UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Curso de Pós-graduação em
Ciência dos Alimentos
Área de Bromatologia

DESENVOLVIMENTO DE BASES GORDUROSAS PARA
MARGARINAS CREMOSAS POR INTERESTERIFICAÇÃO

LUIZ ANTONIO GIOIELLI

Tese para obtenção do grau de
DOUTOR

Orientador:

Prof. Dr. RENATO BARUFFALDI

10963

São Paulo

1985

À minha esposa
Maria Lúcia.

Aos meus filhos
Maria Fernanda e
Luiz Henrique.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Renato Baruffaldi, pela orientação e incentivo.

Ao Prof.Dr. Eugênio Aquarone, pelo convite para o ingresso na carreira universitária.

Aos colegas Prof.Dr. Michele Vitolo, Prof. Ricardo Schuch e Prof. Ronaldo Nogueira de Moraes Pitombo, pelo auxílio e sugestões.

À Farmacêutica-bioquímica Etsuka Otaki pela valiosa colaboração na parte experimental.

À Anderson Clayton S.A., na pessoa do Farmacêutico Deodato Rodrigues Alves, pelo auxílio e informações prestadas.

À SANBRA, Sociedade Algodoeira do Nordeste Brasileiro S.A., pela possibilidade de acesso à sua biblioteca.

À Maria Amélia Rocha Costa, pela revisão das referências bibliográficas.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Í N D I C E

	Pág.
INTRODUÇÃO	1
1. Métodos de modificação	3
1.1 - Fracionamento	3
1.2 - Hidrogenação	4
1.3 - Interesterificação	6
1.3.1 - Mudanças de composição	7
1.3.2 - Métodos de detecção	10
1.3.3 - Processo industrial	11
1.3.4 - Aplicações	12
1.3.5 - Interesterificação dirigida	13
1.3.6 - Interesterificação catalisada por enzimas	14
2. Margarina	14
2.1 - Fabricação de margarina	18
OBJETIVOS	20
MATERIAIS E MÉTODOS	22
1. Materiais	22
2. Métodos	22
2.1 - Acidez	22
2.2 - Índice de peróxido	22
2.3 - Ponto de fusão e ponto de amolecimento ...	22
2.4 - Matéria insaponificável	23
2.5 - Índice de saponificação	23

	Pág.
2.6 - Índice de iodo	23
2.7 - Índice de gordura sólida	23
2.8 - Esterificação de ácidos graxos	23
2.9 - Composição em ácidos graxos	23
2.10 - Composição em triglicérides	25
2.11 - Hidrólise enzimática	26
2.12 - Estabilidade à oxidação	26
2.13 - Consistência	26
2.14 - Cálculo da composição glicerídica	26
PARTE EXPERIMENTAL	29
1. Caracterização das matérias-primas	29
2. Reações de interesterificação	30
3. Mistura de gorduras rearranjadas isoladamente....	32
4. Adição do óleo de soja	32
5. Preparação de margarinas	33
RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
1. Matérias-primas	35
2. Reações de interesterificação	39
2.1 - Pontos de fusão e de amolecimento	39
2.2 - Índice de gordura sólida	50
2.3 - Composição em ácidos graxos	62
2.4 - Composição em triglicérides	82
2.5 - Estabilidade à oxidação	104
3. Mistura de gorduras rearranjadas e adição do óleo de soja	112
4. Preparação de margarinas	130

	Pág.
CONCLUSÕES	132
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134

INTRODUÇÃO

Os óleos e gorduras desempenham importante papel na alimentação humana. Suas principais funções são relacionadas a seguir (22, 39):

- participam como fonte calórica na dieta;
- suprem necessidades nutricionais específicas, como os ácidos graxos essenciais;
- atuam como agentes protetores e transportadores de vitaminas lipossolúveis;
- exercem ação lubrificante;
- contribuem na ação de leveza pelo aprisionamento do ar em massas e sorvetes;
- atuam como meio de transferência de calor nas frituras;
- contribuem no paladar e na saciedade.

Comercialmente são apresentados nas formas de óleos de mesa para tempero, óleos e gorduras para fritura, manteiga, margarina e gordura vegetal hidrogenada. Além destes, são incorporados na confecção de numerosos outros produtos, como pães, bolos, biscoitos, chocolates, sorvetes e maioneses.

A produção mundial de óleos e gorduras comestíveis encontra-se atualmente na casa dos 60 milhões de

toneladas anuais (16, 92). Aproximadamente 2/3 desse total são representados por produtos de origem vegetal. Entre estes, os de maior produção são os óleos de soja, palma, girassol, colza, algodão, amendoim, coco e oliva (16, 31, 48, 92).

A produção total brasileira de óleos vegetais para 1984 é estimada em 2,6 milhões de toneladas, compreendida por 2,4 milhões de toneladas de óleo de soja, 140.000 toneladas de óleo de algodão, 46.000 t de óleo de amendoim e 21.000 t de azeite de dendê (31). A produção de gordura de babaçu nos últimos anos tem se situado na faixa de 100.000 - 150.000 t anuais (39, 71, 94).

Para atender às diferentes aplicações mencionadas, os óleos e gorduras devem respeitar exigências específicas para cada caso. Estas, nem sempre podem ser satisfeitas por produtos obtidos da natureza ou por aqueles cujas fontes naturais existem em pequena quantidade, sendo exemplos típicos a gordura de cacau e a manteiga.

Para suprir essas necessidades do mercado e para fornecer produtos uniformes a partir de matérias-primas variáveis, técnicas de modificação de óleos e gorduras permitem maior flexibilidade de escolha da matéria-prima e ajudam a equilibrar as tendências entre disponibilidade local e demanda.

No estágio atual, esses métodos estão tão firmemente estabelecidos e são aplicados em escala tão grande que seria praticamente impossível atender aos pa-

drões de mercado sem o uso de técnicas de modificação (22).

1. MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO

Os métodos de modificação de óleos e gorduras podem ser divididos em três níveis (22).

No primeiro nível, representado pelo fracionamento, tanto os ácidos graxos como os triglicérides permanecem inalterados. É simplesmente uma separação física dos triglicérides.

No nível intermediário, representado pela interesterificação, os ácidos graxos permanecem inalterados, mas são redistribuídos, criando novas estruturas.

No terceiro nível, representado pela hidrogenação, as ligações éster nos triglicérides não se alteram, mas os ácidos graxos são modificados por saturação, isomerização espacial ou de posição.

Em muitos casos, aplicam-se combinações de técnicas, a fim de conseguir resultado específico desejado.

1.1 - Fracionamento

A operação de fracionamento é basicamente a separação de óleos e gorduras em duas ou mais frações com diferentes pontos de fusão.

O fracionamento, nas operações de larga escala, é obtido através de cristalização parcial. É

aplicado geralmente para eliminar, de uma gordura ou óleo, uma fração que é responsável por propriedades indesejáveis ou para se obter uma fração que apresente características convenientes (22).

Essa técnica de modificação tem grande aplicação na tecnologia de óleos e gorduras comestíveis. Por exemplo, no processo de desmargarinização de óleos vegetais, visando à eliminação de triglicérides de maior ponto de fusão para evitar a turvação em dias mais frios. Também é utilizada na produção de sucedâneos da manteiga de cacau a partir de óleos de palma e de caroço de palma ou de óleos de soja e algodão hidrogenados (46).

1.2 - Hidrogenação

Esse processo é empregado em larga escala no campo dos óleos e gorduras comestíveis.

A hidrogenação visa eliminar parte das duplas ligações dos ácidos graxos, uma vez que a completa saturação resulta em produtos com pontos de fusão muito altos, inadequados para uso alimentício. Uma proporção significativa das duplas restantes é isomerizada por conversão cis-trans e mudança de posição na cadeia dos ácidos graxos. A quantidade de isômeros trans encontrada em produtos comerciais hidrogenados varia entre 5 e 45% (62).

LASZLO et al. (49) analisaram amostras de margarina e gordura vegetal hidrogenada produzidas no Brasil. Verificaram que o teor de ácidos graxos trans variou de

6 a 45% nas gorduras hidrogenadas, ao passo que para as margarinas a variação foi de 3 a 30%.

Como resultado dessas transformações químicas, ocorre alteração em importantes aspectos de qualidade: a faixa de fusão se desloca para temperaturas mais altas e melhora a estabilidade à oxidação e à mudança do aroma (23).

O processo é normalmente realizado de modo descontínuo, em reatores onde são introduzidos óleo, hidrogênio e catalisador. A reação é controlada por fatores como agitação, temperatura e pressão, que permitem alterar a seletividade de hidrogenação (22,23).

A aplicação principal da hidrogenação é a conversão de óleos como os de algodão, soja e outros em gorduras plásticas, semi-sólidas. Estas são adequadas para a manufatura de margarinas ou gorduras vegetais, substitutos de gorduras animais, originalmente mais caras e menos abundantes (63).

O efeito nutricional do consumo de gorduras hidrogenadas não está claro, apesar das numerosas pesquisas conduzidas nesta área (53).

APPLEWHITE (8) concluiu que não há evidências que isômeros trans possuam qualidades biológicas negativas em homens ou animais quando níveis adequados de ácidos graxos essenciais estão presentes na dieta.

Entretanto, outros autores consideram que ácidos graxos trans alteram funções enzimáticas, dimi-

nuem a formação de prostaglandina, diminuem o tamanho do rim, prejudicam o crescimento, agravam a deficiência de ácidos graxos essenciais e podem estar envolvidos na carcinogênese por influenciar a permeabilidade da membrana. Além disso, podem apresentar efeitos sobre os níveis de colesterol e triglicérides e em doenças coronárias (53,55,62).

Evidentemente, o metabolismo dos isômeros trans deverá ser elucidado. Se forem comprovados efeitos adversos para a saúde, alternativas para a hidrogenação parcial adequadas para a produção de gorduras plásticas deverão estar disponíveis.

1.3 - Interesterificação

A interesterificação compreende três processos (42, 81):

- Acidólise: intercâmbio entre uma gordura e ácidos graxos livres. Como exemplo, a introdução de ácidos graxos de baixo peso molecular em gordura com ácidos graxos maiores.
- Alcoólise: intercâmbio entre uma gordura e um álcool. Uma aplicação importante é a reação com glicerol, para produzir mono e diglicérides que são utilizados como emulsificantes. Outro exemplo é a reação com metanol, formando ésteres metílicos, como combustível alternativo ao óleo diesel.

- Transesterificação: rearranjo dos ácidos graxos em triglicérides, ao acaso, até a obtenção do equilíbrio (randomização), alterando as propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras.

Desde 1950 a importância do processo de interesterificação tem aumentado continuamente. A transesterificação, principalmente nos últimos anos, vem assumindo a mesma importância da hidrogenação ou fracionamento (42).

Apesar da transesterificação ser um capítulo dentro da interesterificação, na literatura estes termos são utilizados indistintamente.

SEHER (78) estimou que no início dos anos 70 a produção mundial de gorduras hidrogenadas era de 4 milhões de toneladas ao ano, enquanto que gorduras e óleos interesterificados representavam 1 milhão de toneladas. Para a Alemanha, mais de 40% do total de gorduras usadas na produção de margarina eram interesterificadas.

Fontes industriais estimam que gorduras interesterificadas representam de 17 a 22% daquelas usadas na fabricação de margarina na Europa (56).

1.3.1 - Mudanças de composição

Em óleos e gorduras naturais, normalmente os ácidos graxos não estão esterificados ao acaso entre as hidroxilas do glicerol, mas sim obedecem certas ten-

dências de distribuição entre aquelas posições (17). Por exemplo, em óleos e gorduras vegetais há preferência dos ácidos insaturados pela posição central do glicerol. Já para a banha, gordura do leite de vaca e gordura de Ucuuba o ácido palmítico, saturado, ocupa preferencialmente aquela posição (10, 17). Para todas as gorduras, de modo geral, a posição 3 do glicerol é ocupada por ácidos graxos "incomuns", ou seja, aqueles fora da faixa de 12 a 22 átomos de carbono (17).

A interesterificação pode ser entendida como a quebra de um glicerídeo específico com remoção de um ácido graxo ao acaso. Este é então embaralhado com o restante dos ácidos graxos e substituído ao acaso por outro ácido. Pode ser intra ou inter-moléculas de triglicérides.

No estudo do rearranjo de triglicérides monoinsaturados simétricos, foi observado que a intraesterificação ocorria à velocidade superior que a interesterificação. Contudo, no final do processo era obtida a randomização total (21).

A interesterificação pode ocorrer a altas temperaturas (300°C ou mais), mais é muito demorada e normalmente acompanhada de decomposição e polimerização. O uso de catalisadores acelera a reação e permite diminuir a temperatura do processo. Os mais usados são os alquilatos metálicos (metóxido de sódio, etóxido de sódio), seguidos dos metais sódio, liga sódio-potássio e dos hidróxidos de sódio ou potássio em combinação com glicerol (80).

Os alquilatos de sódio são usados como pó fino, em proporção média de 0,2 a 0,4%. Tem as vantagens de fácil manuseio, baixo preço e de iniciar a reação em temperaturas baixas como 50 a 70°C. Podem ser usados mesmo em níveis de 0,1% se a matéria-prima é seca e bem refinada (teor de água inferior a 0,01%, ácidos graxos livres inferiores a 0,05% e índice de peróxido menor que 1,0 meq O₂/kg). Podem ser facilmente removidos após a reação por lavagem com água (32, 42, 80).

A tendência à oxidação de óleos e gorduras é dependente não somente dos ácidos graxos componentes mas também de sua distribuição na molécula glicerídica. A concentração de ácidos graxos insaturados na posição 2 do glicerol aumenta a estabilidade em relação à oxidação.

Como o processo de interesterificação modifica a distribuição dos ácidos graxos, altera a estabilidade à oxidação, podendo aumentá-la ou diminuí-la (50, 69, 88).

Quanto à utilização de gorduras interesterificadas na alimentação, ALFIN-SLATER et al. (1) concluíram que elas são nutricionalmente iguais a outras gorduras similares com teores equivalentes de ácidos graxos essenciais. O único problema previsível seria o das impurezas ou sub-produtos que o catalisador pudesse originar (74).

1.3.2 - Métodos de detecção

São utilizados alguns métodos para comprovar a ocorrência da reação e detectar o ponto final (28, 80).

A mudança visual que ocorre é o desenvolvimento de coloração marrom que se intensifica com o progresso da reação. Normalmente a reação é processada por período de tempo fixo (30 ou 60 min) após o aparecimento da cor escura.

O ponto de fusão é uma das mais rápidas e simples técnicas. Entretanto, em alguns casos, as mudanças são tão pequenas que podem estar na faixa do erro experimental.

O índice de gordura sólida exprime a relação sólido/líquido da gordura a diversas temperaturas. As mudanças nos triglicérides dos tipos trissaturados e dissaturados provocadas pela interesterificação são refletidas nas curvas de sólidos antes e após a reação.

As alterações básicas que ocorrem no processo de interesterificação são na composição glicerídica. Portanto, seu conhecimento é fundamental.

