação	144
Tabela 5 – Temperatura onset ($^{\circ}$ C) em curvas de cristalização de composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação	145
Tabela 6 – Entalpia de cristalização (J/g) de composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação	146
Tabela 7 – Temperatura de pico ($^{\circ}$ C) em curvas de cristalização de composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação	147
Tabela 8 – Altura de pico (W/g) em curvas de cristalização de composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação	148

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1	página
Figura 1 - Componentes básicos da hidrogenação —————	6
Figura 2 - Fracionamento múltiplo do óleo de palma para produção de superoleína —————	10
Figura 3 - Comprovação da formação do sistema eutético em composições de óleos de palma (PO) e palmiste (PKO) —————	19
Figura 4 - Efeito eutético entre misturas de óleos de palma e de palmiste	20
Figura 5 - Interesterificação de uma mistura binária (50/50) de triglicerídios —————	23
Figura 6 - “Fat bloom” em manteiga de cacau —————	28
Figura 7 - Tendência de cristalização em função do teor de ácido palmítico —————	31
 Capítulo 2	
Figura 1 - Teor total de isômeros trans (%) em amostras de gorduras comerciais brasileiras —————	59
Figura 2 - Ponto de fusão (°C) em amostras de gorduras comerciais brasileiras —————	60
 Capítulo 3	
Figura 1 - Esquema da reação de interesterificação química —————	69
Figura 2 - Curvas de sólidos em amostras de óleos de palma interesterificados (0,2% MeONa) —————	71
Figura 3 - Curvas de sólidos em amostras de óleos de palma interesterificados (0,3% MeONa) —————	72

Figura 4 - Curvas de sólidos em amostras de óleos de palma interesterificados (0,4% MeONa) —————	72
Figura 5 - Diagrama de caixas para valores de UUU e SSS sob diferentes tratamentos —————	76
Figura 6 - Diagrama de caixas para valores de SUU e SSU sob diferentes tratamentos —————	77
Capítulo 4	
Figura 1 - Dados de triglicerídios comparativos entre as técnicas de HT-CGC e CLAE para óleo de palma —————	93
Figura 2 - Cromatogramas de composição triglicerídica do óleo de palma antes da interesterificação através de 3 técnicas diferentes —————	94
Capítulo 5	
Figura 1 - Curva de sólidos em óleo de palma antes e depois da interesterificação —————	103
Figura 2 - Curva de sólidos em composições de PO/PKO (80/20) antes e depois da interesterificação —————	103
Figura 3 - Curva de sólidos em composições de PO/PKO (60/40) antes e depois da interesterificação —————	104
Figura 4 - Curva de sólidos em composições de PO/PKO (50/50) antes e depois da interesterificação —————	104
Figura 5 - Curva de sólidos em composições de PO/PKO (40/60) antes e depois da interesterificação —————	105
Figura 6 - Curva de sólidos em composições de PO/PKO (20/80) antes e depois da interesterificação —————	105

Figura 7 - Curva de sólidos em óleo de palmiste antes e depois da interesterificação-----	106
Figura 8 - Diagrama de curvas de iso-sólidas em misturas binárias de PO/PKO antes da interesterificação -----	107
Figura 9 - Diagrama de curvas de iso-sólidas em misturas binárias de PO/PKO depois da interesterificação-----	107
Figura 10 - Diagrama do ponto de fusão em misturas binárias de óleos de PO/PKO antes e depois da interesterificação (calculado como 2% de sólidos)-----	108
Figura 11 - Valores de "yield value" em óleo de palma antes e depois da interesterificação-----	110
Figura 12 - Valores de "yield value" em amostras de PO/PKO (80/20) antes e depois da interesterificação-----	110
Figura 13 - Valores de "yield value" em amostras de PO/PKO (60/40) antes e depois da interesterificação-----	111
Figura 14 - Valores de "yield value" em amostras de PO/PKO (50/50) antes e depois da interesterificação-----	111
Figura 15 - Valores de "yield value" em amostras de PO/PKO (40/60) antes e depois da interesterificação-----	112
Figura 16 - Valores de "yield value" em amostras de PO/PKO (20/80) antes e depois da interesterificação-----	112
Figura 17 - Valores de "yield value" em óleo de palmiste antes e depois da interesterificação-----	113
Figura 18 - Curvas de iso-consistência em composições de PO/PKO antes da interesterificação-----	114

Figura 19 - Curvas de iso-consistência em composições de PO/PKO	
depois da interesterificação	114
Capítulo 6	
Figura 1 - Cristais de composições de PO/PKO 100/0 e 80/20 antes e	
depois da interesterificação (Visualização a 25°C)	125
Figura 2 - Cristais de composições de PO/PKO 60/40 e 50/50 antes e	
depois da interesterificação (Visualização a 25°C)	126
Figura 3 - Cristais de composições de PO/PKO 40/60 e 20/80 antes e	
depois da interesterificação (Visualização a 25°C)	127
Figura 4 - Cristais de composições de PO/PKO 0/100 antes e depois	
da interesterificação (Visualização a 25°C)	128
Figura 5 - Cristais de composições de PO/PKO 100/0 e 80/20 antes e	
depois da interesterificação (Visualização a 35°C)	129
Figura 6 - Cristais de composições de PO/PKO 60/40 antes e depois	
da interesterificação e 50/50 e 40/60 antes da interesterificação	
(Visualização a 35°C)	130
Figura 7 - Cristais de composições de PO/PKO 20/80 e 0/100 antes	
da interesterificação (Visualização a 35°C)	131
Figura 8 - Visualização da estrutura de cristais - beta prima	132
Figura 9 - Efeito da interesterificação na cristalização (25°C - 100X)	133
Figura 10 - Efeito da temperatura no tamanho do cristal	133
Figura 11 - Efeito da temperatura na forma do cristal (25°C - 100X)	134

Capítulo 7

Figura 1 – Curvas de fusão (a) e cristalização (b) de óleo de palma (PO)	
antes e depois da interesterificação -----	149
Figura 2 - Curvas de fusão (a) e cristalização (b) da mistura binária	
PO/PKO 80/20-----	151
Figura 3 - Curvas de fusão (a) e cristalização (b) da mistura binária	
PO/PKO 60/40-----	152
Figura 4 - Curvas de fusão (a) e cristalização (b) da mistura binária	
PO/PKO 50/50-----	153
Figura 5 - Curvas de fusão (a) e cristalização (b) da mistura binária	
PO/PKO 40/60-----	154
Figura 6 - Curvas de fusão (a) e cristalização (b) da mistura binária	
PO/PKO 20/80-----	155
Figura 7 - Curvas de fusão (a) e cristalização (b) de óleo de	
palmiste(PKO) antes e depois da interesterificação-----	156
Figura 8 - Curvas de fusão (a) e cristalização (b) de triglicerídeos puros —	158
Figura 9 - Curvas de fusão (a) e cristalização (b) da triglicerídios puros —	159

RESUMO

Frações de óleos de palma (PO) e palmiste (PKO) nas proporções 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 e 0/100 foram submetidas ao processo de interesterificação química, em escala laboratorial, nas condições otimizadas de 0,4% de metóxido de sódio, 100°C e 20 minutos de reação sob vácuo e agitação intensa. Após purificação, estas frações foram avaliadas em termos de vários parâmetros como composição triacilglicerídica, composição em ácidos graxos no carbono 2, conteúdo de gordura sólida, "yield value", microscopia dos cristais e perfis de fusão e cristalização. Observou-se a formação de misturas eutéticas nas frações lipídicas, atenuadas pela reação de interesterificação e comprovadas pelos métodos matemáticos e através dos diagramas de curvas de iso-sólidos e iso-consistência. Valores de "yield value" a temperatura de 20 °C para as frações PO/PKO 80/20 e 60/40 variaram de 449,3 e 489,3 g/cm² para 2281,9 e 3058 g/cm² após a reação de interesterificação, evidenciando a grande melhoria da plasticidade. Para estas mesmas frações, de alta incompatibilidade antes da interesterificação, observou-se grande diminuição da área média dos cristais a 25 °C, sendo que áreas de 2903 e 5940 µm² foram reduzidas para 684 e 310µm² após a reação de interesterificação. Os perfis de fusão e de cristalização analisados por calorimetria de varredura diferencial (DSC) mostraram aumento da intersolubilidade entre as frações lipídicas interesterificadas, com maior definição de cristalização na região mais insaturada. Após análise dos parâmetros, pode-se sugerir industrialmente o uso das frações PO/PKO 80/20 e 60/40 como base para formulação de produtos com baixo teor de isômeros *trans*, para diferentes aplicações.

SUMMARY

Fractions of palm oil (PO) and palm kernel oil (PKO), in different proportions PO/PKO (100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 0/100) were submitted to chemical interesterification in laboratorial scale, under optimized conditions (0.4% sodium methoxide, 100° C, 20 minutes) under vacuum and intense agitation. After purification, these fractions were evaluated regarding to triacylglyceride composition, sn-2 fatty acid composition, solid fat content, yield value, crystal microscopy, melting and crystallization profiles. The formation of eutectic mixtures observed in lipid fractions, were attenuated by the interesterification reaction and proved through mathematical models and by isosolid and isoconsistency curves. Yield values at 20° C for the fractions PO/PKO 80/20 and 60/40 ranged from 449.3 and 489.3 g/cm² to 2281.9 and 3058 g/cm² after the interesterification reaction, evidencing a great plasticity improvement. For these fractions of high incompatibility before the interesterification, a great mean area reduction of the crystals at 25° C was observed, ranged from 2903 and 5940 µm² to 684 and 310 µm² after the interesterification reaction. The melting and crystallization profiles, analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC) showed an intersolubility increase among the interesterified lipid fractions, with a greater crystallization definition in the more unsaturated region. After analyzing the parameters, it may be suggested the industrial use of the fractions PO/PKO 80/20 and 60/40 as a base for the formulation of products, with low trans isomers content, to different applications

INTRODUÇÃO

Entre as alternativas tecnológicas de mudança de consistência de óleos e gorduras para formulação de produtos gordurosos de diferentes aplicações, a interesterificação química constitui-se em importante ferramenta, de fácil acesso industrial, visto que são necessárias pequenas adaptações nas linhas de hidrogenação para efetivá-la.

Como matérias-primas de grande versatilidade, disponíveis no mercado mundial destacam-se os óleos de palma e palmiste, utilizados na maioria dos formulados existentes.

O óleo de palma tem merecido destaque no plantio nacional de suas palmeiras, paralelo a seu polimorfismo apropriado para formulação de gorduras de alta plasticidade e boa espalhabilidade. O óleo de palmiste, associado ao óleo de palma, pode levar à formação de frações oleosas sem isômeros *trans*, compostos questionados nutricionalmente.

Apesar de serem originados do mesmo fruto, misturas binárias entre óleos de palma e palmiste sempre levam à formação de componentes eutéticos. Este problema é indesejável na maioria dos produtos, sendo praticamente eliminado após a reação de interesterificação.

Os métodos analíticos comumente empregados na avaliação do desempenho da reação de interesterificação química são ponto de fusão, curva de resfriamento, análise térmica (DSC), conteúdo de gordura sólida, composição triglicerídica, composição em ácidos graxos sn-2, forma do cristal por microscopia ou difração de raio X e plasticidade ou textura.

OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal fornecer subsídios para melhor interpretação da reação de interesterificação química, com utilização de óleos de palma e palmiste, matérias-primas com grande potencialidade industrial.

Outro objetivo foi apresentar propostas de bases gordurosas para a formulação de produtos alimentícios com valores reduzidos de isômeros trans.

Além disso, visou-se o emprego de algumas técnicas até então não estudadas no Laboratório de Óleos e Gorduras, como textura e microscopia, de importância fundamental na caracterização de produtos gordurosos.

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - Produção Mundial de Óleos e Gorduras

Os hábitos alimentares da população mundial tem passado por diversas modificações ao longo dos anos. A industrialização, seguida dos avanços tecnológicos e de um mercado de trabalho cada vez mais competitivo e globalizado levam, principalmente nos países mais desenvolvidos, ao consumo de produtos industrializados. Apesar do grande interesse no consumo de alimentos com baixas calorias, a presença dos óleos e gorduras ainda possui papel fundamental na sobrevivência humana, devido suas inúmeras funções, tais como fonte energética e veículo no transporte de vitaminas lipossolúveis.

A produção mundial de óleos e gorduras, no período de 1993 a 1998, segundo SOYA (1997) pode ser vista na tabela abaixo:

TABELA 1 - Produção mundial de óleos e gorduras comestíveis (10^3 T).

Óleo/Gordura	92-93	93-94	94-95	95-96	96-97*	97-98*
Soja	17,22	18,25	19,70	20,17	20,41	21,55
Palma	13,04	13,74	14,89	15,76	16,78	17,40
Girassol	7,37	7,08	8,20	8,93	8,56	8,59
Colza/Canola	8,40	9,03	10,09	11,39	10,57	10,99
Algodão	3,67	3,38	3,73	4,11	3,84	3,75
Amendoim	3,60	3,62	4,03	3,94	4,07	4,01
Coco	3,10	3,09	3,43	3,09	3,35	3,39
Oliva	1,80	1,76	1,77	1,44	2,24	1,99
Peixe	1,19	1,24	1,50	1,34	1,36	1,35
Palmiste	1,74	1,88	2,00	2,17	2,28	2,39
Total	61,12	63,07	69,33	72,35	73,46	75,41

Fonte: SOYA (1997). * Estimado.

1.2 – Hidrogenação

1.2.1 - Descrição

Com algumas exceções, os óleos vegetais em sua forma natural não possuem propriedades e características adequadas para sua incorporação em uma grande quantidade de alimentos. Para melhor adequação, esses óleos necessitam de uma modificação que os tornem plásticos, aumentando assim sua aplicabilidade. Dentre esses processos de modificação, a hidrogenação é o processo industrial mais amplamente usado (NICHOLS, 1989).

Hidrogenação é o processo na qual o hidrogênio é adicionado diretamente aos pontos de insaturação dos ácidos graxos. A hidrogenação de gorduras foi desenvolvida como resultado da necessidade de converter óleos líquidos para semi-sólidos, para aumentar sua versatilidade e também para aumentar a estabilidade térmica e oxidativa do óleo ou gordura (MEYER, 1988).

A hidrogenação elimina parte das duplas ligações enquanto que uma fração significativa de duplas remanescentes é isomerizada através da conversão cis/trans e da troca posicional na cadeia do ácido graxo. Como resultado dessas mudanças químicas, ocorre aumento no ponto de fusão e na estabilidade à oxidação (COENEN, 1976).

O processo de hidrogenação envolve três componentes necessários. Devem existir ligações insaturadas, gás hidrogênio e um catalisador metálico para aumentar a velocidade da reação na temperatura adequada. Na ausência de um desses três componentes, a reação não irá ocorrer. É interessante notar que essa reação une três componentes que representam 3 fases diferentes (gás, sólido e líquido) (OKONEK, 1989). A figura 1 mostra essas fases distintas.

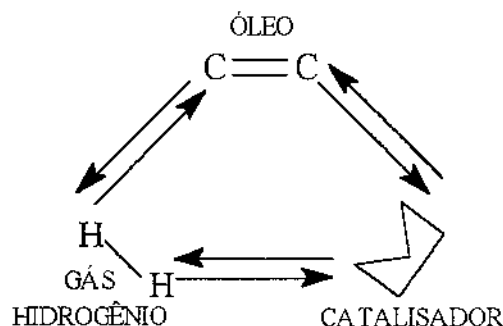


FIGURA 1 - Componentes básicos da hidrogenação (OKONEK, 1989).

1.2.2 - Seletividade e isomerização

A reação de hidrogenação visa a redução preferencial de ácidos graxos mais insaturados, com pouca formação de ácidos graxos saturados. Esta redução implica em alta seletividade de reação, que depende principalmente das condições do processo e do tipo do catalisador (COENEN, 1976).

Quando a hidrogenação é realizada a alta pressão, baixa temperatura, agitação intensa e baixo nível de catalisador, a superfície do catalisador é coberta com hidrogênio e a isomeria geométrica e posicional é pequena. A seletividade da reação é baixa, assim como a insaturação *trans*. Entretanto, altas temperaturas, agitação lenta, baixa pressão e altos teores de catalisador resultam cobertura incompleta da superfície do catalisador com hidrogênio, de modo que a isomerização posicional e a geométrica sejam altas, assim como a seletividade da reação e o teor de isômeros *trans* (ALLEN, 1981).

1.2.3 - Presença de ácidos graxos *trans* em gorduras especiais

Os isômeros *trans*, que surgem conforme condições operacionais dos processos de hidrogenação, devem ser minimizados em função de se obter produtos mais saudáveis.

Segundo BARRERA-ARELLANO & BLOCK (1993), os teores médios de isômeros *trans* em produtos gordurosos disponíveis no mercado brasileiro, àquela

época, foram 20,7% em margarinas cremosas, 32,2% em margarinas duras, 23,1% em cremes vegetais e 39,7% em gorduras hidrogenadas. A Tabela 2 sintetiza os teores de ácidos graxos *trans* em produtos gordurosos, provenientes de vários países.

TABELA 2 - Conteúdo de ácidos graxos *trans* em margarinas e gorduras hidrogenadas

País	Nº amostras	Tipo de produto	% isômeros <i>trans</i>
USA	26	margarina suave	10,7 - 21,0
	60	margarina dura	14,8 - 30,1
	13	margarina suave	6,8 - 17,6
	24	margarina dura	15,9 - 31,0
	07	gordura hidrogenada	8,7 - 35,4
Japão	15	margarina suave	13,7
	26	gordura hidrogenada	14,7
Alemanha	60	margarina suave/dura	0 - 12,9
	24	gordura hidrogenada	0 - 19,9
Itália	07	margarina suave	0,6 - 21,2
	07	margarina dura	0,4 - 34,6
Inglaterra	18	margarina suave/dura	4,1 - 42,3
Dinamarca	30	margarina suave/dura	2,6 - 29,0
Brasil	21	margarina suave	14,4 - 31,3
	12	margarina dura	25,0 - 42,9
	09	creme vegetal	14,1 - 31,1
	03	gordura hidrogenada	37,8 - 42,3
	09	creme vegetal	15,9 - 25,1
	14	margarina suave/dura	13,4 - 38,1*
	11	gordura hidrogenada	26,3 - 47,1*

Fontes: SOARES & FRANCO (1990); * BLOCK (1992).

Em 1998, RATNAYAKE et al. (1998) relataram um estudo com 109 marcas de margarinas produzidas no Canadá com teores de isômeros *trans* totais variando de 16,3 a 43,7% para as margarinas "Print" e de 0,9 a 46,4% para as margarinas "tub", sendo que a maior frequência de isômeros *trans* foi na faixa de 15-20%

HAUMANN, (1994) relata valores médios de ácidos graxos *trans* em margarinas nos Estados Unidos de 11 a 30%, de 11 a 39% no Reino Unido e de 7 a 32% no leste e oeste da Europa.

1.3 – Fracionamento

Uma alternativa à hidrogenação é o fracionamento, cujo processo envolve uma cristalização parcial seguida da separação por filtração das frações sólidas e líquidas (BERGER, 1976; BREITSCHUH & WINDHAB, 1998). As diferenças resultantes nas frações dependem das características e dos parâmetros de ajuste do processo, enquanto que a eficiência da separação do líquido (oleína) da fase cristalina (estearina) influencia a qualidade da fração sólida (BREITSCHUH & WINDHAB, 1998).

Segundo HAMM (1995), o fracionamento é utilizado com o objetivo de alcançar um ou mais desses três objetivos:

- Remoção de pequenas quantidades de compostos de alto ponto de fusão, que são triacilglicerídeos ou compostos não-triglicerídicos de um óleo, de modo que o mesmo se torne límpido, prevenindo a solidificação de alguns componentes à baixa temperatura. Essa aplicação é conhecida como "winterização".

- Enriquecimento de um óleo com um triacilglicerídeo mais insaturado, objetivando melhorar suas propriedades de aplicação, quando usado como óleo líquido ou em composições com outros óleos ou gorduras.

- Recuperação de uma fração com uma composição mais aproximada e propriedades de fusão rápida, apropriados para uso em chocolates e produtos de

confeitaria, assim como em gorduras de cobertura.

BERGER (1976) e BREITSCHUH & WINDHAB (1998) citaram que a etapa de cristalização geralmente pode ser dividida em três processos característicos: super-saturação, nucleação e crescimento. As três etapas estão resumidas a seguir:

- Super-saturação - a solução deve ser super-saturada ou super-resfriada, de modo que a solução contenha maior quantidade de soluto do que irá dissolver sob condições de equilíbrio.

- Nucleação - etapa necessária para formação de núcleos de cristais. Certo grau de super-resfriamento é necessário, mas um resfriamento em excesso pode inibir os núcleos devido ao aumento da viscosidade. Nesta etapa, agitação e temperatura são dois fatores essenciais.

- Crescimento dos cristais - etapa que se realiza tão logo haja a formação dos núcleos. Sob condições constantes, a agitação colabora para o aumento dos cristais, não podendo ser muito intensa. A taxa de crescimento é determinada por inúmeros fatores, incluindo geometria molecular, temperatura e viscosidade.

Segundo DEFFENSE(1987), os fatores que afetam a formação e o crescimento dos cristais são: composição do óleo, polimorfismo, velocidade de resfriamento (por exemplo, velocidade de agitação e gradiente de temperatura) e intersolubilidade.

Devido sua composição em ácidos graxos típica de 50% saturados e 50% insaturados, o óleo de palma pode ser facilmente fracionado, produzindo frações iniciais bem distintas (DEFFENSE, 1985).

A Figura a seguir mostra os produtos de um fracionamento múltiplo do óleo de palma.

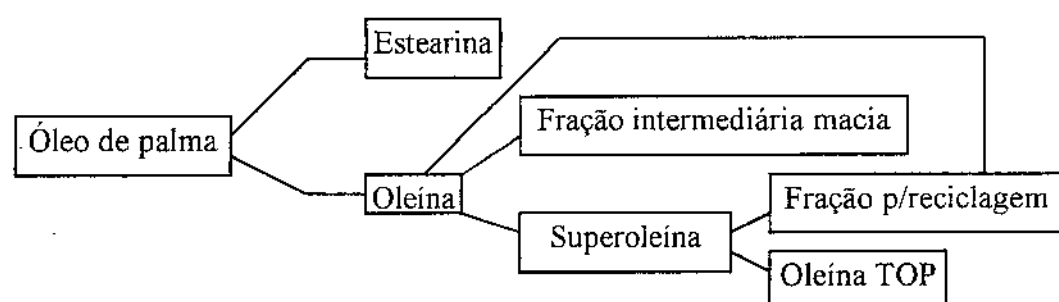


FIGURA 2 - Fracionamento múltiplo do óleo de palma para produção de superoleína.

A superoleína formada nesse processo apresenta ponto de névoa entre 3 e 4°C e índice de iodo de 63-65, enquanto a oleína especial (TOP) apresentou ponto de névoa de -2°C e índice de iodo 71 (HAMM, 1995). As aplicações das frações produzidas nesse fracionamento múltiplo com óleos de palma e de palmiste, são descritas na Tabela a seguir.

TABELA 3 - Aplicações de óleos e gorduras fracionadas.

Fração primária	Uso alimentício
Oleína de palma	Frituras industriais
Superoleína de palma	Óleo p/ fritura e de salada
Fração intermediária de palma	Equivalente de manteiga de cacau
Estearina de palmiste	Substituto de manteiga de cacau
Fração secundária	Uso alimentício
Estearina de palma	Base "dura" em margarinas
Oleína de palmiste	Produtos de confeitaria (após hidrogenação)

Fonte: HAMM (1995)

1.4 – Matérias-Primas

1.4.1 – Óleo de Palma

O uso alimentício do óleo de palma corresponde a aproximadamente 90% do uso. Suas propriedades físicas como óleo vegetal semi-sólido são particularmente aceitáveis para o uso em margarinas, produtos de panificação e em confeitaria (BERGER & ONG, 1985; ONG et al, 1995). A composição típica do óleo de palma pode ser visualizada na Tabela a seguir.

TABELA 4 - Composição em ácidos graxos (%) em amostras de óleo de palma.

Ácido graxo	1	2
C12:0 - Láurico	0,2	0,5
C14:0 - Mirístico	1,1	0,8
C16:0 - Palmítico	44,0	38,2
C16:1 - Palmitoléico	0,1	-
C18:0 - Esteárico	4,5	5,3
C18:1 - Oléico	39,2	42,5
C18:2 - Linoléico	10,1	12,2
C18:3 - Linolênico	0,4	0,1
C20:0 - Araquídico	0,4	0,4

Fontes: 1- BERGER & ONG (1985); 2 – NASSU, R.T. (1994)

O óleo de palma é ímpar entre os óleos vegetais devido seu alto teor de ácidos graxos saturados na posição 2 do glicerol (10-16%). Em consequência disso, sua composição triacilglicerídica consiste principalmente de trisaturados

(PPP), disaturados (POP) e monosaturados (POO), além de conter diacilgliceróis (5-8%) e ácidos graxos livres, os quais provocam um substancial efeito nas propriedades físicas (TIMMS, 1985).

A composição triacilglicerídica individual, analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é mostrada a seguir.

TABELA 5 - Composição triacilglicerídica (%) do óleo de palma obtida por CLAE.

Triacilglicerídio	1 ^a	2 ^b	3 ^b
OLL	0,6	-	-
PLL	2,4	-	-
MLP/MOM	0,7	-	-
OOL	1,7	0,5	0,2
POL	3,9	4,0	2,6
PLP/POM	9,7	9,0	8,1
OOO	3,7	2,7	3,2
POO	19,8	18,9	18,9
POP	31,4	24,1	25,9
PPP	1,9	4,3	6,1
SOO	2,4	2,8	2,6
POS	5,9	7,0	3,1
PPS	0,7	1,1	0,9
PSS	1,2	0,3	0,3
PPO	-	3,6	6,0
SLP	-	2,3	1,9
OPO	-	1,0	1,2
PLO	-	4,5	4,3
Outros	14,0	13,7	14,7

Fontes: a - NORAINI (1995); b - GUNSTONE et al(1994) para óleos diferentes.

Em termos de grupos de triacilglicerídios, reunidos por número de carbonos, o óleo de palma apresenta a seguinte composição, citada por ONG et ali(1995).

TABELA 6 - Composição triacilglicerídica (%) do óleo de palma bruto (Malásia).

Número de Carbono	Faixa	Média
C46	0,4-1,2	0,8
C48	4,7-10,8	7,4
C50	40,0-45,2	42,6
C52	38,2-43,8	40,5
C54	6,4-11,4	8,8

Fonte: ONG et al (1995).

O processo de interesterificação química, detalhado em outro item desse trabalho, promove um rearranjo aleatório dos ácidos graxos presentes nas moléculas dos triacilglicerídios, alterando suas propriedades físicas. O rearranjo ocorre na presença de catalisador alcalino e de temperatura em torno de 100°C. Estes rearranjos podem ser demonstrados com base na distribuição triacilglicerídica e perfil de sólidos da Tabela abaixo.

TABELA 7 - Propriedades do óleo de palma antes e depois da interesterificação.

Triacilglicerídio	Antes	Depois
S3	7,9	12,4
SUS	42,8	12,2
SSU	6,6	24,2
SU2	35,7	35,8
Proporção SUS/SSU	6,5	0,5

Sólidos (%) - RMN	Antes	Depois
10	50	50
20	22	35
30	7	18
35	4	13
40	0,5	9,0

Fonte: DUNS (1985)

1.4.2 – Óleo de Palmiste

O óleo de palmiste é proveniente da semente existente dentro do fruto da palma. Sua composição é completamente diferente à do óleo de palma, sendo considerado como óleo láurico (GOH, 1994).

Sua composição em ácido graxo, segundo GOH(1994) é similar ao óleo de coco, com quantidade superior de ácido oléico, o que lhe confere menor estabilidade. A Tabela 8 mostra a composição em ácidos graxos dos óleos de

palmiste e de coco.

TABELA 8 - Composição em ácidos graxos(%) de óleos de palmiste e de coco.

Ácido Graxo	Óleo de Coco ¹	Óleo de Palmiste ¹	Óleo de Palmiste ²
AG cadeia curta	15	8	11
Láurico (C12:0)	47	48	45
Mirístico (C14:0)	18	16	16
Palmítico (C16:0)	9	8	9
Esteárico (C18:0)	2	2	4
Oléico (C18:1)	6	15	13
Linoléico (C18:2)	3	3	2

Fontes: 1 - GOH(1994); 2 – ANTONIOSI FILHO (1995)

Devido sua composição típica e contrastando ao óleo de palma, o óleo de palmiste possui alto conteúdo de ácido láurico e outros ácidos graxos de cadeia curta. Tem baixo ponto de fusão, com faixa estreita de fusão, e é completamente duro e quebradiço à baixa temperatura (ONG et al, 1995).

Óleo de palmiste e seus produtos, segundo TIMMS (1986), além de apresentarem sólidos em temperaturas ambientes normais, exibem cristalização rápida, ponto de fusão agudo (faixa estreita), coloração clara, baixa viscosidade e é muito estável contra oxidação;

Ainda, segundo o mesmo autor, sob certas condições de hidrólise pode ocorrer a produção de sabor de sabão pela presença de ácidos graxos de 6 a 12 átomos de carbono.

A composição triacilglicerídica média do óleo de palmiste, na forma de

número de carbonos, é mostrada na Tabela 9. A composição triacilglicerídica varia de C28 a C54, com predominância das cadeias com 36 e 38 átomos de carbono (CHONG & SIEW, 1994).

TABELA 9 - Composição triacilglicerídica (%) do óleo de palmiste proveniente de duas fontes.

Triacilglicerídio	1	2
C28	0,7	1,4
C30	1,3	2,9
C32	6,3	11,6
C34	8,4	13,9
C36	23,2	16,7
C38	17,0	15,1
C40	9,7	10,3
C42	9,1	7,4
C44	6,6	5,1
C46	5,1	4,2
C48	5,7	4,5
C50	2,3	2,6
C52	2,2	2,1
C54	2,4	2,2

Fontes: 1 - CHONG & SIEW (1994); 2 - ANTONIOSI FILHO (1995).

O ponto de fusão do óleo de palmiste é em torno de 28°C, propiciando uma consistência semi-sólida à temperatura ambiente (<28°C) e líquida acima da mesma. O conteúdo de gordura sólida, determinado pela técnica de ressonância magnética nuclear mostra alto teor de sólidos, com queda brusca perto do seu ponto de fusão (CHONG & SIEW, 1994). A Tabela 10 mostra o conteúdo de gordura sólida(%) do óleos de palmiste bruto e refinado.

TABELA 10 – Conteúdo de gordura sólida (%) em amostras de óleos de palmiste bruto e refinado.

Temperatura (°C)	Óleo bruto	Óleo refinado
5	73,1	74,4
10	67,5	68,6
15	56,5	58,1
20	40,0	41,1
25	17,2	18,2
30	0	0

Fonte: CHONG & SIEW (1994)

1.5 – Misturas Binárias

A interação dos triacilglicerídios é um dos principais fatores que influenciam o comportamento das matérias graxas e seus comportamentos de fusão e cristalização. No caso de sistemas com dois componentes, ARCHIER & BOUVRON (1977), MULLIN (1988) e GIOIELLI (1996) citaram 3 casos de sistemas binários de glicerídios que podemos observar:

Soluções sólidas contínuas - formadas por triacilglicerídios muito similares, com compatibilidade total entre os componentes. A similaridade é com relação ao ponto de fusão, volume molecular e forma polimórfica. Como exemplo, pode ser citado o sistema POS/SOS. Os termos solução sólida ou cristais mistos referem-se a uma mistura íntima, no estado molecular, de dois ou mais componentes. Devido sua intimidade, a separação desses componentes é muito difícil.

Sistema eutético - é o mais comum dos sistemas, ocorrendo quando os componentes da mistura diferem em volume molecular e forma polimórfica, sem diferença acentuada no ponto de fusão. Nesse caso, a solubilidade no estado sólido não é completa. O termo eutético, de origem grega "eu tektos" significa fusão fácil e é a mistura de componentes que possui a menor temperatura de cristalização no sistema.

Formação de compostos – neste caso de sistema binário, os componentes combinam-se formando compostos diferentes. É considerado como um deslocamento do sistema eutético, à medida que as diferenças entre os pontos de fusão dos triacilglicerídios presentes na mistura aumentam. Também é conhecida como solução sólida parcial, e este deslocamento eutético leva sempre a um composto de maior ponto de fusão.

Misturas de óleo de palma com óleos láuricos, como palmiste e coco, mostram um efeito eutético, devido à diferença entre os pesos moleculares dos ácidos graxos presentes. Essa interação, segundo TIMMS(1985), é claramente mostrada pelo ponto mínimo nas curvas de sólidos e do ponto de fusão por capilar aberto, conforme Figura 3.

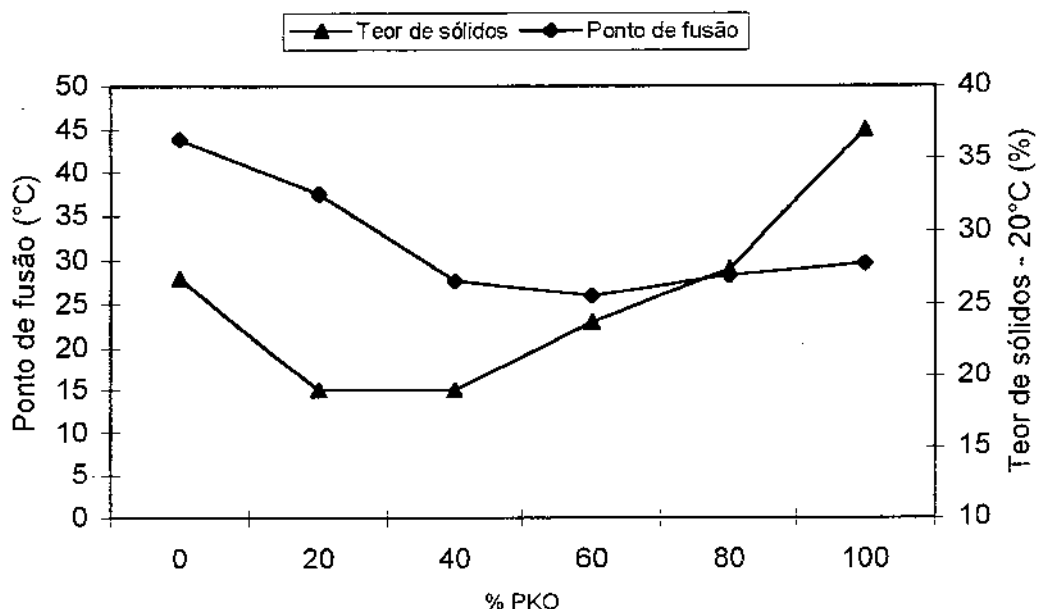


FIGURA 3 – Comprovação da formação do sistema eutético em composições de óleos de palma (PO) e palmiste (PKO).

A formação de sistemas eutéticos pode ser usada com vantagem nas indústrias de panificação, pois a amostra continua viscosa mesmo com 50% de deformação (DEMAN et al, 1991). GOH (1994) também cita a vantagem do sistema eutético entre óleos e palma e palmiste em bases para produção de margarinas e gorduras especiais. A Figura 4 mostra o efeito eutético entre os óleos de palma e de palmiste, cujo efeito pode ser melhor visualizado nas proporções PO/PKO 80/20 e 60/40.

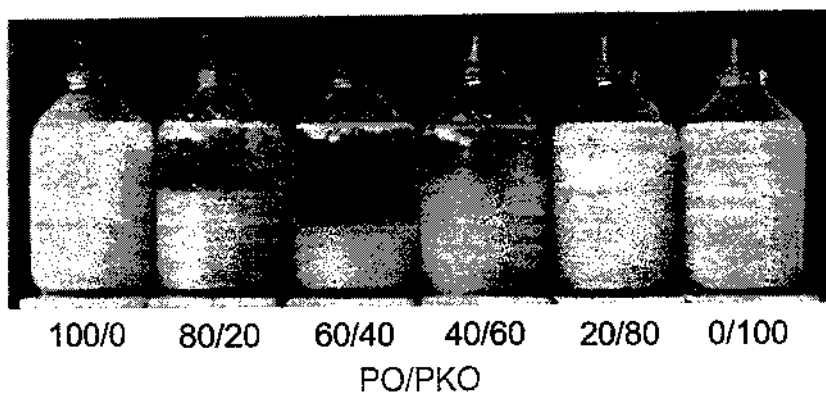


FIGURA 4 - Efeito eutético entre misturas de óleos de palma e de palmiste (ARCHIER & BOUVRON, 1977).

1.6 – Interesterificação

O interesse na reação de interesterificação tem sido renovado a partir dos anos 80 e atualmente este processo é usado em muitas aplicações nas indústrias de óleos e gorduras. Existem dois tipos de interesterificação: enzimática e química, que é dividida em randômica e dirigida (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995).

1.6.1 – Interesterificação Enzimática

Enzimas, especificamente lipases, são catalisadores biológicos de ocorrência natural. Esses biocatalisadores são excretados pelos microrganismos, auxiliando na digestão dos óleos e gorduras (ERICKSON, 1995).

A reação de interesterificação, catalisada pelas lipases, oferece possibilidades para transformação de óleos e gorduras que não são as mesmas oferecidas pela interesterificação química. Certas lipases mostram especificidade posicional (regio-especificidade) e são usualmente classificadas em randômica e específica (1,3-regioespecífica). Exemplos de lipases randômicas incluem as de *Candida rugosa*, *Geotrichum candidum* e *Staphylococcus aureus*. Lipases específicas incluem as pancreáticas, as de *Mucor miehei*, *Aspergillus niger*, entre

outras (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995).

Reações catalisadas pelas lipases randômicas são similares à interesterificação química com catalisadores convencionais em termos de especificidade posicional do ácido graxo. A reação catalisada pela lipase específica pode ser distinguida das reações químicas ou da lipase randômica com base na distribuição dos ácidos graxos saturados ou insaturados nas posições 1,3 e 2 dos triacilglicerídios (ROY & BHATTACHARYYA, 1993).

O mecanismo da interesterificação catalisada pela lipase é similar à interesterificação química em muitos aspectos. As lipases operam na interface óleo-água e devem resistir a mudança conformacional antes que o substrato possa se difundir no sítio ativo (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995).

O melhor exemplo conhecido pelo uso da reação enzimática é a produção de substitutos de manteiga de cacau. Interesterificação enzimática do POP, maior componente da fração intermediária do fracionamento do óleo de palma, com ácido esteárico ou estearato de etila, pela lipase 1,3-específica resulta na síntese do POS e SOS. Esses triacilglicerídios simétricos (saturado-insaturado-saturado) são os principais componentes da manteiga de cacau. É possível a produção de valiosos equivalentes de manteiga de cacau a partir de matérias primas inexpressivas (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995).