A técnica de cromatografia em camada delgada sobre nitrato de prata separa os glicerídeos de acordo com suas insaturações.

A cromatografia em fase gasosa promove separação baseada no número de átomos de carbono dos

triglicérides. Este método dá bons resultados com gorduras ou misturas contendo ácidos graxos de cadeias carbônicas com comprimentos diferentes.

A lipase pancreática hidrolisa preferencialmente os ácidos graxos ligados às posições 1 e 3 do glicerol e portanto produz 2-monoglicérides. Se a gordura tem distribuição ao acaso dos ácidos graxos, então a composição da posição 2 será a mesma da gordura total.

Além destes, outros métodos como espectrometria de massa, curvas de resfriamento, calorimetria diferencial e difração de raios X podem ser usados para detectar mudanças provocadas pela interesterificação.

1.3.3 - Processo industrial

A interesterificação envolve três etapas importantes: pré-tratamento do óleo, reação com o catalisador e destruição do catalisador. Pode ser realizada em lotes ou de modo contínuo.

Basicamente, consiste de secagem sob vácuo à temperatura de 120-150°C, resfriamento à temperatura de processo e introdução do catalisador. Após o período de reação, o catalisador é destruído por adição de água ou ácido no sistema. O restante do tratamento é similar a uma refinação normal (21, 22, 80).

1.3.4 - Aplicações

Como a interesterificação altera as características de fusão e cristalização, ela encontra aplicações no campo das gorduras plásticas, margarinas e substitutos da manteiga de cacau, onde estas propriedades são importantes.

Margarinas de alto teor de ácidos graxos poli-insaturados e baixos níveis de isômeros trans são obtidas por interesterificação.

LIST et al. (54) obtiveram gordura adequada para produção de margarina cremosa interesterificando 80 partes de óleo de soja e 20 partes de óleo de soja totalmente hidrogenado. Esta base gordurosa continha 51,5% de ácidos graxos poli-insaturados e 1,6% de isômeros trans.

LO & HANDEL (55) produziram gordura com características físicas similares às de margarinas cremosas comerciais pela interesterificação de 60% de óleo de soja e 40% de sebo comestível. O produto final continha 3,0% de ácidos graxos trans, que estavam presentes originalmente no sebo.

YARON et al. (95) concluíram que a interesterificação possibilita a obtenção de bases gordurosas para margarinas comuns a partir de óleo de soja parcialmente hidrogenado e óleo de soja.

Devido o alto preço da manteiga de cacau, tem sido desenvolvidos substitutos usando interesterificação de gorduras do grupo do ácido láurico. Por

exemplo, óleo de caroço de palma hidrogenado e posteriormente rearranjado tem ponto de fusão igual a 35°C e curva de sólidos semelhante à da manteiga de cacau (80).

No Brasil, a gordura de babaçu é utilizada para esta finalidade (9).

1.3.5 - Interesterificação dirigida

A interesterificação tende a produzir uma composição de equilíbrio de triglicérides. Se a mistura de reação for resfriada abaixo de seu ponto de fusão, os glicerídeos triessaturados começarão a cristalizar, saindo da reação. Esta cristalização seletiva desloca o equilíbrio e a reação começará novamente a produzir mais glicerídeos triessaturados para restabelecer o equilíbrio. Como o processo é direcionado no sentido de produzir um tipo particular de glicerídeo, é chamado de interesterificação dirigida.

Como a velocidade da reação é lenta devido a baixa temperatura, o tempo de processo é maior. O sistema, conseqüentemente, é mais caro, visto que o equipamento necessário é muito maior (22, 42, 80).

1.3.6 - Interesterificação catalisada por enzimas

Lipases microbianas extracelulares podem ser usadas como catalisadores para interesterificação de óleos e gorduras.

O uso de lipases específicas propicia a formação de produtos que não podem ser obtidos pelos métodos de rearranjo químico.

Os catalisadores para o processo enzimático são preparados recobrando materiais inorgânicos (suportes) com as lipases. As partículas de catalisador são ativadas por adição de pequena quantidade de água.

Podem ser utilizados sistemas de reação em lotes ou contínuos, estes últimos empregando leito de catalisador ativo imobilizado (58, 68, 70).

2. MARGARINA

A margarina foi inventada em 1869 pelo francês Hippolyte Mège Mouriês como um substituto da manteiga (2).

Atualmente, entretanto, é um produto de alta tecnologia, com características próprias e muitas variações.

A produção mundial de margarina em 1978 correspondeu a 6,8 milhões de toneladas (56). No período entre outubro de 1983 e setembro de 1984 a produção mundial

projetada se eleva a 8,2 milhões de toneladas (60).

No Brasil, as margarinas foram lançadas em nível de consumo de massa, no início da década de 60. Em princípios dos anos 70 surgiram as primeiras marcas cremosas. Posicionadas como substitutos econômicos da manteiga, as margarinas conquistaram o mercado (79).

A produção brasileira de margarinas em 1983 foi de 272.000 toneladas, sendo que as de uso doméstico representaram praticamente 97% do total.

A margarina é uma emulsão do tipo água em óleo. A fase contínua é uma mistura de gorduras vegetais e/ou animais. A fase aquosa é constituída por leite desnatado ou água. São incorporados ao produto uma série de aditivos, tais como sal, acidulantes, antioxidantes, aromatizantes, conservadores, corantes, estabilizantes e vitaminas.

São encontrados no mercado diversos tipos de margarinas com aplicações específicas.

Há margarinas de uso doméstico e as de aplicação industrial.

As margarinas industriais são destinadas à confeitaria e à cozinha profissional.

Entre as de uso doméstico, há margarinas comuns, mais duras, mais adequadas para fritura e cozimento e as cremosas ou "soft", que apresentam alto poder de espalhabilidade mesmo à temperatura de refrigeração. Ou, ainda, as chamadas margarinas nutricionais ou dietéticas.

ticas, com elevado teor de ácidos graxos poli-insaturados.

Em 1983, foi lançado no Brasil um tipo especial de margarina com 65% de gordura, chamado de creme vegetal (79). Estes produtos de baixo valor calórico devido seu reduzido conteúdo gorduroso (40-65%) (33,61) não podem receber a denominação de margarina porque não contêm o mínimo de 82% de gordura estabelecido pela legislação.

Existem, em outros países, margarinas líquidas, acondicionadas em frascos ou tambores. Há também margarinas aeradas, com volume 50% maior. Como a densidade é menor diminui a quantidade de calorias recebidas em cada porção (61).

As principais propriedades das margarinas, como consistência e plasticidade, dependem basicamente de alguns fatores (7): índice de gordura sólida, método de resfriamento, tratamento térmico após o resfriamento, tempo e grau de trabalho mecânico, tamanho e forma dos cristais e estado de emulsão.

Portanto, a composição da fase gordurosa assim como as condições de processamento são igualmente importantes na determinação das propriedades físicas da margarina (37, 91). A sua consistência é pouco influenciada pelos métodos de emulsificação do produto ou por variações nas proporções relativas de leite e gordura (37).

Uma margarina ideal seria aquela cuja fase gordurosa não apresentasse variações em seu índice de gordura sólida até aproximadamente 35-38°C, quando então fundiria imediatamente (7).

Um aspecto fundamental nas técnicas de processamento de gorduras é a sua tendência à cristalização. As gorduras são polimórficas, podendo existir em três diferentes formas cristalinas, α , β' ou β -prima e β . A forma β é a mais estável e implica em maiores consistência e ponto de fusão (67). Como a forma α é muito instável, os óleos e gorduras são divididos em apenas duas categorias, de acordo com seus estados de cristalização: β' e β .

Estão incluídos na categoria β os óleos de soja, açafrão, girassol, gergelim, amendoim, milho, oliva, as gorduras de coco e caroço de palma, a banha e a manteiga de cacau. Na categoria β' estão os óleos de algodão, colza, palma e baleia, as gorduras de arenque e do leite, o sebo e a banha rearranjada (91).

Após o processo de interesterificação, todas as gorduras apresentam tendência de se cristalizarem na forma β . As exceções são o óleo de palma, que não altera a sua característica e a banha, que passa para a forma β -prima (91).

A característica desejável de cristalização de margarinas é na forma β -prima. Contudo, é possível obter produtos adequados mesmo usando gorduras com alta propensão à forma β , como o óleo de soja hidrogenado. Isto é conseguido através o uso de múltiplos componentes de consistências variáveis na formulação da base gordurosa. (91)

Do ponto de vista nutricional, a "American Medical Association" e a "American Heart Association" recomendam que margarinas contenham um mínimo de 25% de ácidos graxos poli-insaturados, um máximo de 25% de ácidos saturados e uma relação mínima poli-insaturados/saturados de 1,2 (54, 90).

MASSIELO (61) apontou as tendências futuras para margarinas. Segundo o autor, haverá aumento considerável na produção de cremes vegetais. As margarinas altamente poli-insaturadas continuarão crescendo, não somente por fatores de saúde mas também por considerações energéticas. Haverá demanda maior por produtos feitos com ingredientes considerados de origem natural, como óleos não hidrogenados, aromas naturais e sem conservantes. Finalmente, aumentará a participação de margarinas com teores reduzidos de isômeros trans, o que poderá ser conseguido pelo processo de interesterificação.

2.1 - Fabricação de margarina

Na produção de margarinas, as fases oleosa e aquosa são preparadas separadamente.

À fase oleosa são adicionados os elementos lipossolúveis, como antioxidantes (BHA, BHT), aromatizantes (fosfolípides, mono e diglicérides) e vitaminas (A, D, E).

Ao leite desnatado, que forma a fase aquosa, são incluídos o sal, acidulantes (ácido lático e

ácido cítrico) e conservadores (sorbato de sódio, benzoato de sódio).

As duas fases são misturadas, em tanques agitados ou em sistemas contínuos. Neste estágio, a emulsão água em óleo, finamente dividida, ainda não está formada (67).

Esta mistura é transferida, por meio de bomba de alta pressão, a um trocador de calor tubular de superfície raspada, chamado votator (unidade A). Neste, ocorre rápido resfriamento do material, ao mesmo tempo em que se forma a emulsão final. O abaixamento de temperatura, muito rápido resulta em super-resfriamento da gordura, ou seja, ela permanece líquida mesmo abaixo de seu ponto de fusão. O produto passa então a um tubo de cristalização (unidade B) onde a gordura solidifica, podendo sofrer ou não trabalho mecânico (67, 91).

Finalmente, após a embalagem, a margarina pode receber tratamento de temperagem ou maturação (38).

OBJETIVOS

Para a realização do trabalho foram escolhidos três óleos ou gorduras não hidrogenados produzidos no Brasil: soja, dendê e babaçu.

O óleo de soja foi selecionado por ser o óleo de maior produção brasileira e mundial, além de ser rico em ácidos graxos poli-insaturados.

O azeite de dendê, embora seja produzido no Brasil em pequena escala, é o segundo óleo vegetal em volume de produção no mundo e largamente empregado na Europa. Além disso, é a oleaginosa de maior produtividade, com 4.000 kg de óleo por hectare ao ano. As demais oleaginosas, como colza, girassol, amendoim, soja, algodão e babaçu apresentam produtividades que variam de 480 a 130 kg óleo/ha ano (19, 71).

A gordura de babaçu apresenta produção considerável no Brasil quando comparado aos demais óleos vegetais, excluindo o de soja. Sua potencialidade foi reconhecida nos dois últimos encontros da Conferência Mundial sobre o Processamento de Sementes Oleaginosas e Óleos Comestíveis (13, 48).

Os objetivos do trabalho são os seguintes:

- efetuar reações de interesterificação entre os óleos e gorduras mencionados com a finalidade de obter bases para margarina, como alternativa ao processo de hidrogenação;
- realizar acompanhamento das reações com a retirada periódica de amostras, a fim de verificar as alterações químicas e físicas que estão ocorrendo;
- emulsificar as bases gordurosas selecionadas com fases aquosas adequadas procurando obter margarinas de mesa do tipo cremoso e preferencialmente com alto teor de ácidos graxos poli-insaturados.

MATERIAIS E MÉTODOS

1. MATERIAIS

Foram utilizados como matérias-primas a gordura de babaçu, o azeite de dendê e o óleo de soja, adquiridos no comércio.

2. MÉTODOS

2.1 Acidez

A acidez foi determinada por via titulométrica, utilizando solução de hidróxido de sódio 0,1N, segundo o Instituto Adolfo Lutz (43).

2.2 Índice de peróxido

O índice de peróxido foi determinado segundo a "American Oil Chemists' Society" (3).

2.3 Ponto de fusão e ponto de amolecimento

O ponto de fusão (tubo capilar fechado) e o ponto de amolecimento (tubo capilar aberto) foram determinados segundo a "American Oil Chemists' Society" (4).

2.4 Matéria insaponificável

O teor de insaponificáveis foi determinado segundo a Farmacopéia Brasileira (30).

2.5 Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado segundo o Instituto Adolfo Lutz (44).

2.6 Índice de iodo

O índice de iodo foi calculado a partir da composição em ácidos graxos das amostras (7).

2.7 Índice de gordura sólida

O índice de gordura sólida foi determinado por dilatometria, segundo a "American Oil Chemists' Society" (5), utilizando dilatômetro descrito por WILLIAMS (93).

2.8 Esterificação de ácidos graxos

Os ácidos graxos foram transformados em ésteres metílicos, segundo HARTMAN & LAGO (40), visando a análise por cromatografia em fase gasosa.

2.9 Composição em ácidos graxos

A análise de ácidos graxos foi realizada em cromatógrafo de gás CG, modelo 37-D, equipado com detetor de ionização de chama.

As condições de análise foram as seguintes (34, 77):

Coluna: em aço inoxidável, de comprimento 2,2 m e diâmetro 3 mm.

Suporte: Chromosorb W, 80-100 mesh, ativado com ácido clorídrico.

Fase estacionária: DEGS (succinato de dietilenoglicol) a 17%.

Fluxo de nitrogênio: 30 ml/min.

Fluxo de hidrogênio: 30 ml/min.

Fluxo de ar sintético: 210 ml/min.

Temperatura do detetor: 280°C

Temperatura do vaporizador: 280°C

Temperatura da coluna: 192°C

Velocidade do papel: 0,25 pol/min.

A composição qualitativa foi determinada por comparação das distâncias de retenção dos picos com as dos respectivos padrões de ácidos graxos.

A composição quantitativa foi determinada por triangulação, multiplicando a altura do pico por sua largura na base, relacionando a área de cada pico com a área total e expressando como porcentagem em massa.

2.10 Composição em triglicérides

A análise de triglicérides foi realizada em cromatógrafo de gás CG, modelo 37-D, equipado com detector de ionização de chama e programador linear de temperatura.

As condições de análise foram as seguintes (35):

Coluna: em aço inoxidável, de comprimento 60 cm e diâmetro 3 mm.

Suporte: Gascrom Q, 100-120 mesh.

Fase estacionária: JXR (polímero de metil-siloxano) a 3%.

Fluxo de nitrogênio: 120 ml/min.

Fluxo de hidrogênio: 120 ml/min.

Fluxo de ar sintético: 840 ml/min.

Temperatura do detector: 340°C

Temperatura do vaporizador: 330°C

Temperatura da coluna: programada, de 228 a 330°C, com variação de 3°C/min.

Velocidade do papel: 0,25 pol/min.

A separação dos triglicérides é baseada no número de átomos de carbono de cada molécula, não importando o grau de insaturação dos ácidos graxos componentes.

A composição quantitativa foi determinada por triangulação, relacionando a área de cada pico com a área total e expressando como porcentagem em massa, após o emprego de fatores de correção determinados experimentalmente (15).

2.11 Hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática de triglicérides, visando a obtenção dos 2-monoglicérides, foi realizada por incubação a 40°C com lipase pancreática de porco, segundo MATTSON & VOLPENHEIN (64).

2.12 Estabilidade à oxidação

O teste de estabilidade à oxidação foi realizado em estufa a 60°C, conforme o procedimento de BARUFFALDI et al. (11,12).

2.13 Consistência

A determinação da consistência foi feita segundo a American Oil Chemists' Society, pelo emprego do penetrômetro de cone (6).

2.14 Cálculo da composição glicerídica

A composição em termos de triglicérides para óleos e gorduras pode ser calculada por considerações estatísticas, conhecendo-se os ácidos graxos e totais e os da posição 2.

Para gorduras naturais foi utilizada a teoria chamada de 1,3-random-2-random desenvolvida por VANDERWAL (86) e COLEMAN (24). Para gorduras interesterificadas utilizou-se a distribuição totalmente ao acaso conhecida por 1,2,3-random (47, 81).

O número de triglicérides de uma gordura, levando-se em conta todos os isômeros, é igual à terceira potência do número de ácidos graxos presentes (47,65). Desse modo, para auxiliar a análise dos dados, foi usado o programa de computação para este fim apresentado por MANI & LAKSHMINARAYANA (59), em linguagem FORTRAN, que é descrito a seguir. Utilizou-se computador Burroughs B-6700.

PROGRAMA PARA COMPOSIÇÃO GLICERÍDICA INDIVIDUAL

```

DIMENSION TG(20),AMG(20),DG13(20),DG(20,20),TGA(20,20)
READ 1,N,PERC

1 FORMAT(I3,F7.4)
  DO 2 I=1,N,5
2 READ3,TG(I),TG(I+1),TG(I+2),TG(I+3),TG(I+4)
  DO 4 I=1,N,5
4 READ3,AMG(I),AMG(I+1),AMG(I+2),AMG(I+3),AMG(I+4)
  PRINT20

  DO 7 I=1,N,5
7 PRINT3,TG(I),TG(I+1),TG(I+2),TG(I+3),TG(I+4)
  DO 8 I=1,N,5
8 PRINT3,AMG(I),AMG(I+1),AMG(I+2),AMG(I+3),AMG(I+4)
  DO 100 I=1,N
  DG13(I)=(3.*TG(I)-AMG(I))/2.
100 DG13(I)=PERC*DG13(I)
  PRINT21
  DO 5 M=1,N
  DO 5 K=1,N
5 DG(K,M)=AMG(M)*DG13(K)/100.
  DO 10 I=1,N
  DO 10 K=1,N,5
10 PRINT3,DG(K,I),DG(K+1,I),DG(K+2,I),DG(K+3,I),DG(K+4,I)
  PRINT22
  DO 12 M=1,N
  DO 6 I=1,N
  DO 6 K=1,N
  TGA(K,I)=DG(K,I)*DG13(M)/100.
6 TGA(K,I)=TGA(K,I)/PERC
  DO 12 I=1,N
  DO 12 K=1,N,5
12 PRINT3,TGA(K,I),TGA(K+1,I),TGA(K+2,I),TGA(K+3,I),TGA(K+4,I)
3 FORMAT(5F14.8)
20 FORMAT(29H DATA-FATTY ACID COMPOSITIONS)
21 FORMAT(//(14H DI-GLYCERIDES))
22 FORMAT(//(15H TRI-GLYCERIDES))
STOP
END

```


PARTE EXPERIMENTAL

1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas foram inicialmente caracterizadas quanto à sua composição e propriedades físico-químicas.

A qualidade e identidade da gordura de babaçu, do azeite de dendê e do óleo de soja foram testadas em função de dados de literatura, bem como da legislação vigente (25).

Em virtude do azeite de dendê não se encontrar na forma refinada, tornou-se necessária a etapa prévia de neutralização. Esta foi realizada com o emprego de hidróxido de sódio a 20° Bé, segundo o procedimento descrito por TANGO et al. (85), adaptado para pequenas quantidades.

Devido a alta acidez do dendê bruto e as condições de laboratório em que foi efetuada a neutralização, o rendimento em óleo neutralizado foi baixo, situando-se ao redor de 40%.

2. REAÇÕES DE INTERESTERIFICAÇÃO

As reações de interesterificação foram realizadas em balão de três bocas de 250 ml. Posteriormente, foi feita ampliação de escala, com a utilização de balões análogos de 500 e 1000 ml.

Inicialmente, era feito aquecimento a 90-95°C durante 1 hora, sob pressão reduzida proporcionada por trompa d'água e sob agitação produzida por barra magnética, para remoção de traços de umidade do material.

Após esta etapa, o sistema era resfriado a 60°C, quando se fazia a adição do catalisador, na proporção de 0,5%, mantendo-se a pressão reduzida e a agitação. Imediatamente antes da adição do catalisador retirava-se uma amostra inicial, correspondendo como controle.

Em intervalos regulares de 5 min eram retiradas amostras intermediárias para o acompanhamento da reação, admitindo-se momentaneamente a entrada de ar no sistema. As amostras eram imediatamente agitadas na presença de água destilada para interrupção da reação.

Após o período de 30 a 45 min era adicionada água destilada para inativar o catalisador, mantendo-se a agitação por mais 3 min. A gordura rearranjada era então filtrada a quente, sob vácuo, sobre sulfato de sódio e kieselgur. A filtração tinha como finalidades a retenção de umidade e a remoção de sabões e compostos escuros formados, uma vez que se observava ligeiro escurecimento nos primeiros minutos e que se acentuava com o pro-

gresso da reação.

O catalisador utilizado foi metóxido de sódio, preparado pela reação entre sódio metálico e metanol anidro, na véspera de cada reação. O excesso de metanol era evaporado sob vácuo e o produto seco triturado em graal de vidro. Para facilitar a dispersão do catalisador, este era pré-misturado a uma porção da gordura a ser rearranjada, sendo então adicionado ao restante, sob agitação.

As reações de interesterificação foram realizadas com misturas binárias de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado, nas proporções de 80:20, 60:40, 40:60 e 20:80, respectivamente. Além destas, ambos foram rearranjados isoladamente.

Para cada produto de reação foram realizadas as seguintes análises: pontos de fusão e de amolecimento (amostras inicial, intermediárias e final); índice de gordura sólida, composição em ácidos graxos e teste de estabilidade à oxidação (amostras inicial e final); composição em triglicérides e hidrólise enzimática (amostras inicial e final, além de intermediárias selecionadas em função da variação dos pontos de fusão e de amolecimento).

3. MISTURA DE GORDURAS REARRANJADAS ISOLADAMENTE

A gordura de babaçu e o azeite de dendê neutralizado interesterificados separadamente foram misturados nas mesmas proporções em que sofreram o processo de rearranjo em conjunto.

Portanto, foram feitas misturas nas relações de 80:20, 60:40, 40:60 e 20:80, respectivamente. Estas foram analisadas quanto aos pontos de fusão e de amolecimento e índice de gordura sólida.

4. ADIÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

As gorduras rearranjadas com características físicas adequadas como componentes de bases gordurosas para margarinas sofreram a adição de óleo de soja. Estas misturas foram analisadas quanto aos pontos de fusão e de amolecimento e índice de gordura sólida.

Esta adição teve por finalidade diminuir a consistência das gorduras bem como elevar o teor de ácidos graxos poli-insaturados.

A inclusão do óleo de soja foi feita nas proporções de 20, 40, 60 e 80%, procurando-se obter bases gordurosas de plasticidade adequada para produção de margarinas do tipo cremoso. Tomou-se como referência a análise de doze margarinas comerciais brasileiras realizada por GIOIELLI et al. (36).

Foram selecionadas duas bases gordurosas para preparação experimental de margarinas. Estas gorduras foram analisadas quanto à composição em ácidos graxos.

5. PREPARAÇÃO DE MARGARINAS

Visto que as bases gordurosas selecionadas continham elevado teor de azeite de dendê, que mantém sua coloração característica após os processos de neutralização e interesterificação, tornou-se necessária a etapa de clarificação.

Como o caroteno, principal pigmento do dendê, não é eficientemente removido pela utilização de adsorventes (85), a redução na coloração é conseguida na etapa de desodorização. Esta foi realizada pela injeção de vapor na gordura, sob alta temperatura e vácuo intenso (20). Nesta fase também consegue-se a eliminação de possíveis ésteres metílicos formados pela ação do catalisador de interesterificação.

As margarinas foram formuladas com 82% de fase gordurosa e 18% de fase aquosa (leite desnatado), com a inclusão dos seguintes aditivos:

- sal	2,0 %
- antioxidante	
A.V(butil-hidroxianisol-BHA)	0,01%
- estabilizantes	
ET.I (lecitina)	0,1 %
ET.III(monoestearato de glicerila)...	0,2 %

- acidulante		
H.VII (ácido lático)		0,05%
- conservante		
P.IV (ácido sórbico)		0,05%
- corante		
C. I (beta-caroteno)		q.s.
- aromatizante		
F.IV (idêntico ao natural)		q.s.
- vitamina		
vitamina A		20.000UI/kg

A fase aquosa, incluindo os aditivos hidrossolúveis, foi resfriada a 10°C. As bases gordurosas, contendo os componentes lipossolúveis, foram aquecidas a 40°C.

A preparação das margarinas foi feita pela adição da fase aquosa às bases gordurosas, lentamente e sob agitação.

Após a emulsificação, durante cerca de 5 min, foi feito o resfriamento sob agitação em banho de gelo. As margarinas foram então acondicionadas em embalagens plásticas e mantidas sob refrigeração.

Posteriormente foram analisadas quanto à consistência a 10°C através a utilização de penetrômetro de cone.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. MATÉRIAS-PRIMAS

As tabelas 1 e 2 apresentam as características físico-químicas e a composição em ácidos graxos das matérias-primas utilizadas.

A gordura de babaçu se enquadra dentro dos limites fixados pela legislação quanto às características de identidades (25) com exceção ao índice de iodo, que mostrou-se superior.

Com relação à composição em ácidos graxos, o ácido láurico é o principal componente. Contudo, foi observado em percentual inferior em relação aos citados na literatura (41, 82, 83). Estes resultados mostram consideráveis variações nos teores dos diversos ácidos graxos da gordura de babaçu. Portanto, são cabíveis novos estudos que procurem avaliar os motivos destas variações.

O azeite de dendê obedece as características de identidade (25) e a composição apresentada por TANGO et al. (85). Entretanto, os pontos de fusão e de amolecimento relativamente baixos fazem supor tratar-se de fração líquida (oleína) obtida no fracionamento por cristalização do material (57, 85).

Em função do processo de neutralização realizado, verificou-se ligeira elevação nos pontos de fu-

são e de amolecimento. Isto ocorre porque os ácidos graxos livres e glicerídeos parciais abaixam a faixa destes pontos (85).

Da mesma forma, glicerídeos parciais e ácidos graxos livres diminuem o índice de gordura sólida por formação eutética (45). Em geral, óleos de palma brutos apresentam consistência mínima para teores de ácidos graxos livres ao redor de 7%. Este fenômeno persiste mesmo após a neutralização, visto ser devido à formação eutética entre di e triglicérides (26).

Enquanto que para o dendê bruto o teor de gordura sólida a 10, 15 e 20°C é de 20,5, 12,1 e 6,7%, respectivamente, para o dendê neutralizado estes valores são 30,6, 16,1 e 6,7%, respectivamente (Tabela 4). Portanto, a neutralização aumentou a consistência do azeite de dendê, visto que há relação direta entre índice de gordura sólida e consistência (51, 52).

O óleo de soja utilizado se encontra nos limites fixados para as características de identidade (25). Apenas o índice de saponificação apresentou-se acima. A composição em ácidos graxos é comparável àquela citada por ERICKSON (29).

TABELA 1. Características físico-químicas das gorduras utilizadas como matérias-primas.

Determinação	Babaçu	Dendê bruto	Dendê neutro	soja
Acidez (% em ácido oléico)	0,1	12,0	0,1	0,1
Índice de peróxido (meq O ₂ /1000 g)	0,3	0,7	1,7	4,6
Ponto de fusão (°C)	25,0	22,2	22,8	-
Ponto de amolecimento (°C)	24,0	21,2	22,0	-
Insaponificável (%)	0,4	-	0,6	1,0
Índice de saponificação (mg KOH/g)	256	-	206	202
Índice de iodo calculado (g iodo/100 g)	22	61	59	137

TABELA 2. Composição em ácidos graxos das matérias-primas

Ácido graxo		% em massa			
		babaçu	dendê bruto	dendê neutro	soja
C ₆	- caprônico	TR ^a	-	-	-
C ₈	- caprílico	7,9	-	-	-
C ₁₀	- cáprico	7,7	-	-	-
C ₁₂	- láurico	27,4	0,2	0,2	TR
C ₁₄	- mirístico	18,5	1,0	1,2	TR
C ₁₆	- palmítico	11,1	35,7	38,0	11,4
C _{16:1}	- palmitoléico	-	TR	-	-
C ₁₈	- esteárico	4,4	5,5	4,6	3,2
C _{18:1}	- oléico	19,6	44,6	43,6	21,3
C _{18:2}	- linoléico	3,4	12,6	12,4	55,4
C _{18:3}	- linolênico	-	0,4	TR	8,7

^aTR = traços

2. REAÇÕES DE INTERESTERIFICAÇÃO

2.1 - Pontos de fusão e de amolecimento

A tabela 3 e as figuras de 1 a 6 representam a variação nos pontos de fusão e de amolecimento durante as reações de interesterificação com proporções variáveis de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado.

Observa-se que em todas as reações o rearranjo promoveu aumento nos pontos de fusão e de amolecimento, sendo que esta elevação se acentuou à medida em que a proporção do azeite de dendê aumentava. Dessa forma, enquanto que para a gordura de babaçu a variação é de $1-2^{\circ}\text{C}$, para o azeite de dendê é da ordem de $18-20^{\circ}\text{C}$.

Outro ponto a ser salientado é que o equilíbrio da reação, ou seja, quando praticamente não há mais alteração nos pontos de fusão e de amolecimento, foi alcançado rapidamente. Em alguns casos, em apenas 5-10 minutos após a introdução do catalisador. Em outros, no máximo de 20-25 minutos. Isto vem confirmar que com o emprego de alquilatos metálicos como o metóxido de sódio o tempo de reação pode ser da ordem de alguns minutos (21, 80).