1.6.2 – Interesterificação Dirigida

A interesterificação dirigida é uma modificação do processo randômico. A reação de interesterificação é composta de várias reações em equilíbrio e pela alteração das condições da reação de uma forma pré-determinada e controlada, sendo possível alterar a concentração do equilíbrio (ALLEN, 1996).

Nesse processo, os triacilglicerídios de ponto de fusão superiores são levados à cristalização ou formam aglomerados enquanto a reação prossegue, produzindo um reagente não disponível para o restante da reação. Neste caso, a

reação é conduzida sob temperaturas que aproximam-se da formação da fração sólida (HERNANDEZ & LUSAS, 1997).

A interesterificação dirigida é mais difícil de ser controlada, devido principalmente à dificuldade de garantir o controle da temperatura e pelo longo tempo de reação resultante da redução da temperatura (ALLEN, 1996).

Este processo foi usado inicialmente para separar frações de alto ponto de fusão de gorduras como banha e para diminuir o ponto de névoa de óleos como algodão e girassol e, mais recentemente no desenvolvimento de margarinas ricas em ácidos graxos polinsaturados, a partir da interesterificação dirigida entre óleos de girassol e palma (HERNANDEZ & LUSAS, 1997). A vantagem desta técnica em termos práticos é evitar a formação de frações oleosas com problemas de arenosidade.

1.6.3 – Interesterificação Química

1.6.3.1 - Descrição

Segundo HAUMANN (1994), aproximadamente um terço de todos os óleos e gorduras produzidos no mundo são hidrogenados, enquanto que em torno de 10% do total são produtos interesterificados ou fracionados, sendo que o processo de interesterificação praticamente só é usado nos Estados Unidos. Estima-se a ampliação do uso da técnica em outros países pelo apelo nutricional sobre isômeros *trans*.

Durante a síntese de óleos e gorduras nas plantas adultas e animais, enzimas atacam os ácidos graxos do glicerol em uma ordem específica (ERICKSON, 1995). Em óleos vegetais, por exemplo, há preferência dos ácidos graxos insaturados pela posição central do glicerol (GIOELLI & BARUFALDI, 1988). A interesterificação muda esta distribuição ordenada para uma distribuição randômica (aleatória), influenciada pela temperatura da reação acima da temperatura do ponto de fusão do óleo. Há duas exceções para a regra da

distribuição randômica: interesterificação dirigida ou enzimática (ERICKSON, 1995). A Figura 5 mostra a reação de interesterificação em mistura contendo apenas dois tipos de triacilglicerídios simples.

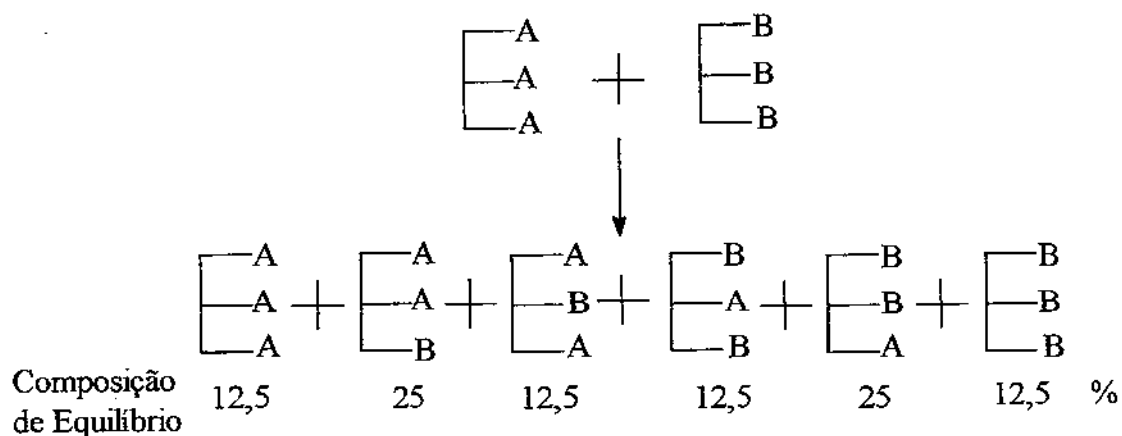


FIGURA 5 - Interesterificação de uma mistura binária (50/50) de triacilglicerídios (ROSENDAAL, 1992).

HUSTEDT (1976) relatou que a interesterificação randômica é mais frequente porque na fase líquida o rearranjo do éster normal ou a esterificação dos ácidos com a glicerina se procede randômicamente com a composição em equilíbrio. A composição em termos de triacilglicerídios de um óleo ou gordura rearranjado pode ser calculada por considerações probabilísticas, a partir da composição em ácidos graxos.

A interesterificação oferece uma importante alternativa para modificar o comportamento de óleos e gorduras. O desempenho do produto final de óleos e gorduras hidrogenados é devido em grande parte as mudanças físicas nos ácidos graxos (isômeros *trans*). A interesterificação, entretanto, não altera os ácidos graxos do material de partida. As alterações nas propriedades de solidificação e fusão dos óleos e gorduras interesterificadas são devido às proporções relativas dos componentes acilglicerídicos após o rearranjo dos ácidos graxos (ERICKSON, 1995).

1.6.3.2 – Exemplos de aplicações

APPLEWHITE (1992), relatou que a interesterificação pode ser usada por várias razões:

a) para influenciar o comportamento de fusão;

b) em particular para combinar a consistência desejada na geladeira e temperatura ambiente com boas propriedades de fusão e quebra de emulsão à temperatura da boca.

c) obter a forma do cristal desejada.

A interesterificação também afeta a tendência de cristalização dos óleos e gorduras. Um exemplo da aplicação industrial é a banha, que antes da interesterificação tem grande tendência à cristalização na forma β . Após a interesterificação, a forma mais estável é β' . O resultado dessa mudança nos hábitos dos cristais aumenta a faixa de plasticidade e a habilidade de incorporação de ar, aumentando assim sua faixa de aplicação. Essa mudança de forma cristalina é devida a redução do teor de ácido palmítico na posição 2, diminuindo a quantidade de trisaturados (GUNSTONE et al., 1994; ERICKSON, 1995).

Uma mudança microestrutural detectável que acompanha a interesterificação da banha é devida ao aumento da proporção relativa de pequenos cristais de gorduras, responsáveis pela melhoria da plasticidade (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995).

Outro exemplo de aplicação foi citada por MORI (1988), onde em misturas simples de óleos de coco e palma, ocorreu a diminuição do ponto de fusão e manutenção da arenosidade. Após a reação de interesterificação, as gorduras rearranjadas apresentaram baixa arenosidade e ampla faixa de fusão.

A interesterificação química do óleo de palma produz aumento no seu ponto de gotejamento devido ao maior teor de triacilglicerídeos trisaturados. Além disso

ocorre aumento da sua plasticidade, caracterizado pelo teor de sólidos nas temperaturas ambiente (DUNS, 1985; LANNING, 1985).

1.6.3.3 - Condições da reação

Inicialmente, no processo descontínuo, a gordura ou a mistura de gorduras é aquecida a 120-150°C sob vácuo. Idealmente, uma vez que a gordura esteja bem seca, somente 0,1% de metilato de sódio é necessário para promover a reação de interesterificação. Na prática, o uso de metilato de sódio varia na faixa de 0,2 a 0,4% sobre o peso do óleo. A adição de cada 0,1% adicional resulta em aproximadamente 1% de perda de óleo neutro. (LIST et al., 1997; LANING, 1985).

Após a secagem, a mistura é resfriada até a temperatura de reação (90-100°C), quando adiciona-se o metilato de sódio em pó, tendo o cuidado para que seja bem disperso. A mistura óleo / catalisador é agitada durante 30-60 minutos até a formação de coloração marrom denotando a randomização. Uma vez completada a reação através da confirmação no laboratório, o catalisador é neutralizado no mesmo reator. A neutralização pode incluir a adição de CO₂ ou ácido fosfórico antes da água de lavagem, refino e secagem (LIST et al., 1997; LANING, 1985).

Na reação da água com metilato de sódio, são formados hidróxido de sódio e álcool metílico. Ambos irão reagir com óleo neutro para formar sabões e ésteres metílicos. Mantendo-se o uso do catalisador em níveis bem baixos e neutralizando com CO₂ e ácido fosfórico antes da adição da água, as perdas no processamento podem ser mantidas em níveis mínimos (LANING, 1985; LIST et al, 1977).

1.6.3.4 - Catalisadores

SREENIVASAN (1978) citou que alquilatos metálicos, especificamente metilato e etilato de sódio, são os mais usados. Suas vantagens incluem alta atividade, baixo custo, alta disponibilidade, relativa facilidade de manuseio com luvas e equipamentos de proteção. O sódio metálico é explosivo com a água. As

condições de reação segundo o mesmo autor, utilizam no caso dos alquilatos, 0,2-2,0% de catalisador, temperaturas entre 50-120°C e tempo de reação que varia de 5 a 120 minutos.

Segundo HURTOVÁ et ali(1996), o hidróxido de sódio é um catalisador eficiente para a interesterificação randômica, equiparando-se ao desempenho do metóxido de sódio.

Como medida de prevenção da deterioração do catalisador, é importante que seja evitado o contato com umidade e ar, além da estocagem em ambientes frios e secos. A embalagem só deve ser aberta no momento do uso, pois o tempo de vida do metóxido de sódio é de 3-6 meses e do etilato de sódio de 2-3 meses (ROZENDAAL, 1992).

SREENIVASAN(1978) especificou que as matérias primas usadas na interesterificação devem estar de acordo com os requisitos citados na Tabela abaixo.

TABELA 11- Requisitos de qualidade para as matérias primas na interesterificação.

Característica	Valor
Ácidos graxos livres (%)	< 0,1
Índice de peróxido (meq/Kg)	< 10
Umidade (%)	< 0,01
Sabões (%)	< 0,1

Fonte: SREENIVASAN(1978)

Estar de acordo com a qualidade acima é fundamental. Não é aceitável o uso de óleos brutos em reações de interesterificação devido à presença de ácidos graxos livres e umidade. Na interesterificação convencional, o catalisador irá reagir com os ácidos graxos livres, diminuindo a quantidade de catalisador disponível (SREENIVASAN, 1978).

Apesar de vários autores citarem o valor de até 10 de índice de peróxido como parâmetro de qualidade para a matéria prima, sabe-se que na prática industrial esse valor é extremamente alto e que os óleos refinados conseguem atingir valores próximos de zero. O mesmo se aplica à acidez, em níveis reais próximos de 0,05% para óleos refinados.

1.6.3.5 - Métodos analíticos de avaliação

A reação de interesterificação é frequentemente confirmada em operações industriais pelo monitoramento da cor, ponto de fusão e comportamento de gordura sólida. Certamente, a técnica mais rápida envolve o acompanhamento da cor marrom e verificação das alterações no ponto de fusão. Essas verificações rápidas são efetivas somente quando se espera um aumento ou diminuição do ponto de fusão. O desenvolvimento da cor marrom somente não é suficiente para confirmar o rearranjo. O rearranjo completo após um período de tempo é dependente de fatores como escolha do catalisador, temperatura de reação, qualidade do óleo (LANING, 1985; GIOIELLI & BARUFALDI, 1988; ERICKSON, 1995).

Outros métodos analíticos comumente usados para avaliar o resultado final e o progresso da reação, segundo GUNSTONE et al (1994) são ponto de fusão, ponto de névoa, curva de resfriamento, análise térmica (DSC), conteúdo de gordura sólida (RMN), composição triacilglicerídica, composição em ácidos graxos sn-2 (hidrólise por lipase pancreática), forma do cristal por microscopia ou difração de raio X e plasticidade ou textura.

1.7 – Polimorfismo

1.7.1 – Tipos de cristais

Compostos de cadeia longa, como os ácidos graxos e seus ésteres, podem ocorrer em diversas formas cristalinas, chamadas polimorfismo. As formas polimórficas diferem entre si em muitas propriedades, incluindo ponto de fusão e estabilidade (D'SOUZA et ali, 1990).

A atual nomenclatura polimórfica dos cristais, segundo ROUSSEAU et ali (1996), consiste de três formas principais: α (alfa), β (beta) e β' (beta prima). Com relação ao empacotamento da cadeia, a forma α é hexagonal, a β é ortorrômbica e a β' triclínica.

KLEINERT (1970) mostrou em seu trabalho, as formas cristalinas β (beta) e β' (beta prima), quando do aparecimento do fenômeno "Fat Bloom" em manteiga de cacau que podem ser vistas na Figura a seguir.

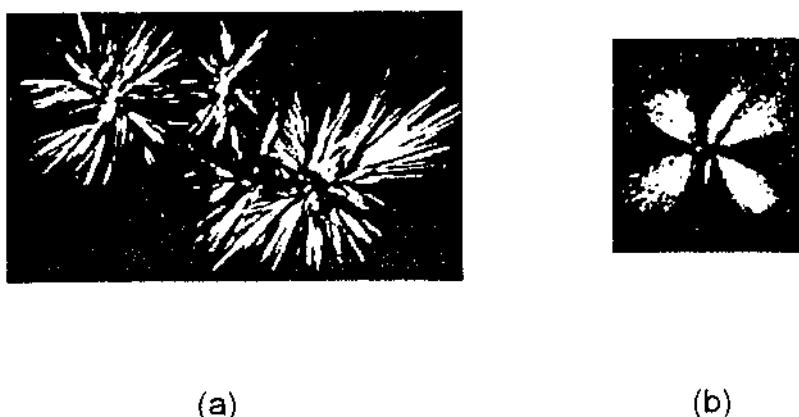


FIGURA 6 – "Fat bloom" em manteiga de cacau (KLEINERT, 1970).

(a) cristais na forma estável Beta, pontiagudos.

(b) cristais na forma beta-prima uniformes, centrados em um eixo.

As formas cristalinas diferem-se entre si, proporcionando diferentes empacotamentos, que modificam algumas propriedades físicas. A Tabela 12

mostra algumas propriedades físicas de diferentes formas polimórficas da triestearina (SHUKLA, 1995).

TABELA 12 - Propriedades físicas dos polimorfos da triestearina.

Propriedade	Polimorfo		
	α	β'	β
Ponto de fusão (°C)	55	63	73
Solubilidade na fusão (% a 40 °C)	7,9	2,0	0,1
Calor de cristalização (cal/g)	38,9	40,0	52,7

Fonte: SHUKLA (1995).

A morfologia dos cristal é determinada pelas condições internas e externas, sendo que ambas são diferentes nas três formas polimórficas dos triacilglicerídios (SATO, 1988).

A forma polimórfica é usualmente relacionada com os triacilglicerídios presentes. Segundo POSTMUS et al (1989) e D'SOUZA et al (1990), a forma β' é associada com os triacilglicerídios assimétricos, como por exemplo quando as posições 1,2 ou 2,3 são ocupadas por dois ácidos graxos saturados ou insaturados, enquanto que a posição remanescente é preenchida por um ácido graxo insaturado ou saturado, respectivamente. No caso da forma β , segundo os mesmos autores, os triglicerídios principais são simétricos, onde ácidos graxos saturados ou insaturados ocupam as posições 1 e 3, sendo que a posição 2 é ocupada por um ácidos graxo insaturado ou saturado, respectivamente.

Os tipos de cristais da fase gordurosa das margarinas são frequentemente classificados como β (beta) ou β' (beta-prima), sendo beta-prima a forma mais desejada. As características do produto final são, em parte, ditadas pela estrutura

cristalina da fase oleosa (LIST et ali, 1977).

1.7.2 – Hábitos de cristalização

Os hábitos de cristalização, inerentes aos óleos e gorduras, são listados na tabela a seguir.

TABELA 13 - Classificação de óleos e gorduras de acordo com a característica de cristalização.

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

Fonte: WOERFEL (1995)

Os hábitos de cristalização dos óleos e gorduras, segundo O'BRIEN (1995), dependem de 4 fatores:

- Conteúdo de ácido palmítico;

- Distribuição e posição dos ácidos palmítico e esteárico na molécula do triacilglicerídio;

- Grau de hidrogenação;

- Grau de randomização do ácido graxo na molécula do triacilglicerídio.

Como citado acima, o teor de ácido palmítico é fundamental na tendência de cristalização. A figura abaixo mostra o efeito desse ácido na cristalização.

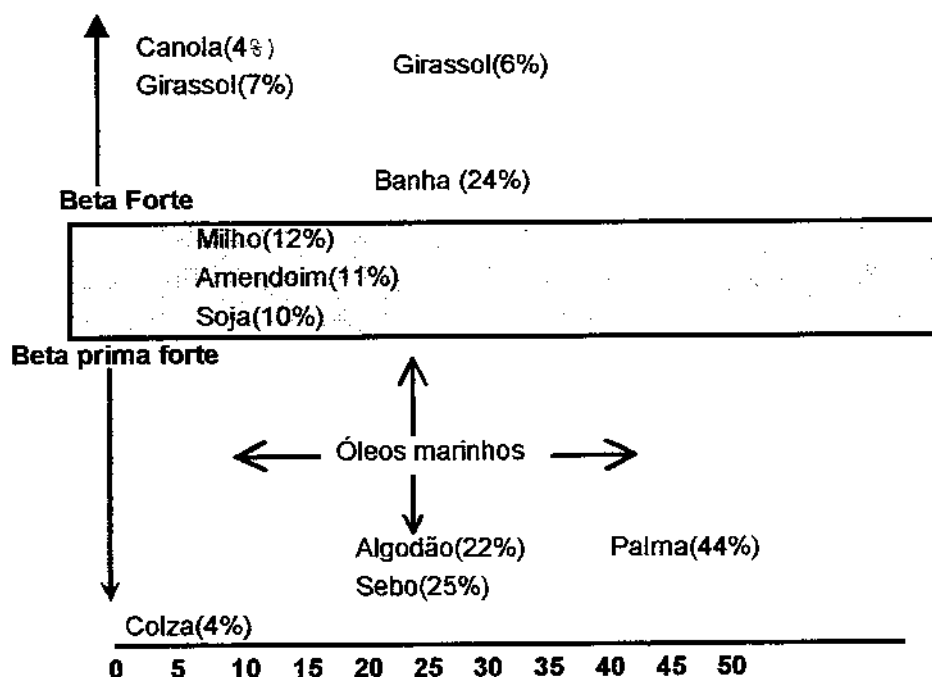


FIGURA 7 - Tendência de cristalização em função do teor de ácido palmítico (ERICKSON, 1995).

1.7.3 - Cristalização em óleos e gorduras

Como conceito fundamental, quanto mais o triacilglicerídio se restringe a um único tipo de ácido graxo, maior a tendência da cristalização na forma β . Embora o óleo de soja apresente na sua composição cerca de 10% de C16 e 90% de C18, após a hidrogenação, a formação de ácidos graxos *trans* resulta em grande mistura de diferentes ácidos graxos, diferindo do composto puro. Sendo

assim, existe a tendência da formação de cristais β' após o processo de hidrogenação parcial (ERICKSON, 1995).

O cristal formado no produto gorduroso solidificado exerce grande influência nas propriedades texturais. Gorduras exibindo cristais na forma β' são mais macias, fornecem boa aeração e possuem excelentes propriedades de cremosidade na produção de tortas e produtos de panificação. Por outro lado a forma polimórfica β tende a produzir cristais granulares largos, gerando produtos arenosos e com baixa propriedade de aeração (O'BRIEN, 1995).

WOERFEL (1995) citou que os cristais beta são aceitáveis em algumas gorduras usadas na forma fundida, como é o exemplo da banha no caso de bolos. Os cristais na forma beta apresentam maior ponto de fusão e possuem maior grau de compactação que os cristais na forma beta prima.

Diversificação de ácidos graxos com diferentes tamanhos de cadeia e a presença de triacilglicerídio de alto ponto de fusão promovem estabilidade β' (IDRIS et al, 1996).

O óleo de palma, com tendência de cristalização na forma β' , é uma opção atrativa para o preparo de bases de produtos com características de espalhabilidade. Este contém uma quantidade significativa de triacilglicerídios de alto ponto de fusão (com baixo teor de sólidos a 10°C), e esta combinação é favorável para formulação destes produtos para climas semi-tropicais. Em alguns produtos, o uso do óleo de palma isoladamente não resulta em produtos com facilidade de fusão no palato, e sua lentidão relativa na cristalização pode resultar em estrutura posterior bem quebradiça (LIDA & ALI, 1998).

Os problemas na cristalização do óleo de palma, segundo ONG et al (1995) são:

a) Polimorfismo - o tempo para transformação do polimorfo α para o β' é geralmente muito longo. Esse problema tem sido atribuído ao alto teor de

diacilgliceróis.

b) Pós-endurecimento - em algumas aplicações pode ocorrer o efeito conhecido como pós-endurecimento. Apesar de ainda estar sendo estudado, sua causa está sendo creditada à sua composição triacilglicerídica peculiar e devido à presença dos diacilgliceróis.

Para que se evite a formação de um produto com tendência muito grande em se cristalizar na forma β' , é necessário que se evite a predominância de um tipo de triacilglicerídio ou similares. Por esta razão, a variação do tamanho da cadeia carbônica como, por exemplo, pela adição de óleos láuricos, é recomendada (YOUNG, 1985). LIDA & ALI (1998) indicam que o óleo de palma, interesterificado com óleo de palmiste pode gerar bases com ótimas propriedades de fusão, melhorando igualmente o problema de cristalização lenta do óleo de palma.

Na substituição de matérias primas em margarinas e gorduras especiais, é necessário considerar seu hábito ou tendência da forma cristalina do óleo ou gordura introduzidos no sistema e seu efeito na forma cristalina do produto durante a estocagem (YOUNG, 1985; WOERFEL, 1995).

A Tabela 14 mostra a velocidade de cristalização de algumas gorduras, sendo que essa variável depende de vários fatores inerentes ao processamento.

TABELA 14 – Velocidade de cristalização de gorduras

Gordura	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)
Láuricos	3	20
Láuricos/palma (1:1)	4	15
Láuricos/palma, interesterificado (1:1)	5	18
Palma hidrogenado	5	17
Palma hidrogenado/palma (2:1)	8	13
Banha	14	10
Banha/palma (1:1)	15	10
Palma	27	10

Fonte: YOUNG (1985)

Principalmente no caso do óleo de palma, devido o seu problema de pós-endurecimento e de cristalização lenta, a reação de interesterificação pode colaborar na diminuição desses problemas (TIMMS, 1985).

1.8 – Métodos instrumentais

1.8.1 – Ressonância Magnética Nuclear

Os dois métodos mais usados para determinação da curva de sólidos são: conteúdo de gordura sólida, através da técnica do RMN, e índice de gordura sólida, determinada pela dilatométrica (TIMMS, 1985).

A curva de sólidos é a principal ferramenta para especificação de gorduras utilizadas em margarinas e produtos gordurosos. Dependendo do produto, a leitura deve ser em pelo menos 4 temperaturas, como 10, 20, 30 e 35°C ou como

20, 30, 35 e 40°C (YOUNG, 1985).

A quantidade de cristais de gordura nas misturas oleosas, determinado pelo teor de gordura sólida, é responsável por muitas características dos produtos, incluindo aparência geral, propriedades organolépticas, facilidade de espalhabilidade e exsudação do óleo (LIDA & ALI, 1998).

O teor de gordura sólida entre 4 e 10°C determina a facilidade da espalhabilidade do produto na temperatura de refrigeração. Um teor de sólidos não superior a 32% à temperatura de 10°C, é essencial para garantir boa performance de espalhabilidade na temperatura de refrigeração (LIDA & ALI, 1998).

O teor de sólidos a 20 e 22°C determina a estabilidade do produto e sua resistência contra o efeito de exsudação do óleo. Nesse caso, o teor ideal não deve ser inferior a 10%. O conteúdo de gordura sólida entre 35 e 37°C determina as propriedades de aroma e maciez do produto na boca (LIDA & ALI, 1998).

A curva de sólidos possui correlação com características de dureza da gordura plástica, além de contribuir com a estrutura do produto final (WOERFEL, 1995).

Gorduras especiais com pequena variação no teor de sólidos em uma ampla faixa de temperatura são definidas como gorduras plásticas. Essa plasticidade é desejável em produtos como margarinas e chocolates, podendo ser usadas sob temperaturas diversas onde aeração e estrutura cristalina em altas temperaturas são importantes. A faixa de plasticidade é menos importante em produtos com usos sob condições controladas ou no estado fundido, como em frituras (WOERFEL, 1995).

Em alguns sistemas contendo gorduras, é desejável a presença de alto teor de sólidos para propiciar estrutura cristalina adequada em alimentos gordurosos, como margarinas e chocolates à temperatura ambiente e baixo teor de sólidos em altas temperaturas, de modo que ocorra fusão fácil na boca (WOERFEL, 1995).

1.8.2 – Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A calorimetria de varredura diferencial é uma técnica útil na investigação da transição das formas cristalinas durante a fusão de gorduras (ZEITOUN et ali, 1993). Quando uma gordura é aquecida, ela pode exibir múltiplas fases de fusão, sendo que cada etapa de recristalização representa a transição de uma forma polimórfica menos estável para uma mais estável (SCHIMIDT et ali, 1996). A temperatura de transição de pico pode ser um importante indicador da forma polimórfica de um cristal, pois a forma cristalina mais estável possui ponto de fusão maior (ZEITOUN et ali, 1993).

NASSU (1994) estudou o comportamento térmico de óleos refinados brasileiros como soja, algodão, palma, palmiste e babaçu, além de óleos hidrogenados, fracionados e interesterificados.

Termogramas de fusão, através da calorimetria de varredura diferencial, fornecem valiosas informações de como os produtos fundem-se na boca durante a mastigação. O valor da área parcial, identificada sob o pico de fusão (endotérmico), é equivalente à porcentagem de sólidos remanescentes na temperatura selecionada e esse valor é maior do que aquele determinado pela técnica de ressonância magnética nuclear (ALI & DIMICK, 1994).

CEBULA & SMITH (1992) utilizaram o DSC na investigação da influência de mudanças progressivas na formulação de substitutos de manteiga de cacau e componentes com triacilglicerídios saturados e outros materiais polares, comuns em gorduras para confeitaria, através das curvas calorimétricas. Segundo o mesmo autor, o DSC foi considerado uma técnica sensível para caracterização de gorduras especiais para confeitaria, permitindo bom controle na comparação de

produtos com comportamentos térmicos semelhantes, isto é, cristalizam-se ou fundem-se em condições idênticas. Mudanças no perfil de comportamento térmico são atribuídas às diferentes composições triacilglicerídicas dos produtos.

O uso do DSC na caracterização de margarinas e “shortenings” foi relatado por vários autores. DEMAN et al (1989) usou esta técnica para verificação de temperaturas de pico, temperatura e entalpia de cristalização. Em outro estudo, DEMAN et al (1991) caracterizou diversos “shortenings” obtendo diferentes curvas de fusão.

1.8.3 – Textura

Por definição, textura é a medida da dureza de um produto em uma dada temperatura. A mudança da consistência em uma faixa de temperatura é denominada plasticidade (ERICKSON & ERICKSON, 1995). Textura, medida como consistência ou plasticidade é uma das mais importantes características dos produtos gordurosos e é primariamente determinada pelas propriedades físicas dos óleos e gorduras usados (LIDA & ALI, 1998).

Em margarinas, textura aparece como sendo um parâmetro muito importante, pois esses produtos precisam ter boas propriedades de espalhamento sob refrigeração e não liberar óleos quando deixados sob temperatura ambiente (DEMAN et al, 1995).

Textura e espalhamento de margarinas dependem de dois fatores dominantes, incluindo o conteúdo de gordura sólida da base gordurosa e das condições de processamento durante o resfriamento e cristalização da emulsão (LIST et al, 1995).

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

Valores de “yield value” em margarinas comerciais produzidas com óleo de soja hidrogenado ou misturas de óleos líquidos e hidrogenados apresentaram valores de 200 g/cm² para produtos macios até 2800 g/cm² para produtos mais duros (LIST et al, 1995).

Na Tabela 15 são relacionadas as faixas de “yield value”, de acordo com sua classificação.

TABELA 15 – Classificação de produtos gordurosos em função do “yield value” (g/cm²) .

Yield Value	Classificação
< 50	Muito macia, com fluidez
50-100	Muito macia, mas não espalhável
100-200	Macia, mas já espalhável
200-800	Satisfatoriamente plástica e espalhável
800-1000	Dura, mas satisfatoriamente espalhável
1000-1500	Muito dura, no limite da espalhabilidade
> 1500	Muito dura

Fonte: HAIGHTON (1959)

Os valores que influenciam o “yield value” e devem ser considerados são: maciez e formato da ponta do cone, dureza estrutural, duração da penetração e energia cinética do cone (HAIGHTON, 1959).

1.8.4 – Microscopia com luz polarizada

Muitas técnicas microscópicas são usadas no estudo da cristalização de gorduras. A microscopia de luz polarizada pode distinguir entre fases líquidas e

sólidas porque os cristais são anisotrópicos e a gordura líquida é isotrópica (ROUSSEAU et ali, 1996).

Exames de banha randomizada (quimicamente interesterificada) com microscopia de luz polarizada verificaram que ela consistia de esferulitos pequenos ao invés dos esferulitos grandes da banha natural (ROUSSEAU et ali, 1996).

HURTOVÁ et ali (1996) realizaram reações de interesterificação randômica de misturas de óleos de girassol e canola com óleos totalmente hidrogenados provenientes dessas misturas. Nessas reações, foram utilizados como catalisadores o hidróxido de sódio e o metóxido de sódio. Uma das avaliações realizadas foi através da técnica de microscopia com luz polarizada, onde pôde ser observada a estrutura cristalina. As fotos das composições randomizadas mostraram pequenos agrupamentos de cristais, característica da forma β' (beta-prima). As amostras originais cristalizaram-se rapidamente, formando agrupamentos com cristais maiores. Ainda segundo os mesmos autores, essa característica é peculiar aos cristais da forma β (beta).

ROUSSEAU et al(1996) utilizaram a microscopia de luz polarizada na visualização de misturas de "butter oil" e óleo de canola antes e depois da interesterificação. Segundo os autores, a adição do óleo de canola levou a uma agregação gradual da estrutura cristalina. As microfotos do "butter oil" antes da reação mostraram uma densa rede cristalina, com esferulitos medindo entre 10-25 μ m. Após a interesterificação, a rede cristalina foi composta de esferulitos variados, medindo em torno de 15 μ m, mostrando que a reação provocou diminuição do tamanho dos cristais.

1.9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALI, A.R.Md; DIMICK, P.S. Thermal analysis of palm mid-fraction, cocoa butter and milk fat blends by differential scanning calorimetry. **Journal of American Oil Chemists's Society**, Champaign, v.71, n.3, p.299-302, mar.1994.
2. ALLEN, D.A. Interesterification - a vital tool for the future? **Lipid Technology**, p.11-18, jan. 1996.
3. ALLEN,R.R. Hydrogenation. **Journal of American Oil Chemists's Society**, Champaign, v.58, n.3, p.166-169, mar.1981.
4. ANTONIOSI FILHO, N. R. **Análise de Óleos e Gorduras Vegetais utilizando Métodos Cromatográficos de Alta Resolução e Métodos Computacionais**. São Carlos 1995. Tese (Dout.). Instituto de Química, USP.
5. APPLEWHITE, T. H. Interesterification and Fractionation. IN: **Proceeding of the World Conference on Oilseed Technology and Utilization**, Ed AOCS, 1992.
6. ARCHIER,P. & BOUVRON.C. Mise en évidence d'un eutectique entre les huiles et fractions d'huile de palme et les graisses et fractions de graisse lauriques. **Oléagineux**, v.32, n.8-9, p.387-390, 1977.
7. BARRERA-ARELLANO,D.; BLOCK,J.M. Ácidos grasos *trans* en aceites hidrogenados: implicaciones técnicas y nutricionales. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.44, n.4-5, p.286-293, enero, 1993.
8. BELL,R.J. IN: **Introduction to fats and oils technology**, ed. Peter Wan, American Oil Chemists' Society, Champaign, 1992, p.187-188.
9. BERG, K.G. Some theoretical and practical aspects of fractionation of palm

oil. IN: **American Oil Chemists's Society Annual Meeting**. Chicago, USA, Proceeding, 1976.

10. BERGER, K.G; ONG, S.H. The industrial uses of palm and coconut oils. **Oléagineux**, v.40, n.12, p.613-621, dec.1985.
11. BLOCK,J.M. **Comportamento térmico de gorduras técnicas produzidas no Brasil**. Florianópolis, 1992. 125p. Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina.
12. BREITSCHUH, B.; WINDHAB, E.J. Parameters influencing crystallization and polymorphism in milk fat. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.75, n.8, p.897-904, aug 1998.
13. CEBULA, D.J.; SMITH, K.W. Differential scanning calorimetry of confectionery fats. Part II – Effects os blends and minor components. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.69, n.10, p.992-998, oct. 1992.
14. CHONG, C.L.; SIEW, W.L. Chemical and physical properties of palm kernel oil. IN: **Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications**, p.79-83, 1994.
15. COENEN,J.W.E. Hydrogenation of edible oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.53, n.6, p.382-389, june 1976.
16. D'SOUZA,V.; DEMAN,J.M.; DEMAN,L.M. Short spacings and polymorphic forms of natural and commercial solid fats a review. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.67, n.11, p.835-843, 1990.
17. DEFFENSE, E. Fractionation of palm oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.62, n.2, p.376-385, Feb 1985.
18. DEFFENSE, E. Multi-step butteroil fractionation and spreadable butter. **Fat**

Science Technology, Weinheim, n.13, p.3-8, 1987.

19. DEMAN,L.; MAN,J.M.;BLACKMAN,B. Physical and textural characteristics of some shortenings and margarines. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.66, n.1, p.128-132, jan. 1989.
20. DEMAN,L.; MAN,J.M.;BLACKMAN,B. Physical and textural characteristics of some north american shortenings. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.68, n.2, p.63-69, feb 1991.
21. DEMAN,L; deMAN, J.M.; BLACKMAN,B. Effect of tempering on the texture and polymorphic behaviour of margarine fats. **Fat Science Technology**, Weinheim, v.97, n.2, p.55-60, jan.1995.
22. DUNS, M.L. Palm oil in margarines and shortenings. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.62, n.2, p.408-410, feb 1985.
23. ERICKSON,M.D. Interesterification. IN: ERICKSON,D.R. **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Champaign: AOCS Press, 1995. chap.16, p.277-296.
24. ERICKSON,M.D. Hydrogenation and base stock formulation procedures. IN: ERICKSON,D.R. **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Champaign: AOCS Press, 1995, chap.13, p.277-296.
25. GIOIELLI,L.A. - Modificações de óleos e gorduras por interesterificação. **Alimentação**, São Paulo, p. 25-28, mar-abr, 1986.
26. GIOIELLI,L.A. Misturas de óleos e gorduras na formulação de produtos gordurosos. **Revista Óleos & Grãos**, São Caetano do Sul, n. 32, p.24-28, 1996.

27. GIOIELLI, L.A.; BARUFALDI, R. Acompanhamento da reação de interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê. **Revista Farmácia e Bioquímica da Universidade de São Paulo**, São Paulo, v.24, n.1, p.29-38, jan./jun.1988.
28. GOH, E.M. Formulation of lauric oil-containing food products and their performance. IN: **Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications**, p.98-103, 1994
29. GOH, E.M.; KER, T.H. Relationship between slip melting point and pulsed NMR data of palm kernel oil. **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v.68, n.3, p.144-146, mar 1991.
30. GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; PADLEY, F.B. **The lipid handbook**. 2.ed. London: Chapman & Hall, 1994. 551p.
31. HAIGHTON, A.J. The measurements of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v.36, n.8, p.345-348, aug 1959.
32. HAMM, W. Trends in edible oil fractionation. **Trends in Food Science & Technology**, v.6, p.121-126, apr 1995.
33. HAUMANN, B.F. - Tools: hydrogenation, interesterification. **Inform**, Champaign, v.5, n.6, p.668 - 678, june 1994.
34. HERNANDEZ, E.; LUSAS, E.W. Trends in transesterification of cottonseed oil. **Food Technology**, v.51, n.5, p.72-76, may 1997.
35. HURTOVÁ, S.; SCHMIDT, S.; ZEMANOVIC, J.; SIMON, P.; SEKRETAR, S. Random interesterification of fat blends with alkali catalysts. **Fett/Lipid**, Weinheim, v.98, n.2, p.60-65, jan 1996.

36. HUSTEDT, H.H. - Interesterification of edible oils. **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v.53, n.6, p.390-392, june 1976.
37. IDRIS, N.A.; DEMAN, L.; TANG, T.S.; CHONG, C.L. - Chemical composition and physical properties of soft (tub) margarines sold in Malaysia, **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v.73, n.8, p. 995-1001, 1996.
38. KLEINERT, J. Studies on the formation of fat bloom and methods delaying it. In: PRATT, C.D.; VADETZSKY, E.; LANGWILL, K.E.; MCCLOSKEY, K.E.; SCHUEMANN, H.W. **Twenty years of confectionery and chocolate progress**, Westport, 1970, p.175.
39. LANING, S.J. - Chemical interesterification of palm, palm kernel and coconut oils. **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v.62, n.2, p.400-407, fev.1985.
40. LIDA, H.M.D.N.; ALI, A.R.M. Physicochemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v.75, n.11 p.1625-1631, nov. 1998.
41. LIST, G.R.; MOUNTS, T.L. ORTHOEFER, F.; NEFF, W.E. Margarine and shortening oils by interesterification of liquid and trisaturated triglycerides. **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v.72, n.3, p.379-382, mar 1995.
42. LIST, G.R.; EMKEN, E. A.; KWOLEK, W. F.; SIMPSON, T. D. "Zero *trans*" margarines: preparation, structure, and properties of interesterified soybean oil-soy trisaturate blends. **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v.54, n.10, p.408-413, oct.1977.

43. MARANGONI, A.G.; ROUSSEAU, D. Engineering triacylglycerols: the role of interesterification. **Trends in Food Science & Technology**, v.6, p.329-335, oct. 1995.
44. MEYER, W.H. - **Food fats and oils**. Institute of Shortening and Edible Oil. Washington, 1988. 27p.
45. MORI, H. Solidification problems in preparation of fats. IN: GARTI, N. & SATO, K. **Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids**. Marcel Dekker, Inc., 1988, Surfactant Series, v.11, chap. 11, p.423-442.
46. MULLIN, J.W. Crystallization and precipitation. In: GERHARTZ, W.. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry** : Werheim: VCH, 1988, v. B2 (Unit operations I), chap. 3, p. 1-46.
47. NASSU, R.T. **Estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC)**. Campinas, 1994. 93p. Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
48. NICHOLS, B.W. - Processed oil and fat products. **Food Chemistry**, New York, v.1, n. 1, p.27-31, 1989.
49. NORAINI, I.; EMBONG, M.S.; AMINAH, A.; ALI, M.D.; MAIMON, C.H. Che. Physical characteristics of shortenings based on modified palm oil, milkfat, and low melting milkfat fraction. **Fat Science Technology**, v.97, n.7/8, p.253-260, jan. 1995.
50. O'BRIEN, R.D. -Soybean oil products utilization: shortenings. IN: ERICKSON, D.R. **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Champaign: AOCS Press, 1995. chap.20, p.363-379.
51. OKONEK, D.V. **Hydrogenation**. In: Specialty fats: production and application. American Oil Chemists's Society. Kings Island, may 1-2, 1989.