Apesar de ter sido efetuado o acompanhamento da reação com a retirada periódica de amostras, o estudo cinético do processo não é recomendado. COENEN (21) justifica através das seguintes razões:

- os óleos contêm traços de impurezas que envenenam uma proporção importante do catalisador;

- a concentração real do catalisador ativo não é muito definida;
- a reação é extremamente rápida;
- os métodos de análise de triglicérides não estão suficientemente desenvolvidos.

Como consequência destas considerações é praticamente impossível efetuar uma interesterificação parcial controlada, de modo que o processo sempre é conduzido ao equilíbrio.

As figuras 7 e 8 representam diagramas das misturas de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado em função dos pontos de fusão e de amolecimento.

Verifica-se que para a maioria das composições de babaçu:dendê antes do rearranjo os pontos de fusão e de amolecimento são inferiores daqueles das gorduras isoladamente. Isso mostra que a inter-solubilidade destas gorduras não é completa, levando à formação de um sistema eutético (72, 73, 87). A composição eutética se situa na faixa de 40% de babaçu para 60% de dendê até 20% de babaçu para 80% de dendê.

TABELA 3. Pontos de fusão e de amolecimento durante as reações de interesterificação com proporções variáveis de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado.

Tempo (min)	Proporção (babaçu:dendê)											
	100:0		80:20		60:40		40:60		20:80		0:100	
	^a PF (°C)	^b PA (°C)	PF (°C)	PA (°C)	PF (°C)	PA (°C)	PF (°C)	PA (°C)	PF (°C)	PA (°C)	PF (°C)	PA (°C)
0	25,0	24,0	23,0	22,6	21,0	20,4	20,8	17,8	20,8	17,6	23,4	21,6
5	26,4	25,2	24,6	23,6	22,2	21,4	24,2	23,0	22,2	20,0	26,6	23,8
10	26,6	25,4	27,2	25,8	24,8	23,6	29,8	28,0	34,0	23,4	35,0	28,6
15	26,8	25,2	27,6	26,0	27,6	25,8	31,6	29,0	34,4	28,8	38,8	35,8
20	26,8	25,2	27,6	26,2	28,8	26,4	32,0	29,2	36,8	29,6	43,2	36,6
25	26,6	25,2	27,6	26,0	29,2	27,2	32,2	29,2	39,6	31,0	43,8	36,2
30	26,8	25,0	27,8	26,0	29,4	27,6	32,4	29,0	40,4	32,2	43,8	39,0
35	-	-	-	-	-	-	32,2	29,6	40,0	32,0	44,0	37,6
40	-	-	-	-	-	-	32,2	30,0	40,8	31,0	43,8	38,4
45	-	-	-	-	-	-	32,4	29,8	40,6	31,2	44,0	40,0

^a PF = ponto de fusão

^b PA = ponto de amolecimento

FIGURA 1. Temperatura em função do tempo para a reação de interesterificação de gordura de babaçu. (●), ponto de fusão (■), ponto de amolecimento.

FIGURA 2. Temperatura em função do tempo para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 80:20. (●) ponto de fusão. (■) ponto de amolecimento

FIGURA 3. Temperatura em função do tempo para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 60:40.
(●) ponto de fusão
(■) ponto de amolecimento

FIGURA 4. Temperatura em função do tempo para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 40:60.

(●) ponto de fusão

(■) ponto de amolecimento

FIGURA 5. Temperatura em função do tempo para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 20:80.

(●) ponto de fusão

(■) ponto de amolecimento

FIGURA 6. Temperatura em função do tempo para a reação de interesterificação de azeite de dendê neutralizado.

(●) ponto de fusão

(■) ponto de amolecimento

FIGURA 7. Diagrama da mistura de babau e dendê neutralizado em função do ponto de fusão.

(●) antes

(■) após

FIGURA 8. Diagrama da mistura de babau e dendê neutralizado em função do ponto de amolecimento.

(●) antes

(■) após

2.2 - Índice de gordura sólida

A tabela 4 e as figuras de 9 a 14 representam os índices de gordura sólida antes e após as reações de interesterificação com proporções variáveis de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado.

O efeito provocado pelo rearranjo foi, de modo geral, pequena diminuição no teor de gordura sólida em temperaturas mais baixas e o seu aumento em temperaturas maiores, mais pronunciado à medida que aumenta a proporção do azeite de dendê. Portanto, o rearranjo induziu à diminuição da inclinação das curvas de sólidos, indicando que as gorduras aumentaram suas faixas de plasticidade.

Uma maneira de se verificar as interações entre triglicérides é através da construção de diagramas de curvas iso-sólidas (51, 52), semelhantes aos diagramas de isodilatação introduzidos por ROSSELL (73). Estes dados são apresentados nas tabelas 5 e 6 e representados graficamente nas figuras 15 e 16.

Na mistura de babaçu e dendê antes do rearranjo (Fig. 15) observa-se a formação de um sistema eutético, cuja composição está na proporção de 20% de babaçu para 80% de dendê. A incompatibilidade destas gorduras nesta faixa de mistura provoca considerável amolecimento. Este mesmo efeito ocorre em composições de óleo de palma e óleo de caroço de palma (96) ou de óleo de palma e óleo de coco (51).

Após o rearranjo (Fig. 16), entretanto, diminui a incompatibilidade, visto que a variação é mínima.

TABELA 4. Índices de gordura sólida antes e após as reações de interesterificação com proporções variáveis de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado

Proporção (babaçu:dendê)	Índice de gordura sólida (%) a												
	Antes					Após							
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
100:0	46,5	38,4	24,6	2,1	0	39,6	32,6	21,8	8,1	0	-	-	-
80:20	39,4	28,9	13,2	0	-	36,5	28,1	18,8	7,0	0	-	-	-
60:40	42,8	31,4	15,8	0	-	31,4	24,2	15,3	9,0	0	-	-	-
40:60	26,2	13,0	3,4	0	-	25,3	19,0	12,9	8,6	4,1	0	-	-
20:80	22,9	9,2	3,2	0	-	26,6	20,2	15,3	11,9	-	3,4	0	-
0:100	30,6	16,1	6,7	0	-	28,3	23,2	18,9	16,1	-	10,6	-	0

FIGURA 9. Curvas de sólidos para a reação de interesterificação de gordura de babaçu.

(●) antes

(■) após

FIGURA 10. Curvas de sólidos para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 80:20.

(●) antes

(■) após

FIGURA 11. Curvas de sólidos para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 60:40

(●) antes

(■) após

FIGURA 12. Curvas de sólidos para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 40:60.

(●) antes

(■) após

FIGURA 13. Curvas de sólidos para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutra lizado na proporção respectiva de 20:80.
(●) antes
(■) após

FIGURA 14. Curvas de sólidos para a reação de interesterificação de azeite de dendê neutralizado.

(●) antes

(■) após

TABELA 5. Temperaturas correspondentes a diversos índices de gordura sólida para misturas em proporções variáveis de gordura de babaçu e azeite de dendê neutra lizado antes do rearranjo.

		Temperatura (°C)				
Proporção (babaçu:dendê)	Índice de gordura sólida(%)	5	10	15	20	25
100:0		24,4	23,4	22,2	21,2	19,8
80:20		22,8	21,0	19,4	18,0	16,4
60:40		23,2	21,6	20,2	18,6	17,2
40:60		19,0	16,3	14,0	12,0	10,5
20:80		18,3	14,8	12,5	10,8	—
0:100		21,3	18,0	15,3	13,3	11,5

TABELA 6. Temperaturas correspondentes a diversos índices de gordura sólida para misturas em proporções variáveis de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado após o rearranjo.

		Temperatura (°C)				
Proporção (babaçu:dendê)	Índice de gordura sólida(%)	5	10	15	20	25
100:0		26,0	24,5	22,8	20,9	18,7
80:20		26,2	23,8	21,6	19,4	16,6
60:40		27,4	24,0	20,0	17,2	14,4
40:60		29,0	23,3	18,3	14,1	10,5
20:80		33,4	27,4	20,5	15,3	10,9
0:100		41,7	35,8	27,0	18,8	12,7

FIGURA 15. Diagrama de curvas iso-sólidas da mistura de babaçu e dendê neutralizado.

(●) 5% sólidos (■) 10%. (▲) 15%.
 (▼) 20%. (○) 25%.

FIGURA 16. Diagrama de curvas iso-sólidas da mistura de babaçu e dendê neutralizado após o rearranjo.

(●) 5% sólidos. (■) 10%. (▲) 15%.
(▼) 20%. (○) 25%.

2.3 - Composição em ácidos graxos

A tabela 7 mostra a composição em ácidos graxos das misturas de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado antes e após a randomização. Comprova-se que o processo de interesterificação não provoca alteração na composição em ácidos graxos como um todo. As diferenças observadas são inerentes ao método de análise.

As tabelas de 8 a 13 apresentam os ácidos graxos da posição central do glicerol durante as reações de interesterificação. A partir destes resultados calcula-se a proporção de cada ácido graxo presente na posição 2 pela equação (35, 54):

$$\text{proporção na posição 2 (\%)} = \frac{\% \text{ 2-monoglicéride}}{\% \text{ triglicéride} \times 3} \cdot 100$$

Nas tabelas de 14 a 19 e nas figuras de 17 a 22 é apresentada a variação da proporção de ácidos graxos na posição 2 durante os rearranjos efetuados.

Na distribuição ao acaso dos ácidos graxos, a proporção na posição 2 será de 1/3 ou 33,3%. Dessa forma, numa gordura natural, desvios significativos acima ou abaixo desse valor indicam alta ou baixa preferência de um determinado ácido graxo em relação àquela posição.

Na gordura de babaçu e no azeite de dendê antes do rearranjo verifica-se preferência dos ácidos oléico e linoléico pela posição 2, enquanto que os ácidos graxos saturados distribuem-se principalmente nas posições

TABELA 7. Composição em ácidos graxos de misturas em proporções variáveis de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado antes e após as reações de interesterificação

Ácido graxo	% em massa											
	Proporção (babaçu:dendê)											
	100:0		80:20		60:40		40:60		20:80		0:100	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
C ₆	TR ^a	TR	-	-	-	-	TR	TR	-	-	-	-
C ₈	7,5	8,5	5,4	6,5	6,3	3,2	4,4	5,8	1,9	1,8	-	-
C ₁₀	9,1	7,9	5,2	4,7	3,9	3,5	3,0	2,8	1,5	1,3	-	-
C ₁₂	27,3	28,3	27,6	25,9	25,1	23,2	18,4	18,5	11,3	9,4	0,1	0,1
C ₁₄	19,3	17,7	13,2	13,5	10,0	11,6	7,2	7,4	4,2	3,8	1,0	1,0
C ₁₆	11,0	10,5	17,2	16,7	19,9	22,8	26,0	25,0	29,8	30,9	38,5	36,7
C ₁₈	3,8	4,4	3,6	4,2	3,5	4,2	3,5	3,6	4,5	4,0	5,4	4,5
C _{18:1}	18,7	19,2	22,7	23,3	24,6	26,3	29,0	28,9	36,1	37,8	42,8	44,7
C _{18:2}	3,3	3,5	5,1	5,2	6,7	5,2	8,5	8,0	10,7	11,0	12,2	13,0
C _{18:3}	-	-	TR	TR	TR	TR	-	-	TR	TR	TR	TR

^a TR = traços

TABELA 8. Porcentagem de ácidos graxos na posição 2 durante a reação de interesterificação de gordura de babaçu

Ácido graxo	% em massa			
	Tempo (min)			
	0	5	10	30
C ₈	-	1,2	1,3	TR
C ₁₀	2,3	6,0	5,0	4,8
C ₁₂	39,3	28,6	33,7	31,3
C ₁₄	13,0	20,8	19,2	20,3
C ₁₆	3,7	14,9	14,0	14,9
C ₁₇	TR ^a	-	-	-
C ₁₈	1,3	6,1	5,8	6,6
C _{18:1}	35,9	19,3	18,2	18,8
C _{18:2}	4,5	3,1	2,8	3,3
C _{18:3}	TR	-	-	-

^a TR = traços

TABELA 9. Porcentagem de ácidos graxos na posição 2 durante a reação de interesterificação de gordura de ba-baçu e azeite de dendê neutralizado na proporção respectiva de 80:20.

Ácido graxo	% em massa				
	tempo (min)				
	0	5	10	15	30
C ₈	0,9	2,7	3,5	3,8	5,0
C ₁₀	1,7	3,8	5,0	4,5	5,5
C ₁₂	48,3	38,7	35,3	33,0	29,0
C ₁₄	7,5	12,4	14,1	15,2	16,1
C ₁₆	3,4	11,1	16,8	18,5	17,1
C ₁₈	0,6	2,5	3,9	3,4	4,4
C _{18:1}	32,0	24,4	18,4	18,5	19,7
C _{18:2}	5,6	4,4	3,0	3,1	3,2

TABELA 10. Porcentagem de ácidos graxos na posição 2 durante a reação de interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado na proporção respectiva de 60:40.

Ácido graxo	% em massa				
	Tempo (min)				
	0	5	10	15	30
C ₈	TR ^a	1,2	1,5	2,4	7,4
C ₁₀	1,1	1,9	2,1	3,5	3,7
C ₁₂	34,6	30,6	27,3	23,9	20,1
C ₁₄	5,7	7,7	9,3	10,7	10,1
C ₁₆	4,9	9,4	17,0	20,4	19,8
C ₁₈	0,6	1,4	2,9	3,7	3,5
C _{18:1}	44,0	39,9	33,6	30,0	27,9
C _{18:2}	9,1	7,9	6,3	5,4	7,5
C _{18:3}	-	-	-	TR	TR

^aTR = traços.

TABELA 11. Porcentagem de ácidos graxos na posição 2 durante a reação de interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado na proporção respectiva de 40:60.

Ácido graxo	% em massa				
	Tempo (min)				
	0	5	10	15	45
C ₈	0,4	1,1	0,5	1,3	2,5
C ₁₀	1,0	1,8	2,0	2,5	3,2
C ₁₂	26,0	21,6	18,3	19,2	20,2
C ₁₄	4,6	6,0	8,3	8,4	7,9
C ₁₆	6,6	17,8	28,5	30,8	31,4
C ₁₈	0,5	2,3	4,7	4,6	4,6
C _{18:1}	49,1	39,9	31,6	27,8	25,7
C _{18:2}	11,8	9,5	6,1	5,4	4,5

TABELA 12. Porcentagem de ácidos graxos na posição 2 durante a reação de interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado na proporção respectiva de 20:80.

Ácido graxo	% em massa				
	Tempo (min)				
	0	5	10	15	45
C ₈	TR ^a	TR	TR	TR	0,9
C ₁₀	0,5	0,7	0,7	0,9	1,3
C ₁₂	16,6	15,6	15,1	12,4	12,2
C ₁₄	2,2	3,1	3,2	3,9	5,1
C ₁₆	7,2	11,1	17,3	27,5	34,4
C ₁₇	TR	-	TR	TR	TR
C ₁₈	0,9	1,3	2,5	3,6	5,1
C _{18:1}	60,6	57,5	51,0	43,8	34,7
C _{18:2}	12,0	10,7	10,2	7,9	6,3
C _{18:3}	-	-	-	TR	TR

^a TR = traços

TABELA 13. Porcentagem de ácidos graxos na posição 2 durante a reação de interesterificação de azeite de dendê neutralizado

Ácido graxo	% em massa				
	Tempo (min)				
	0	5	10	15	45
C ₁₂	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4
C ₁₄	0,5	0,4	0,9	1,2	1,4
C ₁₆	7,3	12,4	29,0	40,1	45,9
C ₁₈	0,8	1,7	3,8	5,0	5,8
C _{18:1}	74,8	71,4	53,1	43,5	37,9
C _{18:2}	16,4	13,9	12,9	9,8	8,6
C _{18:3}	-	-	-	TR ^a	TR

^a TR = traços

TABELA 14. Proporção de ácidos graxos na posição 2 durante a reação de interesterificação de gordura de babaçu

Ácido graxo	Proporção na posição 2 (%)			
	Tempo (min)			
	0	5	10	30
C ₁₀	8,4	22,0	18,3	17,6
C ₁₂	48,0	34,9	41,1	38,2
C ₁₄	22,6	36,1	33,3	35,2
C ₁₆	11,2	45,2	42,4	45,2
C ₁₈	11,4	53,5	50,9	57,9
C _{18:1}	64,0	34,4	32,4	33,5
C _{18:2}	46,9	32,3	29,2	34,4

TABELA 15. Proporção de ácidos graxos na posição 2 durante a reação de interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado na proporção respectiva de 80:20.

Ácido graxo	Proporção na posição 2 (%)				
	Tempo (min)				
	0	5	10	15	30
C ₈	5,6	16,7	21,6	23,5	30,9
C ₁₀	10,9	24,4	32,1	28,9	35,3
C ₁₂	58,3	46,7	42,6	39,9	35,0
C ₁₄	18,9	31,3	35,6	38,4	40,7
C ₁₆	6,6	21,5	32,6	35,9	33,1
C ₁₈	5,6	23,2	36,1	31,5	40,7
C _{18:1}	47,0	35,8	27,0	27,2	28,9
C _{18:2}	36,6	28,8	19,6	20,3	20,9

TABELA 16. Proporção de ácidos graxos na posição 2 durante a reação de interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado na proporção respectiva de 60:40

Ácido graxo	Proporção na posição 2 (%)				
	Tempo (min)				
	0	5	10	15	30
C ₁₀	9,4	16,2	18,0	29,9	31,6
C ₁₂	46,0	40,6	36,3	31,7	26,7
C ₁₄	19,0	25,7	31,0	35,7	33,7
C ₁₆	8,2	15,8	28,5	34,2	33,2
C ₁₈	5,7	13,3	27,6	35,2	33,3
C _{18:1}	59,6	54,1	45,5	40,7	37,8
C _{18:2}	45,3	39,3	31,3	26,9	37,3

TABELA 17. Proporção de ácidos graxos na posição 2 durante a reação de interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado na proporção respectiva de 40:60.

Ácido graxo	Proporção na posição 2 (%)				
	Tempo (min)				
	0	5	10	15	45
C ₈	3,0	8,3	3,8	9,9	18,9
C ₁₀	11,1	20,0	22,2	27,8	35,6
C ₁₂	47,1	39,1	33,2	34,8	36,6
C ₁₄	21,3	27,8	38,4	38,9	36,6
C ₁₆	8,5	22,8	36,5	39,5	40,3
C ₁₈	4,8	21,9	44,8	43,8	43,8
C _{18:1}	56,4	45,9	36,3	32,0	29,5
C _{18:2}	46,3	37,3	23,9	21,2	17,7

TABELA 18. Proporção de ácidos graxos na posição 2 durante a reação de interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado na proporção respectiva de 20:80

Ácido graxo	Proporção na posição 2 (%)				
	Tempo (min)				
	0	5	10	15	45
C ₁₀	11,1	15,6	15,6	20,0	28,9
C ₁₂	49,0	46,0	44,5	36,6	36,0
C ₁₄	17,5	24,6	25,4	31,0	40,5
C ₁₆	8,1	12,4	19,4	30,8	38,5
C ₁₈	6,7	9,6	18,5	26,7	37,8
C _{18:1}	56,0	53,1	47,1	40,4	32,0
C _{18:2}	37,4	33,3	31,8	24,6	19,6

TABELA 19. Proporção de ácidos graxos na posição 2 durante a reação de interesterificação de azeite de dendê neutralizado.

Ácido graxo	Proporção na posição 2 (%)				
	Tempo (min)				
	0	5	10	15	45
C ₁₄	16,7	13,3	30,0	40,0	46,7
C ₁₆	6,3	10,7	25,1	34,7	39,7
C ₁₈	4,9	10,5	23,5	30,9	35,8
C _{18:1}	58,3	55,6	41,4	33,9	29,5
C _{18:2}	44,8	38,0	35,2	26,8	23,5

FIGURA 17. Proporção de ácidos graxos na posição 2 em função do tempo para a reação de interesterificação de gordura de babaçu.
 (○) C₁₀. (●) C₁₂. (■) C₁₄ (▲) C₁₆.
 (▼) C₁₈ (◆) C_{18:1} (□) C_{18:2}

FIGURA 18. Proporção de ácidos graxos na posição 2 em função do tempo para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 80:20.

(Δ) C₈. (○) C₁₀. (●) C₁₂. (■) C₁₄.

(▲) C₁₆. (▼) C₁₈. (◆) C_{18:1} (□) C_{18:2}.

FIGURA 19. Proporção de ácidos graxos na posição 2 em função do tempo para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 60:40.

(○) C₁₀. (●) C₁₂. (■) C₁₄. (▲) C₁₆.
 (▼) C₁₈. (◆) C_{18:1}. (□) C_{18:2}.

FIGURA 20. Proporção de ácidos graxos na posição 2 em função do tempo para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 40:60.
 (Δ) C₈. (○) C₁₀. (●) C₁₂. (■) C₁₄.
 (▲) C₁₆. (▼) C₁₈. (◆) C_{18:1}. (□) C_{18:2}.

FIGURA 21. Proporção de ácidos graxos na posição 2 em função do tempo para a reação de interesse rificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 20:80.

(○) C₁₀. (●) C₁₂. (■) C₁₄. (▲) C₁₆.
 (▼) C₁₈. (◆) C_{18:1}. (□) C_{18:2}.

FIGURA 22. Proporção de ácidos graxos na posição 2 em função do tempo para a reação de interesterificação de azeite de dendê neutralizado.
 (■) C₁₄. (▲) C₁₆. (▼) C₁₈. (◆) C_{18:1}.
 (□) C_{18:2}.

1 e 3, exceção feita ao ácido láurico. Esta é uma característica tendência de distribuição de ácidos graxos de gorduras naturais de vegetais (17). Nas gorduras de coco e de caroço de palma, o ácido láurico também se coloca preferencialmente na posição central do glicerol (24, 26).

Em função do processo de interesterificação ao acaso, os ácidos saturados aumentam sua participação na posição central, enquanto que os insaturados tendem a diminuí-la, até ser atingido o equilíbrio.

Teoricamente, após o rearranjo, todos os ácidos graxos apresentariam proporção na posição 2 igual a 33,%. Contudo, tratando-se de resultados experimentais, ocorrem desvios para mais ou para menos. Estes desvios também são observados em outros trabalhos (27, 54, 55).

2.4 - Composição em triglicérides

As tabelas de 20 a 25 e as figuras de 23 a 28 mostram a variação na composição em triglicérides durante as reações de interesterificação com proporções variáveis de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado.

Para a gordura de babaçu, antes do rearranjo, os valores são aproximados aos das composições de outras gorduras do grupo do ácido láurico, como as de coco e caroço de palma (18).

Para o azeite de dendê, antes do rearranjo, os resultados são comparáveis aos da fração oleína do óleo de palma (75).

TABELA 20. Composição em triglicérides durante a reação de interesterificação de gordura de babaçu.

Triglicéride (Número de carbonos ^a)	% em massa			
	Tempo (min)			
	0	5	10	30
C ₂₀	TR ^b	TR	TR	TR
C ₂₂	TR	0,3	0,3	0,3
C ₂₄	TR	0,3	0,3	0,3
C ₂₆	0,1	0,7	0,6	0,8
C ₂₈	0,3	0,9	0,9	0,9
C ₃₀	1,2	1,3	1,3	1,3
C ₃₂	7,1	4,8	4,4	4,3
C ₃₄	9,7	6,9	6,4	5,6
C ₃₆	15,7	13,7	13,5	12,7
C ₃₈	14,1	14,7	14,5	15,5
C ₄₀	9,4	11,9	12,2	13,1
C ₄₂	9,0	16,3	16,9	17,9
C ₄₄	6,5	11,4	11,5	11,4
C ₄₆	6,0	6,8	6,9	6,9
C ₄₈	8,3	7,2	7,4	7,0
C ₅₀	4,2	2,0	2,1	1,7
C ₅₂	3,7	0,8	0,8	0,3
C ₅₄	4,7	TR	TR	-

^a = Não foram considerados os átomos de carbono do glicerol.
^b = Traços.

TABELA 21. Composição em triglicérides durante a reação de interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado na proporção respectiva de 80:20.

Triglicéride (Número de carbonos ^a)	% em massa				
	Tempo (min)				
	0	5	10	15	30
C ₂₀	-	TR	TR	TR	TR
C ₂₂	TR ^b	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₂₄	TR	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₂₆	0,1	0,3	0,3	0,5	0,4
C ₂₈	0,2	0,4	0,4	0,6	0,6
C ₃₀	0,9	0,9	0,8	0,9	0,8
C ₃₂	4,6	3,2	2,5	2,1	2,7
C ₃₄	6,5	5,0	3,9	2,8	3,1
C ₃₆	10,2	10,1	8,1	7,3	8,1
C ₃₈	11,0	9,1	9,7	11,4	9,9
C ₄₀	7,4	9,0	10,4	12,1	11,7
C ₄₂	6,2	11,4	16,7	17,6	15,9
C ₄₄	4,8	7,7	11,1	12,0	12,6
C ₄₆	5,2	8,5	10,6	12,5	12,4
C ₄₈	6,2	9,8	13,3	11,6	12,6
C ₅₀	14,7	9,8	5,4	3,8	4,4
C ₅₂	15,9	10,8	5,1	3,5	3,5
C ₅₄	6,1	3,8	1,5	1,1	1,1

^a = Não foram considerados os átomos de carbono do glicerol.

^b TR = Traços.

TABELA 22. Composição em triglicérides durante a reação de interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado na proporção respectiva de 60:40.

Triglicéride (Número de carbonos ^a)	% em massa				
	Tempo (min)				
	0	5	10	15	30
C ₂₀	-	TR	TR	TR	TR
C ₂₂	-	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₂₄	-	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₂₆	TR ^b	0,3	0,3	0,3	0,3
C ₂₈	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3
C ₃₀	0,6	0,6	0,5	0,5	0,6
C ₃₂	2,7	2,7	1,9	1,5	1,1
C ₃₄	4,6	4,0	2,9	2,0	1,4
C ₃₆	8,5	7,0	6,4	4,7	3,9
C ₃₈	7,3	6,6	6,6	5,9	6,4
C ₄₀	4,2	5,4	6,6	7,6	8,8
C ₄₂	3,9	5,7	8,5	10,9	13,5
C ₄₄	3,0	4,6	8,0	10,5	11,4
C ₄₆	3,2	5,0	9,5	13,0	16,0
C ₄₈	4,7	7,0	10,0	13,4	15,6
C ₅₀	23,1	20,4	15,0	11,5	8,8
C ₅₂	25,4	22,1	17,0	12,9	8,4
C ₅₄	8,7	8,1	6,3	4,8	3,3

^a = Não foram considerados os átomos de carbono do glicerol.

^b TR = Traços.

TABELA 23. Composição em triglicérides durante a reação de interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado na proporção respectiva de 40:60.

Triglicéride (Número de carbonos ^a)	% em massa				
	Tempo (min)				
	0	5	10	15	45
C ₂₀	-	-	-	-	-
C ₂₂	-	0,1	TR	TR	0,1
C ₂₄	TR ^b	TR	TR	TR	TR
C ₂₆	TR	0,2	0,1	0,2	0,2
C ₂₈	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
C ₃₀	0,4	0,4	0,3	0,2	0,3
C ₃₂	1,7	1,4	0,8	0,7	0,7
C ₃₄	2,4	2,4	1,0	0,7	0,7
C ₃₆	4,5	4,0	2,5	2,0	1,7
C ₃₈	4,4	4,0	3,2	3,2	3,0
C ₄₀	3,1	4,2	4,7	4,9	4,7
C ₄₂	2,8	4,9	7,5	8,4	8,7
C ₄₄	2,1	5,3	7,3	10,3	9,9
C ₄₆	2,2	7,5	14,2	15,8	15,7
C ₄₈	4,7	8,4	13,7	16,6	18,3
C ₅₀	29,8	21,4	17,4	14,0	13,2
C ₅₂	31,3	24,8	19,4	15,4	15,7
C ₅₄	10,5	10,8	7,7	7,4	6,9

^a = Não foram considerados os átomos de carbono do glicerol.

^b TR = Traços.

TABELA 24. Composição em triglicérides durante a reação de interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado na proporção respectiva de 20:80.

Triglicéride (Número de carbonos ^a)	% em massa				
	Tempo (min)				
	0	5	10	15	45
C ₂₀	-	-	-	-	-
C ₂₂	-	0,1	0,1	0,1	TR
C ₂₄	-	TR ^b	TR	TR	TR
C ₂₆	-	0,1	0,1	0,1	0,1
C ₂₈	-	0,1	TR	TR	0,1
C ₃₀	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
C ₃₂	0,8	0,8	0,7	0,4	0,2
C ₃₄	1,1	1,1	0,8	0,6	0,3
C ₃₆	1,8	1,8	1,5	1,2	0,6
C ₃₈	1,6	1,4	1,4	1,4	0,8
C ₄₀	0,9	1,0	1,1	1,6	1,9
C ₄₂	1,0	1,2	1,9	3,1	4,0
C ₄₄	1,2	1,4	2,3	4,1	6,4
C ₄₆	1,4	1,8	4,7	7,3	12,4
C ₄₈	3,6	4,2	6,3	10,0	16,3
C ₅₀	35,2	33,3	32,2	25,9	19,8
C ₅₂	39,4	39,2	33,4	31,0	25,8
C ₅₄	11,8	12,4	13,3	13,1	11,2

^a = Não foram considerados os átomos de carbono do glicerol.

^b TR = Traços.

TABELA 25. Composição em triglicérides durante a reação de interesterificação de azeite de dendê neutralizado.