52. ONG, A. S. H.; CHOO, Y. M.; OOI, C. K. Developments in palm oil. IN: HAMILTON, R. J. **Developments in oils and fats**. Liverpool, Blackie Academic & Professional, 1995, chap. 6, p. 153-191.
53. POSTMUS, E.; DEMAN, L.; DEMAN, J. Composition and physical properties of north american stick margarines. **Canadian Institute of Food Science and Technology**. Guelph, v. 22, n. 5, p. 481-486, may 1989.
54. RATNAYAKE, W. M. N.; PELLETIER, G.; HOLLYWOOD, R.; BACLER, S.; LEYTE, D. *Trans* fatty acid in canadian margarines: recent trends. **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v. 75, n. 11, p. 1587-1594, nov 1998.
55. ROUSSEAU, D.; HILL, A. R.; MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 2. Microstructure and polymorphism. **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v. 73, n. 8, p. 973-981, 1996.
56. ROY, S. S.; BHATTACHARYYA, D. K. Distinction between enzymically and chemically catalyzed interesterification. **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v. 70, n. 12, p. 1293-1294, dec 1993.
57. ROZENDAAL, A. Interesterification of oils and fats. **Inform**, Champaign, v. 3, n. 3, p. 1232-1237, nov 1992.
58. SATO, K. Crystallization of fats and fatty acids. IN: GARTI, N. & SATO, K. **Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids**. Marcel Dekker, Inc., 1988, Surfactant Series, v. 11, chap. 6, p. 227-263.
59. SHUKLA, V. K. S. Confectionary fats. IN: HAMILTON, R. J. **Developments in oils and fats**. Black Academic & Professional, 1995, chap. 3, p. 66-94.

60. SOARES, L.M.V.; FRANCO, M.R.B. - Níveis de *trans*-isômeros e composição de ácidos graxos de margarinas nacionais e produtos hidrogenados semelhantes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.10, p.57-71, 1990.
61. SOYA Bluebook Plus 1998. **The annual directory of the world oilseed industry**. Bar Harbor, ME, USA, 1997.
62. SREENIVASAN, B. - Interesterification of fats. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.55, n.11, p.796-805, nov. 1978.
63. THOMAS, L.M.; HOLUB, B.J. Nutritional aspects of fats and oils. In: KAMEL, B.S.; KAKUDA, Y. **Technological advances in improved and alternative sources of lipids**. London: Blackie Academic & Professional, 1994, chap.2, p. 16-49.
64. TIMMS, R.E. Physical properties of oils and mixture. **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v.62, n.2, p.241-248, feb 1985.
65. WOERFEL, J.B. Formulation of soy oil products. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.46, n.6, p.357-365, june 1995.
66. YOUNG, F.V.K. Interchangeability of fats and oils. **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v.62, n.2, p.372-376, feb 1985.
67. ZEITOUN, M.A.M.; NEFF, W.E.; LIST, G.R.; MOUNTS, T.L. Physical properties of interesterified fat blends. **Journal of American Oil Chemist's Society**, Champaign, v.70, n.5, p.467-471, may 1993.

CAPÍTULO 2

CARACTERÍSTICAS DE GORDURAS COMERCIAIS BRASILEIRAS

Trabalho enviado para publicação na Revista "Brazilian Journal of Food Technology"

Trabalho apresentado no "88th AOCS Annual Meeting & Expo", Seattle, Washington, USA, May 11-14, 1997.

CARACTERÍSTICAS DE GORDURAS COMERCIAIS BRASILEIRAS

Renato Grimaldi; Lireny Ap. G. Gonçalves; Walter Esteves

Laboratório de Óleos e Gorduras, DTA, FEA, UNICAMP

Caixa Postal 6091, CEP 13081-970, Campinas, SP

e-mail: grimaldi@fea.unicamp.br

RESUMO

O teor de isômeros *trans* em gorduras especiais tem merecido muita atenção das indústrias brasileiras. Apesar disso, não existem muitos produtos disponíveis com baixos teores. Neste trabalho quinze amostras de gorduras comerciais, indicadas para diversas aplicações, obtidas de um grande fornecedor, foram avaliadas quanto ao teor de isômeros *trans*, composição em ácidos graxos, perfil de sólidos e ponto de fusão. Resultados mostraram variação no teor de isômeros *trans* de 1,3 a 49,3%, sendo que o valor mínimo foi atribuído a uma gordura de palmiste transesterificada. O teor de 15% de ácido palmítico na maioria das amostras sugere a presença de óleos de palma e/ou algodão em suas formulações, sempre importantes na etapa de cristalização. Em duas amostras notou-se baixa plasticidade, denotada claramente pelo perfil de sólidos, característico do óleo de palmiste. A presença de óleo de soja hidrogenado foi observada em outras amostras na contribuição do aumento da plasticidade. As aplicações prescritas pelo fabricante para estas quinze amostras compreendem desde fritura de produtos até formulação de sopas. A situação atual do Brasil é o investimento em tecnologias de interesterificação em larga escala e fracionamento, para disponibilização de produtos com baixos teores de isômeros *trans*, mantendo as mesmas propriedades dos seus similares.

PALAVRAS-CHAVES

Gorduras especiais, isômeros *trans*, hidrogenação, teor de gordura sólida, ponto de fusão.

CHARACTERISTICS OF BRAZILIAN SHORTENINGS

SUMMARY

Recently, the Brazilian Industry is showing special interest on reduced *trans* isomers content. However, there are only a few products available in the market formulated with low *trans* isomers content. Fifteen samples of commercial shortenings designed for different applications were analysed for *trans* isomers content, fatty acid composition, solid fat content and melting point. A range from 1.3 to 49.3% of *trans* isomers content was detected. Transesterified palm kernel oil presented the lowest value. A average value higher than 15% for palmitic acid for most of samples suggested the presence of palm and/or cottonseed oils, always important on the crystallization process. Two samples showed low plasticity, verified by the solid profile, a characteristic of palm kernel oil. In other samples, the use of hydrogenated soybean oil also contributed on better plasticity. The applications prescribed by the supplier to this fifteen samples were from fryings products to soup formulations. The actual situation in Brazil is the investment in interesterification and fractionation technologies to decrease the *trans* isomers content, to obtain products with the similar properties.

KEY-WORDS

Shortenings, *trans* isomers, hydrogenation, solid fat content, melting point

2.1 - INTRODUÇÃO

A produção de gorduras especiais no Brasil está em crescente demanda, devido sua utilização em grande variedade de produtos. Sua composição é

relacionada com a aplicação, desde o manuseio até o consumo. O processo mais largamente usado nesses produtos é a hidrogenação parcial de óleos vegetais, o qual leva a formação de isômeros *trans*, compostos responsáveis pelo aumento da consistência dos produtos formulados porém questionados nutricionalmente.

BARRERA-ARELLANO & BLOCK (1992) citaram várias conclusões de trabalhos que realçaram os efeitos negativos da presença dos ácidos graxos *trans* nos óleos e gorduras, ressaltando suas propriedades similares aos ácidos graxos saturados, aumento dos sintomas de deficiência dos ácidos graxos essenciais, aumento do peso dos rins e do nível de lipídios no fígado e a redução do conteúdo de ácido araquidônico, fundamental no ciclo das prostaglandinas.

IDRIS et ali (1996) relataram o efeito negativo dos ácidos graxos *trans* à saúde humana, ressaltando ainda a intenção de empresas em formular margarinas com produtos não hidrogenados.

Hidrogenação é um processo largamente utilizado em escala industrial, na qual o hidrogênio é adicionado diretamente aos pontos de instauração dos ácidos graxos. Neste processo, ocorre a eliminação de parte das duplas ligações, enquanto que uma grande fração das duplas remanescentes é isomerizada através da conversão *cis/trans* e da troca posicional no ácido graxo, resultando em produtos com grande estabilidade à oxidação e com maiores consistências (COENEN, 1976).

No Brasil, pesquisas mostraram valores médios de isômeros *trans* de 20,7% em margarinas cremosas, 32,2% em margarinas duras, 23,1% em cremes vegetais e 39,7% em gorduras hidrogenadas (SOARES & FRANCO, 1990). BARRERA-ARELLANO & BLOCK (1992) relataram faixas de isômeros *trans* entre 12,3-38,1% em margarinas, 15,9-25,5% em cremes vegetais e 0-62,1% em gorduras hidrogenadas.

Praticamente não existem especificações definidas para produtos elaborados tais como margarinas e gorduras de uso industrial devendo, cada fabricante ou cliente estabelecer seus próprios padrões.

Dependendo da aplicação do produto a ser elaborado, uma propriedade que deve ser levada em conta é a plasticidade. Gorduras especiais com pequena variação no teor de sólidos em uma ampla faixa de temperatura são definidas como gorduras plásticas. Essa plasticidade é desejável em muitos produtos, podendo ser usada sob temperaturas diversas sem que haja perda da capacidade de aeração nem de sua consistência. A faixa de plasticidade é menos importante em produtos manipulados em condições controladas ou no estado fundido, como em frituras (WOERFEL, 1995).

Em alguns sistemas contendo gorduras, como margarinas e chocolates, é desejável a presença de alto teor de sólidos à temperatura ambiente para propiciar estrutura cristalina adequada nos produtos processados e baixo teor de sólidos em altas temperaturas, de modo que ocorra fusão fácil na boca (WOERFEL, 1995).

A tendência de cristalização dos óleos e gorduras, segundo O'BRIEN (1995), depende do conteúdo de ácido palmítico, da distribuição e posição dos ácidos palmítico e esteárico na molécula do triglicerídeo, do grau de hidrogenação e do grau de randomização do ácido graxo na molécula do triglicerídeo.

A diversificação de ácidos graxos com diferentes tamanhos de cadeia e a presença de triacilglicerídeo de alto ponto de fusão promovem estabilidade β' (IDRIS et al, 1996). Gorduras exibindo cristais na forma β' são mais macias, possuem boa capacidade de aeração e excelentes propriedades de cremosidade (O'BRIEN, 1995).

2.2 - METODOLOGIA

2.2.1 - Material

- 15 amostras de gorduras comerciais, produzidas e enviadas por um único fabricante, elaboradas com características para as seguintes aplicações:
- TABELA 1 – Descrição das aplicações das gorduras comerciais.

Amostra	Aplicação
1	Sopas e caldos
2	Sopas e caldos
3	Coberturas achocolatadas, substitutos de manteiga de cacau (CBS)
4	Massas: biscoitos, pães, bolos, etc.
5	Biscoitos recheados
6	Recheios: bombons, biscoitos, wafers
7	Uso geral: biscoitos, pães, bolos, balas tipo caramelo, cremes, etc.
8	Uso geral: massas de sorvete, cremes leves, margarinas, balas, etc.
9	Frituras
10	Aspersão em biscoitos
11	Bolos, misturas para bolos, pão de forma, etc.
12	Biscoitos recheados (região Sul)
13	Cobertura para sorvetes, biscoitos de polvilho
14	Coberturas achocolatadas, chocolates granulados, massas para recheios
15	Frituras

2.2.2 - Métodos

- ✓ Composição em ácidos graxos - através da cromatografia gasosa de ésteres metílicos

Metilação: Método Hartman & Lago(1973).

Condições de operação do cromatógrafo: Perkin Elmer Sigma 3B

Coluna empacotada 10% Silar 10 C (10% Cianopropilsiloxano em Chromosorb W – 4,0m x 1/8"). Temperatura da coluna - 165°C, Temperatura do detector - 225°C, Temperatura do injetor - 225°C, Fluxo de gás de arraste - 25mL/min.

- ✓ Ponto de fusão – Método AOCS Cc3-25 (93)

- ✓ Teor de isômeros *trans* – Método AOCS Cd 14-61 (93)

- ✓ Conteúdo de gordura sólida – Método AOCS Cb 16b-93 (1996). Método direto, temperagem para gorduras não estabilizadas, leituras das amostras em série, nas temperaturas de 10°C, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C e 45°C. Equipamento – Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Minispec Bruker pc120

2.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

É grande a variedade de gorduras comerciais disponíveis no mercado com ampla faixa de utilização. Vários parâmetros são determinantes na aplicação e, dentre eles, o perfil de sólidos, determinado através da técnica de ressonância magnética nuclear, cujo comportamento é fundamental para a utilização requerida. Na Tabela 2 são mostrados os conteúdos de sólidos obtidos até a temperatura de fusão. Uma observação importante é que estes dados equivalem aos valores de "SFC – solid fat content" descritos na literatura internacional e não devem ser confundidos com "SFI - solid fat index" que são determinados pela técnica de dilatometria.

TABELA 2 – Conteúdo de gordura sólida (%) em amostras de gorduras comerciais brasileiras.

Amostra	Temperatura (°C)							
	10	20	25	30	35	40	45	50
1	82,03	65,80	60,44	56,09	41,65	22,21	7,33	0
2	80,52	64,16	59,09	54,10	38,61	19,34	6,19	0
3	82,75	64,98	52,91	35,58	7,28	0	-	-
4	38,04	19,51	14,98	9,32	3,59	0	-	-
5	45,43	31,23	27,85	25,24	17,86	10,88	5,17	1,35
6	68,16	46,25	39,17	27,52	13,26	3,57	0	-
7	44,76	32,96	28,61	23,13	13,89	5,81	0,99	0
8	37,87	20,08	14,61	8,56	2,92	0	-	-
9	7,37	2,50	0,74	0	-	-	-	-
10	33,49	11,95	4,71	0,29	0	-	-	-
11	50,92	29,55	22,50	14,85	7,23	0,97	0	-
12	35,43	24,49	22,66	21,21	17,13	11,59	6,41	0
13	60,95	34,22	13,57	2,77	0	-	-	-
14	77,60	60,39	53,03	38,49	17,10	2,28	0	-
15	51,05	25,99	17,94	9,29	2,23	0	-	-

O conteúdo de gordura sólida é fundamental na especificação dos óleos e gorduras destinadas à produção de margarinas e gorduras especiais. Sua leitura deve ser feita em pelo menos 4 temperaturas, como por exemplo 10, 20, 30 e 35°C ou 20, 30, 35 e 40°C, dependendo do produto (YOUNG, 1985).

“Shortenings”, aqui designados como gorduras especiais, são denominados produtos plásticos quando exibem pequena variação no teor de sólidos em ampla faixa de temperatura. Esta plasticidade é desejável em produtos que requerem uso em condições variáveis de temperatura e onde a estrutura cristalina em temperaturas maiores é importante (WOERFEL, 1995).

O perfil de sólidos reflete grande influência na espalhabilidade dos produtos, além da aparência, facilidade no empacotamento, propriedades organolépticas e na exsudação do óleo (HURTOVÁ et al., 1996; LIDA & ALI, 1998).

Segundo LIDA & ALI, (1998), características especiais das gorduras são obtidas em diferentes faixas de temperaturas. Entre 4-10°C detecta-se a facilidade de espalhamento na temperatura de refrigeração, ressaltando-se as amostras 4, 7, 8, 10 e 12 com melhores características. Dentre estas destacam-se as amostras 10 e 12.

Entre 20-22°C, visualizamos a estabilidade do produto e sua resistência à exsudação do óleo na temperatura ambiente e cujo teor de sólidos não deve ser inferior a 10%. A amostra 9, por tratar-se de um óleo com baixo grau de hidrogenação e indicada para frituras apresentou valor inferior ao estipulado.

Entre 35-37°C detectamos propriedades organolépticas e de fusão na temperatura da boca. Neste caso, as amostras 3, 4, 8, 11 e 15 apresentaram teores de sólidos próximos à fusão na boca, sendo que em gorduras de frituras (15), a consistência tem grande influência no manuseio e estabilidade da gordura e no aspecto do produto frito.

A plasticidade deixa de ser um parâmetro importante quando o produto é utilizado no estado fundido ou sob condições controladas (WOERFEL, 1995), aplicável aqui às amostras 9 e 15.

Ainda como característica importante de um produto, destaca-se a composição em ácidos graxos (Tabela 3).

TABELA 3 - Composição em ácidos graxos (%) em amostras de gorduras comerciais brasileiras

AG	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
C8:0	-	-	3,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,52	0,30	-
C10:0	-	-	2,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,84	-	-
C12:0	-	0,11	38,75	-	0,14	-	0,33	-	-	-	-	0,19	39,08	1,12	-
C14:0	0,57	0,75	13,86	0,40	0,45	0,14	0,30	0,19	0,70	-	0,83	0,39	13,70	1,16	0,59
C15:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,13	-	-	-	-
C16:0	24,04	22,37	10,09	23,43	20,44	12,19	12,97	12,61	21,46	11,67	16,28	15,88	9,89	21,79	22,26
C16:1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,51	-	0,22	-	-	0,24	-
C17:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,42	-	-	-	-
C18:0	22,41	20,76	25,48	9,03	14,96	14,57	15,27	8,84	4,56	5,08	17,67	15,51	7,89	7,74	5,97
C18:1	51,55	55,55	3,30	46,95	45,63	68,76	47,60	60,02	25,95	67,93	51,46	47,64	18,88	64,90	58,45
C18:2*	-	-	-	-	-	1,61	-	2,84	0,19	2,45	1,85	1,09	-	-	2,24
C18:2	1,04	0,20	2,04	18,21	16,62	2,24	20,79	11,94	46,08	10,76	8,31	17,97	3,96	2,24	7,30
C20:0	0,39	0,26	0,26	0,23	0,37	0,34	0,31	0,32	0,17	0,37	0,16	0,40	0,15	0,38	0,25
C18:3	-	-	0,18	1,75	1,39	-	2,43	0,23	0,38	0,32	0,26	0,73	0,29	-	-
NI	-	-	-	-	-	-	-	1,62	-	0,83	1,12	-	-	-	1,29
NI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,99	-	-	-	-
C22:0	-	-	-	-	-	0,15	-	1,39	-	0,59	0,30	0,20	-	0,13	1,65
Sat.	47,41	44,25	94,48	33,09	36,36	27,39	29,18	23,35	26,89	17,71	35,79	32,57	77,07	32,62	30,72
Insat.	52,59	55,75	5,52	66,91	63,64	72,61	70,82	75,03	73,11	81,46	62,10	67,43	22,93	67,38	67,99
NI	-	-	-	-	-	-	-	1,62	-	0,83	2,11	-	-	-	1,29

NI - não identificado; (-) - não detectado; * - não confirmado, t - trans.

Segundo O'BRIEN (1995), os hábitos de cristalização dos óleos e gorduras dependem do conteúdo de ácido palmítico, da distribuição e posição dos ácidos palmítico e esteárico na molécula do triacilglicerídio, do grau de hidrogenação e do grau de randomização do ácido graxo na molécula do triacilglicerídio.

A presença do ácido palmítico é fundamental em produtos plásticos, sendo ele um dos responsáveis pelo aumento da tendência da cristalização na forma β' , importantes nos produtos que requerem boa capacidade de aeração, além de proporcionar excelente propriedade de cremosidade na produção de tortas e produtos de panificação. (ERICKSON, 1995; O'BRIEN, 1995).

Geralmente, as amostras com maior teor de ácido palmítico possuem maior tendência a se cristalizar na forma β' , mas a diversificação dos ácidos graxos com diferentes cadeias carbônicas, juntamente com triacilglicerídios de alto ponto de fusão também contribuem na tendência de cristalização (IDRIS et al, 1995).

Nas amostras com teores acima de 20% de ácido palmítico (1, 2, 4, 5, 9, 14 e 15) existe forte indício da presença de óleos de palma e/ou algodão. A presença de óleo de palmiste é evidente nas amostras 3 e 13, cujos teores de ácido palmítico estão ao redor de 10%, mostrando um perfil de sólidos (Tabela 2) com queda aguda entre as temperaturas de 20 e 30°C. Esta baixa plasticidade, típica de óleos láuricos, foi confirmada experimentalmente. A Figura 1 mostra os teores encontrados de isômeros *trans* nas amostras comerciais.

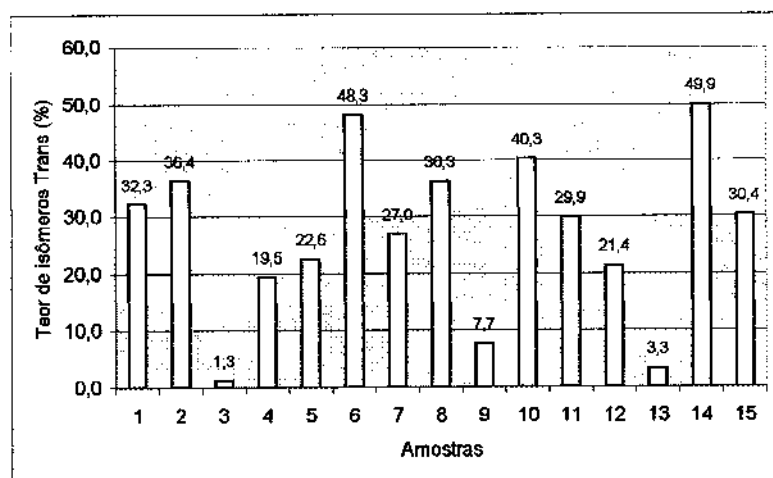


FIGURA 1 – Teor total de isômeros *trans* (%) em amostras de gorduras comerciais brasileiras.

A variabilidade dos valores encontrados depende do grau de saturação e do nível de hidrogenação. Na metodologia empregada, obtém-se o teor de isômeros *trans* totais, não se distinguindo os diferentes tipos de ácidos graxos isomerizados.

Apesar dos teores de isômeros *trans* em algumas gorduras especiais se encontrarem em faixas elevadas, estas não são superiores às encontradas no exterior e obtidas pelo processo de hidrogenação. Existem várias pesquisas em andamento e alguns produtos já no mercado que evidenciam a preocupação do setor industrial em reduzir estes teores. É importante salientar que em quase todos os casos, a gordura é utilizada como ingrediente na formulação e que o teor de isômeros *trans* efetivamente presente está relacionado com a quantidade de gordura presente na formulação do produto final.

Avaliação de 109 marcas de margarinas e produtos gordurosos no Canadá mostraram teores de isômeros *trans* totais variando de 0,9 a 46,4%, com maior frequência na faixa de 15-20% (RATNAYAKE et al, 1998). O valor médio de ácidos graxos *trans* em margarinas foi de 11-30% nos Estados Unidos, 11-39% no

Reino Unido e 7-32% no leste Europeu (HAUMANN, 1994).

A presença dos ácidos graxos *trans* contribui na mudança de propriedades físicas e na forma de cristalização. Embora o óleo de soja apresente na sua composição cerca de 10% de C16 e 90% de C18, após a hidrogenação, a formação de ácidos graxos *trans* resulta em grande mistura de diferentes ácidos graxos, diferindo-se do produto original e aumentando a tendência de formação de cristais β' (ERICKSON, 1995).

A amostra 9 corresponde a um óleo parcialmente hidrogenado, muito provavelmente óleo de algodão, devido o alto teor de ácido palmítico(21,46%).

Alto teor de isômeros *trans* ocasiona aumento do ponto de fusão da gordura, que é outra importante característica. O ponto de fusão das amostras comerciais é mostrado na figura 2.

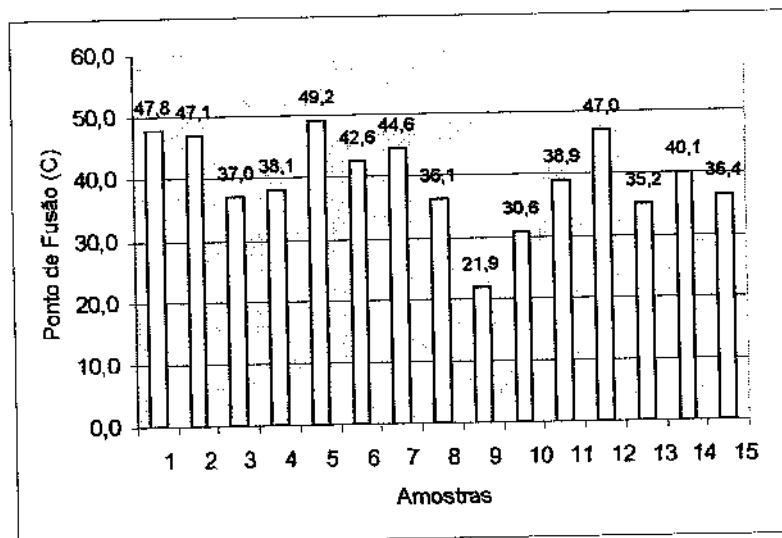


FIGURA 2 – Ponto de fusão (°C) em amostras de gorduras comerciais brasileiras.

O ponto de fusão em produtos hidrogenados é dependente da composição dos ácidos graxos do produtos e do grau de hidrogenação desejado. Produtos

com alto grau de saturação, como é o caso das amostras contendo óleo de palmiste (3 e 13) possuem pontos de fusão relativamente baixos, pois os ácidos graxos principais são de cadeia inferior a 16 átomos de carbono. A amostra 9 possui baixo ponto de fusão (21,9°C), pois sua utilização em frituras exige apenas uma diminuição da sua insaturação, levando a um produto com maior estabilidade oxidativa.

2.4 - CONCLUSÕES

Apesar de várias pesquisas estarem apontando para produtos com teores reduzidos de isômeros *trans*, os produtos comerciais existentes no mercado nacional ainda estão longe desse patamar.

A presença de óleos contendo altos teores de ácido palmítico continua sendo fundamental na elaboração de bases gordurosas com boa plasticidade. Neste contexto, aparecem os óleos de palma e algodão.

A mudança de tecnologia envolve muitas vezes grandes investimentos em equipamentos e pesquisas, não estando ao alcance de todas as empresas. Neste sentido, a hidrogenação continua sendo a grande ferramenta para mudança da consistência de óleos e gorduras.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa e Ensino do Estado de São Paulo), financiadora desta pesquisa.

2.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOCS - **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**. Champaign, I.L., 4rd Ed., 1995.

BARRERA-ARELLANO D.; BLOCK, J.M. Ácidos graxos *trans* en aceites

hidrogenados: implicaciones técnicas y nutricionales. **Grasas y Aceites**, **44**(4-5):p.286-293, 1993.

COENEN, J.W.E. Hydrogenation of edible oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, **53**(6):p.382-389, 1976.

ERICKSON, M.D. Interesterification. IN: ERICKSON, D.R. **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Champaign: AOCS Press, 1995. chap.16, p.277-296.

HARTMANN, L. & LAGO, R. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, **22**(8):p.475-476, 1973.

HAUMANN, B.F. Tools: hydrogenation, interesterification. **INFORM**, **5**(6):p.668-678, 1994.

HURTOVÁ, S.; SCHMIDT, S.; ZEMANOVIC, J.; SIMON, P.; SEKRETAR, S. Random interesterification of fat blends with alkali catalysts. **Fett/Lipid**, **98**(2):p.60-65, 1996.

IDRIS, N.A.; DEMAN, L.; TANG, T.S.; CHONG, C.L. – Chemical composition and physical properties of soft (tub) margarines sold in Malaysia. **Journal of American Oil Chemists'**, **73**(8):p.995-1001, 1996.

LIDA, H.M.D.N.; ALI, A.R.M. – Physicochemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. **Journal of American Oil Chemists'**, **75**(11):p.1625-1631, 1998.

O'BRIEN, R.D. – Soybean oil products utilization: shortenings. IN: ERICKSON, D.R. **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Champaign: AOCS Press, 1995. chap.20, p.363-379.

RATNAYAKE, W.M.N; PELLETIER, G.; HOLLYWOOD, R.; BACLER, S.; LEYTE, D. *Trans* fatty acids in margarines: recent trends. **Journal of American Oil Chemists'**, **75**(11):p.1587-1593, 1998.

SOARES, L.M.V.; FRANCO, M.R.B. Níveis de *trans*-isômeros e composição em ácidos graxos de margarinas nacionais e produtos hidrogenados semelhantes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, **10**:p.57-71, 1990.

YOUNG, F.V.K. – Interchangeability of fats and oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, **62**(2): p.372-376, 1985.

WOERFEL, J.B. Formulation of soy oil products. **Grasas y Aceites**, **46**(6): p.357-365, 1995.

CAPÍTULO 3

OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO

QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA

Trabalho a ser enviado para publicação na Revista "The Journal of High Resolution Chromatography"

Trabalho apresentado no "7th Latin-American Congress on Chromatography and Related Techniques", 25-27/03/98, Águas de São Pedro, SP

Otimização da Reação de Interesterificação Química do Óleo de Palma

R.Grimaldi; L.Ap.G.Gonçalves; M.Y.Ando

Laboratório de Óleos e Gorduras/DTA/FEA/UNICAMP

Caixa postal 6091 – CEP 13081-970 – Campinas – SP

e-mail: grimaldi@fea.unicamp.br

Palavras-chaves: Óleo de palma, interesterificação química, conteúdo de gordura sólida, teor de triacilglicerídeos.

RESUMO

O mercado brasileiro tem mostrado preocupação crescente com os valores nutricionais inferidos às formulações oleosas de compostos alimentícios. Nesta linha a tecnologia de interesterificação química mostra-se como uma alternativa promissora aos processos atuais de modificação de consistência. Amostras de óleo de palma desodorizado (CRA-Companhia Refinadora da Amazônia) foram submetidas a um ensaio fatorial completo com 3 níveis de concentração de catalisador (MeONa comercial) e 3 níveis de tempo de reação, considerando-se temperatura constante de 100°C. O processo foi desenvolvido em escala laboratorial, com 100g de fase oleosa, utilizando-se agitação magnética. Após a obtenção das frações interesterificadas, avaliou-se a composição triacilglicerídica por CLAE-fase reversa, perfil de sólidos (RMN) e ponto de fusão. Os resultados dos teores de SSS, UUU, SSU e UUS foram submetidos à análise estatística (Programa Statistica – versão 5.0) e a melhor condição obtida foi com 0,4% MeONa e 20 minutos de reação. A escolha do melhor resultado foi baseada na maior variação dos grupos de triacilglicerídeos em relação ao controle. Nestas condições de otimização, os valores de trissaturados (SSS), triinsaturados (UUU), monoinsaturados (SSU) e monosaturados (SUU) variaram de 6,2, 8,6, 43,5 e 41,7% para 9,9, 13,5, 40,1 e 36,6% respectivamente, enquanto que o perfil de sólidos apresentou aumento do teor de sólidos em todas as temperaturas de

leitura (10, 20, 25, 30, 35, 40 e 45°C), evidenciando a melhoria da consistência para uso em margarinas ou produtos alimentícios.

3.1 - INTRODUÇÃO

A interesterificação química oferece uma importante alternativa para modificar o comportamento de óleos e gorduras, sem alterar os ácidos graxos do material de partida. As alterações nas propriedades de solidificação e fusão dos óleos e gorduras interesterificadas são devidas as proporções relativas dos componentes acilglicerídicos após o rearranjo dos ácidos graxos [1].

No caso específico do óleo de palma, a interesterificação química produz aumento no ponto de gotejamento devido ao maior teor de triacilglicerídeos trisaturados. Além disso ocorre aumento da sua plasticidade, caracterizado pelo alto teor de sólidos à temperatura ambiente [2], [3]. No caso específico do óleo de palma, devido o seu problema de pós-endurecimento e de cristalização lenta, a reação de interesterificação pode diminuir em muito esses problemas [4].

Um importante parâmetro na avaliação do produto interesterificado é a composição triacilglicerídica, podendo ser determinante na caracterização de mudanças físicas e na forma cristalina do produto formulado. A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência é uma ferramenta de fácil manuseio, onde a dificuldade fica por conta da identificação dos compostos, uma vez que a separação é feita pelo compostos individuais. As outras técnicas cromatográficas que podem ser utilizadas na quantificação dos triacilglicerídeos presentes são a cromatografia gasosa com coluna empacotada e a cromatografia Gasosa de Alta Resolução à Alta Temperatura com colunas apolares. Nesses dois casos, a identificação é através do número de átomos de carbonos presente na cadeia triacilglicerídica.

3.2 - MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 - Material

- ✓ Óleo de palma desodorizado, fornecido pela CRA (Companhia Refinadora da Amazônia)
- ✓ Metóxido de sódio em pó anidro (BASF).

3.2.2 - Métodos

✓ Planejamento Experimental

Otimização da reação de interesterificação química – realizada através de um experimento fatorial completo.

Fatores:

Concentração de catalisador (3 níveis – 0,2, 0,3 e 0,4%); Tempo de reação (3 níveis – 20, 40 e 60 min); Temperatura – 100°C.

No caso da variável temperatura, optou-se pelo valor intermediário normalmente usado (90-110° C), uma vez que o número de experimentos seriam muito superiores e que intrinsecamente a variável tempo poderia ajustar a cinética da reação.

Total de experimentos – $3 \times 3 \times 2$ (repetição) = 18, escolhidos aleatoriamente.

Resposta: níveis de diferentes triacilglicerídios obtidos por CLAE.

Avaliação dos dados: através do Programa Statística versão 5.0, com diagrama de caixas e teste comparativo entre o controle e as reações através do teste de Dunnett com 5% de significância [5].

Os tratamentos foram identificados conforme Tabela 1.

TABELA 1 – Identificação dos tratamentos utilizados na otimização da interesterificação química do óleo de palma.

	Tratamentos – 100°C									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
%MeONa	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0
Tempo de reação (min)	20	40	60	20	40	60	20	40	60	0

✓ Reações de Interesterificação Química – Escala laboratorial de 100g, com agitação magnética. (Figura 1)

Metodologias analíticas – conforme métodos oficiais da AOCS (6).

✓ Conteúdo de gordura sólida – Método AOCS Cb 16b-93 (93). Método direto, temperagem para gorduras não estabilizadas, leituras das amostras em série, nas temperaturas de 10°C, 20°C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C e 45 °C. Equipamento – Espectrômetro de ressonância magnética nuclear Bruker pc120

✓ Ácidos graxos livres – Método AOCS Ca 5a-40 (93)

✓ Umidade e matéria volátil – Método AOCS Ca 2c-25 (93)

✓ Índice de Peróxido - Método AOCS Cd 8-53 (93)

✓ Sabões - Método AOCS Cc 17-79 (93)

✓ Composição Triacilglicerídica (CLAE- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência):

Solução 5% em acetona, Cromatógrafo Líquido Perkin Elmer 250; Coluna Lichrosorb RP-18 de 25cm x 4,6mm x 5µm Merck; Fase móvel - acetona:acetonitrila (62:38); Fluxo 1mL/min; Detector de Índice de Refração Sicon Analytic; Integrador: HP 3395.

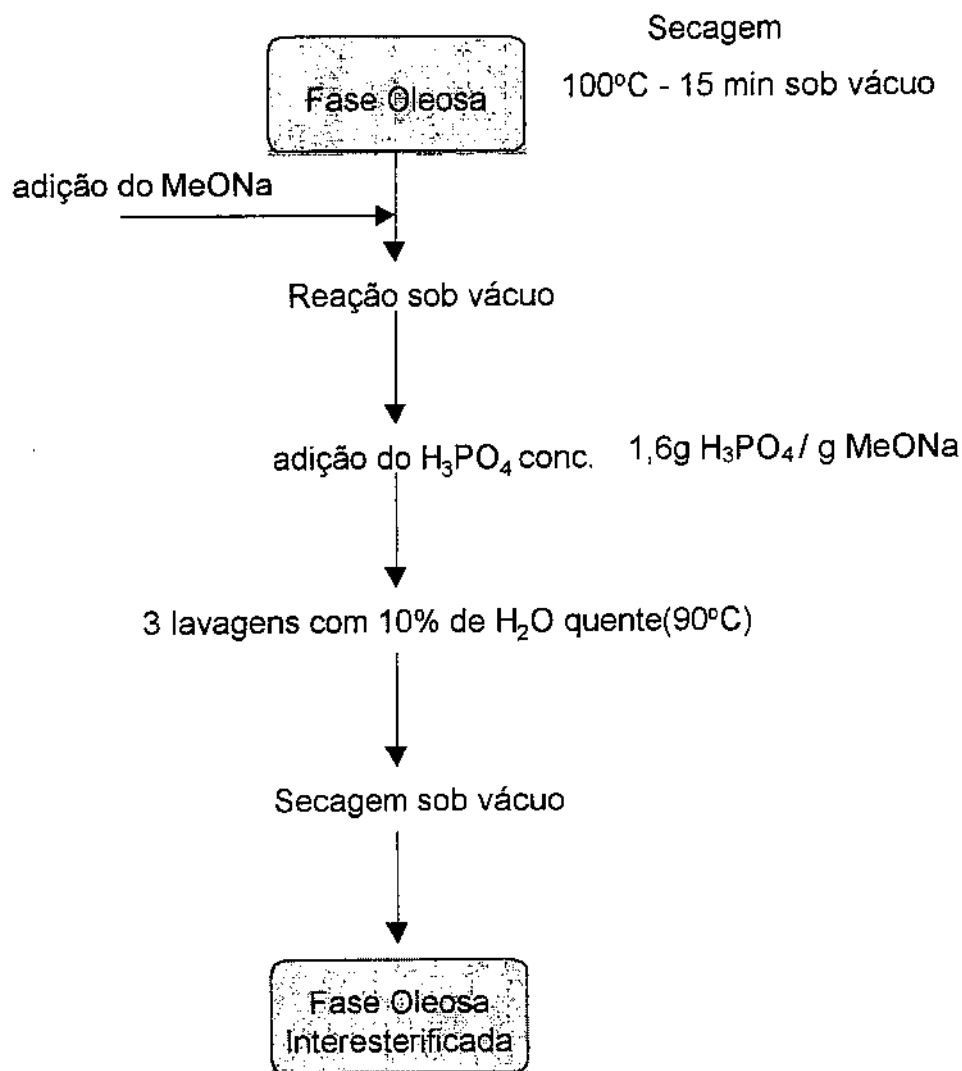


FIGURA 1 – Esquema da reação de interesterificação química

3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A qualidade do óleo utilizado na reação de interesterificação química é fundamental. “Venenos” catalíticos podem provocar queda na atividade do metóxido de sódio.

Essa qualidade está relacionada com os teores de ácidos graxos livres, índice de peróxido, umidade e sabões [7]. O óleo de palma utilizado nessa etapa foi obtido através do refino físico, o que já elimina a possibilidade do aparecimento

de sabões. A Tabela 2 mostra as características apresentadas pela matéria-prima utilizada nesta otimização.

TABELA 2 - Caracterização da Matéria-Prima

Característica	Valor
Umidade (%)	0,04
AGL (% como ác. palmítico)	0,08
Índice de Peróxido (meq O ₂ /Kg amostra)	0
Sabões (mg/Kg)	Isento

A qualidade do óleo inicial, aqui chamado de controle, é fundamental para a reação de interesterificação química. A Tabela 3 mostra a composição em ácidos graxos do óleo de palma

TABELA 3 – Composição em ácidos graxos (%) em uma amostra de óleo de palma

Ácido Graxo	% (m/m)
C 12:0 – Láurico	1,1
C 14:0 – Mirístico	1,0
C 16:0 – Palmítico	40,7
C 18:0 – Esteárico	5,0
C 18:1 – Oléico	42,0
C 18:2 – Linoléico	10,2
Saturados	47,8
Insaturados	52,2

A interesterificação química é um processo de difícil controle. Muitos autores citam condições de reação, mas a prática diz que os mesmos são inerentes ao equipamento e material utilizados. Em um trabalho citado, foi realizada uma otimização do tempo da reação de interesterificação, com lotes de 100g e 0,5% de metóxido de sódio [8].