Triglicéride (Número de carbonos ^a)	% em massa				
	Tempo (min)				
	0	5	10	15	45
C ₄₆	TR ^b	TR	TR	0,9	0,8
C ₄₈	2,3	3,2	4,8	7,1	8,7
C ₅₀	42,8	38,6	35,3	31,4	31,7
C ₅₂	41,7	44,6	43,3	42,1	39,1
C ₅₄	13,2	13,6	16,6	18,5	19,7

a = Não foram considerados os átomos de carbono do glicerol.

^b TR = Traços.

FIGURA 23. Porcentagem em massa de triglicérides em função do tempo para a reação de interterificação de gordura de babaçu.

(○) C ₃₂	(□) C ₃₄	(△) C ₃₆	(▽) C ₃₈
(◇) C ₄₀	(◐) C ₄₂	(●) C ₄₄	(■) C ₄₆
(▲) C ₄₈	(▼) C ₅₀	(◆) C ₅₂	(◑) C ₅₄

FIGURA 24. Por centagem em massa de triglicérides em função do tempo para a reação de interesse rificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 80:20.

(○) C₃₂ (□) C₃₄ (△) C₃₆ (▽) C₃₈
 (◇) C₄₀ (◐) C₄₂ (●) C₄₄ (■) C₄₆
 (▲) C₄₈ (▼) C₅₀ (◆) C₅₂ (◑) C₅₄

FIGURA 25. Porcentagem em massa de triglicérides em função do tempo para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 60:40.

(○) C₃₂ (□) C₃₄ (△) C₃₆ (▽) C₃₈ (◇) C₄₀
 (○) C₄₂ (●) C₄₄ (■) C₄₆ (▲) C₄₈ (▼) C₅₀
 (◆) C₅₂ (●) C₅₄

FIGURA 26. Porcentagem em massa de triglicérides em função do tempo para a reação de intereste rificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 40:60.

(○) C ₃₂	(□) C ₃₄	(△) C ₃₆	(▽) C ₃₈
(◇) C ₄₀	(◊) C ₄₂	(●) C ₄₄	(■) C ₄₆
(▲) C ₄₈	(▼) C ₅₀	(◆) C ₅₂	(•) C ₅₄

FIGURA 27. Porcentagem em massa de triglicérides em função do tempo para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 20:80.

(○) C₃₂ (◻) C₃₄ (△) C₃₆ (▽) C₃₈
 (◇) C₄₀ (◐) C₄₂ (●) C₄₄ (■) C₄₆
 (▲) C₄₈ (▼) C₅₀ (◆) C₅₂ (◑) C₅₄

FIGURA 28. Porcentagem em massa de triglicérides em função do tempo para a reação de interesterificação de azeite de dendê neutralizado.

(■) C₄₆ (▲) C₄₈ (▼) C₅₀ (◆) C₅₂ (●) C₅₄

Observa-se que, em função da redistribuição dos ácidos graxos nos triglicérides, a composição destes vai se alterando durante a reação, até ser atingido o equilíbrio.

As figuras de 29 a 34, apresentadas na forma de histogramas, evidenciam a significativa mudança no perfil dos triglicérides provocada pelo rearranjo ao acaso.

A partir dos resultados computados para a composição glicerídica, os triglicérides individuais foram agrupados em função do número de átomos de carbono. Estes resultados são apresentados nas tabelas 26 e 27.

Comparando-se os resultados obtidos experimentalmente com os valores calculados, verifica-se melhor concordância após as reações de interesterificação.

ROSSELL et al. (75, 76) provaram que a teoria de distribuição 1,3-random-2-random proporciona precisão razoável na estimativa da composição triglicerídica da maioria das gorduras naturais. Entretanto, ela não se aplica com a mesma precisão a gorduras fracionadas, sendo este o caso do azeite de dendê utilizado neste trabalho.

Esta teoria dá uma representação precisa da composição glicerídica de gorduras naturais que contenham principalmente ácidos graxos de 16 e 18 átomos de carbono (84).

As mesmas teorias de distribuição citadas foram empregadas no cálculo da composição para grupos de triglicérides, lembrando das limitações mencionadas. Nesta

FIGURA 29. Porcentagem em massa de triglicérides em função do número de átomos de carbono para a reação de interesterificação de gordura de babaçu.

(□) antes

(■) após

FIGURA 30. Porcentagem em massa de triglicêrides em função do número de átomos de carbono para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 80:20.
(□) antes (■) após

FIGURA 31. Porcentagem em massa de triglicérides em função do número de átomos de carbono para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 60:40.

FIGURA 32. Porcentagem em massa de triglicêrides em função do número de átomos de carbono para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 40:60.

(□) antes (■) após

10963

FIGURA 33. Porcentagem em massa de triglicérides em função do número de átomos de carbono para a reação de interesterificação de babaçu e dendê neutralizado na proporção respectiva de 20:80.

(□) antes

(■) após

FIGURA 34. Porcentagem em massa de triglicérides em função do número de átomos de carbono para a reação de interesterificação de azeite de dendê neutralizado.

(□) antes (■) após

TABELA 26. Valores calculados para triglicérides de misturas em proporções variáveis de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado

Triglicéride (Nº de carbonos ^a)	% em massa					
	Proporção (babaçu:dendê)					
	100:0	80:20	60:40	40:60	20:80	0:100
C ₂₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
C ₂₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
C ₂₈	0,6	0,5	0,4	0,2	0,1	-
C ₃₀	1,4	1,1	0,8	0,6	0,3	-
C ₃₂	3,2	2,6	1,9	1,3	0,6	-
C ₃₄	5,9	4,7	3,5	2,4	1,2	-
C ₃₆	8,4	6,7	5,0	3,4	1,7	0,0
C ₃₈	11,9	9,5	7,1	4,8	2,4	0,0
C ₄₀	13,6	10,9	8,2	5,4	2,7	0,0
C ₄₂	14,1	11,3	8,5	5,6	2,8	0,0
C ₄₄	13,7	11,0	8,3	5,5	2,8	0,1
C ₄₆	10,5	8,5	6,5	4,4	2,4	0,4
C ₄₈	8,2	7,3	6,4	5,6	4,7	3,8
C ₅₀	4,9	10,2	15,6	20,9	26,3	31,6
C ₅₂	2,3	11,0	19,7	28,4	37,1	45,8
C ₅₄	1,3	4,7	8,1	11,5	14,9	18,3

^a Não foram considerados os átomos de carbono do glicerol.

TABELA 27. Valores calculados para triglicérides após as reações de interesterificação com proporções variáveis de babaçu e dendê neutralizado.

Triglicéride (Nº de carbonos ^a)	% em massa					
	Proporção (babaçu:dendê)					
	100:0	80:20	60:40	40:60	20:80	0:100
C ₂₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
C ₂₆	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	-
C ₂₈	0,7	0,3	0,3	0,1	0,0	-
C ₃₀	1,5	0,6	0,5	0,2	0,0	-
C ₃₂	3,3	1,8	1,7	0,7	0,1	-
C ₃₄	5,8	3,0	2,4	1,1	0,2	-
C ₃₆	8,4	5,7	4,9	2,6	0,7	0,0
C ₃₈	11,7	8,6	7,4	4,2	1,3	0,0
C ₄₀	13,0	10,6	9,1	6,3	2,6	0,0
C ₄₂	14,3	14,7	13,6	10,2	5,2	0,0
C ₄₄	13,4	13,5	12,7	11,5	7,5	0,1
C ₄₆	10,1	13,3	14,1	15,4	13,0	0,6
C ₄₈	8,9	13,0	14,1	15,7	15,4	7,2
C ₅₀	4,8	6,7	7,8	12,0	17,0	28,0
C ₅₂	2,2	5,1	7,2	13,1	23,5	42,1
C ₅₄	1,7	3,1	4,2	6,9	13,5	22,0

^a Não foram considerados os átomos de carbono do glicerol.

forma, os ácidos graxos são considerados em apenas duas categorias, saturados e insaturados. Portanto, os triglicéridides são divididos, da maneira mais simples possível, em quatro grupos: tri-saturados, tri-insaturados, di-saturados e di-insaturados. Estes dois últimos, podem ser simétricos ou assimétricos.

Estes resultados são apresentados na tabela 28 e nas figuras 35 e 36.

As propriedades funcionais relacionadas com estrutura e consistência como pontos de fusão e de amolecimento e índice de gordura sólida são determinadas pelas proporções relativas dos glicerídeos componentes, especialmente os tri e di-saturados (14, 54, 91).

Em todas as reações efetuadas, o rearranjo promoveu aumento no teor de triglicérides tri-saturados. Este fato seria portanto responsável pela elevação dos pontos de fusão e de amolecimento, bem como no aumento do índice de gordura sólida em temperaturas mais altas, aspectos desejáveis no presente estudo.

2.5 - Estabilidade à oxidação

As tabelas 29 e 30 e a figura 37 apresentam os incrementos de massa obtidos no teste de estabilidade à oxidação em estufa a 60°C.

Os tempos de indução à oxidação foram determinados traçando-se a tangente pelo ramo ascendente da curva até o ponto em que esta cruza com a ordenada cor-

TABELA 28. Valores calculados para grupos de triglicérides antes e após as reações de interesterificação com proporções variáveis de babaçu e dendê neutralizado.

Triglicéride	% em massa											
	Proporção (babaçu:dendê)											
	100:0		80:20		60:40		40:60		20:80		0:100	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
SSS ^a	45,3	47,4	36,9	37,6	28,6	32,4	20,2	24,4	11,9	15,1	3,5	9,1
III ^b	0,7	1,1	3,1	2,2	5,4	3,1	7,7	5,3	10,1	10,3	12,4	16,7
SSI	13,3	26,8	11,5	29,0	9,6	29,5	7,8	29,3	5,9	26,5	4,1	22,3
SIS	30,7	13,4	31,8	14,5	32,9	14,8	34,1	14,6	35,2	13,2	36,3	11,1
IIS	9,0	7,5	15,7	11,1	22,4	13,5	29,1	17,6	35,8	23,3	42,5	27,2
ISI	1,0	3,8	1,0	5,6	1,1	6,7	1,1	8,8	1,1	11,6	1,2	13,6

^a S = saturado

^b I = insaturado

FIGURA 35. Diagrama da mistura de babaçu e dendê neutralizado em função de grupos de triglicérides.

(●) S_3 antes

(■) S_3 após

(▲) I_3 antes

(▼) I_3 após

FIGURA 36. Diagrama da mistura de babaçu e dendê neutralizado em função de grupos de triglicérides.

(●) S_2I antes

(■) S_2I após

(▲) I_2S antes

(▼) I_2S após

respondente à massa inicial de 1,000g. São apresentados a seguir:

Composição babaçu:dendê	Tempo de indução (dias)	
	Antes	Após
100:0	59,0	-
80:20	83,8	-
60:40	62,6	55,6
40:60	56,8	37,4
20:80	49,2	32,6
0:100	41,0	27,0

Verifica-se que o tempo de indução aumenta à medida que aumenta a saturação das amostras, ou seja, a participação do babaçu. A única exceção foi a gordura de babaçu isoladamente antes do rearranjo, cujo tempo de indução mostrou-se inferior ao das composições 80:20 e 60:40.

Para a gordura de babaçu e a composição 80% de babaçu para 20% de dendê, após o rearranjo, não foi possível detectar o incremento de massa provocado pela oxidação.

Para as demais, o processo de interesterificação diminuiu o tempo de indução. Isto significa que as amostras randomizadas se tornaram mais susceptíveis à oxidação. Este efeito é decorrente do aumento da concentração de ácidos graxos insaturados nas posições 1 e 3 do glicerol, produzido pelo rearranjo das gorduras naturais utilizadas (50, 69, 88).

TABELA 29. Incrementos de massa obtidos no teste de estabilidade à oxidação antes e após as reações de interesterificação com proporções variáveis de babaçu e dendê neutralizado.

Proporção (babaçu:dendê)											
100:0				80:20				60:40			
Antes		Após		Antes		Após		Antes		Após	
Tempo (dias)	Massa (g)	Tempo (dias)	Massa (g)	Tempo (dias)	Massa (g)	Tempo (dias)	Massa (g)	Tempo (dias)	Massa (g)	Tempo (dias)	Massa (g)
59	0,0007	-	-	84	0,0007	-	-	63	0,0036	57	0,0019
60	0,0010	-	-	85	0,0018	-	-	64	0,0045	58	0,0030
63	0,0026	-	-	86	0,0033	-	-	65	0,0054	59	0,0039
64	0,0032	-	-	87	0,0049	-	-	66	0,0054	60	0,0035
65	0,0042	-	-	88	0,0059	-	-	67	0,0071	63	0,0023
66	0,0040	-	-	91	0,0073	-	-	70	0,0121	64	0,0033
67	0,0041	-	-	92	0,0070	-	-	71	0,0120	65	0,0032
70	0,0049	-	-	93	0,0082	-	-	72	0,0121	66	0,0024
71	0,0048	-	-	-	-	-	-	73	0,0126	-	-
72	0,0051	-	-	-	-	-	-	74	0,0115	-	-
73	0,0054	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

TABELA 30. Incrementos de massa obtidos no teste de estabilidade à oxidação antes e após as reações de interesterificação com proporções variáveis de babaçu e dendê neutralizado.

Proporção (babaçu:dendê)											
40:60				20:80				0:100			
Antes		Após		Antes		Após		Antes		Após	
Tempo (dias)	Massa (g)	Tempo (dias)	Massa (g)	Tempo (dias)	Massa (g)	Tempo (dias)	Massa (g)	Tempo (dias)	Massa (g)	Tempo (dias)	Massa (g)
53	0,0011	38	0,0013	46	0,0014	32	0,0021	39	0,0006	28	0,0041
56	0,0038	39	0,0039	49	0,0029	35	0,0073	42	0,0058	29	0,0083
57	0,0050	42	0,0105	51	0,0146	36	0,0109	43	0,0108	30	0,0119
58	0,0061	43	0,0109	52	0,0152	37	0,0122	44	0,0157	31	0,0157
59	0,0121	44	0,0115	53	0,0156	38	0,0141	45	0,0178	32	0,0181
60	0,0127	45	0,0114	56	0,0157	39	0,0149	46	0,0189	35	0,0213
63	0,0128	46	0,0108	57	0,0172	42	0,0155	49	0,0193	36	0,0205
64	0,0140	-	-	58	0,0166	43	0,0152	51	0,0212	37	0,0192
65	0,0142	-	-	59	0,0178	44	0,0152	52	0,0208	38	0,0199
66	0,0131	-	-	60	0,0170	45	0,0149	53	0,0194	39	0,0205
67	0,0131	-	-	-	-	46	0,0143	56	0,0180	-	-

FIGURA 37. Incrementos de massa, obtidos no teste de estabilidade à oxidação, em função do tempo.

3. MISTURA DE GORDURAS REARRANJADAS E ADIÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

As tabelas 31 e 32 e as figuras 38 e 39 representam os pontos de fusão e de amolecimento e os índices de gordura sólida das misturas de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado rearranjados isoladamente.

Comparando-se estes resultados com a-
queles do rearranjo em conjunto das mesmas gorduras, verifica-se que há diferenças significativas.