Neste trabalho, optou-se por uma otimização da reação de interesterificação química, pois testes iniciais com 0,2% de catalisador, valor também citado na literatura, não apresentaram bons resultados. Utilizando-se temperatura de 100°C, foi realizado um estudo fatorial completo, conforme descrito na seção de métodos, onde estudou-se 3 níveis de concentração de catalisador (0,2, 0,3 e 0,4%) e 3 níveis de tempo de reação (20, 40 e 60 minutos). As Figuras 2, 3 e 4 mostram o perfil de sólidos das amostras nas condições especificadas, sempre em relação ao controle. Esses resultados representam o perfil médio, visto que em alguns casos foi necessário uma triplicata da reação.

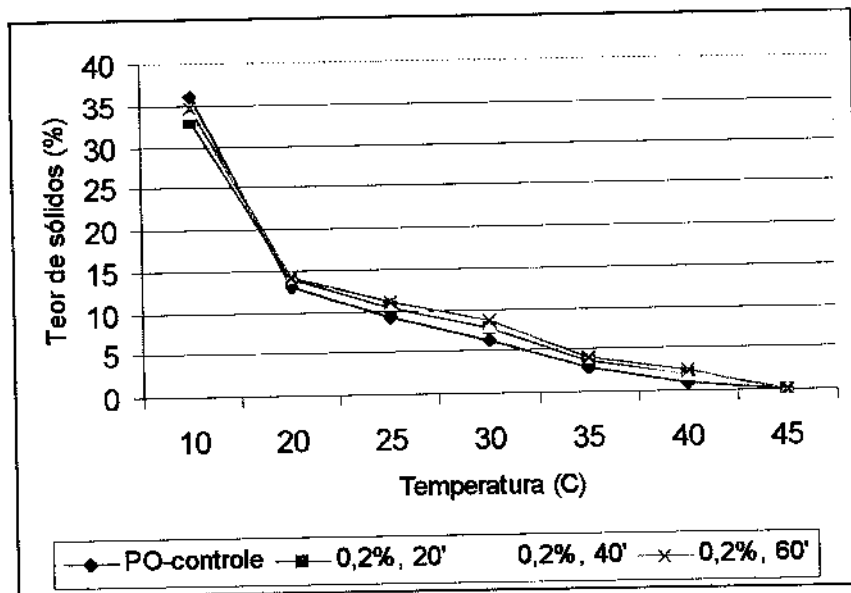


FIGURA 2 – Curvas de sólidos em amostras de óleos de palma interesterificados (0,2% MeONa).

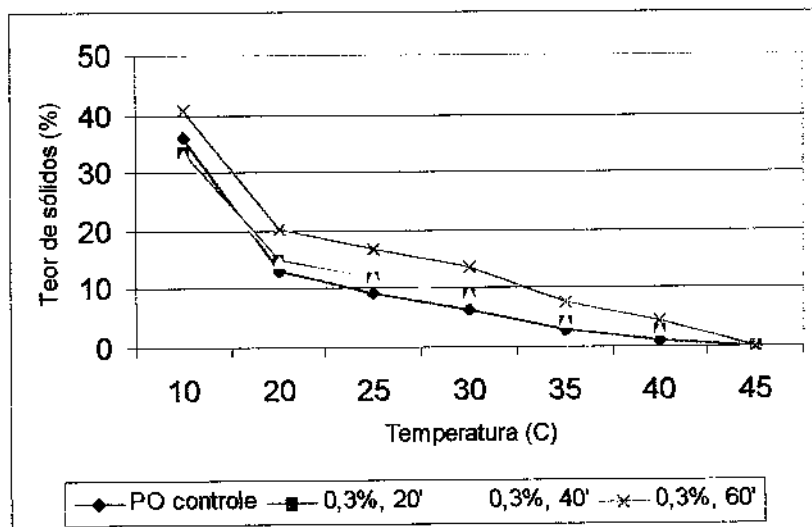


FIGURA 3 – Curva de sólidos em amostras de óleos de palma interesterificados (0,3% MeONa).

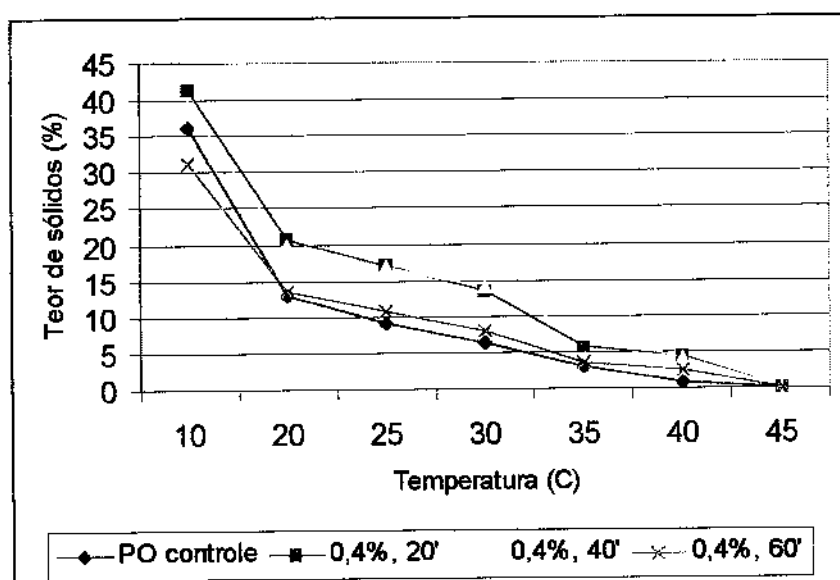


FIGURA 4 – Curva de sólidos em amostras de óleos de palma interesterificados (0,4% MeONa)

A confirmação da reação de interesterificação é frequentemente feita pelo monitoramento da cor, ponto de fusão e perfil de sólidos. Segundo vários autores o desenvolvimento da cor marrom não é suficiente para confirmar o rearranjo completo e que, segundo os mesmos os fatores predominantes são qualidade e teor do catalisador, temperatura de reação e qualidade do óleo ([1]; [9]; [2]). A escolha da melhor condição em alguns trabalhos, foi baseada no menor tempo de reação necessário para obtenção da máxima diferença do perfil de sólidos [8].

Nesse caso, determinou-se a composição triacilglicerídica das amostras, através da cromatografia líquida de alta eficiência, com a identificação dos picos individuais [10]. Os resultados médios da composição triacilglicerídica dos 9 tratamentos e do óleo de palma controle são mostrados na Tabela 4.

TABELA 4 – Composição triacilglicerídica(%) de amostras de óleo palma interesterificado e do controle.

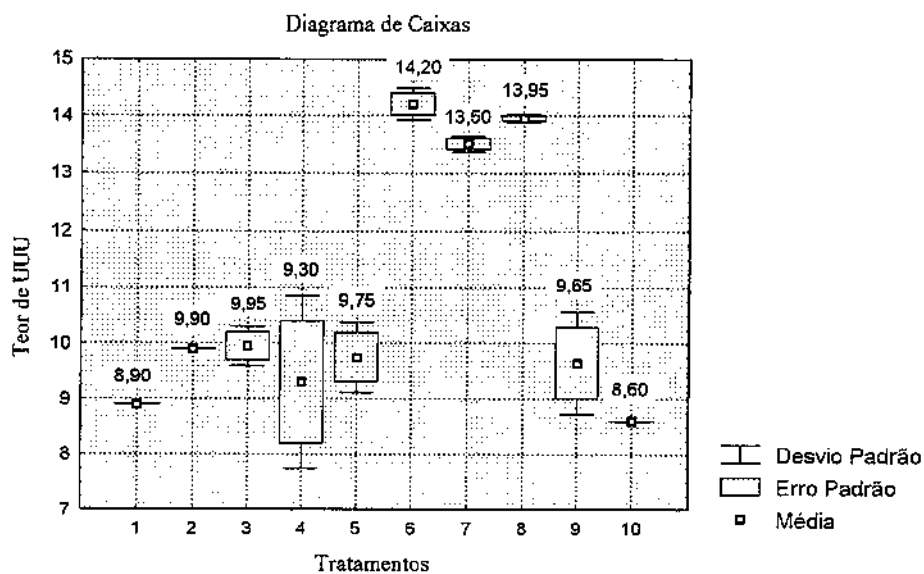
TG	Tratamentos									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
OLL	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,9	1,0	0,9	0,5	0,4
PLL	2,8	2,0	3,0	2,0	2,5	1,3	1,8	1,7	1,9	3,0
OLO	2,6	3,2	3,5	2,7	2,7	5,1	5,0	5,0	2,9	2,6
PLO	10,9	10,5	11,7	10,0	10,5	11,5	11,1	11,4	11,0	11,1
PLP	7,6	7,0	8,5	6,5	7,9	7,2	6,1	6,5	7,3	8,8
OOO	5,7	6,20	5,9	6,0	6,5	8,2	7,5	8,0	6,3	5,6
POO	26,9	26,0	24,8	26,0	26,0	23,9	24,0	24,0	27,2	26,6
POP	28,0	26,6	24,8	27,6	26,8	23,8	24,7	24,2	27,6	27,5
PPP	5,0	5,5	5,0	6,9	5,4	6,9	7,1	7,0	5,5	4,7
SOO	3,0	4,0	4,3	3,8	2,7	2,1	3,2	2,0	2,6	2,8
POS	5,5	5,9	6,4	6,0	5,7	5,4	5,8	5,5	5,5	5,4
PPS	1,6	1,5	1,6	1,9	2,8	3,8	2,8	3,8	1,8	1,5

Uma ferramenta bastante útil na avaliação do desempenho da interesterificação é a cromatografia de triacilglicerídios, quer seja obtida por cromatografia líquida de alta eficiência, quer seja por cromatografia gasosa a alta temperatura. Um exemplo prático do uso desta técnica pode ser citado como a

atenção centralizada no grupo C54. Através de quantificações de SSS e SOS aplicados a óleos láuricos e manteiga de cacau utilizados como gorduras para coberturas é possível visualizar que na ocorrência do "fat bloom" a proporção SOS:SSS passa de 1:1 característico de manteiga de cacau para valores próximos de 8:1 [11]. Outras proporções podem ser buscadas para se relacionar alterações de gorduras em produtos processados, que corroborem com indicações práticas de mal processamento ou incompatibilidade de gorduras, como por exemplo no caso de substitutos ou equivalentes de manteiga de cacau.

Óleo de palma apresenta acilglicerídios de alto ponto de fusão como PPP (PF 65,5°C). No entanto funde-se na faixa de 37-42°C com 3-4% de sólidos. Em sua composição detectam-se triacilglicerídios que não são puros como o PPP, mas misturas deste com outros acilglicerídios de ponto de fusão intermediário como o POP e PPO [12].

Fez-se uma avaliação estatística dos teores de SSS(trisaturados), UUU(triinsaturados), SSU(monoinsaturados) e SUU (diinsaturados) através do Programa Statistica (versão 5.0), com comparação dos resultados obtidos através do teste de Dunnett, com 5% de significância [5]. As Figuras 7 e 8 mostram os diagramas de caixas contendo os valores de SSS, UUU, SSU e SUU, com a identificação dos tratamentos.



		Tratamentos – 100°C									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
%MeONa		0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0
Tempo de reação (min)		20	40	60	20	40	60	20	40	60	0

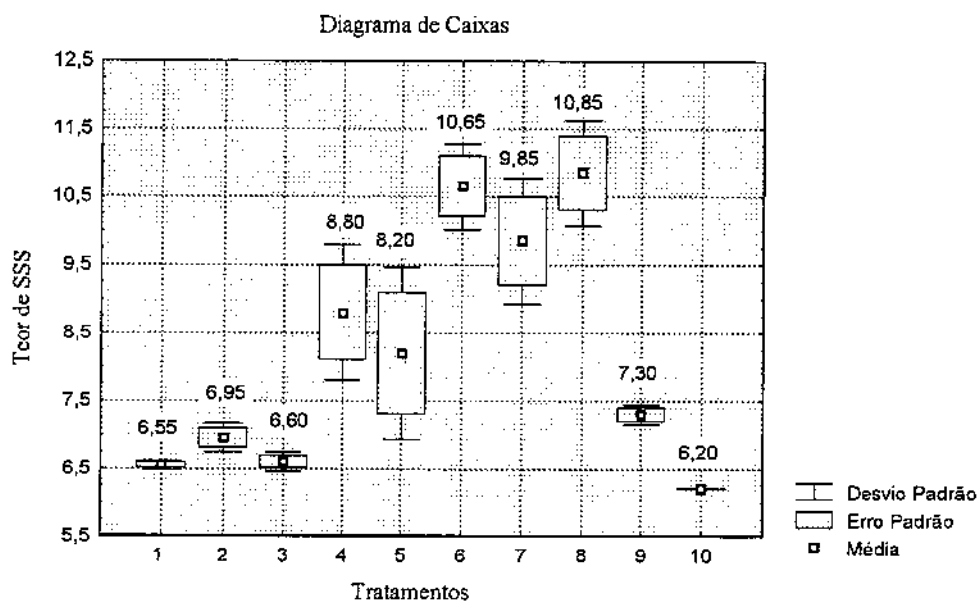
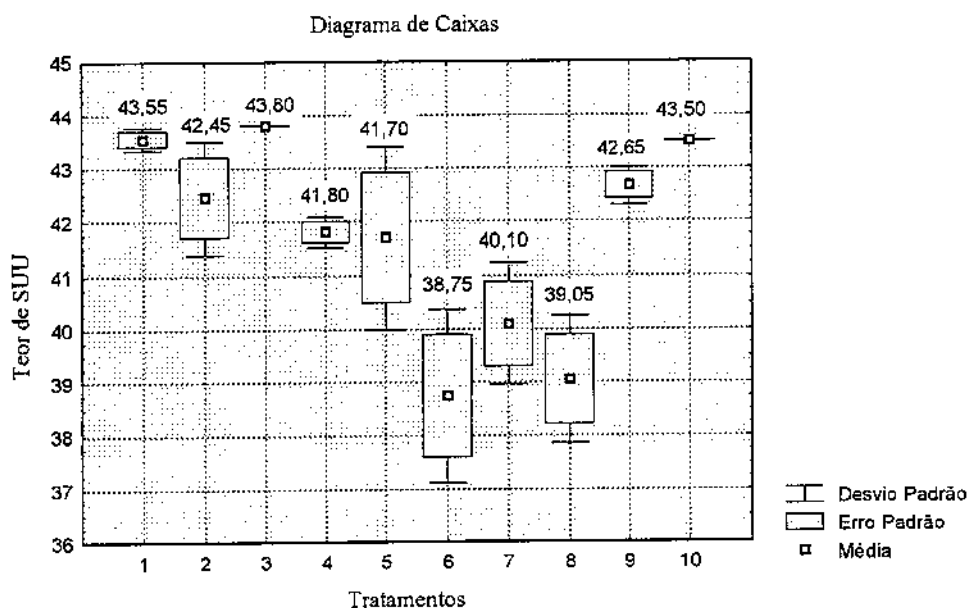


FIGURA 5 – Diagrama de caixas para valores de UUU e SSS sob diferentes tratamentos



	Tratamentos – 100°C									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
%MeONa	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0
Tempo de reação (min)	20	40	60	20	40	60	20	40	60	0

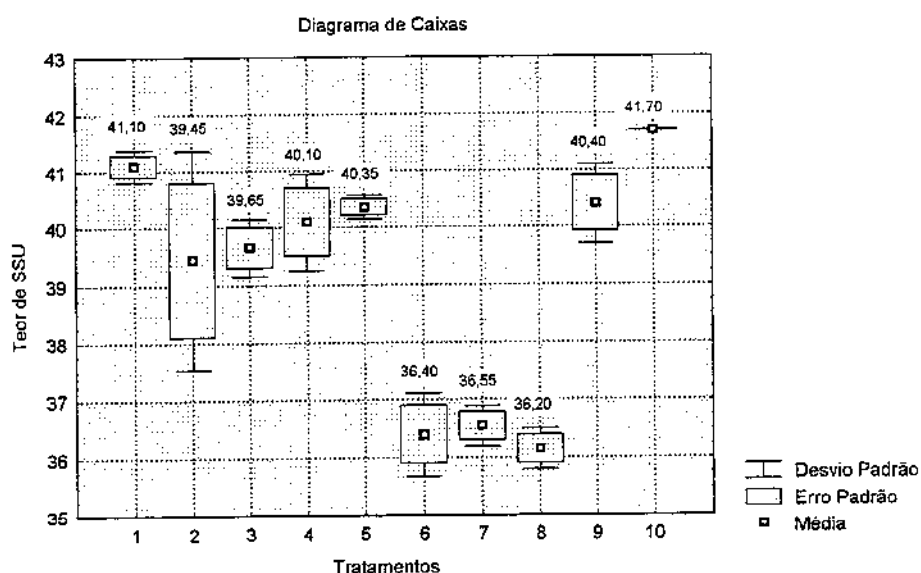


FIGURA 6 – Diagrama de caixas para valores de SUU e SSU sob diferentes tratamentos

Os dados de UUU e SSS, SUU e SSU, a nível 0,2% de catalisador (tratamentos 1, 2 e 3) comparados ao tratamento 10 (controle), praticamente não apresentam diferenças confirmadas pelos dados obtidos nas curvas de sólidos das amostras interesterificadas (Figura 2), evidenciando ausência de catalisador disponível para efetivar a transferência interna dos ácidos graxos na molécula.

O teor de catalisador de 0,3% indica variação média dos triacilglicerídios em relação a 0,2%, porém uma alteração brusca quando a reação é levada a efeito durante muito tempo (60 minutos), conforme dado da Figura 3. A curva de sólidos obtida para 60 minutos mostra produtos de maior consistência.

Todos os dados obtidos com reações realizadas com 0,4% de MeONa (Figura 4) apresentam o mesmo perfil triglicerídico com tempos de 20 e 40 minutos. Os teores de triacilglicerídios analisados foram os que mais se distanciaram da amostra inicial, evidenciando as trocas internas de ácidos graxos nas moléculas. No entanto, a 60 minutos observa-se teores de triacilglicerídios praticamente idênticos aos observados com 0,2% de catalisador, evidência esta, não confirmada de que a um tempo excessivamente longo talvez haja oportunidade de ocorrer um rearranjo contínuo. Estes rearranjos são favorecidos pelo excesso de catalisador, pois com 0,2 e 0,3% não foram observadas estas ocorrências.

Apenas os tratamentos 6, 7 e 8 (0,3/60, 0,4/20 e 0,4/40) apresentaram diferenças significativas a nível de 5% com relação ao controle, segundo o método empregado [5].

A variabilidade nos teores de triacilglicerídios em relação ao controle em conjunto com o menor tempo de reação foram os fatores determinantes na escolha da melhor condição, que será utilizada no prosseguimento da pesquisa. A partir dos resultados estatísticos, optou-se pela condição **0,4% de MeONa e 20 minutos de reação**.

3.4 - CONCLUSÃO

A reação de interesterificação química, apesar de bastante divulgada em termos de parâmetros de processo, deve ser sempre otimizada sob as condições do trabalho. Fatores como qualidade da matéria prima e catalisador, agitação, temperatura e tempo de reação são passíveis de mudanças na qualidade do óleo final. Nesse trabalho, a condição escolhida como ótima foi com 0,4% de MeONa e 20 minutos de reação.

3.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.R. Erickson. "Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization". St. Louis, Missouri, (1995).
- [2] S.J. Laning, Journal of American Oil Chemists' Society, 62 (1985), 400.
- [3] M.L. Duns, Journal of American Oil Chemists' Society, 62 (1985), 408.
- [4] R.E. Timms, Fette Seifen Anstrichmittel, 8 (1986), 294.
- [5] D. C. Montgomery, "Design and Analysis of Experiments", New York (1984), 2nd Ed.
- [6] AOCS - Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society. Champaign, (1995), 4rd Ed.
- [7] A. Rozendaal, INFORM, 3 (1992), 1232-1237.
- [8] D. Rousseau; K. Forestière; A.R. Hill; A.G. Marangoni, Journal of American Oil Chemists' Society, 73 (1996), 963.
- [9] L.A. Gioielli; R. Baruffaldi, Revista Farmácia e Bioquímica da USP, 24 (1987), 29.
- [10] E. Deffense, Revue Française des Corps Gras, 31 (1984).

[11] H. Traitler; A. Dieffenbacher, Journal of American Oil Chemists' Society, 62 (1985),417.

[12] M.S.A. Kheiri, Journal of American Oil Chemists' Society, 62 (1985), 410.

CAPÍTULO 4

**INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA ENTRE ÓLEOS DE PALMA
DESODORIZADO (PO) E PALMISTE DESODORIZADO (PKO).
AVALIAÇÃO CROMATOGRÁFICA: CG, HT-CGC, CLAE E CG-SN-2**

Trabalho a ser enviado para publicação na Revista "Grasas Y Aceites"

Trabalho apresentado no "89th AOCS Annual Meeting & Expo", Chicago, Illinois, USA, May 9-12, 1998.

Interesterificação química entre óleos de palma desodorizado (PO) e palmiste desodorizado (PKO). Avaliação Cromatográfica: CG, HT-CGC, CLAE e CG-sn-2

R. Grimaldi*; L. Ap. G. Gonçalves*; M.Y. Ando*; N. Antoniosi Filho**

*Laboratório de Óleos e Gorduras, DTA, FEA, UNICAMP

Caixa Postal 6091, CEP 13081-970, Campinas, SP

e-mail: grimaldi@fea.unicamp.br

**Universidade Federal de Goiás

RESUMO

Composições de óleos de palma (PO) e palmiste (PKO) (100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 e 0/100) foram interesterificadas sob condições pré-determinadas (0,4% de metóxido de sódio, 20 minutos, 100°C). As quatorze amostras resultantes, antes e depois da interesterificação foram caracterizadas através da composição em ácidos graxos, composição em ácidos graxos no carbono 2 (CG-sn2) e composição triacilglicerídica. Técnicas de cromatografia gasosa a altas temperaturas com coluna empacotada (CG) e com coluna capilar (HT-CGC), além da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foram utilizadas e comparadas na quantificação de triacilglicerídios. Devido à reação randômica, houve um aumento do teor de ácidos graxos saturados na posição central da molécula de triacilglicerídio, principalmente no caso do óleo de palma interesterificado, com valores oscilando de 19,3 até 56,9%. Resultados de composição triacilglicerídica por CLAE e HT-CGC para óleo de palma e por HT-CGC e CG para todas as frações foram equivalentes, mostrando a versatilidade de técnicas com diferentes custos. Os valores de trisaturados (SSS), após a reação de interesterificação aumentaram apenas para o óleo de palma, indo de 8,7 para 12,5%. Nas demais frações notou-se sua redução, principalmente na fração PO/PKO 60/40, quando o decréscimo foi de 20,4%, indo de 27,4 para 21,8%.

4.1 - INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a interesterificação tem aparecido como uma importante ferramenta das indústrias na produção de óleos e gorduras com funcionalidade apropriada para diversos fins (HAUMANN, 1994).

Entre os parâmetros utilizados nas avaliações da interesterificação química destacam-se os métodos cromatográficos, incluindo-se entre eles a composição em ácidos graxos do carbono 2 e a composição triacilglicerídica (GUNSTONE et al, 1994).

ANTONIOSI FILHO (1995), no Brasil, desenvolveu um extenso trabalho de caracterização de 30 tipos de óleos vegetais e 3 gorduras vegetais, empregando diversas técnicas cromatográficas. Além disso, o autor desenvolveu um programa computacional para a identificação dos triacilglicerídios presentes nas amostras analisadas, com base em dados de composição em ácidos graxos (distribuição randômica).

4.2 - EXPERIMENTO

4.2.1 - Material

- ✓ Óleos de palma (PO) e palmiste (PKO) desodorizados, fornecidos pela CRA (Companhia Refinadora da Amazônia).
- ✓ Misturas de PO/PKO nas proporções 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 e 0/100 originais e submetidas ao processo de interesterificação química nas condições 0,4% MeONa, 20 minutos de reação, 100° C, (GRIMALDI et al, 1999).

4.2.2 - Métodos

- ✓ Composição em ácidos graxos - através da cromatografia gasosa de ésteres metílicos.

Metilação: Método HARTMAN & LAGO (1973).

Condições de operação do cromatógrafo: Perkin Elmer Sigma 3B, coluna empacotada 10% Silar 10 C (10% Cianopropilsiloxano em Chromosorb W – 4,0m x 1/8"), temperatura da coluna - 165°C, temperatura do detector - 225°C, temperatura do injetor - 225°C, fluxo de gás de arraste (N₂) - 25mL/min.

✓ Composição Triacilglicerídica (CLAE- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência):

Solução 5% de fração oleosa em acetona, Cromatógrafo Líquido Perkin Elmer 250; Coluna de fase reversa Lichrosorb RP-18 de 25cm x 4,6mm x 5µm Merck; Fase móvel - acetona:acetonitrila (62:38); Fluxo 1mL/min; Detector de Índice de Refração Sicon Analytic; Integrador: HP 3395.

✓ Composição triacilglicerídica (CG) - Solução 5% de fração oleosa em acetona, cromatógrafo gasoso Perkin Elmer Sigma 3B; Coluna 3% OV1, 0,5m; Programação de temperatura - 220°C por 1 minuto e 4°C/minuto até 350°C; Fluxo do gás de arraste (nitrogênio) - 30mL/minuto; Injetor: 370°C; Detector: 370°C, Viabilidade de separação dos triacilglicerídios por grupos de carbono.

✓ Composição Triacilglicerídica (HT-CGC) - Comatografia Gasosa de Alta Resolução e Alta Temperatura (ANTONIOSI FILHO, 1995).

Solução lipídica 4mg/mL em hexano, Cromatógrafo a gás HP 5890 Série II com detector de chama (FID), Coluna OV 17 - 25m x 0,25mm x 0,1µm; Pressão na cabeça da coluna: 120KPa; Fluxo de split: 48mL/min; Fluxo de hidrogênio no detector: 38mL/min; Fluxo de ar: 400mL/min; Temperatura do injetor: 360°C; Temperatura do detector: 380°C; Programa de temperatura: 260°C (2,5 min,), 4°C/min,, 350°C (5 min,); Volume injetado: 1µL.

✓ Composição em Ácidos Graxos da posição sn-2 - a hidrólise com lipase pancreática e a separação por cromatografia em camada delgada (CCD) foram realizadas conforme metodologia descrita por CHRISTIE (1985). A composição em ácidos graxos foi determinada segundo condições descritas anteriormente.

4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição em ácidos graxos é um importante parâmetro de caracterização de óleos e gorduras, apesar de manter-se constante depois da reação de interesterificação. A Tabela 1 mostra a composição em ácidos graxos das frações propostas neste trabalho.

TABELA 1 - Composição em ácidos graxos (%) em composições PO/PKO.

AG	Proporções PO/PKO (%)						
	100/0	80/20*	60/40*	50/50*	40/60*	20/80*	0/100
C8:0	-	1,0	2,0	2,4	2,9	3,9	4,9
C10:0	-	0,8	1,6	2,0	2,5	3,2	4,0
C12:0	1,1	10,1	19,0	23,5	28,0	36,9	45,8
C14:0	1,0	3,8	6,6	8,1	9,5	12,3	15,1
C16:0	40,7	34,5	28,2	25,0	21,7	15,5	9,2
C18:0	5,0	4,5	4,0	3,7	3,5	2,9	2,4
C18:1	42,0	36,7	31,5	29,0	26,4	21,3	16,1
C18:2	10,2	8,6	7,1	6,3	5,5	4,0	2,5
Sat.	47,8	54,6	61,3	64,7	68,0	74,7	81,5
Insat.	52,2	45,4	38,7	35,3	32,0	25,3	18,5

* Valores interpolados das frações PO/PKO 100/0 e 0/100.

A ênfase ao ácido palmítico, destacado nesta tabela, é devido sua importância na formulação de gorduras especiais. Segundo ZEITOUN et al (1993), óleos contendo 15-25% de ácido palmítico são adequados para produção de diversos tipos de margarinas, faixas estas presentes em 4 frações analisadas.

As Tabelas 2 e 3 mostram a composição triacilglicerídica das frações PO/PKO, outro importante parâmetro de avaliação da reação de interesterificação química, realizada com a técnica de cromatografia gasosa com coluna empacotada.

TABELA 2 -Composição triacilglicérica (%) das amostras iniciais de PO/PKO obtida por CG.

TG	100:0	80:20*	60:40*	50:50*	40:60*	20:80*	0:100
C28	-	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3
C30	-	0,4	0,7	0,9	1,1	1,4	1,8
C32	-	2,0	4,0	5,0	6,0	7,9	9,9
C34	-	2,5	5,0	6,2	7,5	9,9	12,4
C36	-	5,8	11,6	14,6	17,4	23,3	29,1
C38	-	3,7	7,4	9,3	11,1	14,9	18,5
C40	-	1,8	3,6	4,5	5,4	7,2	9,0
C42	-	1,6	3,2	4,0	4,8	6,4	8,1
C44	-	0,9	1,9	2,4	2,8	3,8	4,7
C46	-	0,5	1,4	1,4	1,6	2,2	2,7
C48	9,7	8,2	6,8	6,1	5,4	4,0	2,6
C50	35,8	28,8	2,8	18,2	14,6	7,6	0,6
C52	39,2	31,4	23,7	19,7	16,0	8,1	0,3
C54	15,3	12,3	9,2	7,7	6,1	3,1	-

* Valores interpolados das frações PO/PKO 100/0 e 0/100.

TABELA 3 - Composição triacilglicéridica(%) das amostras interesterificadas PO/PKO obtida por CG.

TG	100:0	80:20	60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
C28	-	-	0,2	0,7	0,8	0,9	1,0
C30	-	0,8	1,2	0,8	1,4	1,4	1,3
C32	-	1,1	2,0	2,7	3,5	4,3	4,8
C34	-	0,4	1,5	2,5	3,4	4,8	4,8
C36	-	1,9	5,0	7,6	10,2	14,0	16,0
C38	-	2,2	5,9	8,2	10,3	13,5	16,1
C40	-	5,1	9,7	11,9	12,7	13,2	13,0
C42	-	8,0	15,1	17,7	19,2	19,6	21,0
C44	-	9,9	10,0	11,1	10,5	10,0	10,9
C46	-	15,8	16,6	13,8	12,4	8,1	5,7
C48	9,6	13,7	14,4	11,9	10,1	7,4	4,6
C50	32,1	17,0	7,3	4,7	2,9	1,8	0,6
C52	38,0	20,0	9,4	5,3	2,3	1,0	0,2
C54	20,3	4,1	1,7	1,1	0,3	-	-

Observa-se nas amostras interesterificadas um decréscimo de C36 em fator próximo de 2 em todas as frações e enriquecimento de triacilglicéridios C40 a C48, em valores próximos ao dobro das quantidades iniciais. Por sua vez, a contribuição de C50, C52 e C54 para todas as frações interesterificadas foram reduzidas na faixa de 2 a 3 vezes.

Reduções de contribuições percentuais de C36 estão mais restritas aos isômeros em número total de carbonos de cadeias saturadas, que indiretamente diminuem o ponto de fusão dos produtos. Reduções de C50, por sua vez minimizam efeitos da contribuição de ácidos graxos simétricos com envolvimento do ácido palmítico na estrutura. Reduções dos teores de C52 envolvem diretamente isômeros de triacilglicéridios mono e di-insaturados com pontos de fusão bem mais baixos se comparados por exemplo a C48, C54 engloba produtos tais como tri-insaturados, praticamente todos na forma líquida.

Após o rearranjo, segundo LANING (1985) o ponto de fusão do óleo de palmiste é reduzido, devido aumento de concentração dos triacilglicerídios com grau intermediário de insaturação. No caso do óleo de palma, o ponto de fusão aumenta, em virtude do acréscimo do teor de tri-saturados (SSS), não especificando seus isômeros.

A utilização da cromatografia gasosa (CG) com coluna empacotada permitiu apenas a separação por nº de carbonos, sem a visualização dos diversos isômeros entre os grupos. Por esse motivo, optou-se também pela realização da determinação da composição triacilglicerídica através da cromatografia gasosa de alta resolução e alta eficiência (ANTONIOSI FILHO, 1995). As Tabelas 4, 5 e 6 mostram os resultados obtidos com as composições PO/PKO através da técnica de HT-CGC.

TABELA 4 – Símbolos utilizados para identificação dos ácidos graxos

Ácido Graxo	Representação	Notação Taquigráfica
Caprílico	Cy	C 8:0
Cáprico	C	C 10:0
Láurico	La	C 12:0
Mirístico	M	C 14:0
Palmítico	P	C 16:0
Estearico	S	C 18:0
Oléico	O	C 18:1
Linoléico	L	C 18:2

TABELA 5 - Composição triacilglicéridica (%) das amostras iniciais PO/PKO obtida por HT-CGC.

Grupos	Triacilglicéridios	100/0	80/20*	60/40*	50/50*	40/60*	20/80*	0/100
C 30	CyCLa	-	0,2	0,4	0,6	0,7	0,9	1,1
C 32	CyLaLa	-	1,2	2,5	3,1	3,7	5,0	6,2
C 34	CLaLa	-	1,0	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
	CyOCy	-	0,8	1,6	2,0	2,4	3,2	4,0
C 36	LaLaLa	-	4,3	8,6	10,7	12,8	17,1	21,4
	CyOC	-	0,4	0,8	1,1	1,3	1,7	2,1
C 38	LaLaM	-	3,2	6,4	8,0	9,6	12,7	15,9
	CyOLa/CyLLa	-	0,2	0,5	0,6	0,7	1,0	1,2
C 40	LaLaP/COLa/CLLa	-	1,9	3,7	4,7	5,6	7,4	9,3
C 42	LaMP	-	0,9	1,7	2,2	2,6	3,4	4,3
	LaOLa	-	0,9	1,8	2,3	2,7	3,6	4,5
	LaLLa	-	0,1	0,3	0,4	0,4	0,6	0,7
C 44	LaMS	-	0,3	0,6	0,8	1,0	1,3	1,6
	LaOM/CyOO	-	0,8	1,6	2,1	2,5	3,3	4,1
	LaLM	-	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
C 46	LaOP/COO/LaLP	-	0,9	1,9	2,4	2,8	3,8	4,7
C 48	PPP	7,2	5,8	4,3	3,6	2,9	1,4	-
	MOP	1,3	1,0	0,8	0,7	0,5	0,3	-
	LaOS	-	0,4	0,8	1,0	1,2	1,6	2,0
	LaOO	-	0,6	1,2	1,5	1,7	2,3	2,9
	LaLO	-	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
C 50	PPS	1,5	1,2	0,9	0,8	0,6	0,3	-
	POP	29,6	23,7	17,8	14,8	11,8	5,9	-
	PPS/MOS/MOO/MLO	-	0,6	1,2	1,6	1,9	2,5	3,1
	PLP	7,0	5,6	4,2	3,5	2,8	1,4	-
C 52	POS/PSS	6,2	5,0	3,7	3,1	2,5	1,2	-
	POS	-	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5
	POO	25,6	20,9	16,2	13,9	11,5	6,8	2,1
	POL	9,7	7,8	5,8	4,9	3,9	1,9	-
	PLO	-	0,1	0,3	0,4	0,4	0,6	0,7
	PLL	1,7	1,4	1,0	0,9	0,7	0,3	-
C 54	SOS/SOO	3,2	2,6	1,9	1,6	1,3	0,6	-
	OOO	5,0	4,0	3,0	2,5	2,0	1,0	-
	SOO/OOO/OLO	-	0,2	0,4	0,6	0,7	0,9	1,1
	OOL/OLL	2,0	1,6	1,2	1,0	0,8	0,4	-

* Valores interpolados das frações PO/PKO 100/0 e 0/100.

TABELA 6 - Composição triacilglicerídica (%) das amostras interesterificadas PO/PKO obtida por HT-CGC.

Grupos	Triacilglicerídios	100/0	80/20	60/40	50/50	40/60	20/80	0/100
C 30	CyCLa	-	-	-	-	-	0,5	0,5
C 32	CyLaLa	-	-	-	0,9	1,1	2,6	3,8
C 34	CLaLa	-	-	-	0,6	0,8	1,9	3,0
	CyOCy	-	-	-	-	-	1,7	2,4
C 36	LaLaLa	-	-	1,4	3,2	3,8	9,0	14,2
	CyOC	-	-	1,3	2,0	1,9	2,3	1,9
C 38	LaLaM	-	-	1,2	3,7	4,5	8,8	13,1
	CyOLa/CyLLa	-	-	1,8	2,2	2,7	3,4	3,4
C 40	LaLaP	-	1,9	5,2	7,8	8,2	11,0	10,8
	COLa/CLLa	-	1,0	2,0	2,6	2,6	3,2	3,2
C 42	LaMP	-	1,3	3,5	4,7	5,2	6,1	5,3
	LaOLa	-	2,5	5,7	8,1	8,7	11,3	12,0
	LaLLa	-	1,2	1,5	2,7	2,8	2,0	1,3
C 44	LaMS/ LaOM/CyOO	-	5,7	-	-	-	-	-
	LaMS	-	?	6,5	6,2	5,8	4,1	2,5
	LaOM/CyOO	-	?	4,3	5,6	5,9	6,8	7,1
	LaLM	-	0,7	1,6	1,8	1,8	1,6	1,5
C 46	LaOP/COO	-	13,6	15,8	15,0	13,7	9,4	5,7
	LaOP/COO/LaLP	1,6	-	-	-	-	-	-
	LaLP	-	2,4	3,0	2,8	2,1	1,4	0,8
C 48	PPP	9,6	5,8	3,0	2,0	1,5	?	-
	PPP/MOP	-	-	-	-	-	0,7	-
	MOP	1,4	4,9	5,4	5,2	4,6	?	-
	LaOS	-	-	-	-	-	3,1	2,0
	LaOO	-	5,1	6,1	6,1	6,6	3,9	2,8
	LaLO	-	2,1	2,7	2,4	2,4	1,5	0,9
C 50	PPS	2,9	1,9	1,0	0,7	0,5	-	-
	POP	24,7	14,7	7,4	4,6	3,5	1,3	0,6
	MOS/MOO/MLO	-	1,9	2,1	1,9	1,7	1,0	0,9
	PLP	5,1	2,9	2,3	0,9	1,6	-	-
C 52	POS/PSS	6,8	3,5	1,8	-	0,9	-	-
	POO	23,1	13,2	6,7	3,6	3,1	1,2	0,4
	POL	10,1	5,8	2,8	1,4	1,3	-	-
	PLL	0,9	-	-	-	-	-	-
C 54	SOS/SOO	2,7	1,6	0,7	-	-	-	-
	OOO	6,7	4,0	1,8	1,2	0,9	-	-
	OOL/OLL	4,4	2,3	1,0	-	-	-	-

A Tabela 7 mostra o agrupamento dos compostos individuais nos respectivos grupos, de acordo com seu grau de saturação.