A tabela 33 e a figura 40 correspondem ao diagrama de curvas iso-sólidas destas misturas. Obser-
va-se a formação de um sistema eutético, cuja composição se situa na faixa de 40% de babaçu para 60% de dendê até 20% de babaçu para 80% de dendê.

É conveniente salientar que a formação de misturas eutéticas pode apresentar aspectos desejáveis. Por exemplo, em composições de óleos de palma e caroço de palma usadas em bases de margarinas cremosas, este efeito permite a inclusão de níveis apreciavelmente maiores de ó-
leo de palma. Isto não seria possível se não houvesse o eutético (96).

Com a finalidade de se obter bases gor-
durosas para margarinas do tipo cremoso, a partir da gordu-
ra de babaçu e do azeite de dendê interesterificados, é ne-
cessária a adição de um óleo vegetal. Foi utilizado o óleo de soja para diminuir a consistência das gorduras rearran-
jadas assim como elevar o teor de ácidos graxos poli-insatu-
rados.

TABELA 31. Pontos de fusão e de amolecimento de misturas em proporções variáveis de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado rearranjados isoladamente.

Proporção (babaçu:dendê)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de amolecimento (°C)
100:0	27,0	25,2
80:20	27,2	26,2
60:40	38,2	27,8
40:60	41,2	30,8
20:80	42,8	34,8
0:100	44,0	37,2

TABELA 32. Índices de gordura sólida de misturas em proporções variáveis de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado rearranjados isoladamente.

Proporção (babaçu:dendê)	Índice de gordura sólida (%) a							
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
100:0	39,6	32,6	21,8	8,1	0	-	-	-
80:20	34,3	26,5	16,2	1,2	0	-	-	-
60:40	32,9	25,3	14,7	5,5	4,2	3,2	0	-
40:60	25,2	-	10,5	8,1	5,9	3,8	3,4	0
20:80	22,7	-	11,5	10,5	8,0	5,6	4,2	0
0:100	28,3	23,2	18,9	16,1	-	10,6	-	0

FIGURA 38. Diagrama da mistura de babau e dendê neutralizado rearranjados isoladamente em função da temperatura.

(●) ponto de fusão

(■) ponto de amolecimento

FIGURA 39. Curvas de sólidos de misturas de babaçu e dendê neutralizado rearranjados isoladamente.

(●) 80:20

(■) 60:40

(▲) 40:60

(▼) 20:80

TABELA 33. Temperaturas correspondentes a diversos índices de gordura sólida para misturas em proporções variáveis de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado rearranjados isoladamente.

Índice de gordura sólida (%)	Temperatura (°C)				
	5	10	15	20	25
Proporção (babaçu:dendê)					
100:0	26,0	24,5	22,8	20,9	18,7
80:20	24,0	22,3	20,5	18,3	15,7
60:40	26,0	22,0	19,7	17,5	15,0
40:60	32,0	20,7	16,3	13,3	10,3
20:80	37,7	26,0	16,7	12,2	-
0:100	41,7	35,8	27,0	18,8	12,7

FIGURA 40. Diagrama de curvas iso-sólidas da mistura de babaçu e dendê neutralizado rearranjados isoladamente.

(●) 5% sólidos

(■) 10%.

(▲) 15%.

(▼) 20%.

(◆) 25%.

Em função dos resultados obtidos, principalmente com relação aos pontos de fusão e de amolecimento, foram escolhidas duas gorduras: o azeite de dendê neutro rearranjado e a mistura de 20% de babaçu para 80% de dendê rearranjados isoladamente.

Os resultados da adição do óleo de soja ao azeite de dendê neutralizado interesterificado estão nas tabelas 34 e 35 e nas figuras 41 e 42.

Os resultados da adição do óleo de soja à mistura de 20% de babaçu para 80% de dendê rearranjados isoladamente estão nas tabelas 36 e 37 e nas figuras 43 e 44.

Em ambos os casos procurou-se chegar a bases com a maior quantidade possível de óleo de soja e que estivessem dentro de faixas de variação de margarinas cremosas comerciais brasileiras (36). Estas são relacionadas a seguir:

	<u>Faixa de variação</u>	<u>Média</u>
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	36,5 - 39,5	37,4
Ponto de amolecimento ($^{\circ}\text{C}$)	31,5 - 35,3	33,5
Índice de gordura sólida (%)		
a 10°C	11,0 - 20,0	16,2
20°C	7,0 - 13,6	10,7
25°C	6,0 - 10,5	8,5
30°C	3,7 - 6,5	5,0
35°C	1,5 - 3,1	2,1
40°C	0	0

A base selecionada entre as misturas de

TABELA 34. Pontos de fusão e de amolecimento de misturas em proporções variáveis de azeite de dendê neutralizado rearranjado e óleo de soja

Proporção (dendê:soja)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de amolecimento (°C)
100:0	43,6	38,6
80:20	42,0	37,0
60:40	40,0	34,0
50:50	38,2	34,8
40:60	36,6	29,2
20:80	24,6	20,4

TABELA 35. Índices de gordura sólida de misturas em proporções variáveis de azeite de dendê neutralizado rearranjado e óleo de soja

Proporção (dendê:soja)	Índice de gordura sólida (%) a							
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
100:0	28,3	23,2	18,9	16,1	-	10,6	-	0
80:20	17,7	-	10,5	9,3	7,5	5,5	4,3	0
60:40	12,5	-	7,5	6,5	5,1	3,6	0	-
50:50	8,6	-	5,1	4,6	3,6	2,7	0	-
40:60	6,3	-	3,9	3,3	3,4	2,9	0	-
20:80	2,9	-	2,1	0	-	-	-	-

FIGURA 41. Diagrama da mistura de dendê neutralizado rearranjado e óleo de soja em função da temperatura.

(●) ponto de fusão

(■) ponto de amolecimento

FIGURA 42. Curvas de sólidos de misturas de dendê neutralizado rearranjado e óleo de soja.

(●) 80:20 (■) 60:40 (◆) 50:50
 (▲) 40:60 (▼) 20:80

TABELA 36. Pontos de fusão e de amolecimento de babaçu e dendê neutralizado rearranjados isoladamente (20:80) em mistura com proporções variáveis de óleo de soja

Proporção (babaçu/dendê:soja)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de amolecimento) (°C)
100:0	42,4	35,4
80:20	40,6	32,6
70:30	39,8	32,6
60:40	39,4	30,8
40:60	36,0	28,2
20:80	22,4	16,2

TABELA 37. Índices de gordura sólida de babaçu e dendê neutralizado rearranjados isoladamente (20:80) em mistura com proporções variáveis de óleo de soja

Proporção (babaçu/dendê:soja)	Índice de gordura sólida (%) a						
	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
100:0	22,7	11,5	10,5	8,0	5,6	4,2	0
80:20	16,2	7,7	7,0	5,1	3,1	0	-
70:30	12,9	6,3	5,4	3,6	2,5	0	-
60:40	10,7	5,5	4,9	3,2	2,5	0	-
40:60	4,8	2,2	-	1,7	1,0	0	-
20:80	1,7	0,7	0	-	-	-	-

FIGURA 43. Diagrama de babau e dendê neutralizado rearranjados isoladamente (20:80) em mistura com óleo de soja em função da temperatura.

(●) ponto de fusão

(■) ponto de amolecimento

FIGURA 44. Curvas de sólidos de babaçu e dendê neutralizado rearranjados isoladamente (20:80) em mistura com óleo de soja.

(●) 80:20 (◆) 70:30 (■) 60:40
 (▲) 40:60 (▼) 20:80

azeite de dendê neutralizado rearranjado e óleo de soja foi aquela correspondente à proporção respectiva de 60:40. Esta foi a que melhor se colocou frente aos padrões considerados. Apenas o ponto de fusão apresentou-se $0,5^{\circ}\text{C}$ acima do limite máximo e o índice de gordura sólida, a 35°C , $0,5\%$ também acima. Na proporção de 50:50, a base correspondeu quanto aos pontos de fusão e de amolecimento. Entretanto, apenas o índice de gordura sólida a 35°C obedeceu ao padrão respectivo.

A base selecionada entre as composições babaçu/dendê rearranjados isoladamente (20:80) e óleo de soja foi aquela correspondente à proporção respectiva de 70:30. O ponto de fusão apresentou-se $0,3^{\circ}\text{C}$ acima do limite máximo e os índices de gordura sólida a 20°C , 25°C e 30°C ligeiramente abaixo do limite mínimo. Na proporção de 60:40 o ponto de amolecimento foi inferior ao mínimo e a aproximação entre os diversos índices de gordura sólida não foi tão boa.

As bases selecionadas foram analisadas quanto à composição em ácidos graxos, cujos resultados encontram-se na tabela 38.

A base composta por azeite de dendê interesterificado e óleo de soja contém $33,4\%$ de poli-insaturados, $24,8\%$ de saturados e apresenta relação poli-insaturados/saturados igual a 1,4.

A base composta por gordura de babaçu e azeite de dendê interesterificados e óleo de soja contém $25,2\%$ de poli-insaturados, $33,1\%$ de saturados e apresenta re

TABELA 38. Composição em ácidos graxos das bases gordurosas selecionadas para preparação de margarinas.

Ácido graxo	% em massa	
	dendê:soja ^a	babaçu/dendê:soja ^b
C ₈	-	0,9
C ₁₀	-	0,8
C ₁₂	TR	4,5
C ₁₄	0,6	2,5
C ₁₆	21,0	21,4
C ₁₈	3,2	3,0
C _{18:1}	41,8	41,7
C _{18:2}	29,8	22,5
C _{18:3}	3,6	2,7

^a dendê neutro rearranjado e soja na proporção respectiva de 60:40

^b babaçu e dendê neutro rearranjados isolada - mente (20:80) e soja na proporção respectiva de 70:30.

lação poli-insaturados/saturados igual a 0,8.

Os valores da relação poli-insaturados / saturados, quando comparados aos de margarinas comerciais (36, 54, 55, 89) podem parecer baixos. Entretanto, considerando que a interesterificação não produz isômeros trans (54,55), estes valores são reais. Para gorduras hidrogenadas, a verdadeira relação poli-insaturados cis-cis/saturados é menor (66).

4. PREPARAÇÃO DE MARGARINAS

As duas margarinas preparadas a partir das bases selecionadas foram analisadas quanto à consistência a 10°C.

Para a margarina proveniente da base formada por azeite de dendê rearranjado e óleo de soja não foi possível a determinação, visto estar excessivamente cremosa. Para a margarina proveniente da base formada por gordura de babaçu e azeite de dendê rearranjados e óleo de soja a penetração do cone foi igual a 270 mm/10. Considerando que margarinas cremosas normais estão num intervalo de 160 a 180 mm/10 de penetração, esta segunda margarina obtida experimentalmente também estava pouco consistente.

Como as bases gordurosas estudadas, do ponto de vista analítico, estão dentro de padrões comerciais normais, há duas possibilidades.

A primeira seria decorrente da técnica de preparação, principalmente relacionada com o resfriamento e cristalização não estar compatível com as gorduras utiliza

das. Nas duas bases, predomina o azeite de dendê que apresenta cristalização na forma β -prima (91), sendo esta a estrutura polimórfica mais adequada para margarinas. No entanto, sua cristalização é mais lenta (38), o que exigiria modificação na fase de resfriamento e cristalização.

A segunda possibilidade seria, mantendo a técnica de preparação, alterar os padrões a serem seguidos, principalmente o índice de gordura sólida. Isto é decorrente do fato de as margarinas comerciais tomadas como parâmetro serem à base de óleo de soja (36), que cristaliza-se na forma β (91).

A partir dos resultados até aqui obtidos, pode-se considerar que o processo de interesterificação, visando a fabricação de margarinas a partir de óleos e gorduras de produção nacional, é uma solução alternativa viável à hidrogenação de óleos vegetais.

CONCLUSÕES

— A neutralização do azeite de dendê aumentou os pontos de fusão e de amolecimento e o índice de gordura sólida.

— As reações de interesterificação elevaram os pontos de fusão e de amolecimento das amostras.

— O rearranjo aumentou a plasticidade das gorduras.

— As misturas de gordura de babaçu e azeite de dendê neutralizado formaram sistema eutético. A proporção de 20% de babaçu para 80% de dendê foi a mais próxima da composição eutética.

— O rearranjo promoveu aumento no teor de triglicérides tri-saturados.

— O processo de interesterificação diminuiu a estabilidade das gorduras à oxidação.

— As composições estudadas, com a maior quantidade possível de óleo de soja, que melhor se enquadraram frente aos padrões de bases gordurosas de margarini

nas cremosas comerciais brasileiras foram as seguintes:

azeite de dendê neutralizado	
rearranjado	60%
óleo de soja	40%
azeite de dendê neutralizado	
rearranjado.... 80%	70%.
gordura de babaçu rearranjada... 20%	
óleo de soja	30%

— A base composta por azeite de dendê e óleo de soja atendeu às recomendações nutricionais mencionadas.

— A base composta por azeite de dendê, gordura de babaçu e óleo de soja não atendeu às recomendações nutricionais quanto ao teor máximo de ácidos graxos saturados e à relação mínima poli-insaturados/saturados.

— O processo de interesterificação se constitui em alternativa viável à hidrogenação de óleos vegetais, visando a produção de margarina.

*
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALFIN-SLATER, R.B.; AFTERGOOD, L.; HANSEN, H.; MORRIS, R. S.; MELNICK, D.; GOODING, C.M. - Nutritional evaluation of inter-esterified fats. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 43(2):110-2, 1966.
2. ALPHEN, J. van - Hippolyte Mège Mouriès. In: STUYVENBERG, J.H. van, ed. - Margarine: an economic, social and scientific history 1869-1969. Toronto, University of Toronto Press, 1969. p. 5-7.
3. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official and tentative methods of analysis. 3.ed. Champaign, 1978. Cd 8-53.
4. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official and tentative methods of analysis. 3.ed. Champaign, 1978. Cc 1-25, Cc 3-25.
5. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official and tentative methods of analysis. 3.ed. Champaign, 1978. Cd 10-57.
6. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official and tentative methods of analysis. 3.ed. Champaign, 1978. Cc 16-60.
7. ANDERSEN, A.J.C. & WILLIAMS, P.N. - Margarine. 2.ed. Oxford, Pergamon Press, 1965. p. 21-160.

* De acordo com as normas preconizadas pela ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). As abreviaturas dos títulos dos periódicos estão de acordo com o CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE SOURCE INDEX (CASSI), Columbus, 1980.