TABELA 7 – Composição dos grupos de triacilglicerídios das frações PO/PKO antes e depois da interesterificação.

Fração	SSS	SSU	SUU	UUU
100/0 a	8,7	47,3	37,0	7,0
100/0 d	12,5	42,3	34,1	11,1
80/20 a	18,1	44,6	31,5	5,8
80/20 d	16,6	46,1	31,0	6,3
60/40 a	27,4	42,0	26,0	4,6
60/40 d	21,8	54,8	20,6	2,8
50/50 a	32,0	40,7	23,3	4,0
50/50 d	29,8	53,6	15,4	1,2
40/60 a	36,9	39,4	20,2	3,5
40/60 d	31,4	52,7	15,0	0,9
20/80 a	46,2	36,6	14,9	2,3
20/80 d	45,8	46,6	7,6	-
0/100 a	55,5	34,0	9,4	1,1
0/100 d	55,5	39,5	5,0	-

a – antes da interesterificação; d – depois da interesterificação; (-) não detectado

Nessa reação, observa-se aumento do teor de trisaturados (SSS) no óleo de palma, como por exemplo PPS e PPP, de 7,2 e 1,5 para 9,6 e 2,9 respectivamente, provocando um aumento da consistência do produto interesterificado. No caso do óleo de palmiste (PKO) esse valor de tri-saturados (SSS) teve grande decréscimo, principalmente no caso do LaLaLa, de 21,4 para 14,2, tornando esta fração mais plástica.

Em margarinas, associa-se a formação de grumos à relação TG assimétricos / TG simétricos. Quanto maior esta razão maior será a possibilidade de ocorrer arenosidade no produto. No caso do óleo de palma, tem-se altos teores de TG simétricos tornando essa razão baixa. Ocorrência de MMM leva igualmente ao aparecimento de arenosidade. A interesterificação de óleo de palma com óleos láuricos, como é o nosso caso, pode levar à formação de arenosidades. Estas ocorrências podem ser atribuídas à formação de esferas de 0,5mm de diâmetro ao redor dos núcleos de cristais (KHEIRI, 1985).

A composição em ácidos graxos não se altera na interesterificação química, uma vez que o rearranjo provoca somente uma redistribuição dos mesmos na molécula do glicerol. A mudança na composição triacilglicéridica é resultado do aumento do teor de ácidos graxos saturados na posição central da molécula. Na natureza, os ácidos graxos insaturados têm a preferência pela posição central do glicerol, o que justifica a suposição de que o teor de tri-saturados para os óleos vegetais líquidos é zero.

Para efeito de validação dos resultados obtidos nesta etapa do trabalho, optou-se por comparar as técnicas HT-CGC com CLAE escolhendo-se como amostra o óleo de palma antes da interesterificação. Devido à dificuldade de identificação dos picos individuais do óleo de palmiste, a CLAE só foi utilizada para o óleo de palma. Os resultados com os principais triacilglicéridios são mostrados na figura a seguir.

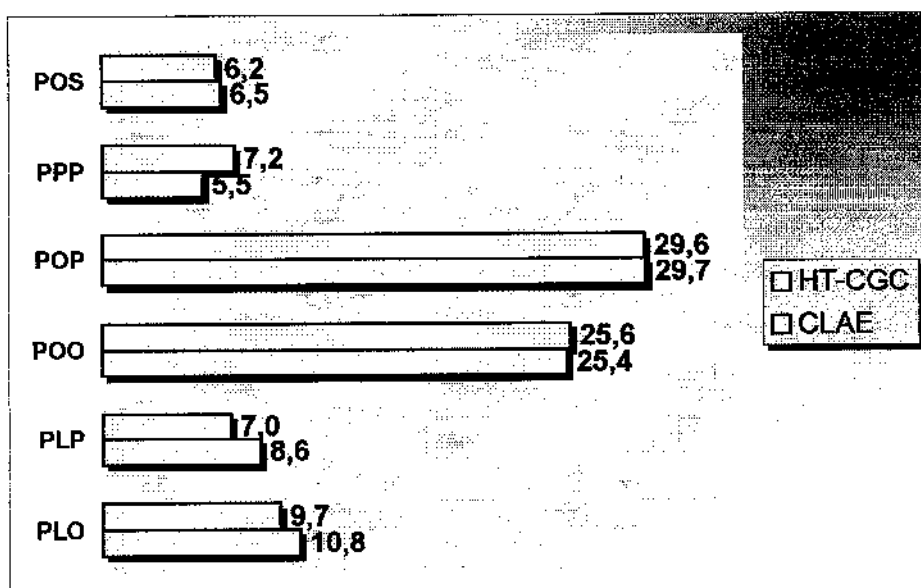


FIGURA 1 - – Dados de triacilglicerídios comparativos entre as técnicas de HT-CGC e CLAE para óleo de palma.

A Figura 2 mostra os perfis cromatográficos dessas duas técnicas (CLAE e HT-CGC) para a amostra de óleo de palma, juntamente com a técnica de CG a alta temperatura com coluna empacotada (CG).

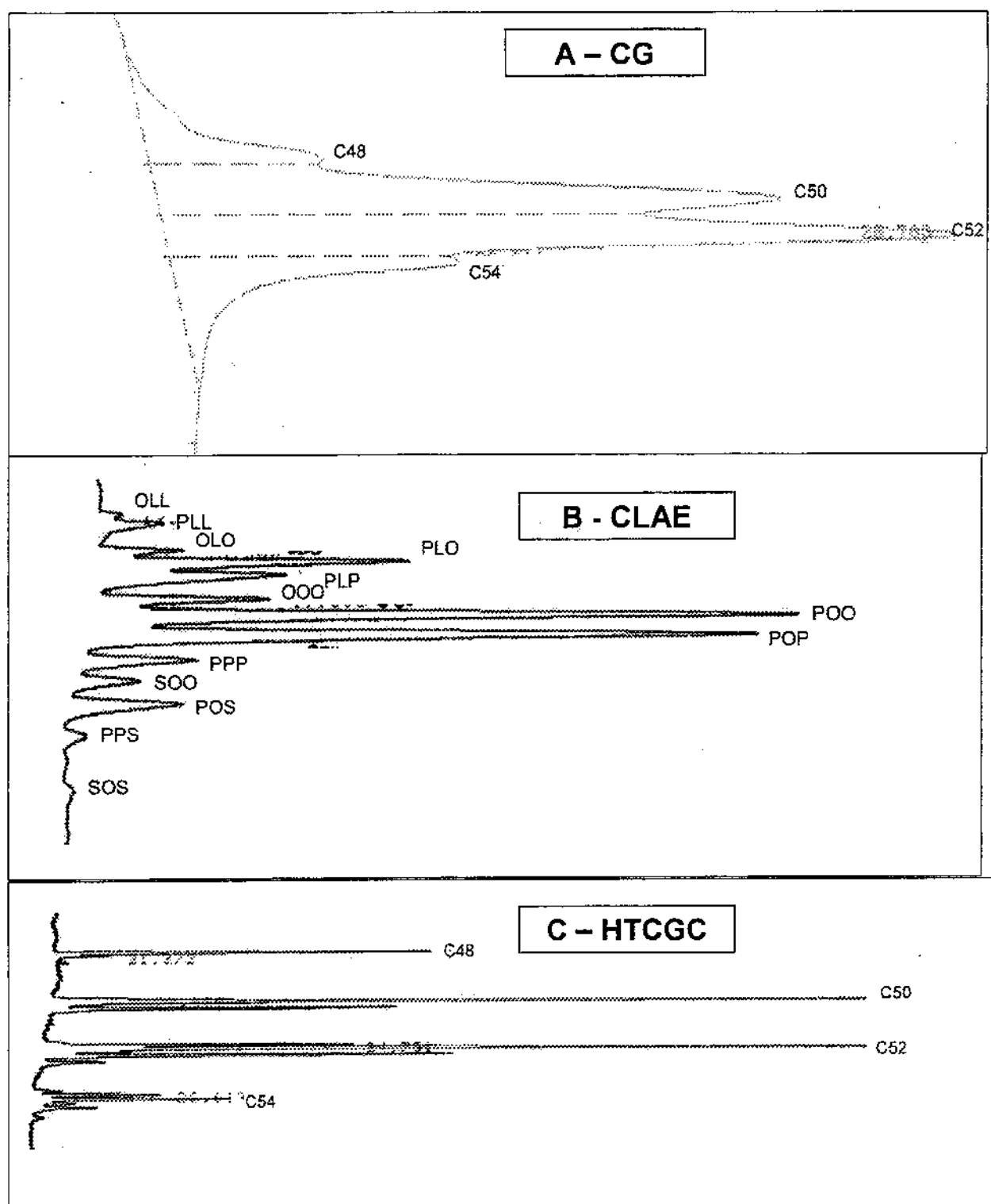


FIGURA 2 – Cromatogramas de composição triacilglicerídica do óleo de palma antes da interesterificação através de 3 técnicas diferentes.

Na Tabela 8, comparou-se os resultados obtidos para os grupos de triglicerídeos com duas técnicas cromatográficas.

TABELA 8 - Comparação entre as técnicas de CG e HT-CGC para as frações de PO/PKO 50/50 e 20/80 interesterificadas.

Grupos	PO/PKO (50/50)		PO/PKO (20/80)	
	CG	HT-CGC	CG	HT-CGC
C 36	7,6	5,2	14,0	11,3
C 40	12,0	10,4	13,2	14,2
C 42	17,8	15,5	19,6	19,4
C 44	11,1	13,6	10,0	12,5
C 46	13,8	17,8	8,1	10,8
C 48	11,9	15,7	7,4	9,2
C 52	5,3	5,0	1,0	1,2

Embora os resultados obtidos pela técnica HT-CGC sejam mais precisos, o uso de CG com coluna empacotada para análise de triacilglicerídeos, principalmente quando existe uma diversificação dos ácidos graxos, leva a resultados bem coerentes com relação a técnicas mais sofisticadas. Esta observação possibilita que laboratórios defasados com as novas técnicas possam efetuar este acompanhamento em reações de interesterificação, sem grandes comprometimentos em seus resultados, recorrendo a colunas antigas empacotadas. Para o Brasil esta observação é importante visto que poucos laboratórios têm condições de operacionalizar a técnica de HT-CGC conforme descrita.

As Tabelas 9 e 10 mostram a composição em ácidos graxos do carbono 2, realizada após hidrólise com lipase pancreática.

TABELA 9 - Composição em ácidos graxos da posição sn-2 das amostras iniciais PO/PKO (palma/palmiste).

AG	100:0	80:20	60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
C 8:0	-	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
C 10:0	-	0,3	0,6	0,8	0,9	1,2	1,5
C 12:0	0,4	10,8	21,2	26,5	31,7	42,1	52,5
C 14:0	1,8	4,7	7,7	9,2	10,7	13,6	16,6
C 16:0	19,3	16,4	13,6	12,2	10,8	8,0	5,2
C 18:0	1,9	1,5	1,2	1,0	0,9	0,5	0,2
C 18:1	63,6	55,1	46,5	42,3	38,0	29,5	20,9
C 18:2	13,1	11,0	8,8	7,8	6,7	4,6	2,4

* Valores interpolados das frações PO/PKO 100/0 e 0/100.

TABELA 10 - Composição em ácidos graxos da posição sn-2 das amostras interesterificadas PO/PKO (palma/palmiste).

AG	100:0	80:20	60:40	50:50	40:60	20:80	0:100
C 8:0	-	0,4	0,9	0,9	1,0	1,7	2,4
C 10:0	-	0,6	1,2	1,5	1,6	2,6	3,3
C 12:0	0,7	10,2	19,5	24,5	26,5	39,3	48,8
C 14:0	1,3	4,4	7,1	9,0	9,8	13,5	16,5
C 16:0	56,9	45,1	34,2	28,5	24,7	17,5	10,7
C 18:0	6,6	5,9	4,6	4,2	3,9	3,0	2,3
C 18:1	32,1	29,9	29,5	27,9	28,0	19,9	15,2
C 18:2	2,4	3,5	3,1	3,6	4,5	2,6	0,8

Conforme esperado, após a interesterificação foi observado para o óleo de palma, um considerável aumento do teor de ácido palmítico (C16:0) na posição sn-2, devido o rearranjo randômico, que muda a preferência dos ácidos graxos insaturados pela posição central da molécula do glicerol.

Segundo GIOIELLI & BARUFALDI (1988), antes do rearranjo existe a preferência dos ácidos oléico e linoléico pela posição sn-2, enquanto que os ácidos saturados distribuem-se principalmente pelas posições sn-1 e sn-3, exceção feita ao ácido láurico. No caso do óleo de palmiste, o ácido láurico tem a preferência pela posição central do glicerol. Após o rearranjo, os ácidos graxos saturados aumentam sua participação na posição central do triacilglicerídio. Os dados aqui obtidos corroboram com estes autores.

As técnicas aqui empregadas serviram apenas para a constatação de alterações já previstas para a reação de interesterificação química, sendo necessária a associação destes dados com outras técnicas como medida de textura e conteúdo de gordura sólida, para interpretações conclusivas sobre o comportamento de cada fração.

4,4 - BIBLIOGRAFIA

- Antoniosi Filho, N. R. (1995). Análise de Óleos e Gorduras Vegetais utilizando Métodos Cromatográficos de Alta Resolução e Métodos Computacionais. Tese (dout.), Instituto de Química, USP, São Carlos, SP, Brasil.
- Christie, W. W. (1982). Lipid Analysis. 2nd Ed., Hannah Research Institute, Ayr, Scotland.
- Gioielli, L.A. Baruffaldi, R. (1987). Acompanhamento da Reação de Interesterificação de Gordura de Babaçu e Azeite de Dendê. Revista Farmácia e Bioquímica da USP, **24**, 29-30.
- Grimaldi, R.; Gonçalves, L.A.G.; Ando, M.Y. (1999). Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. IN: Alternativas tecnológicas para produção de gorduras especiais, Grimaldi, R., cap, 3.
- GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; PADLEY, F.B. (1994). The lipid handbook, 2nd Ed., Chapman & Hall, London.

- HARTMANN, L. & LAGO, R. (1973). Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, **22**, 475-476.
- HAUMANN, B.F. (1994). Tools: hydrogenation, interesterification. *INFORM*, **5**, 668-678.
- KHEIRI, M.S.A. (1985). Palm oil products in cooking fats. *Journal of American Oil Chemists' Society*, **62**, 410-416.
- LANING, S.,J. (1985). Chemical Interesterification of Palm, Palm Kernel and Coconut Oil. *Journal of American Oil Chemists' Society*, **62**, 400-405.
- ZEITOUN, M.A.M.; NEFF, W.E.; LIST, G.R.; MOUNTS, T.L. (1993). Physical properties of interesterified fat blends. *Journal of American Oil Chemists' Society*, **62**,372-376.

CAPÍTULO 5

**INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA ENTRE ÓLEOS DE PALMA
DESODORIZADO (PO) E PALMISTE DESODORIZADO (PKO).
ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS: CONTEÚDO DE
GORDURA SÓLIDA (RMN) E ANÁLISE DE TEXTURA**

Trabalho a ser enviado para publicação na Revista "Grasas Y Aceites"

Trabalho apresentado no 90th AOCS Annual Meeting, Orlando, Flórida, May 9-12, 1999 (em conjunto com cap. 6)

Interesterificação química entre óleos de palma desodorizado (PO) e palmiste desodorizado (PKO). Estudo de propriedades físicas: conteúdo de gordura sólida (RMN) e análise de textura

R. Grimaldi* ; L. Ap. G. Gonçalves* ; Gioielli, L.A. , I.S.Simões****

*Laboratório de Óleos e Gorduras, DTA, FEA, UNICAMP

Caixa Postal 6091, CEP 13081-970, Campinas, SP

e-mail: grimaldi@fea.unicamp.br

**Faculdade de Ciências Farmacêuticas – USP

e-mail: lagio@usp.br

RESUMO

Composições de óleos de palma (PO) e palmiste (PKO) (100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 e 0/100) foram interesterificadas sob condições pré-determinadas (0,4% de metóxido de sódio, 20 minutos, 100°C). As quatorze amostras resultantes, antes e depois da interesterificação foram caracterizadas através do conteúdo de gordura sólida e da avaliação da consistência. Resultados mostraram a presença do efeito eutético nas composições entre óleos de palma e palmiste, acentuando-se nas proporções 80/20, 60/40 e 50/50, efeito esse que foi comprovado através de diagramas de iso-sólidos e de iso-consistência . A interesterificação reduziu a incompatibilidade entre os óleos e melhorou a plasticidade das composições, efeitos estes comprovados pelo aumento dos valores de sólidos e “yield value” à temperatura ambiente.

5.1 - EXPERIMENTO

5.1.1 - Material

- ✓ Óleos de palma (PO) e palmiste (PKO) desodorizados, fornecidos pela CRA (Companhia Refinadora da Amazônia).
- ✓ Misturas de PO/PKO nas proporções 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 e 0/100 originais e submetidas ao processo de interesterificação química nas condições 0,4% MeONa, 2 minutos de reação, 100° C. (GRIMALDI et al, 1999).

5.1.2 - Métodos

- ✓ Conteúdo de gordura sólida – Método AOCS Cb 16b-93 (1996). Método direto, temperagem para gorduras não estabilizadas, leituras das amostras em série, nas temperaturas de 10°C, 20°C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C e 45 °C. Equipamento – Minispec Bruker pc120.

- ✓ Análise de Textura

Preparo das amostras – as amostras foram aquecidas à 60-70°C em forno de microondas para completa fusão dos cristais, sendo acondicionadas em copos plásticos descartáveis. O condicionamento foi feito em ambientes controlados (incubadoras) nas temperaturas de leituras (10, 20, 25, 30 e 35 °C) durante 24 horas.

Análise das amostras – através de um teste de penetração com cone de acrílico de ângulo 45°, em analisador de textura TA-XT2 da Stable Micro Systems, controlado por microcomputador.

Os testes foram conduzidos nas seguintes condições:

Determinação da força de compressão: distância=10mm; velocidade = 2,0mm/s; tempo: 5s.

Os dados de penetração foram convertidos em um parâmetro independente do peso e do tipo do cone, com a utilização da equação proposta por HAIGHTON (1959), para o cálculo do “yield value”:

$$C = K.W/p^{1,6} \text{ onde:}$$

$$C = \text{“yield value”}$$

K = fator que depende do ângulo do cone (para ângulo de 45°, K é igual a 4700).

W = peso total do sistema, em g (para penetrômetro de cone).

p = profundidade de penetração, em 0,1mm.

Considerando as condições dos testes de compressão realizados com o analisador de textura, a equação assumiu a seguinte forma:

$$C = 4700.W/100^{1,6}, \text{ onde}$$

$$C = \text{“yield value”, em g/cm}^2$$

W = força em compressão, em gramas, para tempo = 5s.

5.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras a seguir mostram o perfil de sólidos das composições PO/PKO antes e depois da interesterificação. Segundo LANING (1985) o comportamento esperado é de aumento da consistência para as amostras contendo maiores teores de PO e diminuição da consistência no caso do PKO. ALLEN (1996) citou que normalmente a interesterificação é feita com mistura de dois óleos. Aplicações para produtos que exigem maior consistência podem absorver em sua formulação um produto hidrogenado.

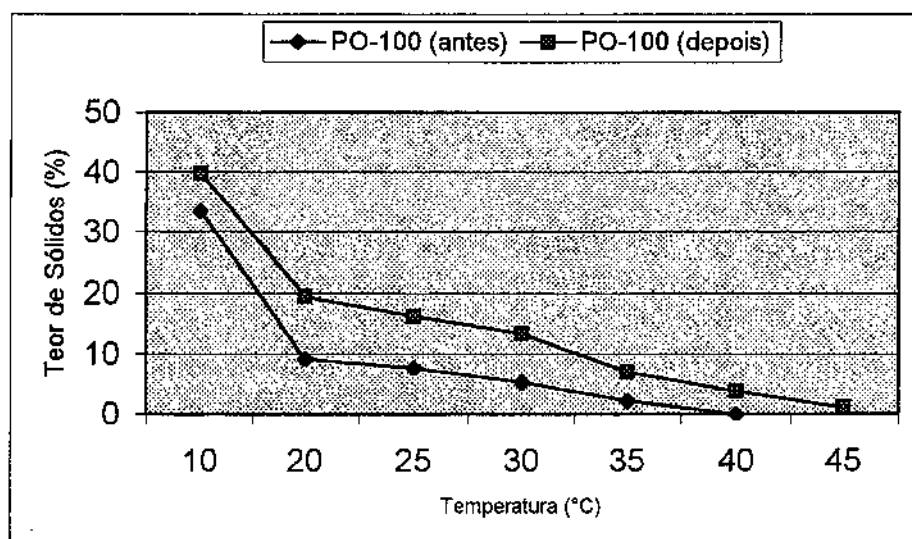


FIGURA 1 – Curva de sólidos em óleo de palma antes e depois da interesterificação.

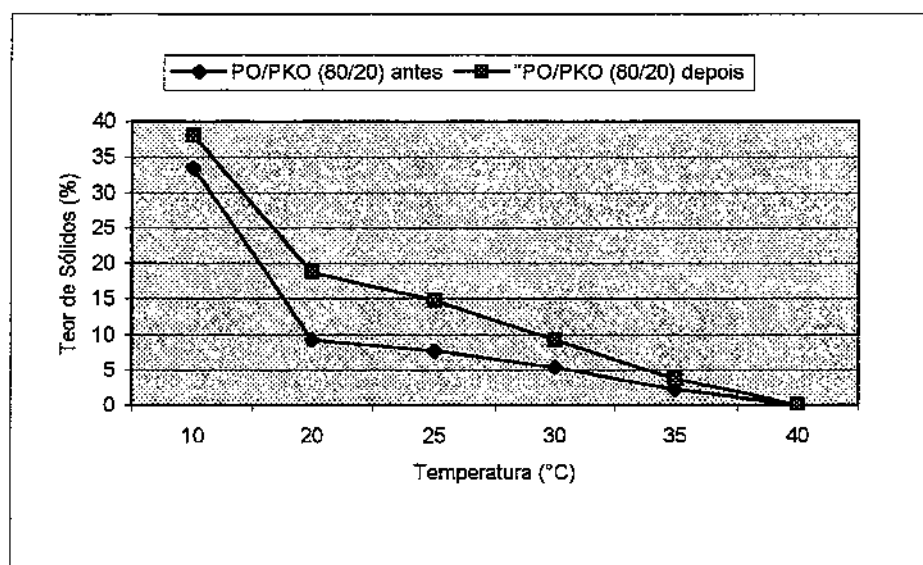


FIGURA 2 – Curva de sólidos em composições de óleos de PO/PKO (80/20) antes e depois da interesterificação.

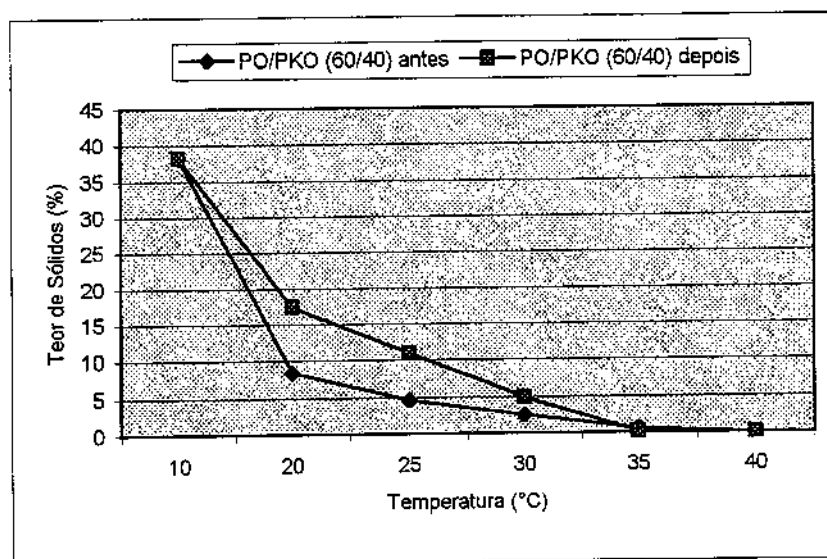


FIGURA 3 – Curva de sólidos em composições de óleos de PO/PKO (60/40) antes e depois da interesterificação.

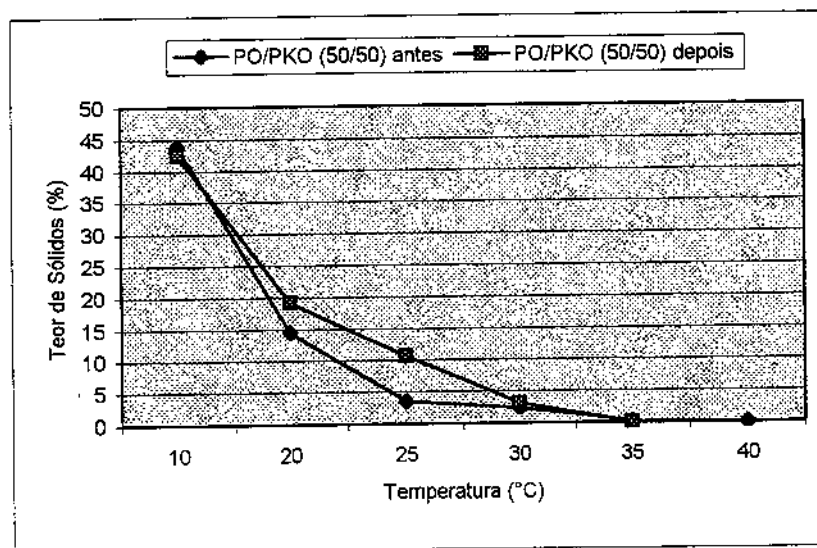


FIGURA 4 – Curva de sólidos em composições de óleos de PO/PKO (50/50) antes e depois da interesterificação.

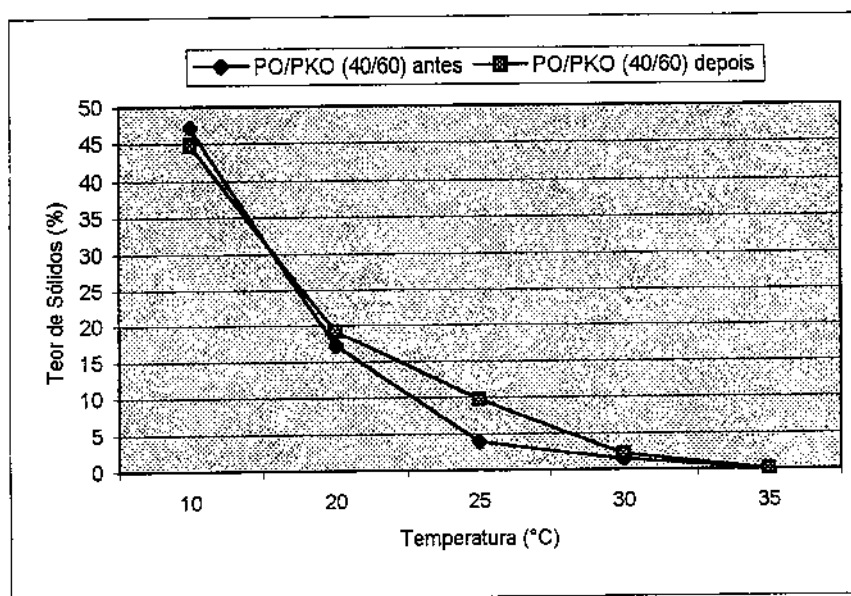


FIGURA 5 – Curva de sólidos em composições de óleos de PO/PKO (40/60) antes e depois da interesterificação.

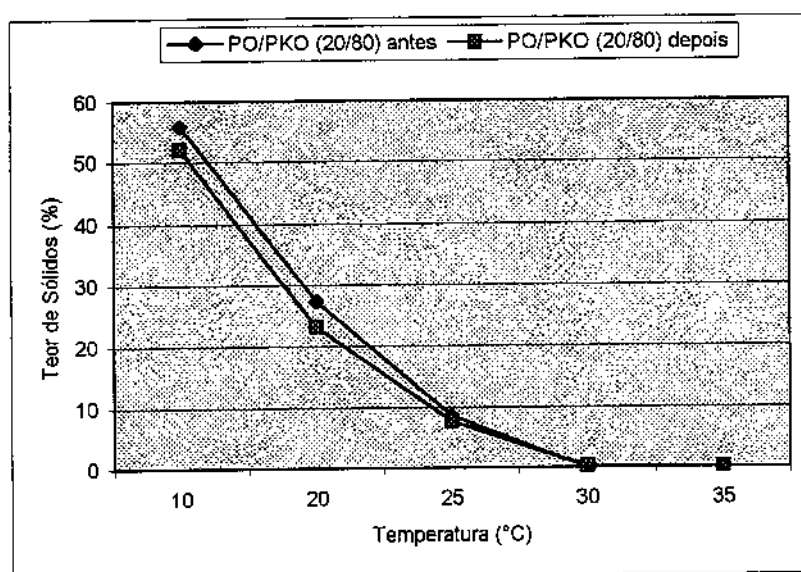


FIGURA 6 – – Curva de sólidos em composições de óleos de PO/PKO (20/80) antes e depois da interesterificação.

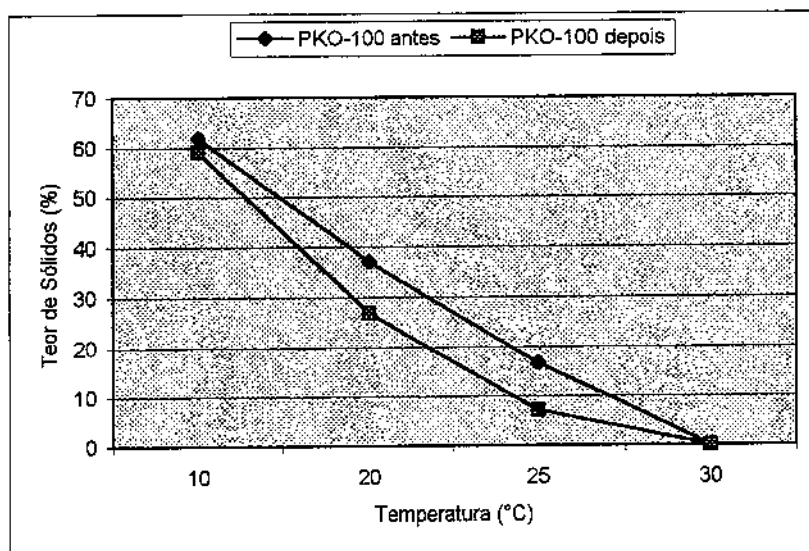


FIGURA 7 – Curva de sólidos em óleo de palmiste antes e depois da interesterificação.

Conforme esperado, as composições contendo até 60% de PKO apresentaram aumento na consistência. A partir desse ponto, ou seja, PO/PKO 20/80 e 0/100, o perfil de sólidos foi inferior. Segundo NORAINI et al(1995), o indicativo de um bom produto é a presença de nível intermediário de sólidos em ampla faixa de temperatura. A interesterificação não altera somente as propriedades de fusão dos óleos, mas também influencia na velocidade e morfologia de formação dos cristais (LANING, 1985).

GOH et al(1994) citaram que óleo de palmiste interesterificado com pequenas quantidades de óleo de palma pode ser usado na preparação de produtos para cobertura com boa textura, sem fragilidade à temperatura ambiente e com boas propriedades de fusão.

As Figuras 8 e 9 mostram os diagramas de curvas iso-sólidos das composições de óleo de palma e de palmiste, antes e depois da interesterificação. Segundo LEFEBVRE (1983), as curvas de iso-sólidos podem ser usadas para comprovar a formação de sistema eutético em mistura de componentes oleosos. Esses diagramas representam à temperatura constante, o conteúdo de sólidos de várias composições de PO e PKO (ROUSSEAU et alii, 1996).

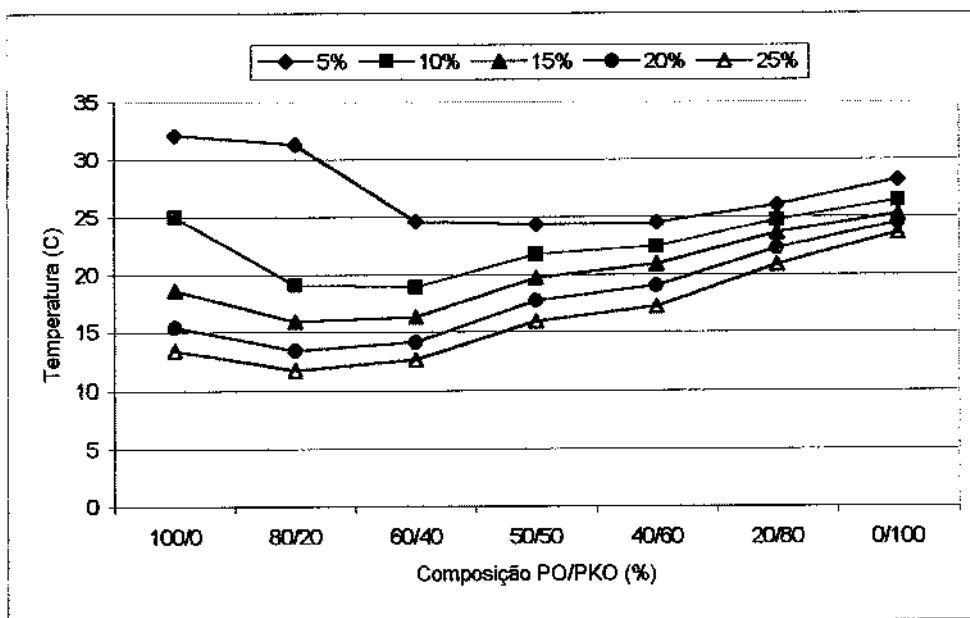


FIGURA 8 – Diagrama de curvas iso-sólidos em misturas binárias de PO/PKO antes da interesterificação.

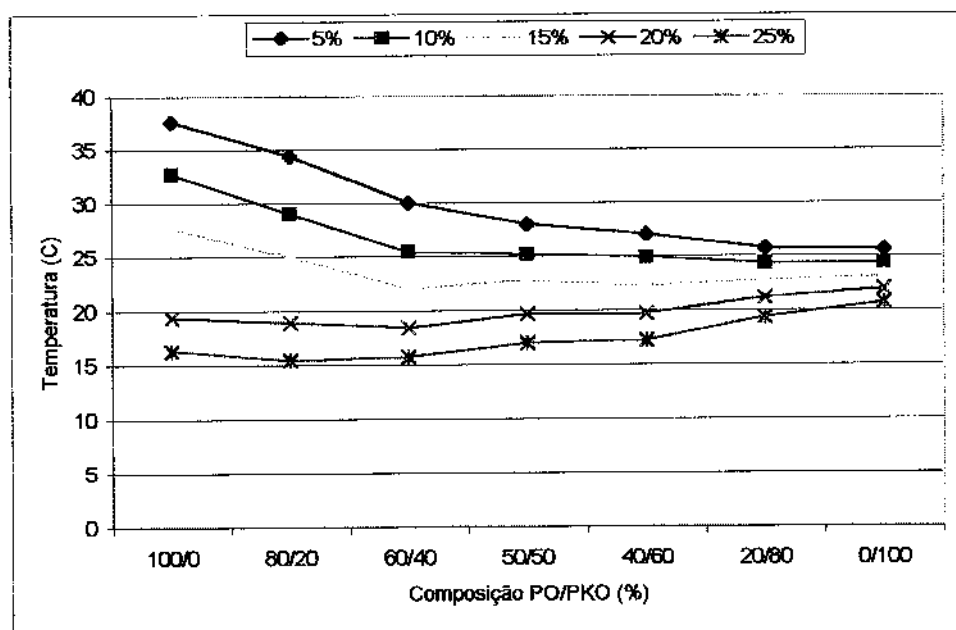


FIGURA 9 – Diagrama de curvas iso-sólidos em misturas binárias de PO/PKO depois da interesterificação.

A mudança do comportamento das curvas de iso-sólidos antes e depois da interesterificação caracteriza a formação de um sistema eutético. Segundo BALBO & GIOIELLI(1991), uma maneira de se visualizar a formação de um sistema eutético é a depressão nas curvas, o que foi minimizado após a interesterificação. YOUNG (1985) cita que esse efeito de amolecimento causado pelo sistema eutético pode ser útil em alguns casos, como por exemplo em margarinas obtidas pela mistura de óleos de palma e de palmiste. Por outro lado, a incompatibilidade entre manteiga de cacau e seus substitutos provoca modificação da estrutura cristalina e amolecimento de chocolates durante o armazenamento (LANNES & GIOIELLI, 1995).

A Figura 10 mostra a curva de ponto de fusão antes e depois da interesterificação, onde também podemos visualizar a formação do sistema eutético.

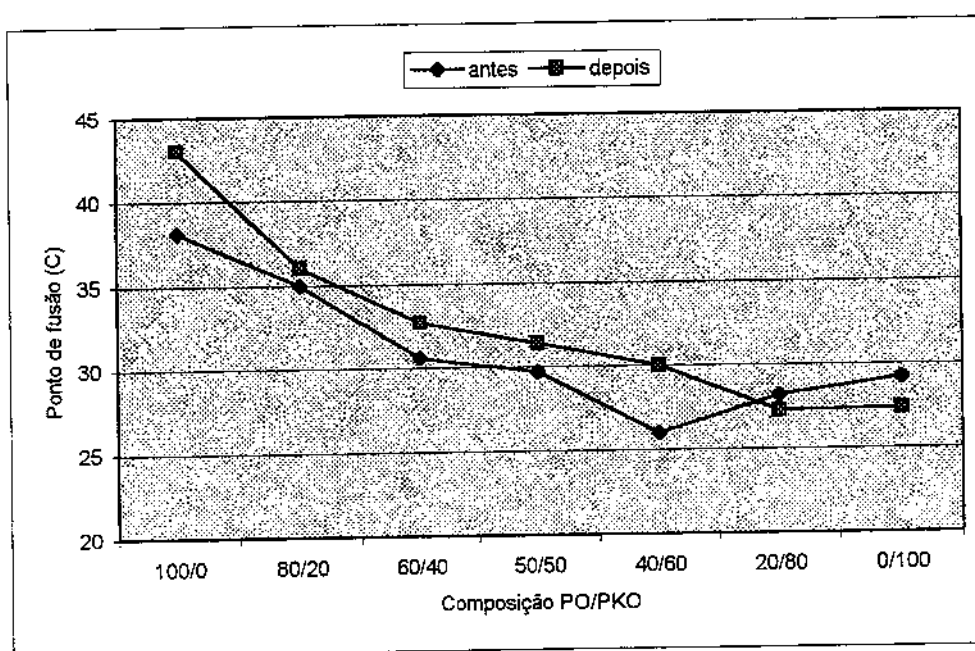


FIGURA 10 – Diagrama do ponto de fusão em misturas binárias de óleos de palmiste antes e depois da interesterificação (calculado como 2% de sólidos).