8. APPLEWHITE, T.H. - Nutritional effects of hydrogenated soya oil. J.Am.Oil Chem.Soc., Chicago, 58(3):260 - 9, 1981.
9. BABAÇU: o fim da resistencia do coco. Quím. Deriv., São Paulo, 99:32-8, 1974.
10. BARUFFALDI, R.; FEDELI, E.; CORTESI, N. - Pesquisa sobre gordura de Virola surinamensis. I. Composição acídica, glicerídica e natureza química de alguns componentes do insaponificável. Rev. Farm. Bioquím. Univ. São Paulo, 10, 13(1):91-102, 1975.
11. BARUFFALDI, R.; GIOIELLI, L.A.; SCHUCH, R. - Efeito da degomagem na estabilidade do óleo de soja. Rev. Farm. Bioquím. Univ. São Paulo, 16(1/2):112-121, 1980.
12. BARUFFALDI, R.; TSUKUDA, S.; COLOMBO, A.J. - Estabilidade do óleo de girassol Helianthus aureus L. - Ação de alguns antioxidantes. Rev. Farm. Bioquím. Univ. São Paulo, 14(2):127-44, 1976.
13. BERNHARD, H.R.H. - Opening ceremonies. J. Am. Oil. Chem. Soc, Chicago, 60(2):137A-40A, 1983.
14. BESSLER, T.R. & ORTHOEFER, F.T. - Providing lubricity in food fat systems. J. Am. Oil Chem. Soc, Chicago, 60(10):1765-8, 1983.
15. BEZARD, J. & BUGAUT, M. - Gas-liquid chromatography of fatty acids and triglycerides from rat adipose tissue. J. Chromatogr. Sci., Niles, 7(10):639-44, 1969.

16. BOELHOUWER, C. - Trends in the chemistry and technology of lipids. J. Am. Oil Chem.Soc., Chicago, 60(2):409A-14A, 1983.
17. BROCKERHOFF, H. - Stereospecific analysis of triglycerides. Lipids, Champaign, 6(12):942-56, 1971.
18. BUGAUT, M. & BEZARD, J. - Comparaison de la structure glycéridique des huiles de coprah et de palmiste. I. Acides gras totaux et groupes de triglycérides. Oléagineux, Paris, 32(6):277-82, 1977.
19. CÂMARA, G.M.S.; GODOY, O.P.; MARCOS FILHO, J.; D'ARCE, M. A.B.R. - Soja - Produção, pré-processamento e transformação agroindustrial. São Paulo, Fundação de Estudos Agrários Luiz de Queiroz, 1982. p. 53-99.
20. COCKS, L.V. & REDE, C. van - Laboratory handbook for oil and fat analysts. London, Academic Press, 1966. p.335-9.
21. COENEN, J.W.E. - Fractionnement et interestérification des corps gras dans la perspective du marché mondial des matières premières et des produits finis. II. Interestérification. Rev. Fr. Corps Gras, Paris, 21(7): 403-13, 1974.
22. COENEN, J.W.E. - Modification of oils and fats. In: MORTON, I.ed. & RHODES, D.N.,ed. - The contribution of chemistry to food supplies. London, Butterworths, 1974. p.15-54.
23. COENEN, J.W.E. - Hydrogenation of edible oils. J.Am. Oil Chem.Soc., Chicago, 53(6):382-9, 1976.

24. COLEMAN, M.H. - The structural investigation of natural fats. Adv. Lipid Res., 1:1-64, 1963.
25. COMISSÃO NACIONAL DE NORMAS E PADRÕES PARA ALIMENTOS - Resolução nº 22/77. Diário Oficial da União, 07 set. 1977, p. 11807-10.
26. CORNELIUS, J.A. - Palm oil and palm kernel oil. Prog. Chem. Fats Other Lipids, Oxford, 15(1):5-27, 1977.
27. DASGUPTA, J.; ADHIKARI, S.; CHAKRABARTY, M.M.; BHATTACHARYYA, D. - Glyceride composition in interesterified fats. Fette, Seifen, Anstrichm., Hamburg, 84(3):111-4, 1982.
28. DUTERTRE, R. - Méthodes analytiques applicables au contrôle de l'estérification et de l'interestérification. Rev. Fr. Corps Gras, Paris, 23(10):547-56, 1976.
29. ERICKSON, D.R. - Soybean oil: update on number one. J.Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 60(2):303A-8A, 1983.
30. FARMACOPÉIA brasileira. 3.ed. São Paulo, Organização Andrei, 1977. p. 981.
31. FATS, oils production on the rise. J.Am. Oil Chem.Soc., Chicago, 61(8):1298-1314, 1984.
32. FAUR, L. - L'interestérification. Applications dans le domaine alimentaire. Rev. Fr. Corps Gras, Paris, 24(2): 85-91, 1977.
33. GANDER, K.F. - Margarine oils, shortenings, and vanaspati. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 53(6):417-20, 1976.

34. GIOIELLI, L.A.; BARUFFALDI, R.; SCHUCH, R. - Avaliação da velocidade de esterificação de ácidos graxos com glicerol. Bol. Soc. Bras. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 17(2):147-58, 1983.
35. GIOIELLI, L.A.; BARUFFALDI, R.; SCHUCH, R. - Distribuição de ácidos graxos em relação ao glicerol durante o processo de esterificação. Rev. Farm. Bioquím. Univ. São Paulo, 20(1):44-50, 1984.
36. GIOIELLI, L.A.; BARUFFALDI, R.; SCHUCH, R.; OTAKI, E. - Caracterização de margarinas brasileiras. Bol. Soc. Bras. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 17(4):369-79, 1983.
37. GREENWELL, B.A. - Chilling and crystallization of shortenings and margarines. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 58(3):206-7, 1981.
38. HAIGHTON, A.J. - Blending, chilling, and tempering of margarines and shortenings. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 53(6):397-9, 1976.
39. HARTMAN, L. & ESTEVES, W. - Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. In: FUNDAÇÃO TROPICAL DE PESQUISAS E TECNOLOGIA - Tecnologia agro-industrial. São Paulo, 1982, p. 1-10.
40. HARTMAN, L. & LAGO, R.C.A. - Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. Lab. Pract., London, 22:475-6, 494, 1973.

41. HILDITCH, T.P. & WILLIAMS, P.N. - The chemical constitution of natural fats. 4.ed. London, Chapman & Hall, 1964. p. 341.
42. HUSTEDT, H.H. - Interesterification of edible oils. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 53(6):390-2, 1976.
43. INSTITUTO ADOLFO LUTZ - Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 2.ed. São Paulo, 1976. v.1, p. 188-9.
44. INSTITUTO ADOLFO LUTZ - Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 2. ed. São Paulo, 1976. v.1, p. 189-90.
45. JACOSBERG, B. & HO, O.C. - Studies in palm oil crystallization. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 53(10):609-17, 1976.
46. KREULEN, H.P. - Fractionation and winterization of edible fats and oils. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 53(6): 393-6, 1976.
47. KUKSIS, A. - Newer developments in determination of structure of glycerides and phosphoglycerides. Prog. Chem. Fats Other Lipids, Oxford, 12:1-163, 1972.
48. LANGSTRAAT, A. - Characteristics and composition of vegetable oil-bearing materials. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 53(6):241-7, 1976.
49. LASZLO, H.; MASSA, M.H.L. de M.; PEREIRA, D.A. - Ocorrência de ácidos trans em produtos gordurosos comerciais brasileiros. Bol. Téc. Div. Tecnol. Agric. Aliment., Rio de Janeiro, 3:255-64, 1970.

50. LAU, F.Y.; HAMMOND, E.G.; ROSS, P.F. - Effect of randomization on the oxidation of corn oil. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 59(10):407-11, 1982.
51. LEFEBVRE, J. - Finished product formulation. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 60(2):247A-52A, 1983.
52. LEFEBVRE, J. - Formulation et gestion de la qualité en margarinerie. Rev. Fr. Corps Gras, Paris, 30(2):59-65, 1983.
53. LILLARD, D.A. - Effect of processing on chemical and nutritional changes in food lipids. J. Food Prot., Ames, 46(1):61-7, 1983.
54. LIST, G.R.; EMKEN, E.A.; KWOLEK, W.F.; SIMPSON, T.D.; DUTTON, H.J. - "Zero trans" margarines: preparation, structure, and properties of interesterified soybean oil-soy trisaturate blends. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 54(10):408-13, 1977.
55. LO, Y.C. & HANDEL, A.P. - Physical and chemical properties of randomly interesterified blends of soybean oil and tallow for use as margarine oils. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 60(4):815-8, 1983.
56. LORUSSO, S.; PASCUCCI, E.; FEDELI, E. - Il processo di interesterificazione delle sostanze grasse: aspetti economici, tecnici ed analitici. Riv. Ital. Sostanze Grasse, Milan, 61(3):139-43, 1984.
57. MACLELLAN, M. - Palm oil. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 60(2):320A-5A, 1983.

58. MACRAE, A.R. - Lipase-catalyzed interesterification of oils and fats. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 60(2): 243A-6A, 1983.
59. MANI, V.V.S. & LAKSHMINARAYANA, G. - Pancreatic hydrolysis of four seed fats and calculation of the glyceride compositions using a computer. Fette, Seifen, Anstrichm., Hamburg, 72(6):434-8, 1970.
60. MARGARINE output rises. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 61(11):1672, 1984.
61. MASSIELO, F.J. - Changing trends in consumer margarines. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 55(2):262-5, 1978.
62. MASSON, L. - Relative nutritional value of various dietary fats and oils. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 58(3): 249-55, 1981.
63. MATTIL, K.F. - Hydrogenation. In: SWEERN, D., ed. - Bayley's industrial oil and fat products. 3.ed. New York, Interscience, 1964. p. 793-896.
64. MATTSON, F.H. & VOLPENHEIN, R.A. - The use of pancreatic lipase for determining the distribution of fatty acids in partial and complete glycerides. J. Lipid Res., New York, 2(1):58-62, 1961.
65. MORDRET, F. & HELME, J.P. - Les lipides. Composition et structure glycéridique. Ann. Nutr. Aliment, Paris, 29(4):1-47, 1975.

66. NAZIR, D.J.; MOORECROFT, B.J.; MISHKEL, M.A. - Fatty acid composition of margarines. Am. J. Clin. Nutr., Bethesda, 29(4):331-9, 1976.
67. OPFER, W.B. - Margarine production - a review of modern manufacturing processes. Chem. Ind., London, (18): 681-7, 1978.
68. POSORSKE, L.H. - Industrial-scale application of enzymes to the fats and oil industry. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 61(11):1758-60, 1984.
69. RAGHUVeer, K.G. & HAMMOND, E.G. - The influence of glyceride structure on the rate of autoxidation. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 44(4):239-43, 1967.
70. RATTRAY, J.B.M. - Biotechnology and the fats and oils industry: an overview. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 61(11):1701-12, 1984.
71. ROCHA, A.V. da & RANGEL, P.M. - Oleaginosas no Brasil - Estudo econômico. In: SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP, 69, São Paulo, 1982. Anais. São Paulo, Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1982. p. 1-17.
72. ROSSELL, J.B. - Phase diagrams of triglyceride systems. Adv. Lipid Res., New York, 5:353-408, 1967.
73. ROSSELL, J.B. - Interactions of triglycerides and of fats containing them. Chem. Ind., London, (9):832-5, 1973.
74. ROSSELL, J.B. - Aceites y grasas comestibles para usos específicos. Alimentaria, Madrid, 152:29-40, 1984.

75. ROSSELL, J.B.; KING, B.; DOWNES, M.J. - Detection of adulteration. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 60(2): 285A-91A, 1983.
76. ROSSELL, J.B.; RUSSELL, J.; CHIDLEY, J.E. - Glyceride analysis of commercial fats by lipase hydrolysis. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 55(12):902-3, 1978.
77. SCHUCH, R.; BARUFFALDI, R.; GIOIELLI, L.A. - Fatty acid composition of brazilian plants. I. Stizolobium ater-rimum Piper & Tracy and Lucuma caimito Roem. seed oils. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 61(7): 1207-8, 1984.
78. SEHER, A. - Hydrogenation and transesterification. In: PAOLETTI, R., ed., JACINI, G., ed., PORCELLATI, R., ed. - Lipids: Technology. New York, Raven Press, 1976. v.2, p. 527-33.
79. SOFT & Lite, a novidade da SANBRA nas prateleiras. Atual. SANBRA, São Paulo, 82:24-5, 1984.
80. SREENIVASAN, B. - Interesterification of fats. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 55(11):796-805, 1978.
81. STIRTON, A.J. - Fat splitting, esterification, and interesterification. In: SWERN, D., ed. - Bailey's industrial oil and fat products. 3.ed. New York, Interscience, 1964. p. 931-72.
82. SZPIZ, R.R. & NETTO, H.C.M. - Contribuição ao estudo do óleo de babaçu. Bol. Téc. Cent. Tecnol. Agríc. Aliment., Rio de Janeiro, 13:7-15, 1978.

83. SZPIZ, R.R.; PEREIRA, D.A.; LAGO, R.C.A. - Comparação entre óleos de três palmáceas brasileiras. Bol. Téc. Cent. Tecnol. Agríc. Aliment., Rio de Janeiro, 14: 33-46, 1980.
84. TAN, B.K. & HAMILTON, R.J. - Glyceride analysis of palm oil after solvent fractionation. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 58(1):1-5, 1981.
85. TANGO, J.S.; LACAZ, P.A.A.; SANTOS, L.C. dos; TURATTI, J. M.; SILVA, M.T.C.; FIGUEIREDO, I.B. de; MANTOVANI, D. M.B.; CAMPOS, S.D.S. de - Características físicas e químicas do óleo de dendê. Bol. Inst. Tecnol. Aliment., Campinas, 18(4):509-42, 1981.
86. VANDERWAL, R.J. - Triglyceride structure. Adv. Lipid Res., New York, 2:1-16, 1964.
87. VASQUEZ LADRÓN, R. & CASTRO RAMOS, R. de - Importancia del estudio de los diagramas de fases de los glicéridos para conocer las propiedades de las mezclas de grasas. Grasas Aceites, Seville, 23(2):132-8, 1972.
88. WADA, S. & KOIZUMI, C. - Influence of the position of unsaturated fatty acid esterified glycerol on the oxidation rate of triglyceride. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 60(6):1105-9, 1983.
89. WEIHRAUCH, J.L.; BRIGNOLI, C.A.; REEVES III, J.B.; IVERSON, J.L. - Fatty acid composition of margarines, processed fats, and oils. Food Technol., Chicago, 31(2): 80-85, 91, 1977.

90. WIEDERMANN, L.H. - Margarine oil formulation and control. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 45(9):515A, 520A-2A , 560A, 1968.
91. WIEDERMANN, L.H. - Margarine and margarine oil, formulation and control. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 55(11): 823-9, 1978.
92. WIEDERMANN, L.H. - Changes in commercial fat and oil products by the year 2000. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 60(2):400A-4A, 1983.
93. WILLIAMS, K.A. - Oils, fats and fatty foods. 4.ed. London, Churchill, 1966. p. 75-171.
94. WORLD fat and oil supplies will continue to expand during the 1982/83 marketing year. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 60(1):61A-4A, 1983.
95. YARON, A.; TURZNYSKI, B.; SHMULINZON, C.; LETAN, A. - Evaluation of transesterified hardened and liquid soybean oils as raw materials for margarine oils. Fette, Seifen, Anstrichm., Hamburg, 75(9):533-6, 1973.
96. YOUNG, F.V.K. - Palm kernel and cocount oils: analytical characteristics, process technology and uses. J. Am. Oil Chem. Soc., Chicago, 60(2):326A-31A, 1983.