O teor de 2% de sólidos tem sido utilizado industrialmente como referência de ponto de fusão quando se dispõe do perfil de sólidos. Nessa figura, podemos

constatar que na composição PO/PKO 40/60 houve a formação de um sistema eutético antes da reação de interesterificação, que é definido como o comportamento de menor ponto de fusão da mistura. Os óleos de palma e palmiste são provenientes do mesmo fruto e mesmo assim são incompatíveis entre si, formando sistemas eutéticos (GOH, 1994).

Os valores observados poderiam ser maiores caso houvesse a retirada de triacilglicerídios saturados de maior ponto de fusão da reação, fato este observado apenas em condições de interesterificação dirigida. Neste caso específico, os triacilglicerídios saturados são cristalizados pelo uso de baixas temperaturas deslocando o equilíbrio da reação pelo princípio de Le Chatelier. Como esta técnica necessita de mais investimentos no processo industrial, em nenhum ponto deste trabalho será estudada a interesterificação dirigida.

O maior ponto de fusão observado dos produtos interesterificados foi de 43°C. As diferenças de ponto de fusão dos óleos de palma e palmiste observadas experimentalmente em condições de interesterificação consideradas aqui como satisfatórias corroboram com os dados de LANING (1985).

Após o rearranjo, segundo LANING (1985) o ponto de fusão do óleo de palmiste é reduzido, devido ao aumento do teor de triacilglicerídios com grau intermediário de insaturação. No caso do óleo de palma, o ponto de fusão aumenta, em virtude do aumento do teor de triessaturados (SSS).

As Figuras 11 a 17 demonstram a textura representada pelos valores de "yield value" para as diferentes misturas binárias antes e depois da interesterificação em função da temperatura.

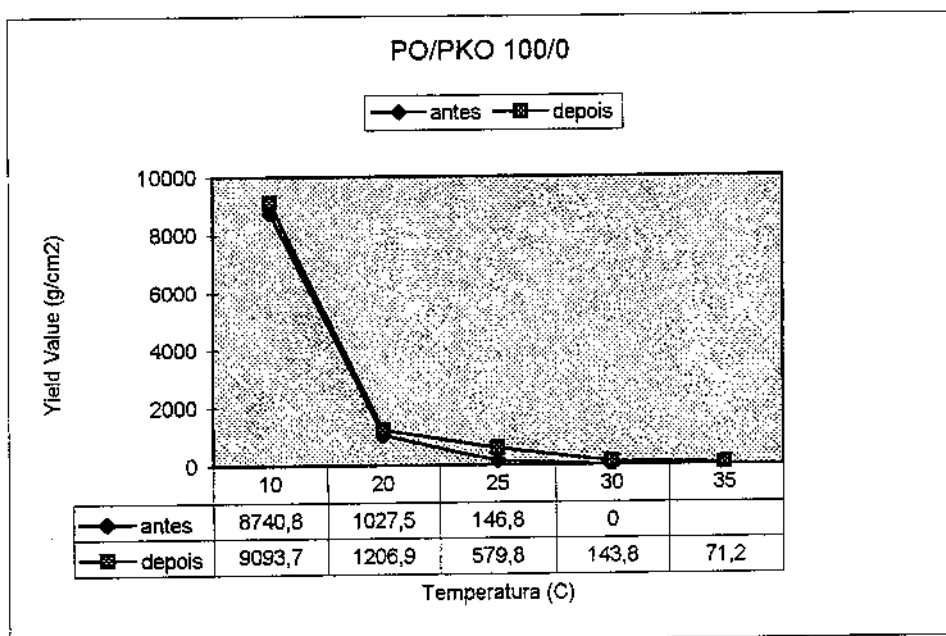


FIGURA 11 – Valores de “yield value” em óleo de palma antes e depois da interesterificação.

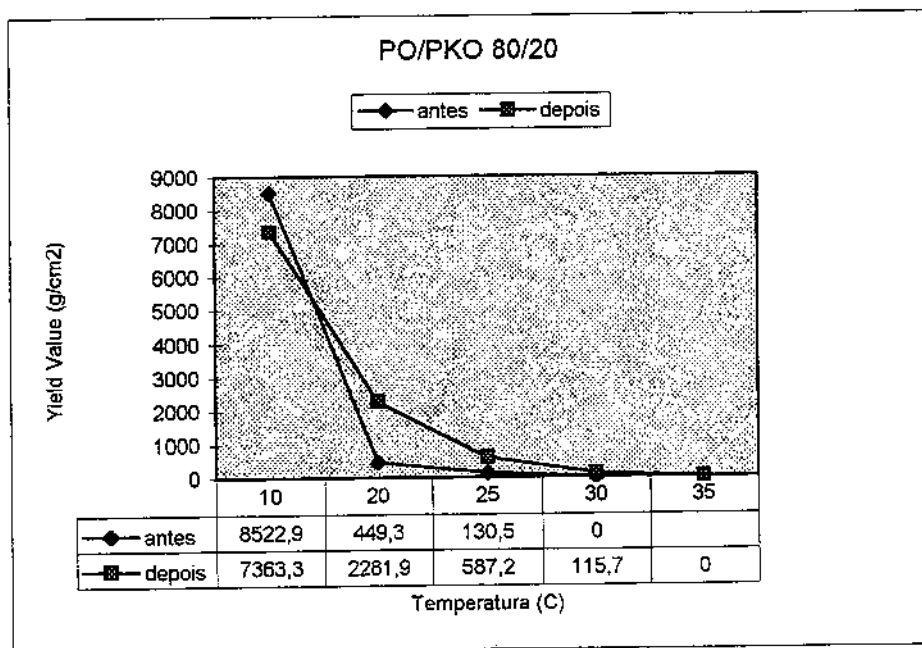


FIGURA 12 – Valores de “yield value” em amostras de PO/PKO (80/20) antes e depois da interesterificação.

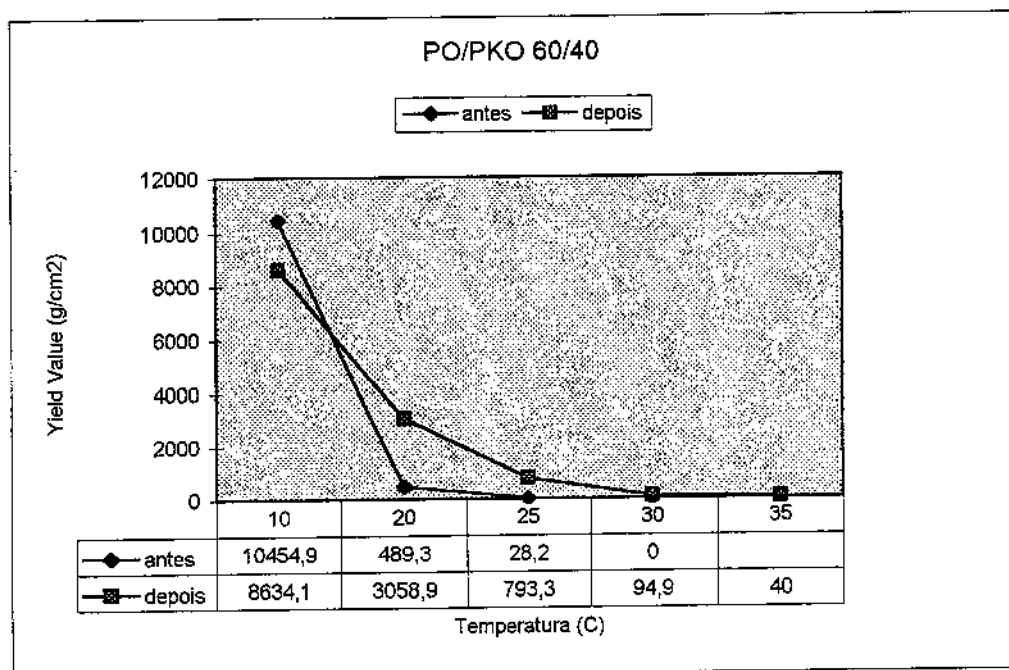


FIGURA 13 – Valores de “yield value” em amostras de PO/PKO (60/40) antes e depois da interesterificação.

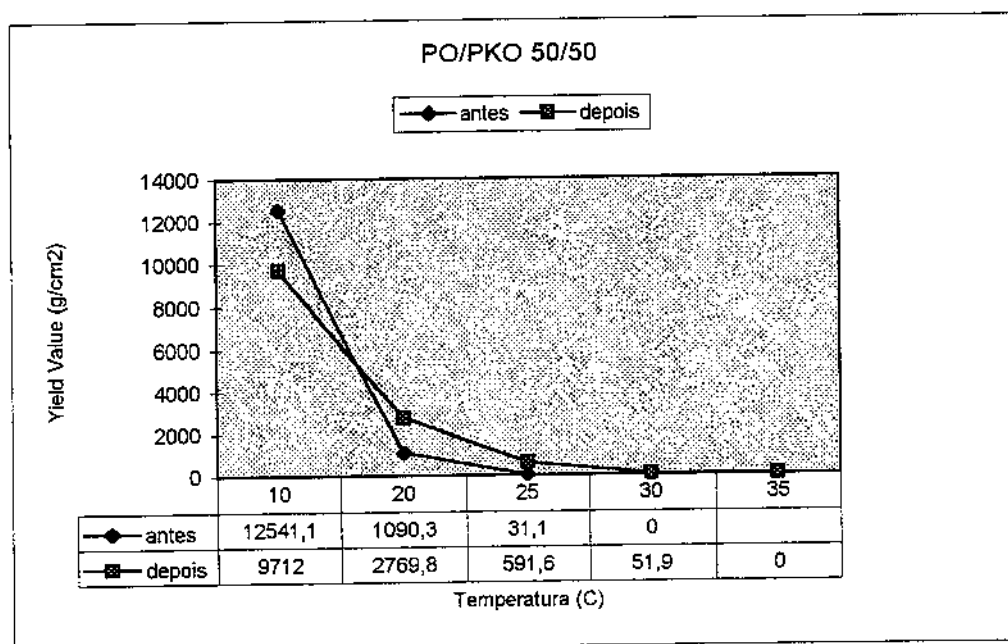


FIGURA 14 – Valores de “yield value” em amostras de PO/PKO (50/50) antes e depois da interesterificação.

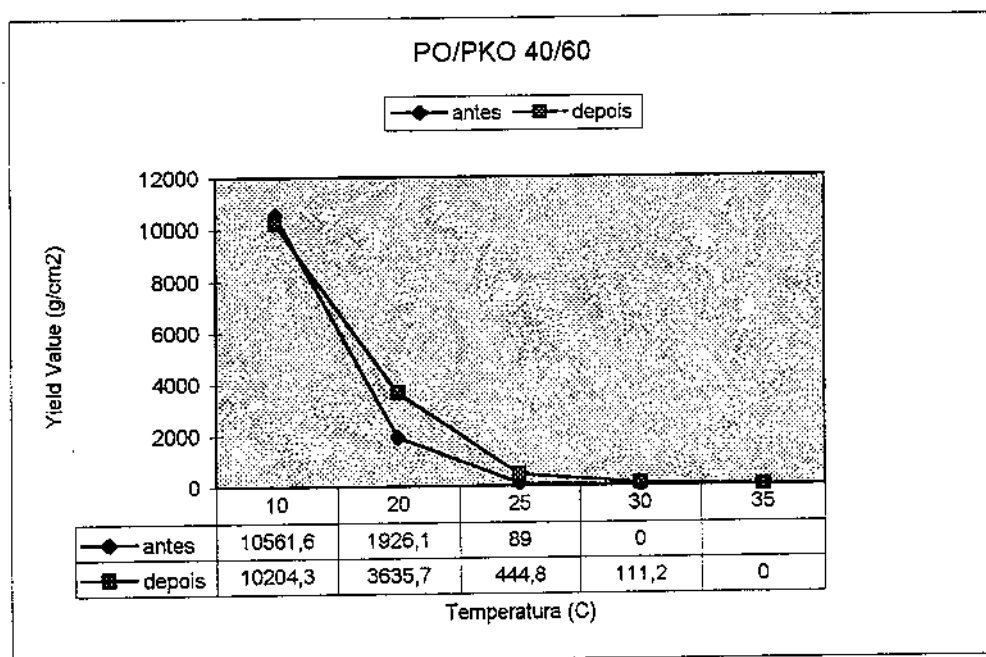


FIGURA 15 – Valores de “yield value” em amostras de PO/PKO (40/60) antes e depois da interesterificação.

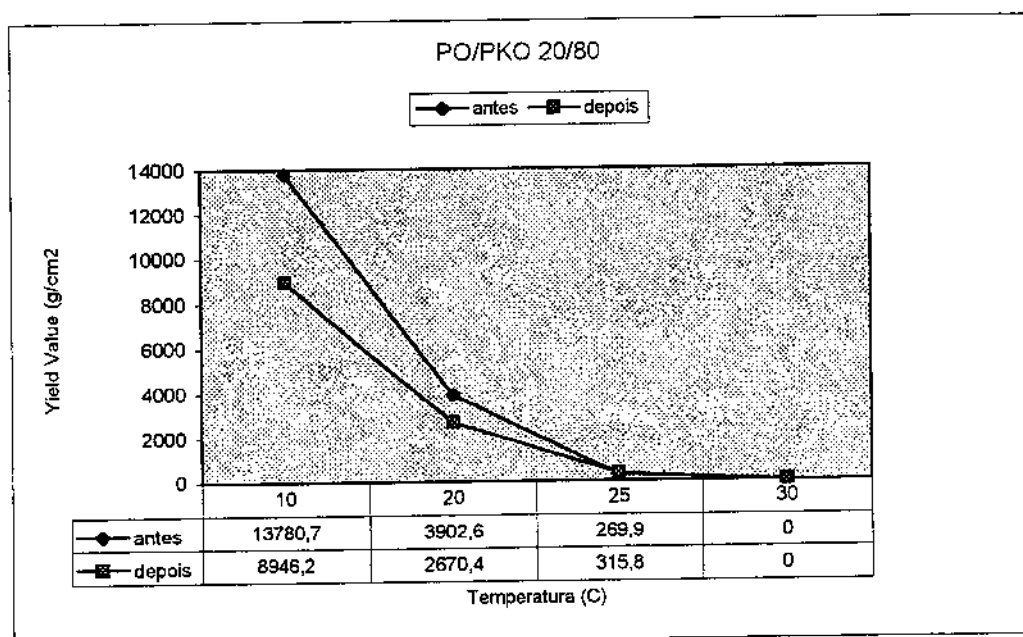


FIGURA 16 – Valores de “yield value” em amostras de PO/PKO (20/80) antes e depois da interesterificação.

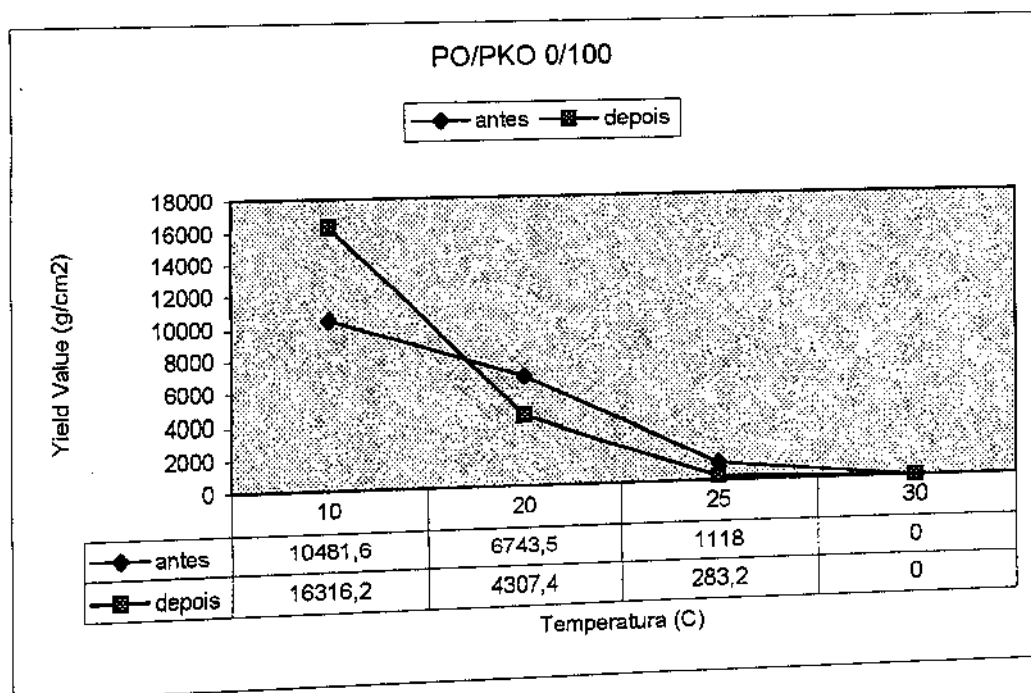


FIGURA 17 – Valores de “yield value” em amostras de óleo de palmiste antes e depois da interesterificação.

De forma geral, observa-se aumento da consistência até a fração 40/60 após a interesterificação. À temperatura de 25° C detecta-se grande aumento da consistência, o que contribui para a melhor plasticidade. Na Figura 17, o ponto obtido a 10° C da amostra antes do processo de interesterificação apresenta uma anomalia ocorrida, devido ao deslocamento da superfície quando houve a penetração do cone. Como as paredes do recipiente eram extremamente frágeis e o produto muito duro, o cone não encontrou muita resistência. Esta observação serve de recomendação para uso de outro tipo de recipiente ou mesmo com área superficial maior, para minimizar estes problemas.

Os valores de “yield value”, obtidos através da conversão dos valores de compressão, conforme descrito no item “métodos” também comprovaram a presença do efeito eutético descrito por diversos autores. Esse efeito pode ser melhor visualizado por exemplo, através da diminuição da consistência a 20° C das amostras antes da interesterificação nas proporções de 80/20, 60/40 e 50/50.

Outra forma de visualização desse efeito é através da construção de curvas de isoconsistência, mostradas nas Figuras 18 e 19.

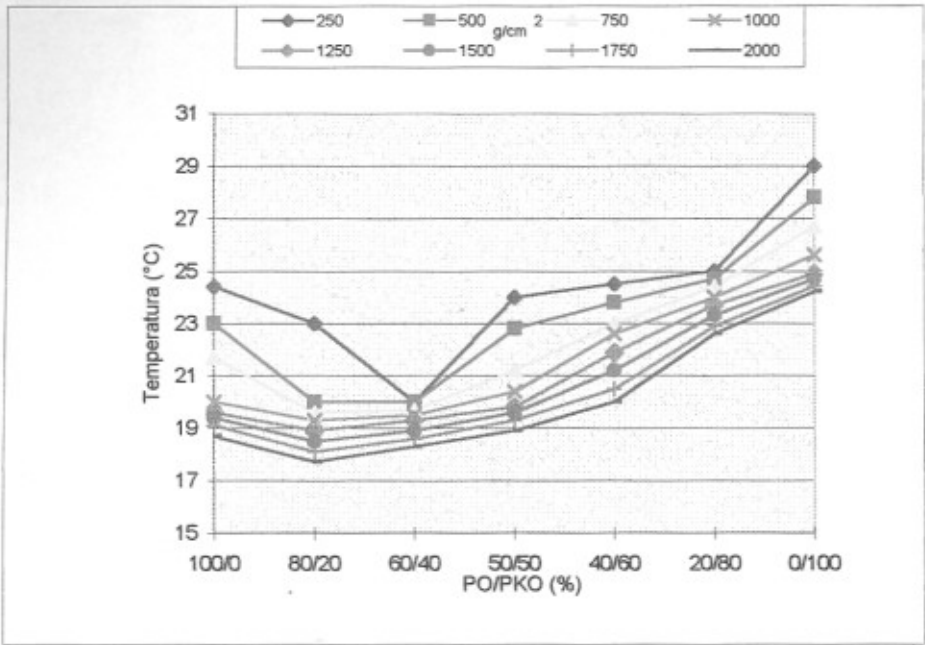


FIGURA 18 – Curvas de iso-consistência em composições de PO/PKO antes da interesterificação.

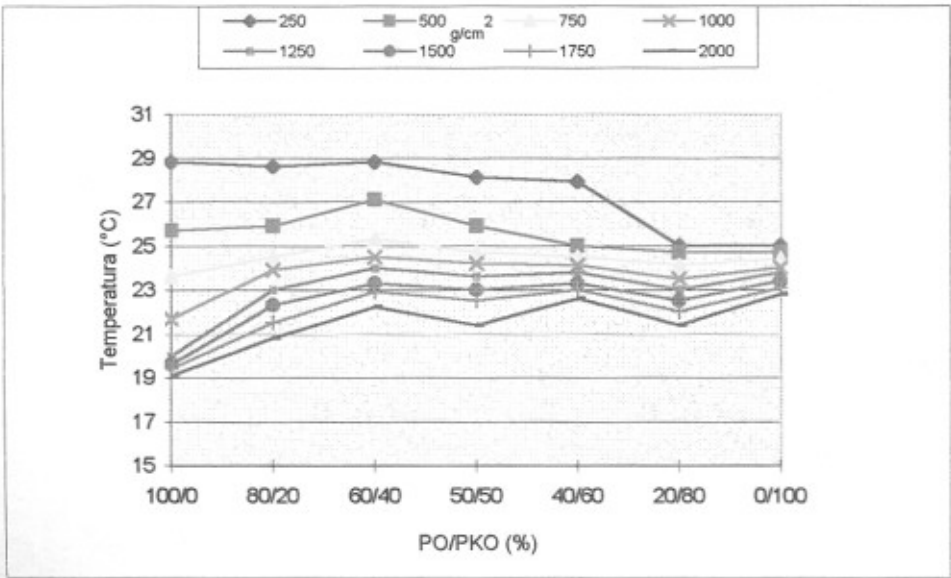


FIGURA 19 – Curvas de iso-consistência em composições de PO/PKO depois da interesterificação.

A ausência de linearidade no intervalo avaliado também é citado como importante aspecto na identificação do sistema eutético. Para a mistura de dois componentes, HARE (1974) descreve um modelo matemático baseado no fato que a resposta esperada para os valores de SFI (solid fat index) é quadrática e que os fatores são dependentes, ao contrário do experimento fatorial, onde pode-se variar um dos fatores independentemente dos demais.

Nas Figuras 8 e 9, 18 e 19, o aumento da linearidade observado nas frações binárias após a interesterificação, notada nas misturas 80/20 e 60/40 são evidência de que o processo tecnológico diminuiu o efeito da incompatibilidade e que estas misturas podem alcançar nas indústrias aplicações mais amplas do que suas misturas originais.

As Tabelas 1 e 2 apresentam os modelos matemáticos da interação de misturas entre dois componentes e sua correlação, segundo HARE (1974).

O modelo matemático, calculado pela regressão múltipla para dois componentes, conforme citado por HARE(1974) é o seguinte:

$$Y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{1.2} X_1 X_2$$

Onde X_1 é a proporção de óleo de palma, X_2 é a proporção de óleo de palmiste. Além disso, o valor de R^2 serve para estimar o ajuste do modelo matemático aos dados obtidos.

TABELA 1 – Estudo da interação entre composições de óleos de palma e palmiste antes da interesterificação. Dados de conteúdo de gordura sólida (SFC) e “yield value”.

	Coeficientes			
SFC	β_1	β_2	$\beta_{1,2}$	R^2
10°C	34,14	63,55	-24,20	0,99837
20°C	12,18	38,40	-47,83	0,99446
25°C	11,11	16,24	-38,57	0,98867
Yield Value	β_1	β_2	$\beta_{1,2}$	R^2
10°C	$7,95 \times 10^3$	$1,15 \times 10^4$	$6,80 \times 10^3$	0,98833
20°C	$1,02 \times 10^3$	$6,79 \times 10^3$	$-1,11 \times 10^4$	0,99926
25°C	239,47	$1,00 \times 10^3$	$-2,41 \times 10^3$	0,94166

TABELA 2 – Estudo da interação entre composições de óleos de palma e palmiste depois da interesterificação. Dados de conteúdo de gordura sólida (SFC) e “yield value”.

		Coeficientes		
SFC	β_1	β_2	$\beta_{1,2}$	R^2
10°C	39,13	59,88	-30,76	0,99955
20°C	19,57	27,08	-18,46	0,99946
25°C	16,55	6,90	-4,82	0,99827
Yield Value	β_1	β_2	$\beta_{1,2}$	R^2
10°C	$9,07 \times 10^3$	$1,51 \times 10^4$	$-1,37 \times 10^4$	0,98474
20°C	$1,40 \times 10^3$	$3,87 \times 10^3$	$1,43 \times 10^3$	0,97679
25°C	597,25	219,30	702,65	0,97262

A avaliação estatística, com altos valores de correlação (R^2), evidenciou o perfeito ajuste do modelo matemático aos dados obtidos. Para o conteúdo de gordura sólida a 20 e 25°C, a diminuição dos valores de $\beta_{1,2}$ após a reação de interesterificação é uma indicação de que a reação diminuiu a incompatibilidade entre os óleos.

5.3 - BIBLIOGRAFIA

- Allen, D.A. (1996). Interesterification – a vital tool for the future. *Lipid Technology*, 1, 11-15.
- Balbo, A.M.T.M.; Gioielli, L.A. (1991). Mixtures of babassu fat with palm oil and its fractions: eutetic interactions. *International Meeting of Fats & Oils Technology*, p.184-188, UNICAMP/GTZ (Ed.), Campinas.
- Goh, E.M. (1994). Formulation of lauric oil-containing food products and their performance. *World Conference On Lauric Oils; Sources, Processing And Applications*. p.98-103, AOCS Press (Ed.), Champaign.
- Grimaldi, R.; Gonçalves, L.A.G.; Ando, M.Y. (1999). Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. IN: *Alternativas tecnológicas para produção de gorduras especiais*, Grimaldi, R., cap. 3.
- Haighton, A.J. (1959). The measurements of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 36, 345-348.
- Hare, L.B. (1974). Mixture designs applied to food formulation. *Food Technology*, 28, 50-62.
- Lannes, S.C.S.; Gioielli, L.A. (1995). Misturas entre manteiga de cacau e sucedâneos comerciais: estudo de diagramas de curvas de iso-sólidos e de iso-consistência. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 15, 132-137.

- Laning, S.J. (1985). Chemical interesterification of palm, palm kernel and coconut oils. *Journal of American Oil Chemist's Society*, **62**, 400-407.
- Lefebvre, J. (1983). Finished product formulation. *Journal of American Oil Chemists' Society*, **60**, 295-300.
- Noraini, I.; Embong, M.S.; Aminah, A.; Ali, A.R.Md.; Maimon, C.H.Che. (1995). Physical characteristics of shortenings based on modified palm oil, milkfat and low melting milkfat fraction. *Fat Science Technology*, **97**, 253-260.
- Rousseau, D.; Forestière, K.; Hill, A.R.; Marangoni, A.G. (1996). Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 1. Melting behavior and triacylglycerol modifications. *Journal of American Oil Chemists' Society*, **73**, 963-972.
- Young, F.V.K. (1985). Interchangeability of fats and oils. *Journal of American Oil Chemists' Society*, **62**, 372-376.

CAPÍTULO 6

INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA ENTRE ÓLEOS DE PALMA DESODORIZADO (PO) E PALMISTE DESODORIZADO (PKO). ANÁLISE MICROSCÓPICA DOS CRISTAIS

Trabalho a ser enviado para publicação na Revista "Grasas Y Aceites"

Trabalho apresentado no 90th AOCS Annual Meeting, Orlando, Flórida, May 9-12, 1999 (em conjunto com cap. 5)

Interesterificação química entre óleos de palma desodorizado (PO) e palmiste desodorizado (PKO). Análise Microscópica dos Cristais

R. Grimaldi*; L. Ap. G. Gonçalves*; L.A. Gioielli**; I.S.Simões**

Laboratório de Óleos e Gorduras, DTA, FEA, UNICAMP

Caixa Postal 6091, CEP 13081-970, Campinas, SP

e-mail: grimaldi@fea.unicamp.br

Faculdade de Ciências Farmacêuticas – USP

e-mail: lagio@usp.br

RESUMO

Composições de óleos de palma (PO) e palmiste (PKO) (100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 e 0/100) foram interesterificadas sob condições pré-determinadas (0,4% de metóxido de sódio, 20 minutos, 100°C). As quatorze amostras resultantes, antes e depois da interesterificação foram avaliadas através da técnica de microscopia com luz polarizada. Resultados mostraram o efeito de vários fatores na forma e tamanho dos cristais obtidos. Os valores de área média dos cristais visualizados revelaram o aumento dos cristais quando adicionou-se o PKO, com valores variando desde 2720,35 μm^2 para o PO, até 1828131,0 μm^2 . Além disso, após a reação de interesterificação, o tamanho dos cristais diminuiu nas frações PO/PKO 100/0, 80/20, 60/40, 20/80 e 0/100 e aumentou nas demais. Na amostra de óleo de palma puro, visualizou-se a forma polimórfica beta-prima.

6.1- EXPERIMENTO

6.1.1 - Material

- ✓ Óleos de palma (PO) e palmiste (PKO) desodorizados, fornecidos pela CRA (Companhia Refinadora da Amazônia).
- ✓ Misturas de PO/PKO nas proporções 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 e 0/100 originais e submetidas ao processo de interesterificação química nas condições 0,4% MeONa, 20 minutos de reação, 100° C (GRIMALDI et al, 1999).

6.1.2 - Métodos

- ✓ Análise microscópica dos cristais

Preparação das lâminas – as amostras foram aquecidas à 60-70°C em forno de microondas para completa fusão dos cristais. As lâminas para microscopia foram colocadas sobre a placa de aquecimento (Thermal Microscope Stage, série TS-4 da PHYSITEMP INSTRUMENTS INC.) regulada a 50°C, acoplada a um banho (Thermo Bath, modelo TB-85 da Shimadzu Corporation, Japan) durante 5 minutos para estabilização da temperatura. As amostras foram colocadas através de capilares sobre a lâmina (1 gota $\cong$ 12mg) espalhadas com o próprio peso da lamínula (inclinação sobre a lâmina de aproximadamente 45°) e cristalizadas em estufa à temperatura de análise de 25 e 35 °C durante 48 horas.

Visualização dos cristais – através de um microscópio de luz polarizada (Olympus System Microcope, modelo BX 50 da Olympus America Inc.) para visualização dos cristais, com aumento de 40X, 100X e 200X, conforme o tamanho dos cristais. A lâmina foi colocada sobre o suporte da placa de aquecimento, mantida à mesma temperatura de cristalização.

Gravação das imagens – a imagem foi digitalizada no computador através do programa Image Pro-Plus para Windows, versão 1.3.2 (Media Cybernetics), com o auxílio de uma placa de captura de imagem instalada no computador. Através do

acoplamento de uma câmera de vídeo colorida (Hyper HAD, modelo DXC-107A da Sony Corporation) ao microscópio, foi possível a visualização da mesma imagem do computador em uma tela de monitor de vídeo (Color Vídeo Monitor, modelo OEV 142 da Olympus America Inc.).

Análise das imagens – através do programa Image Pro-Plus foi possível analisar as imagens digitalizadas com relação ao número de cristais no campo visual, área e diâmetros máximo / médio / mínimo de cada cristal, fixando área e comprimento previamente especificados. Além disso, foram obtidos dados estatísticos, incluindo valores máximos e mínimos, faixa de variação, média, desvio padrão e número de cristais.

6.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as lâminas, condicionadas conforme descrito na metodologia, foram medidas e diante do grande número de cristais presentes em alguns casos, optou-se realizar a avaliação somente pela área média e diâmetro médio, mostrados nas Tabelas 1 e 2.

TABELA 1 - Dados estatísticos para os parâmetros dos cristais das composições de PO/PKO a 25°C.

Amostra	Área média (μm^2)	Diâmetro médio (μm)
PO/PKO 100/0 a	2720,4	58,0
PO/PKO 100/0 d	119,8	14,5
PO/PKO 80/20 a	2903,0	59,6
PO/PKO 80/20 d	684,7	29,1
PO/PKO 60/40 a	5940,5	83,6
PO/PKO 60/40 d	310,2	21,5
PO/PKO 50/50 a	4909,3	75,9
PO/PKO 50/50 d	24110,8	173,4
PO/PKO 40/60 a	5811,4	84,6
PO/PKO 40/60 d	28479,1	177,0
PO/PKO 20/80 a	243910,2	494,4
PO/PKO 20/80 d	464487,1	420,2
PO/PKO 0/100 a	1828131,0	1946,3
PO/PKO 0/100 d	980881,2	981,7

a – antes da interesterificação; d – depois da interesterificação

TABELA 2 - Dados estatísticos para os parâmetros dos cristais das composições de PO/PKO a 35°C.

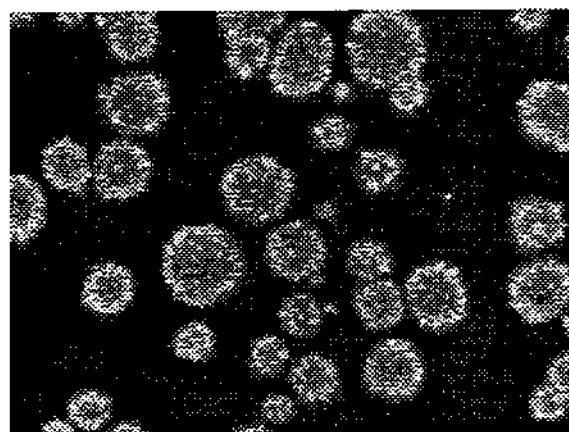
Amostra	Área média (μm^2)	Diâmetro médio (μm)
PO/PKO 100/0 a	57742,14	247,6295
PO/PKO 100/0 d	861,7188	31,95089
PO/PKO 80/20 a	74731,9	316,4576
PO/PKO 80/20 d	12654,43	110,3892
PO/PKO 60/40 a	104637,1	360,5951
PO/PKO 60/40 d	36639,14	214,1065
PO/PKO 50/50 a	39523,95	220,4682
PO/PKO 50/50 d	-	-
PO/PKO 40/60 a	12923,55	122,11
PO/PKO 40/60 d	-	-
PO/PKO 20/80 a	-	-
PO/PKO 20/80 d	-	-
PO/PKO 0/100 a	-	-

a – antes da interesterificação; d – depois da interesterificação; (-) amostra líquida

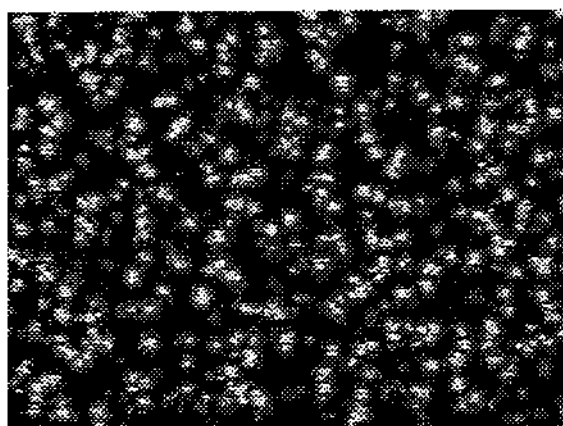
A escolha das temperaturas baseou-se em experiências anteriores, sendo que, em alguns casos, a 35° C, as amostras já estavam totalmente líquidas.

Estudos realizados por HURTOVÁ (1996) com interesterificação química de óleos vegetais líquidos com óleos totalmente hidrogenados mostraram que os

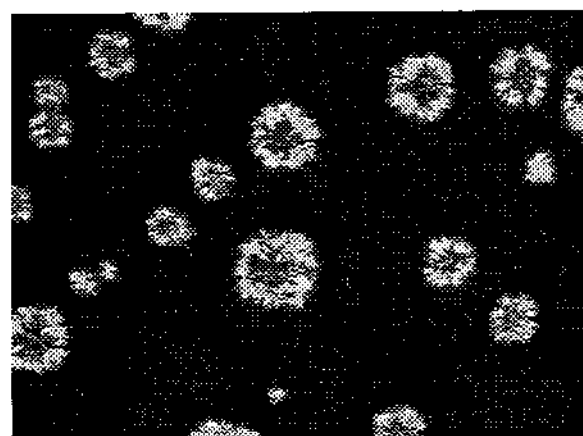
cristais de gorduras após a interesterificação tornaram-se menores, havendo a formação de pequenos agrupamentos de cristais, característicos da forma β' (beta-prima). Nas Figuras 1, 2, 3 e 4 são mostradas as imagens obtidas para os cristais a 25°C.



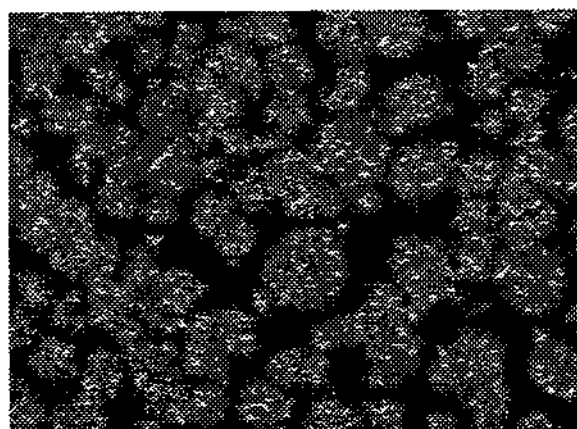
PO/PKO 100/0 antes – 100X



PO/PKO 100/0 depois – 100X



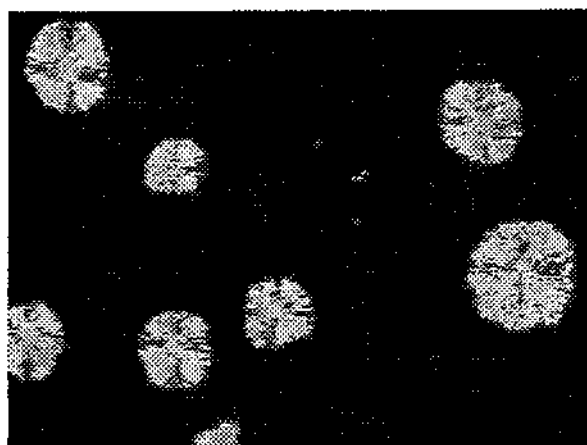
PO/PKO 80/20 antes – 100X



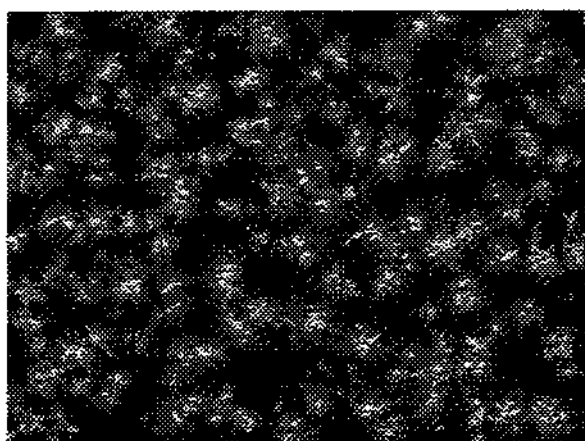
PO/PKO 80/20 depois – 100X

FIGURA 1 – Cristais de composições de PO/PKO 100/0 e 80/20 antes e depois da interesterificação (Visualização a 25°C).

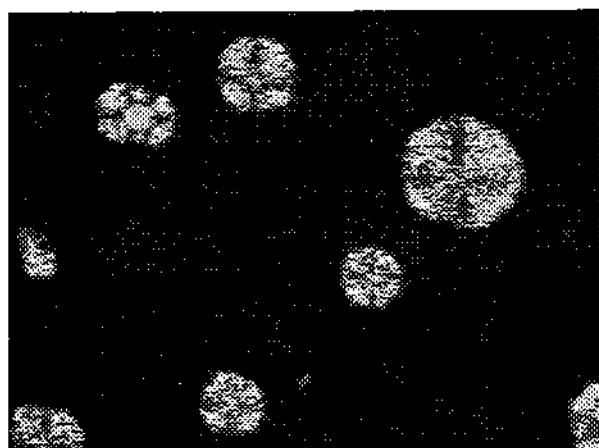
Nos dois casos acima, a interesterificação diminuiu o tamanho dos cristais, notado visualmente e através dos dados relatados na Tabela 1, cujos valores de área média para as amostras antes e depois da reação foram de 2720,4 e 119,8 μm^2 para a amostra de POPKO 100/0 e 2903,0 e 684,7 μm^2 para a amostra PO/PKO 80/20.



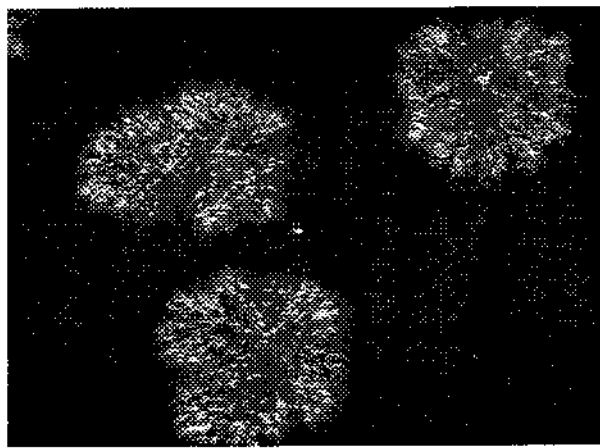
PO/PKO 60/40 antes – 100X



PO/PKO 60/40 depois – 100X



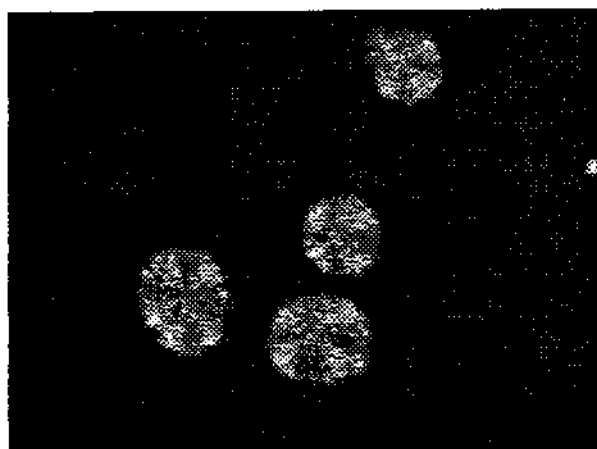
PO/PKO 50/50 antes – 100X



PO/PKO 50/50 depois – 100X

FIGURA 2 – Cristais de composições de PO/PKO 60/40 e 50/50 antes e depois da interesterificação (Visualização à 25°C).

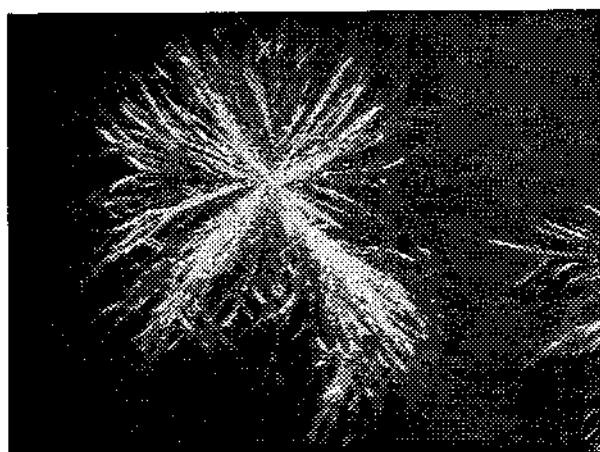
O comportamento da amostra PO/PKO 60/40 foi similar ao da Figura 1, enquanto que na fração 50/50, a reação de interesterificação promoveu o aumento do cristal, com área média de $4909,3 \mu\text{m}^2$ antes da reação e $24110,8 \mu\text{m}^2$ depois.



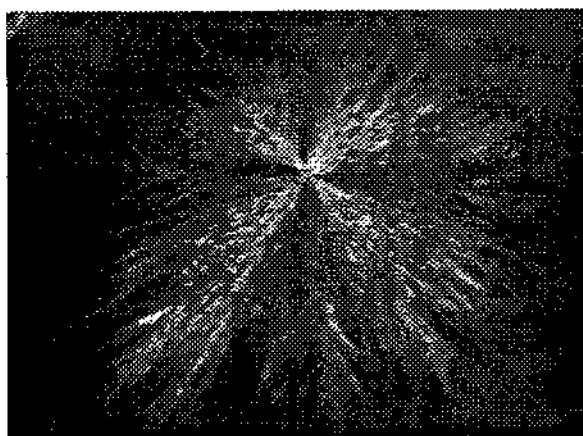
PO/PKO 40/60 antes – 100X



PO/PKO 40/60 depois – 100X

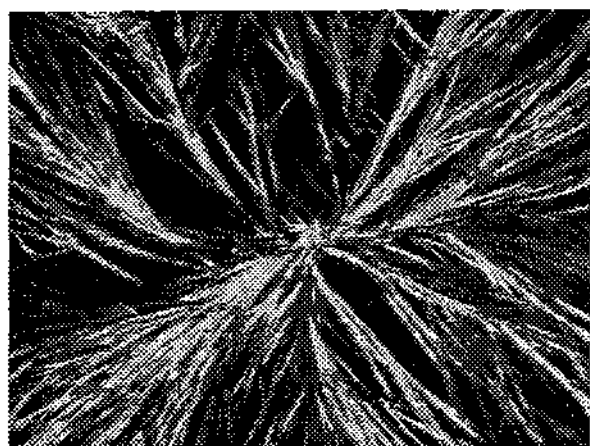


PO/PKO 20/80 antes – 40X

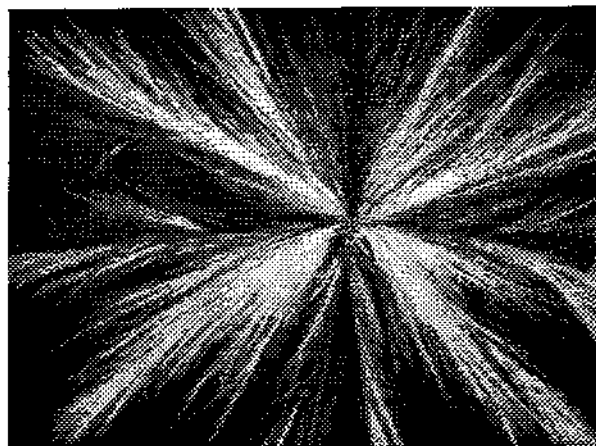


PO/PKO 20/80 depois – 40X

FIGURA 3 – Cristais de composições de PO/PKO 40/60 e 20/80 antes e depois da interesterificação (Visualização à 25°C).



PO/PKO 0/100 antes – 40X



PO/PKO 0/100 depois – 40X

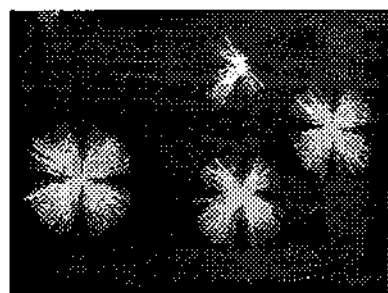


PO/PKO 0/100 antes – 40X

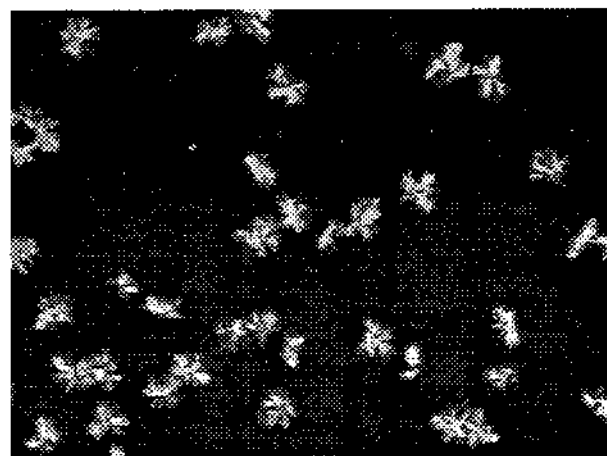
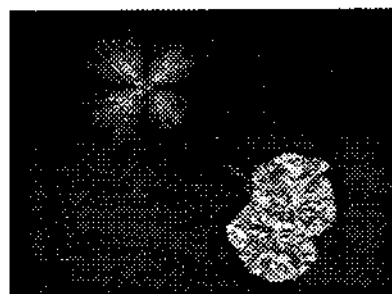
FIGURA 4 – Cristais de composições de PO/PKO 0/100 antes e depois da interesterificação (Visualização à 25°C).

Todos os resultados obtidos com teor de PKO a partir de 50%, revelaram um aumento do tamanho dos cristais após a interesterificação. Todos os aspectos relacionados com a cristalização envolvem vários fatores, como método de temperagem, interações entre componentes e tempo de cristalização. O efeito eutético entre óleos de palma e palmiste, citado por vários autores, é outro parâmetro que afeta a velocidade de cristalização.

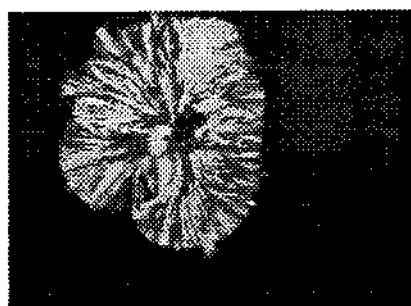
As Figuras 5, 6 e 7 mostram as fotos obtidas para as frações binárias antes e depois da interesterificação.



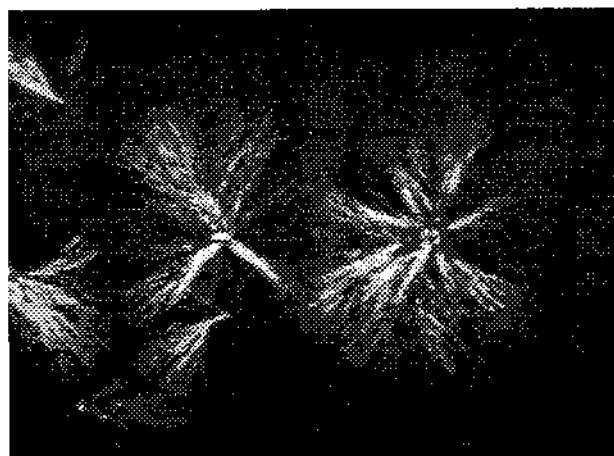
PO/PKO 100/0 antes – 40X



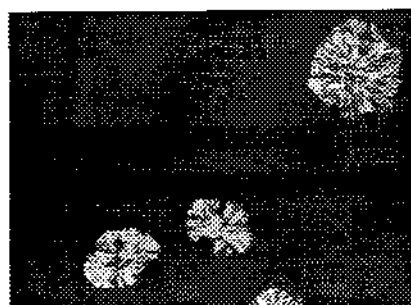
PO/PKO 100/0 depois – 100X



PO/PKO 80/20 antes – 100X



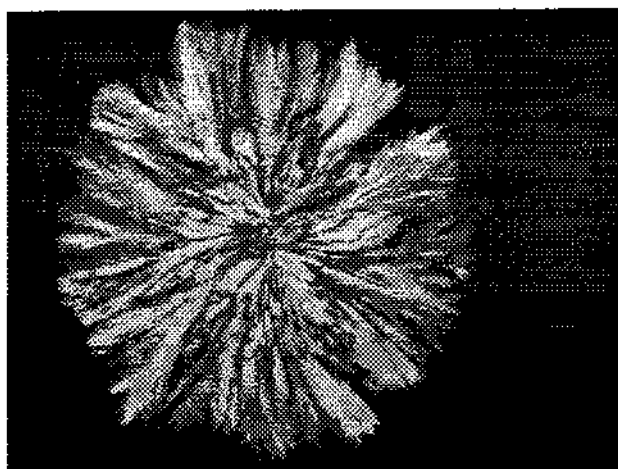
PO/PKO 80/20 depois – 100X



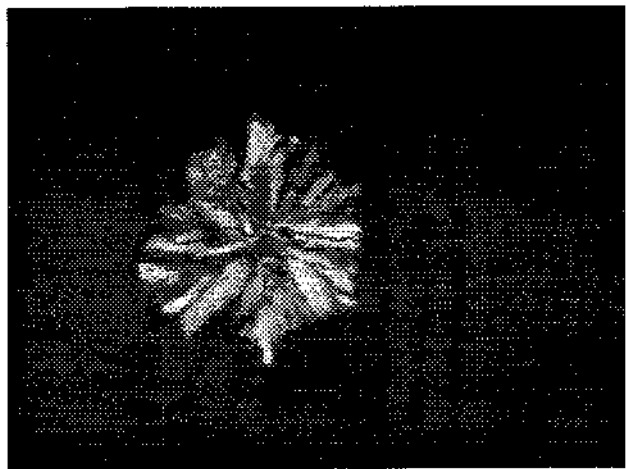
PO/PKO 80/20 antes – 40X

FIGURA 5 – Cristais de composições de PO/PKO 100/0 e 80/20 antes e depois da interesterificação (Visualização à 35° C)

As estruturas dos cristais nas frações binárias PO/PKO 80/20 antes e depois da interesterificação, segundo MEARA (1980), são respectivamente esferulitos do tipo "B" e tipo "A".



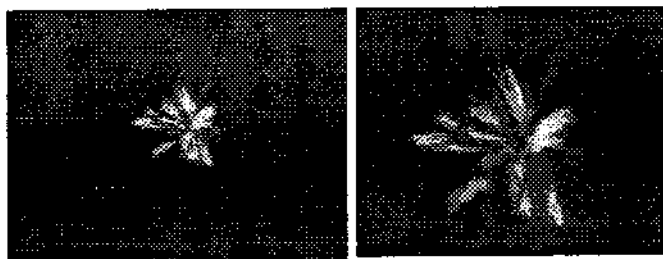
PO/PKO 60/40 antes – 100X



PO/PKO 60/40 depois – 100X

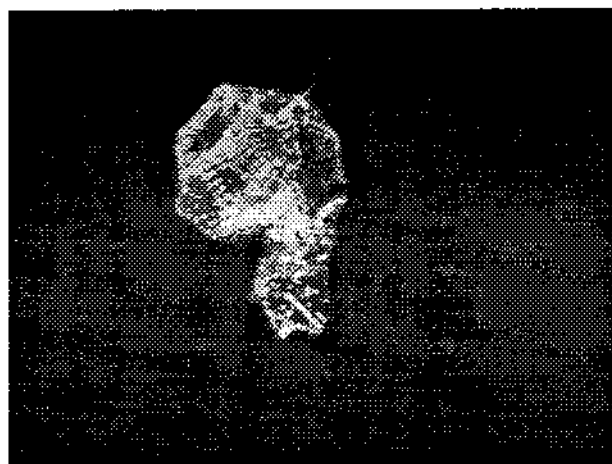


PO/PKO 50/50 antes – 100X

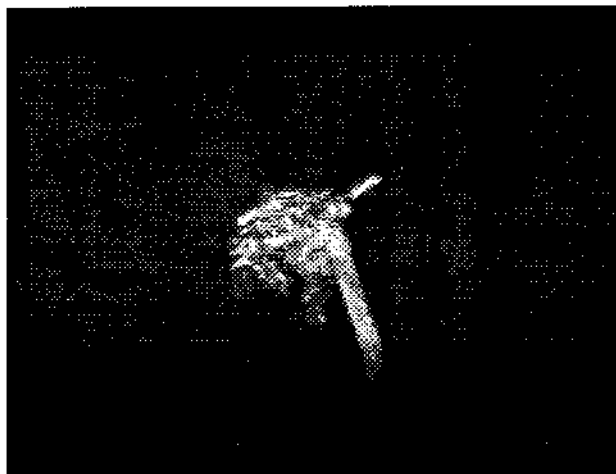


PO/PKO 40/60 antes – 100X e 200X

FIGURA 6 – Cristais de composições de PO/PKO 60/40 antes e depois da interesterificação e 50/50 e 40/60 antes da interesterificação (Visualização à 35°C).



PO/PKO 20/80 antes – 100X



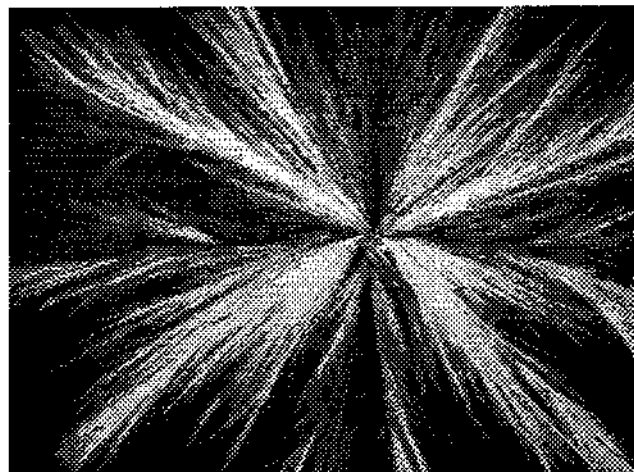
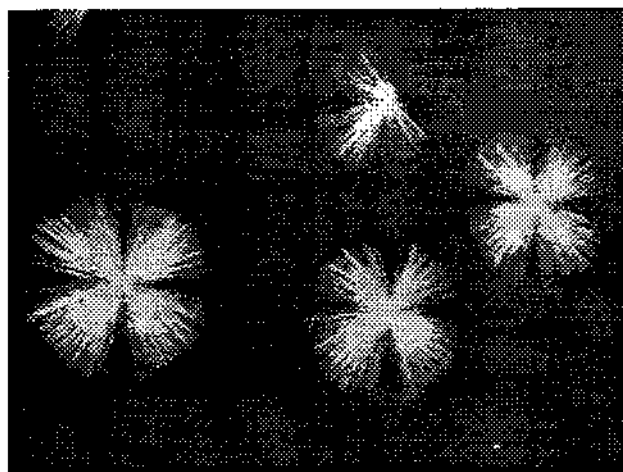
PO/PKO 0/100 antes – 100X

FIGURA 7 – Cristais de composições de PO/PKO 20/80 e 0/100 antes da interesterificação (Visualização a 35°C).

A adição do óleo de palmiste provocou aumento do tamanho do cristal, devido ao fato de que a velocidade de cristalização dos óleos láuricos é bem superior ao do óleo de palma. Segundo YOUNG (1985), apesar das temperaturas de cristalização serem diferentes, esse processo é cerca de nove vezes mais rápido no óleo de palmiste .

Para a temperatura de 25° C, a interesterificação provocou diminuição do tamanho dos cristais, com exceção das frações 50/50 e 40/60. Na temperatura de 35° C, nos três casos possíveis de observação, os cristais diminuíram de tamanho.

A mudança de temperatura de cristalização para a amostra do óleo de palma antes da interesterificação, mostrou um cristal de forma bem definida e que, segundo KLEINERT (1970), é característica da forma β' (beta-prima).



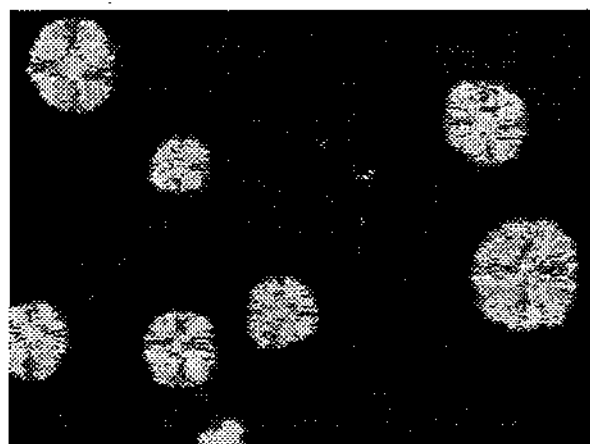
Óleo de palma (35° C - 40X)

Óleo de palmiste interesterificado(25°C-40X)

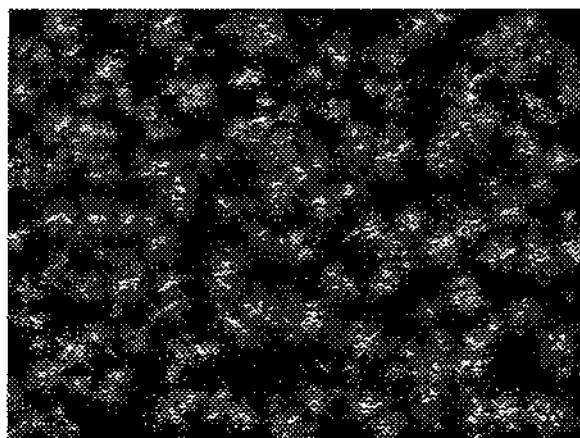
FIGURA 8 – Visualização da estrutura de cristais - beta prima

Os produtos gordurosos exibindo cristais da forma β' (beta-prima) são fundamentais nos produtos gordurosos que requerem plasticidade e boa capacidade de aeração. Neste ponto, aparece o óleo de palma, excelente opção para a formulação de produtos com boas características de espalhabilidade. Apesar dessa condição favorável, seu uso de forma isolada pode levar a produtos com problemas de estruturas quebradiças devido sua lenta velocidade de cristalização (O'BRIEN, 1995; LIDA & ALI, 1998).

Os cristais visualizados na Figura 8, segundo KLEINERT (1970), são da forma β' . No óleo de palma a 25° C, essa forma polimórfica não foi visível, enquanto que para o óleo de palmiste, a reação de interesterificação promoveu modificação da forma cristalina original.



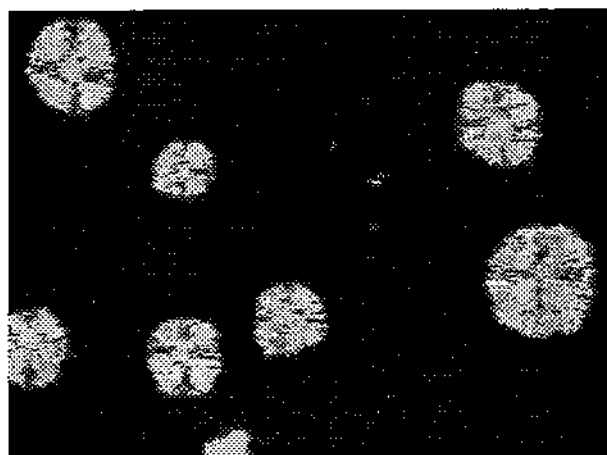
PO/PKO 60/40 antes P.fusão - 30,6°C



PO/PKO 60/40 depois P.fusão-32,7°C

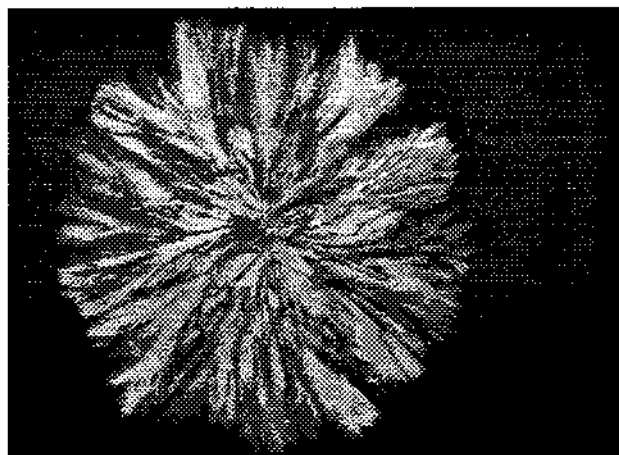
FIGURA 9 – Efeito da interesterificação na cristalização (25°C - 100X)

Em várias frações, a interesterificação provocou aumento do ponto de fusão (Figura 9). A interação entre os diferentes triacilglicerídios, promoveu uma estrutura cristalina mais uniforme, levando a produtos de maior consistência.



PO/PKO 60/40 antes P.fusão - 30,6°C

25°C

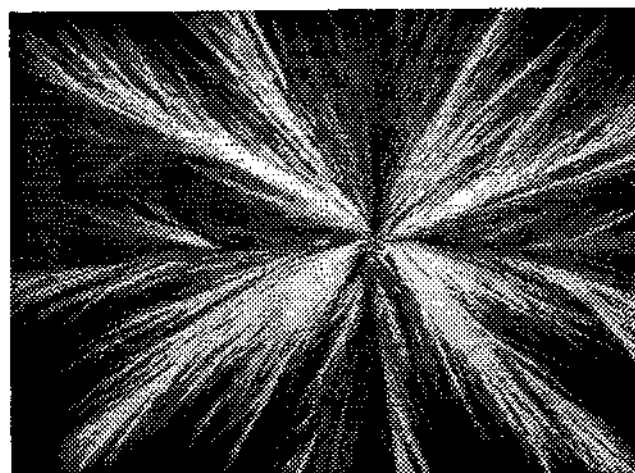
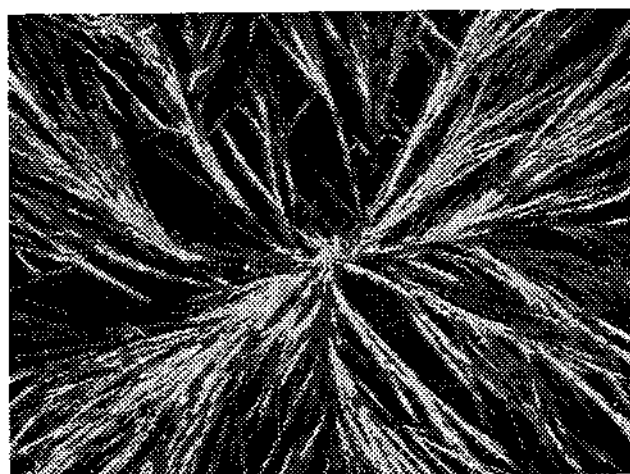


PO/PKO 60/40 antes P.fusão-30,6°C

35°C

FIGURA 10 – Efeito da temperatura no tamanho do cristal. (100X)

A escolha da temperatura para condicionamento das lâminas é fundamental no tamanho do cristal formado. Na fração binária (Figura 10), a área média dos cristais foi de $5940,5 \mu\text{m}^2$ para temperatura de 25°C e $104637,1 \mu\text{m}^2$ a 35°C . Vários autores citam como condicionamento das lâminas, temperaturas abaixo de 10°C para misturas de óleos líquidos e totalmente hidrogenados, antes e depois da interesterificação (HURTOVÁ et al, 1996; ROUSSEAU et al, 1996). Testes preliminares não inclusos neste trabalho, mostraram que o condicionamento em baixas temperaturas das frações estudadas formaram campos visuais totalmente sólidos, sendo impossível a distinção das frações líquidas e sólidas.



Óleo de palmiste antes (25°C - 40X)

Óleo de palmiste depois (25°C - 40X)

FIGURA 11 – Efeito da temperatura na forma do cristal (25°C - 40X)

A reação de interesterificação para o óleo de palmiste puro (Figura 11) alterou a morfologia cristalina, levando à formação de cristais mais organizados. Segundo BERGER & ONG (1985), após a interesterificação, a aplicabilidade do óleo de palmiste é ampliada, devido o aumento de sua plasticidade, característica de cristais beta-prima. O tamanho dos cristais foi reduzido pela metade após a interesterificação.

O efeito da interação entre os óleos de palma e palmiste pode ser melhor entendido através do modelo matemático sugerido por HARE (1974). A Tabela 3 apresenta este modelo, calculado a partir dos dados de área e diâmetro médio dos cristais a 25° C, antes e depois da interesterificação.

TABELA 3 – Estudo da interação entre composições de óleos de palma e palmiste antes e depois da interesterificação, tendo com fator de resposta os valores de área e diâmetro médios.

	Coeficientes			
Área Média (μm^2)	β_1	β_2	$\beta_{1.2}$	R^2
Antes	$1,64 \times 10^5$	$1,57 \times 10^6$	$-3,79 \times 10^6$	0,89317
Depois	$5,13 \times 10^4$	$9,55 \times 10^5$	$-1,93 \times 10^6$	0,98114
Diâmetro Médio (μm)	β_1	β_2	$\beta_{1.2}$	R^2
Antes	204,93	1740,20	-3814,80	0,93881
Depois	49,82	930,50	-1536,86	0,98354

O modelo matemático, calculado pela regressão múltipla para dois componentes, conforme citado por HARE(1974) é o seguinte:

$$Y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{1.2} X_1 \cdot X_2$$

Onde X_1 é a proporção de óleo de palma, X_2 é a proporção de óleo de palmiste. Além disso, o valor de R^2 serve para estimar o ajuste do modelo matemático aos dados obtidos.

A diminuição dos valores absolutos de $\beta_{1,2}$ após a reação de interesterificação comprovou o incremento da compatibilidade entre os óleos de palma e de palmiste.

6.3 - BIBLIOGRAFIA

Berger, K.G.; Ong, S.H. (1985). The industrial uses of palm oil and coconut oils. *Oléagineux*, **40**, 613-621.

Grimaldi, R.; Gonçalves, L.A.G.; Ando, M.Y. (1999). Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. IN: Alternativas tecnológicas para produção de gorduras especiais, Grimaldi, R., cap. 3.

Hare, L.B. (1974). Mixture designs applied to food formulation. *Food Technology*, **28**, 50-62.

Hurtová, S.; Schmidt, S.; Zemanovic, J.; Simon, P.; Sekretar, S. (1996). Random interesterification of fat blends with alkali catalysts. *Fett/Lipid*, **98**, 60-65.

Kleinert, J. (1970). Studies on the formation of fat bloom and methods delaying it. Twenty years of confectionery and chocolate progress, p.175, Pratt, C.D.; Vadetzsky, E.; Langwill, K.E.; McCloskey, K.E.; Schuemann, H.W. (Ed)., Westport.

Lida, H.M.D.N.; Ali, A.R.M. (1998). Physicochemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. *Journal of American Oil Chemist's Society*, **75**, 1625-1631.

Meara, M.L. (1980). Problems of fats in the food industry. *Fats and oils: chemistry and technology*, p.193-213, Hamilton, R.J.; Bhati, A. (Ed). Applied Science,

London.

- O'Brien, R.D. (1995). Soybean oil products utilization: shortenings. Practical handbook of soybean processing and utilization, p.363-379, Erickson, D.R (Ed.), AOCS Press, Champaign.
- Rousseau, D.; Forestière, K.; Hill, A.R.; Marangoni, A.G. (1996). Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 1.Melting behavior and triacylglycerol modifications. Journal of American Oil Chemists' Society, **73**, 963-972.
- Young, F.V.K. (1985). Interchangeability of fats and oils. Journal of American Oil Chemists' Society, **62**, 372-376.

CAPÍTULO 7

**INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA ENTRE ÓLEOS DE PALMA
DESODORIZADO (PO) E PALMISTE DESODORIZADO (PKO).
ESTUDO DOS PERFIS DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO POR
CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)**

Trabalho a ser enviado para publicação na Revista "Grasas Y Aceites"

Interesterificação química entre óleos de palma desodorizado (PO) e palmiste desodorizado (PKO). Estudo dos perfis de fusão e cristalização por calorimetria de varredura diferencial (DSC)

R. Grimaldi; L. Ap. G. Gonçalves

Laboratório de Óleos e Gorduras, DTA, FEA, UNICAMP

Caixa Postal 6091, CEP 13081-970, Campinas, SP

e-mail: grimaldi@fea.unicamp.br

RESUMO

Composições de óleos de palma (PO) e palmiste (PKO) (100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 e 0/100) foram interesterificadas sob condições pré-determinadas (0,4% de metóxido de sódio, 20 minutos, 100°C). As quatorze amostras resultantes, antes e depois da interesterificação foram caracterizadas através de curvas de fusão e cristalização determinadas pela técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC). Os resultados mostraram para curvas de fusão, valores de temperatura "onset" desde -19,6°C para os picos mais insaturados até 20,7° C para os mais saturados. Os maiores valores de entalpia de fusão do pico mais saturado do óleo de palma interesterificado, 38,7 W/g antes e 48,4 W/g depois mostram um grupo saturado mais estável, dificultando sua fusão. A reação de interesterificação, de forma geral, aumentou a velocidade de cristalização das frações e promoveu melhor compatibilidade entre os óleos de palma e palmiste.

7.1 - EXPERIMENTO

7.1.1 - Material

✓ Óleos de palma (PO) e palmiste (PKO) desodorizados, fornecidos pela CRA (Companhia Refinadora da Amazônia).

✓ Misturas de PO/PKO nas proporções 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 e 0/100 originais e submetidas ao processo de interesterificação química nas condições 0,4% MeONa, 20 minutos de reação, 100° C. (GRIMALDI et al, 1999).

✓ Padrões de triacilglicerídios puros (PPP, SSS, POP, SOS), marca FLUKA.

7.1.2 Métodos

✓ Análise Térmica (DSC) – Método AOCS Cj 1-94 (1997).

Equipamento : DSC-7 Thermal Analysis Perkin Elmer

Condições da análise:

Amostra - ~10mg

Curvas de refriamento - 10min - 80°C, 80°C - -40°C (10 °C/min); 30min - -40°C

Curvas de fusão - 1min--40°C, -40°C--80°C (5°C/min)

7.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros de avaliação, calculados a partir dos termogramas obtidos, foram os mesmos citados no trabalho desenvolvido por NASSU (1994). As Tabelas 1 a 8 resumem os dados de temperatura onset (°C), entalpia de fusão e cristalização (W/g), temperatura de pico (°C) e altura de pico (W/g) das curvas de fusão e cristalização obtidas para as composições de PO/PKO antes e depois da reação de interesterificação. A discussão desses resultados será apresentada juntamente com a visualização dos termogramas.

TABELA 1 - Temperatura Onset (°C) em curvas de fusão de composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação.

Amostra	Pico 1	Pico 2	Pico 3
PO/PKO 100/0 a	-8,6	-	20,7
PO/PKO 100/0 d	-18,4	9,9	18,7
PO/PKO 80/20 a	-8,8	9,9	-
PO/PKO 80/20 d	-19,0	6,5	-
PO/PKO 60/40 a	-5,9	5,2	-
PO/PKO 60/40 d	-19,6	0,6	-
PO/PKO 50/50 a	-14,0	4,5	-
PO/PKO 50/50 d	-18,8	11,9	-
PO/PKO 40/60 a	-13,8	7,9	-
PO/PKO 40/60 d	-16,7	13,8	-
PO/PKO 20/80 a	-14,2	14,2	-
PO/PKO 20/80 d	-17,2	15,0	-
PO/PKO 0/100 a	-	18,6	-
PO/PKO 0/100 d	-	15,5	-

a- antes da interesterificação; d- depois da interesterificação

TABELA 2 – Entalpia de fusão (J/g) em composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação.

Amostra	Pico 1	Pico 2	Pico 3
PO/PKO 100/0 a	42,21	-	38,70
PO/PKO 100/0 d	16,16	10,45	48,40
PO/PKO 80/20 a	22,02	56,62	-
PO/PKO 80/20 d	7,28	80,84	-
PO/PKO 60/40 a	4,17	80,92	-
PO/PKO 60/40 d	1,11	90,67	-
PO/PKO 50/50 a	2,03	84,76	-
PO/PKO 50/50 d	2,71	79,49	-
PO/PKO 40/60 a	3,10	98,04	-
PO/PKO 40/60 d	2,57	68,61	-
PO/PKO 20/80 a	1,82	98,45	-
PO/PKO 20/80 d	1,99	82,39	-
PO/PKO 0/100 a	-	112,54	-
PO/PKO 0/100 d	-	96,43	-

a- antes da interesterificação; d- depois da interesterificação

TABELA 3 - Temperatura de pico (°C) em curvas de fusão de composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação.

Amostra	Pico 1	Pico 2	Pico 3
PO/PKO 100/0 a	5,9	24,8	-
PO/PKO 100/0 d	0,4	13,9	27,2
PO/PKO 80/20 a	5,3	22,1	-
PO/PKO 80/20 d	-2,5	22,9	-
PO/PKO 60/40 a	0,3	23,1	-
PO/PKO 60/40 d	-15,2	22,9	-
PO/PKO 50/50 a	-7,1	23,6	-
PO/PKO 50/50 d	-14,7	29,6	-
PO/PKO 40/60 a	-7,1	25,1	-
PO/PKO 40/60 d	-12,6	30,9	-
PO/PKO 20/80 a	-10,7	27,7	-
PO/PKO 20/80 d	-12,9	29,5	-
PO/PKO 0/100 a	-	29,1	-
PO/PKO 0/100 d	-	29,4	-

a- antes da interesterificação; d- depois da interesterificação

TABELA 4 – Altura do pico (W/g) em curvas de fusão de composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação.

Amostra	Pico 1	Pico 2	Pico 3
PO/PKO 100/0 a	0,22	0,17	-
PO/PKO 100/0 d	0,09	0,19	0,18
PO/PKO 80/20 a	0,14	0,24	-
PO/PKO 80/20 d	0,05	0,24	-
PO/PKO 60/40 a	0,04	0,36	-
PO/PKO 60/40 d	0,02	0,28	-
PO/PKO 50/50 a	0,02	0,42	-
PO/PKO 50/50 d	0,05	0,34	-
PO/PKO 40/60 a	0,03	0,49	-
PO/PKO 40/60 d	0,05	0,34	-
PO/PKO 20/80 a	0,03	0,64	-
PO/PKO 20/80 d	0,04	0,52	-
PO/PKO 0/100 a	-	0,93	-
PO/PKO 0/100 d	-	0,73	-

a- antes da interesterificação; d- depois da interesterificação

TABELA 5 - Temperatura Onset (°C) em curvas de cristalização de composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação.

Amostra	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
PO/PKO 100/0 a	7,7	21,2	-	-
PO/PKO 100/0 d	9,1	24,7	-	-
PO/PKO 80/20 a	5,4	18,4	-	-
PO/PKO 80/20 d	5,9	20,0	-	-
PO/PKO 60/40 a	0,1	15,9	-	-
PO/PKO 60/40 d	-20,1	7,9	17,5	-
PO/PKO 50/50 a	-10,2	4,7	14,5	-
PO/PKO 50/50 d	6,2	15,3	-	-
PO/PKO 40/60 a	-10,2	-1,3	7,6	12,7
PO/PKO 40/60 d	6,3	13,9	-	-
PO/PKO 20/80 a	-2,6	10,3	-	-
PO/PKO 20/80 d	6,1	11,4	-	-
PO/PKO 0/100 a	3,9	10,3	-	-
PO/PKO 0/100 d	6,1	10,7	-	-

a- antes da interesterificação; d- depois da interesterificação

TABELA 6 – Entalpia de cristalização (J/g) de composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação.

Amostra	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
PO/PKO 100/0 a	-40,59	-12,99	-	-
PO/PKO 100/0 d	-32,35	-15,19	-	-
PO/PKO 80/20 a	-3,14	-12,86	-9,90	-
PO/PKO 80/20 d	-26,57	-12,59	-	-
PO/PKO 60/40 a	-28,03	-7,10	-	-
PO/PKO 60/40 d	-6,93	-17,63	-13,11	-
PO/PKO 50/50 a	-1,19	-14,21	-5,03	-
PO/PKO 50/50 d	-38,96	-12,39	-	-
PO/PKO 40/60 a	-3,31	-3,47	-5,22	-12,73
PO/PKO 40/60 d	-38,70	-9,72	-	-
PO/PKO 20/80 a	-12,20	-21,59	-	-
PO/PKO 20/80 d	-37,46	-11,60	-	-
PO/PKO 0/100 a	-29,22	-16,85	-	-
PO/PKO 0/100 d	-26,33	-12,71	-	-

a- antes da interesterificação; d- depois da interesterificação

TABELA 7 - Temperatura de pico (°C) em curvas de cristalização de composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação.

Amostra	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
PO/PKO 100/0 a	4,8	19,5	-	-
PO/PKO 100/0 d	6,9	22,8	-	-
PO/PKO 80/20 a	-10,7	2,3	16,1	-
PO/PKO 80/20 d	3,3	17,8	-	-
PO/PKO 60/40 a	-3,7	13,6	-	-
PO/PKO 60/40 d	-25,2	-1,4	15,5	-
PO/PKO 50/50 a	-14,2	-1,7	11,9	-
PO/PKO 50/50 d	-1,5	13,5	-	-
PO/PKO 40/60 a	-14,3	-4,2	3,7	10,8
PO/PKO 40/60 d	1,6	12,6	-	-
PO/PKO 20/80 a	-8,5	7,9	-	-
PO/PKO 20/80 d	2,3	10,0	-	-
PO/PKO 0/100 a	0,5	8,1	-	-
PO/PKO 0/100 d	3,2	8,7	-	-

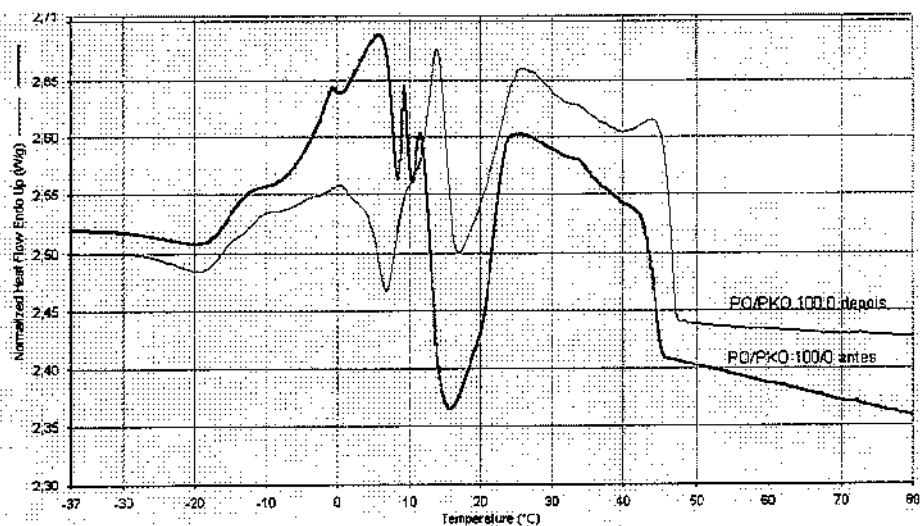
a- antes da interesterificação; d- depois da interesterificação

TABELA 8 – Altura do pico (W/g) em curvas de cristalização de composições de PO/PKO antes e depois da interesterificação.

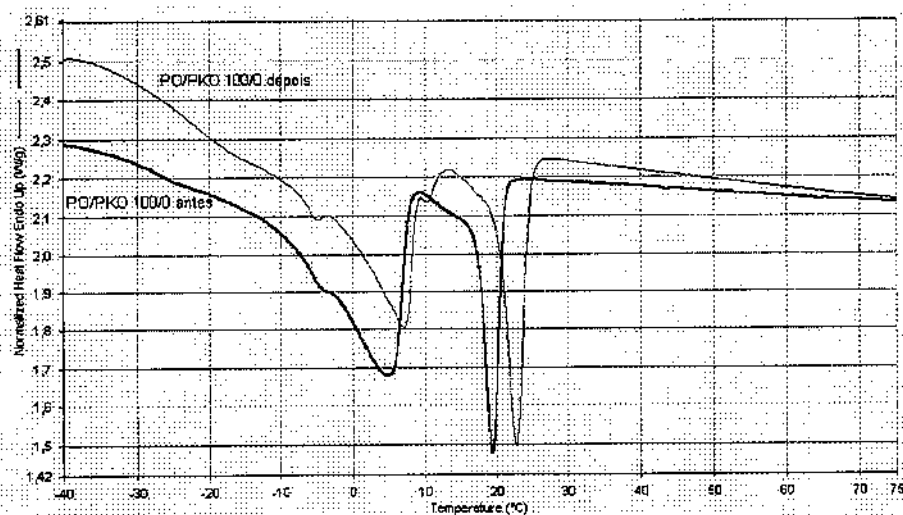
Amostra	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
PO/PKO 100/0 a	-0,49	-0,71	-	-
PO/PKO 100/0 d	-0,43	-0,74	-	-
PO/PKO 80/20 a	-0,20	-0,30	-0,46	-
PO/PKO 80/20 d	-0,32	-0,61	-	-
PO/PKO 60/40 a	-0,71	-0,36	-	-
PO/PKO 60/40 d	-0,18	-0,20	-0,67	-
PO/PKO 50/50 a	-0,06	-0,27	-0,27	-
PO/PKO 50/50 d	-0,61	-0,68	-	-
PO/PKO 40/60 a	-0,11	-0,14	-0,18	-0,28
PO/PKO 40/60 d	-0,84	-0,71	-	-
PO/PKO 20/80 a	-0,28	-0,75	-	-
PO/PKO 20/80 d	-1,12	-0,96	-	-
PO/PKO 0/100 a	-1,13	-0,86	-	-
PO/PKO 0/100 d	-1,04	-0,97	-	-

a- antes da interesterificação; d- depois da interesterificação

A partir desses dados, podemos visualizar os termogramas obtidos, representados nas figuras a seguir.



(a)



(b)

FIGURA 1 – Curvas de fusão (a) e cristalização (b) de óleo de palma (PO) antes e depois da interesterificação.

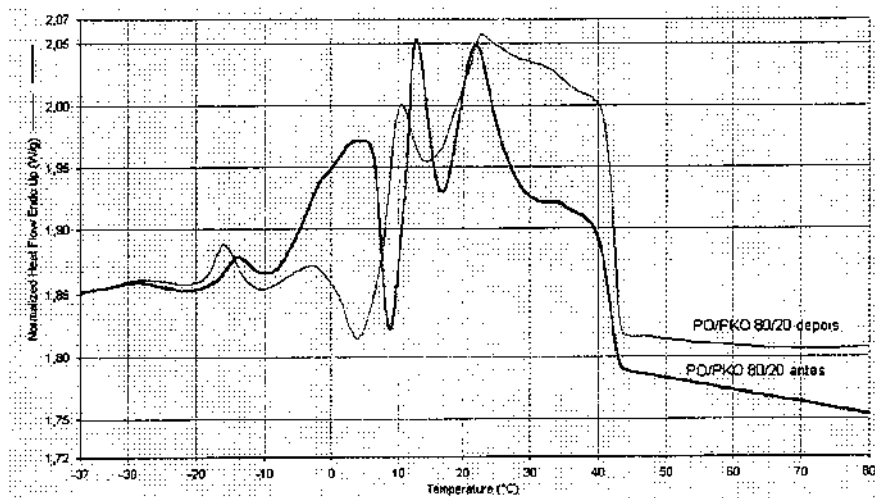
Após a interesterificação, verifica-se a exclusão da área abaixo da linha de base na curva de fusão, relacionada ao fato de que o processo aumentou a velocidade de cristalização, evitando que haja simultânea cristalização associada no processo de fusão. Segundo NASSU (1994), a porção da curva abaixo da linha

de base corresponde a um efeito exotérmico, ou seja, a recristalização de uma parcela da gordura seguida de sua fusão junto da fração sólida do óleo de palma.

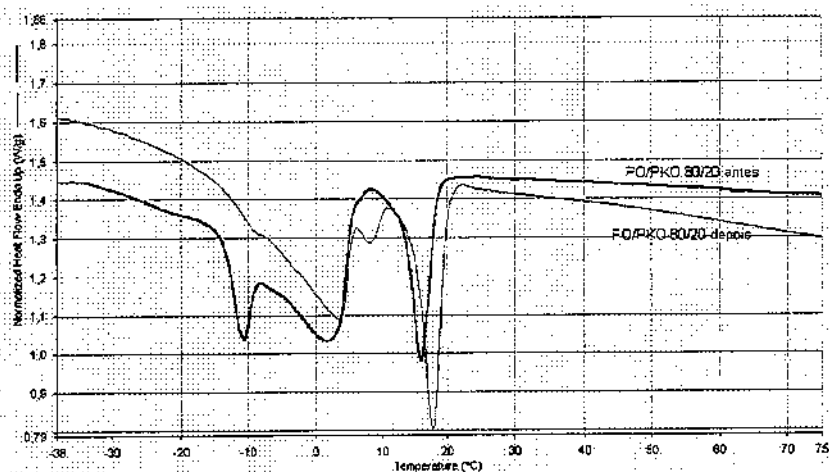
Esse comportamento de cristalização simultânea com fusão foi estudado por CEBULA & SMITH (1991). Neste trabalho, estudou-se o efeito da variação das velocidades de cristalização e fusão nos termogramas de triacilglicerídios puros (POP e POS). Após rápida cristalização do POP, diferentes taxas de aquecimento mostraram várias transições polimórficas para a mesma amostra original.

Na amostra interesterificada, observa-se o aparecimento de um pico intermediário de alta intensidade (altura = 0,19 W/g) e estreito, indicando provavelmente que houve a formação de uma forma polimórfica mais estável que na amostra original, onde nesta área, parte ainda estava se cristalizando.

A associação com a curva de cristalização (b) indica que, após a interesterificação, o óleo de palma sofreu um deslocamento dos dois picos, indício de sua maior velocidade de cristalização. Os valores 4,8 e 19,5°C antes e 6,9 e 22,8°C depois, relacionados às temperaturas de pico, servem para comprovação desse efeito.



(a)



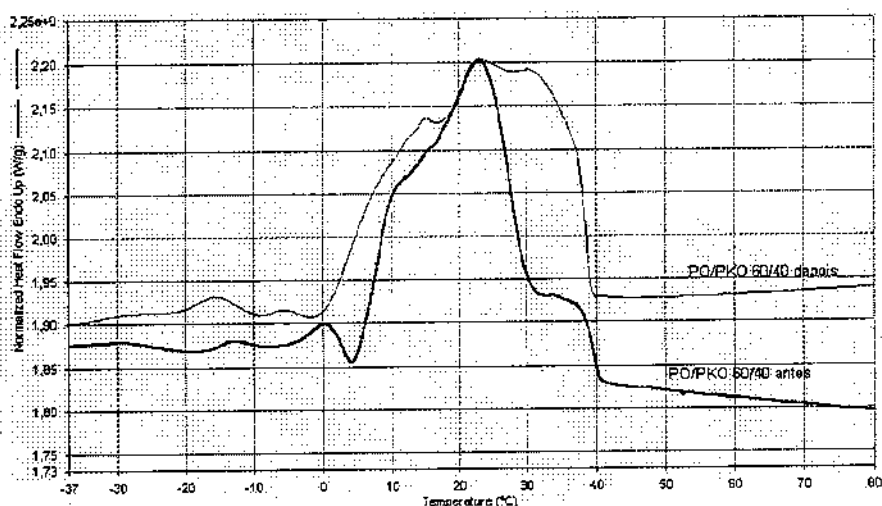
(b)

FIGURA 2 – Curvas de fusão(a) e cristalização(b) da mistura binária PO/PKO 80/20.

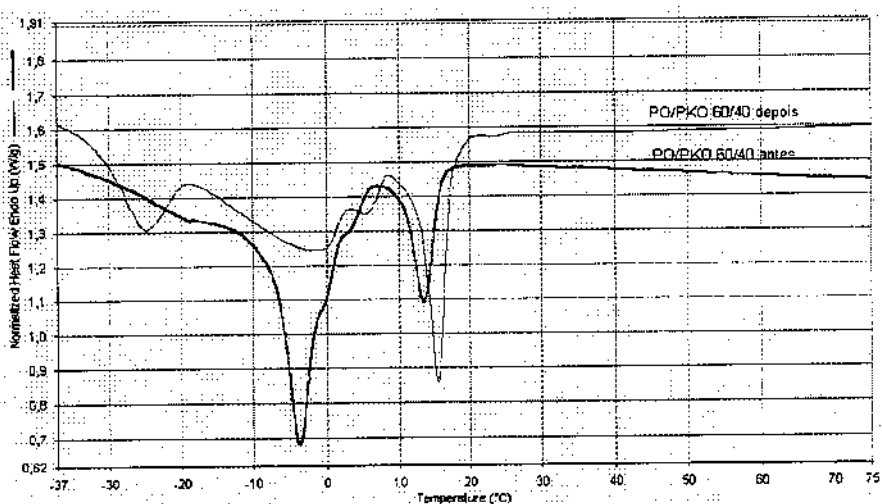
A amostra PO/PKO 80/20 quando observada em termos de fusão apresentou vários picos antes da interesterificação que, mesmo após a reação e nas condições de velocidade empregadas, não sofreram grandes melhorias, sendo visível apenas uma mudança na região mais insaturada ($\sim 0^{\circ}\text{C}$). O

termograma bastante complexo pode sugerir grande imiscibilidade entre os triacilglicerídios presentes.

Indícios do efeito da interesterificação são dados pelos valores de entalpia de fusão (J/g), denotando que, após a reação, a fusão foi mais fácil no primeiro pico (7,28 J/g) e mais difícil no segundo (80,84 J/g)). Por outro lado, na cristalização a interesterificação foi capaz de eliminar o pico mais insaturado, porém apresentando uma banda insaturada muito larga.



(a)

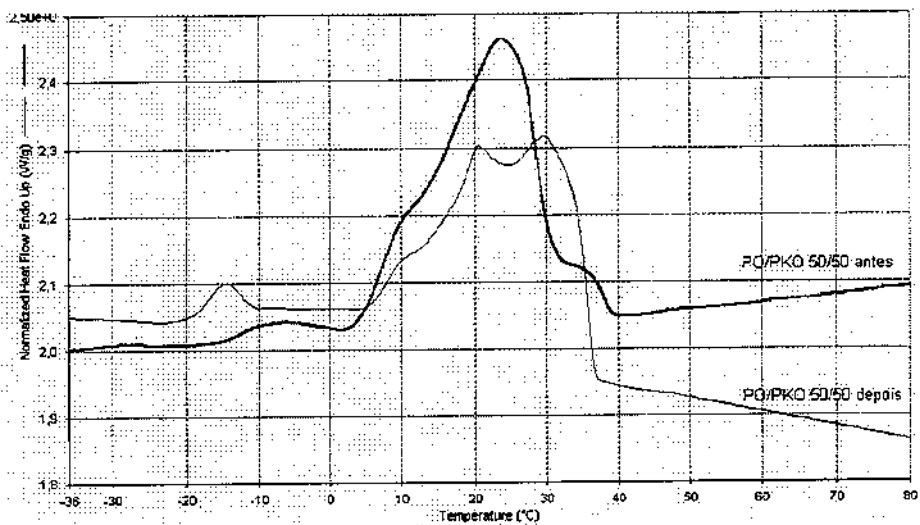


(b)

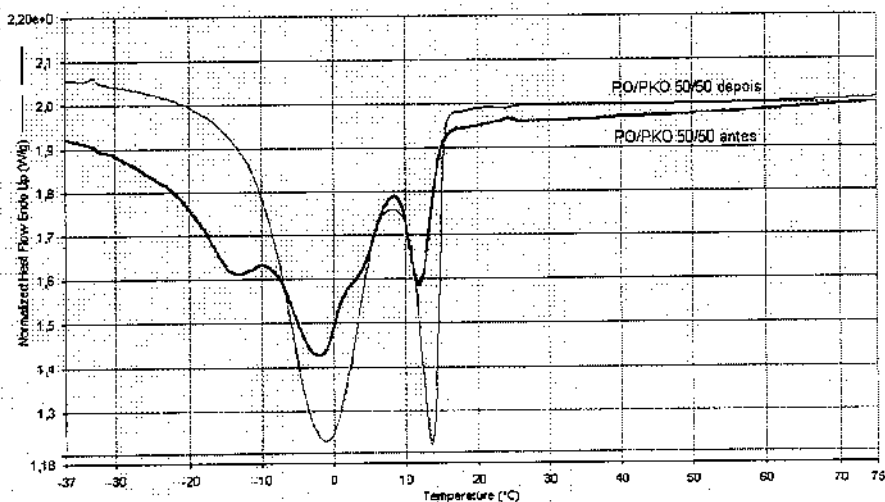
FIGURA 3 – Curvas de fusão(a) e cristalização(b) da mistura binária PO/PKO 60/40.

A partir desse teor de óleo de palmiste (40%), a curva de fusão praticamente tornou-se um pico único e extremamente largo, sem distinção de grupos. Na curva de cristalização, a interesterificação promoveu a exclusão de um pico intenso na região dos insaturados, mas ainda apresentou bandas largas e de baixa intensidade nesta região.

As Figuras 4, 5 e 6 serão discutidas em grupo, pois os comportamentos foram semelhantes.

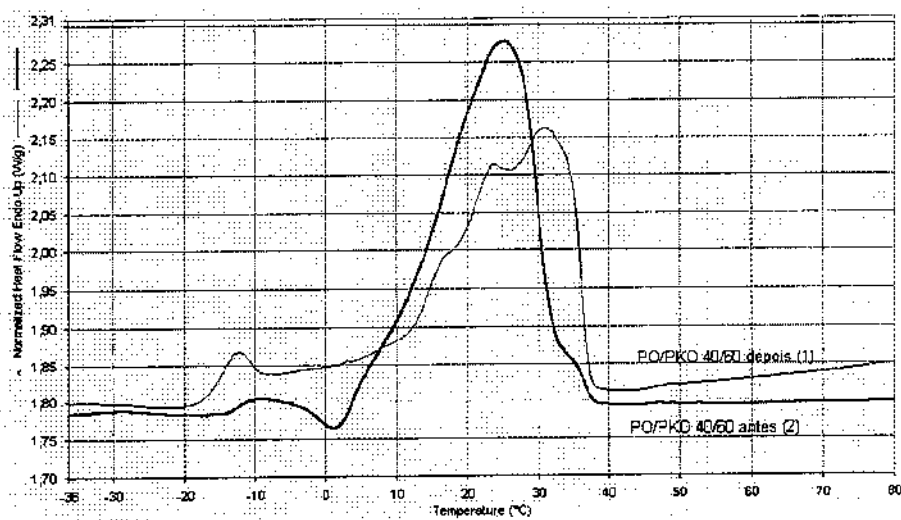


(a)

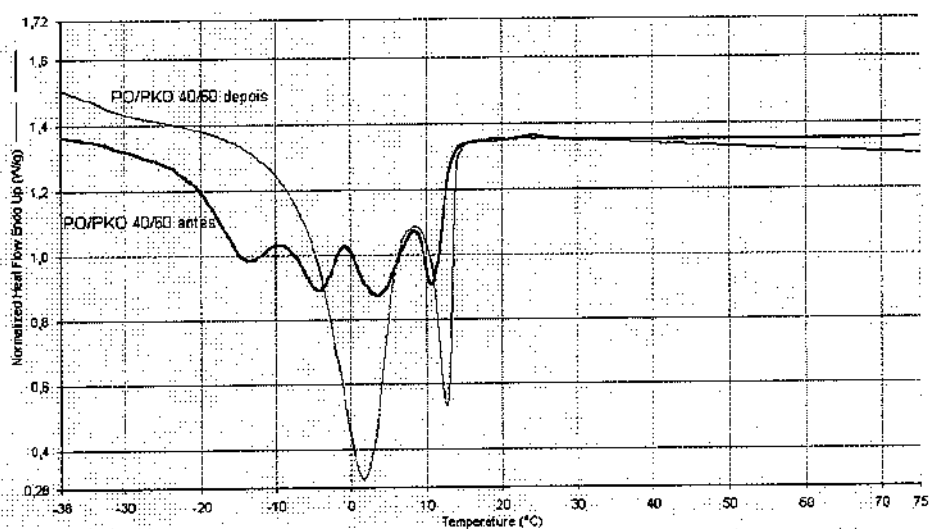


(b)

FIGURA 4 – Curvas de fusão(a) e cristalização(b) da mistura binária PO/PKO 50/50.

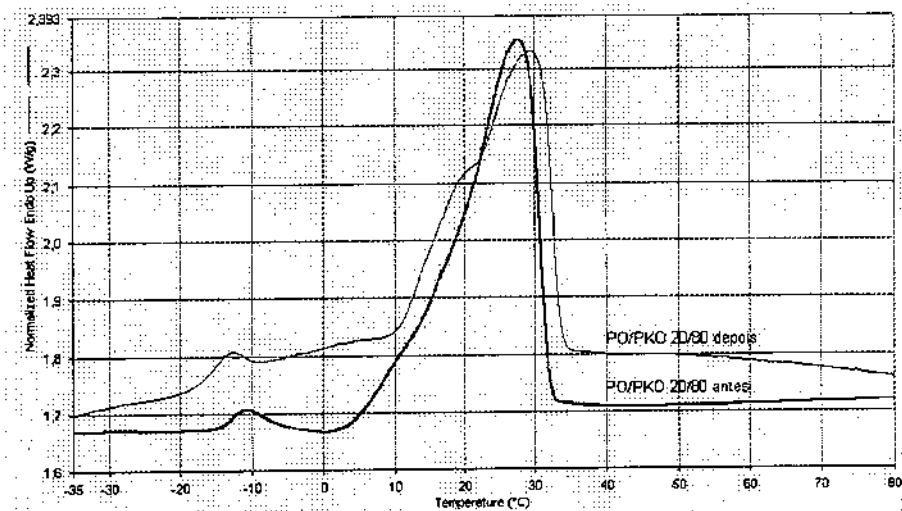


(a)

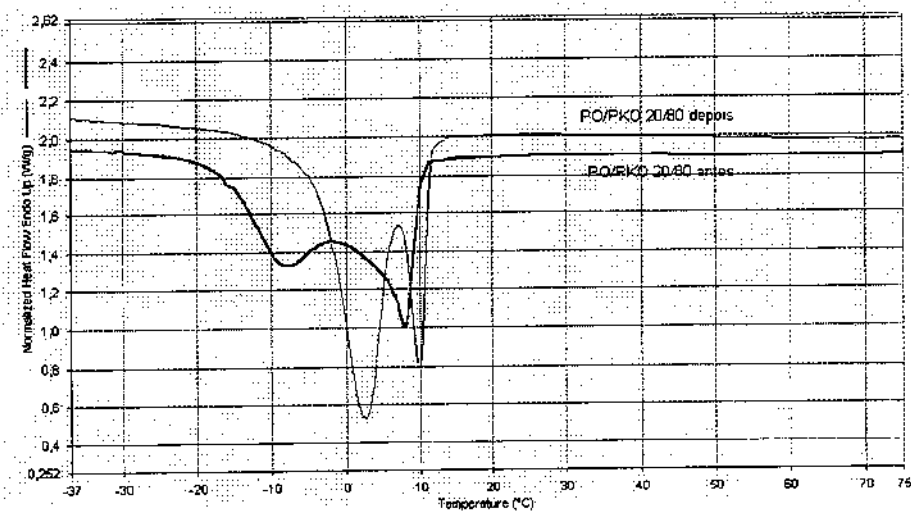


(b)

FIGURA 5 – Curvas de fusão(a) e cristalização(b) da mistura binária PO/PKO 40/60.



(a)



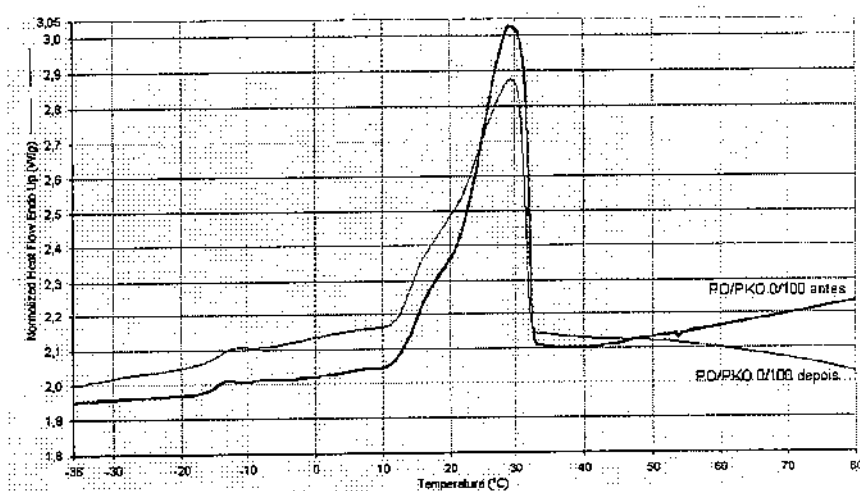
(b)

FIGURA 6 – Curvas de fusão(a) e cristalização(b) da mistura binária PO/PKO 20/80.

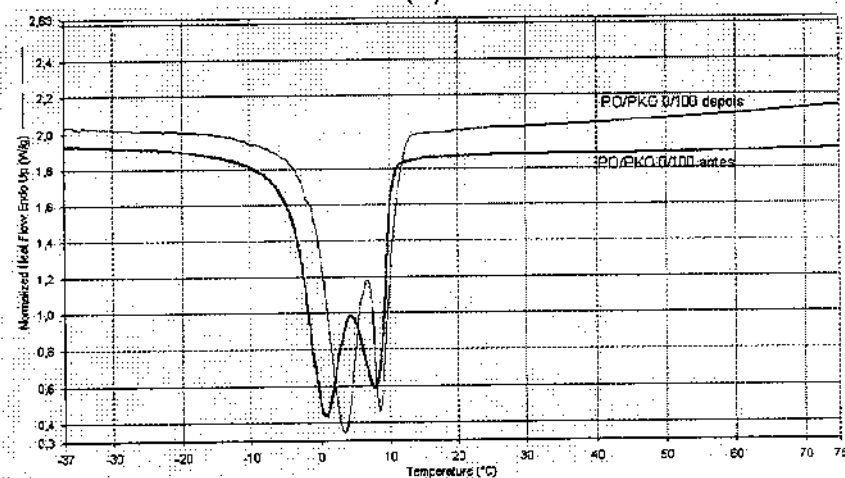
Nas curvas de fusão, depois da interesterificação, houve o aparecimento de um pequeno pico na região dos triacilglicerídios insaturados ($\sim 15^{\circ}\text{C}$). Outra evidência, tal qual na amostra de óleo de palma pura, foi que a velocidade de

cristalização aumentou com a interesterificação, confirmado inclusive na região dos triacilglicerídios saturados, onde se denota o início de desdobramento do único pico anterior.

Nas curvas de cristalização, o processo de interesterificação promoveu uma melhor intersolubilidade dos triacilglicerídios presentes, apresentando dois picos agudos e bem resolvidos nas duas regiões (saturados e insaturados), ao contrário da forma original onde, no caso da fração 40/60, havia a presença de 4 picos.



(a)



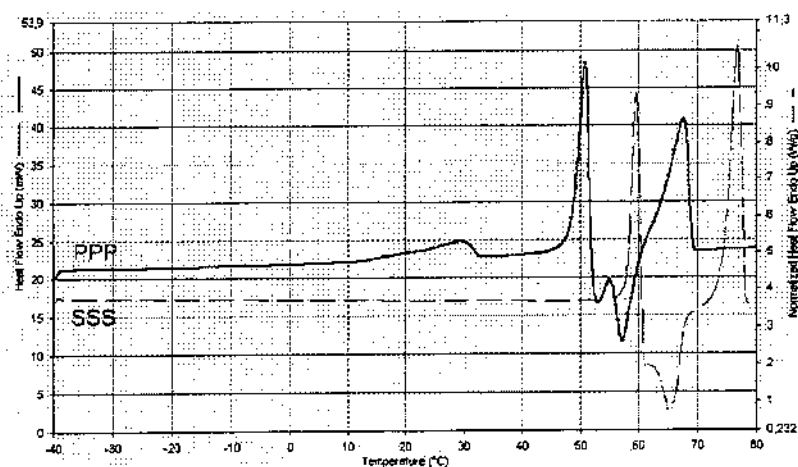
(b)

FIGURA 7 – Curvas de fusão (a) e cristalização (b) de óleo de palmiste (PKO) antes e depois da interesterificação.

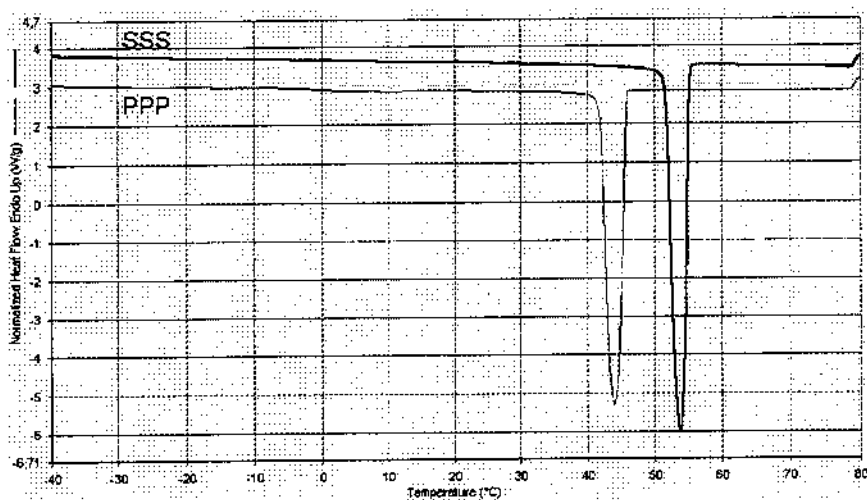
O óleo de palmiste puro apresentou um único pico de fusão, característico de sua grande concentração de triacilglicerídios trisaturados. Como sua velocidade de cristalização é alta não observou-se, nas condições de fusão empregadas, diferenças marcantes no seu perfil de derretimento. A curva de cristalização do PKO puro antes e depois da interesterificação denota 2 picos sem uma divisão precisa. Segundo ROSSEL (1975), não existe concentração suficiente de grupos insaturados que justifique a formação do 2º pico. Provavelmente, esse duplo pico possa ser atribuído a modificações polimórficas e ao efeito da intersolubilização dos triacilglicerídios saturados. YOUNG (1985) relatou que o óleo de palmiste é o que apresenta a maior velocidade de cristalização, sendo esse valor cerca de 9 vezes superior ao óleo de palma.

KAISERSBERGER (1989) realizou a caracterização térmica de vários óleos e gorduras e concluiu que a faixa de fusão e formato das curvas são resultados de vários efeitos combinados, destacando-se sua composição triacilglicerídica, polimorfismo e história térmica.

Nas mesmas condições empregadas para as amostras de PO e PKO, obteve-se os termogramas de fusão e cristalização de triacilglicerídios puros. As Figuras 8 e 9 mostram, respectivamente, as curvas características de triacilglicerídios trisaturados (PPP e SSS) e Disaturados (POP e SOS).



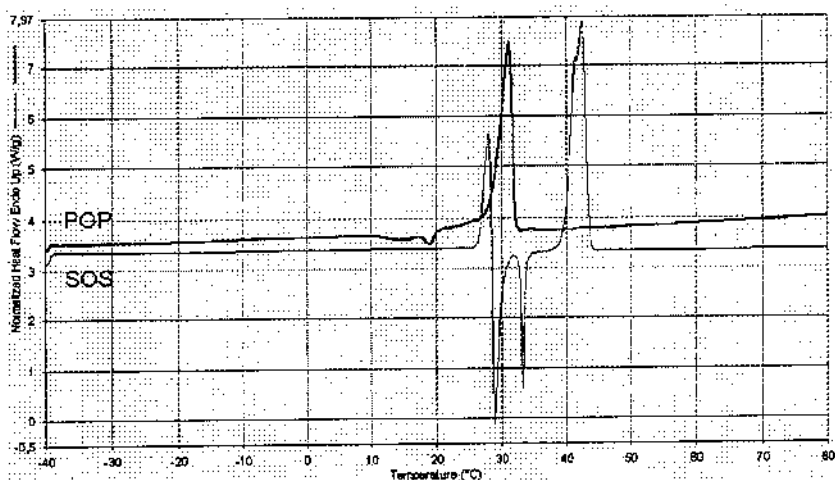
(a)



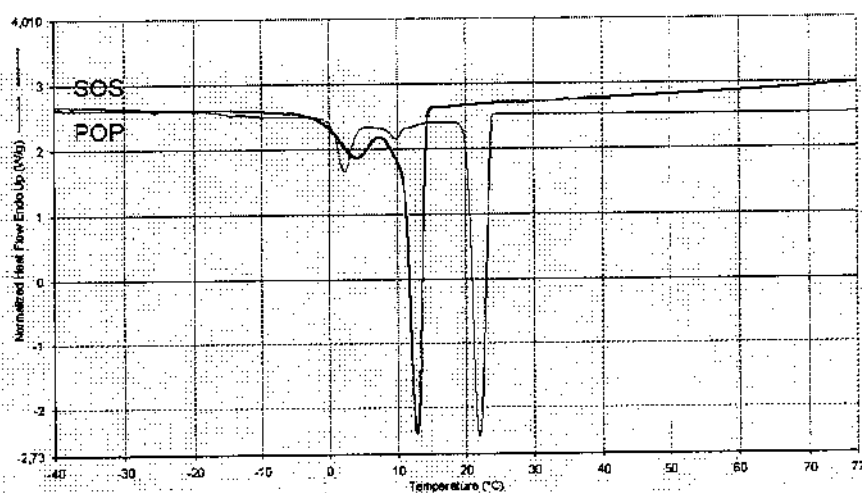
(b)

FIGURA 8 – Curvas de fusão (a) e cristalização (b) de triacilglicerídios puros.

P – ácido pamítico; S – ácido esteárico.



(a)



(b)

FIGURA 9 – Curvas de fusão (a) e cristalização (b) de triacilglicerídios puros.

P – ácido pamítico; S – ácido esteárico; O – ácido oléico.

O efeito da cristalização associada à fusão, citado por CEBULA & SMITH (1991), foi claramente notado nas curvas de fusão dos quatro TG puros. Por tratar-se de compostos puros, ao contrário dos óleos de palma e palmiste, pôde-se verificar também formas polimórficas diferentes. Nas curvas de cristalização, com exceção do POP e SOS, os outros dois compostos apresentaram perfis

característicos, ou seja, picos agudos e estreitos. O ponto de fusão superior dos triacilglicerídios que contêm o ácido esteárico foi claramente mostrado nos termogramas.

7.3 - BIBLIOGRAFIA

AOCS (1995). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society. Champaign, I.L., 4rd Ed.

Cebula, D.J.; Smith, K.S. (1991). Differential scanning of confectionery fats. Pure tryglicerides: effects of cooling and heating rate variation. Journal of American Oil Chemist's Society, Champaign, **68**, 591-595.

Grimaldi, R.; Gonçalves, L.A.G.; Ando, M.Y. (1999). Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. IN: Alternativas tecnológicas para produção de gorduras especiais, Grimaldi, R.,cap. 3.

Kaisersberger, E. (1989). DSC investigations of thermal characterization of edible fats and oils. Thremochimica Acta, **151**, 83-90.

Nassu, R.T. (1994). Estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC). - Tese (Mestrado), Depto de Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.

Rossell, J.B. (1975). Differential scanning calorimetry of palm kernel oil products. Journal of American Oil Chemist's Society, **52**, 505-511.

Young, F.V.K. (1985). Interchangeability of fats and oils. Journal of American Oil Chemist's Society, **62**, 372-376.

CONCLUSÕES

- As gorduras hidrogenadas disponíveis no comércio brasileiro, apresentam ainda elevados teores de isômeros trans, sendo encontrados neste trabalho teores de 1,3 a 49,3%, para diversas aplicações.

- A reação de interesterificação química, apesar de estar disponível industrialmente, deve ser sempre otimizada. No caso dos óleos de palma e palmiste, em escala laboratorial, as condições ideais foram 0,4% de MeONa, 100°C e 20 minutos de reação, sob vácuo e agitação intensa.

- O monitoramento da interesterificação através de técnicas cromatográficas para quantificação dos triglicerídios e dos ácidos graxos no carbono 2, foi útil apenas para constatação dos produtos da reação.

- Resultados de conteúdo de gordura sólida e consistência indicaram melhoria da plasticidade nos produtos interesterificados, associado à melhor intersolubilidade das frações lipídicas.

- Alterações das formas e tamanhos dos cristais das frações interesterificadas, evidenciaram as tendências de diferentes polimorfismos paralelamente a maior velocidade de cristalização.

- Perfis de cristalização das amostras interesterificadas, nas condições empregadas neste trabalho, revelaram de forma geral, melhor compatibilidade entre as frações, resultando em picos mais definidos.

- A diminuição do efeito eutético entre os óleos de palma e palmiste foi constatada nas frações interesterificadas através dos modelos matemáticos, tendo como base os valores de conteúdo de gordura sólida, "yield value", área e diâmetro dos cristais.

- Considerando-se todos os parâmetros aqui analisados, pode-se sugerir industrialmente o uso das frações PO/PKO 80/20 e 60/40 como base para formulação de produtos de diferentes aplicações, produtos estes com baixo teor de isômeros trans e com excelente plasticidade.

- A fração PO/PKO 80/20 interesterificada apresentou perfil de sólidos semelhante ao obtido pela amostra 4, com indicação de uso para massas de biscoitos, pães e bolos. O efeito na consistência, provocado pelos ácidos graxos trans da amostra 4, foi compensado pelo maior teor de ácido palmítico, ácido este fundamental na plasticidade de produtos formulados.