UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica
Área de Tecnologia de Alimentos

Obtenção de lipídios estruturados por interesterificação de
triacilgliceróis de cadeia média e longa

Denise D'Agostini

Tese para obtenção do grau de
DOUTOR

Orientador:
Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli

São Paulo
2001

Denise D'Agostini

Obtenção de lipídios estruturados por interesterificação de
triacilgliceróis de cadeia média e longa

Comissão Julgadora
da
Tese para obtenção do grau de Doutor

Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli
(Orientador/Presidente)

(Prof^ª. Dr^ª. Marina Franco Maggi Tavares)

(Prof. Dr. Renato Grimaldi)

(Prof^ª. Dr^ª. Cristina Northfleet Albuquerque)

(Prof^ª. Dr^ª. Suzana Caetano da Silva Lannes)

São Paulo, 19 de novembro de 2001.

*“É muito melhor arriscar coisas grandiosas,
alcançar triunfo e glória, mesmo expondo-se à
derrota, do que formar fila com os pobres de
espírito, que nem fazem muito e nem sofrem
muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta que
não conhece vitória nem derrota”
(Theodore Roosevelt)*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Luiz Antonio Gioielli, pela orientação prestada durante a realização deste trabalho.

À Professora Doutora Suzana Caetano da Silva Lannes, pelo auxílio, apoio e amizade.

Ao Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela bolsa concedida.

Às empresas Agropalma S.A. e Support Produtos Nutricionais Ltda. pelo fornecimento do material para a realização deste estudo.

Aos funcionários e colegas do Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica, pela convivência amigável e experiências acrescentadas.

À Farmacêutica Bioquímica Renata Cima Ferraz, pelo prestimoso auxílio na realização das análises experimentais, carinho e amizade.

Ao colega e amigo Chiu Chih Ming por todo apoio, incentivo e amizade sincera.

Enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

Página

Lista de Figuras	I
Lista de Quadros e Tabelas	II
Lista de Siglas e Abreviaturas	VI
Lista de Símbolos	VII
Resumo	VIII
Abstract	X

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Alimentos Funcionais	2
1.1.1. Definição e Aspectos Gerais	2
1.2. Lipídios Estruturados	4
1.2.1. Definição e Aspectos Gerais	4
1.2.2. Vantagens	7
1.2.3. Obtenção	8
1.3. Interesterificação	9
1.3.1. Definição e Aspectos Gerais	9
1.3.2. Interesterificação Química	10
1.3.2.1. Definição e Aspectos Gerais	10
1.3.2.2. Vantagens	11
1.3.2.3. Catalisadores Químicos	11
1.3.2.4. Métodos de Detecção da Reação	13
1.3.2.5. Aplicações	14
1.3.2.6. Interesterificação Dirigida	14
1.3.3. Interesterificação Enzimática	16
1.3.3.1. Definição e Aspectos Gerais	16
1.3.3.2. Vantagens	16
1.3.3.3. Lipases	17
1.3.4. Produtos Comerciais	21
1.4. Triacilgliceróis de Cadeia Média	23

1.4.1. Aspectos Nutricionais e Metabólicos	23
1.4.2. Propriedades Físico-Químicas	26
1.5. Óleo de Palma	29
1.5.1. Produção e Consumo	29
1.5.2. Propriedades Físico-Químicas	32
1.5.3. Aspectos Econômicos	36
1.6. Óleo de Palmiste	36
1.6.1. Produção e Consumo	36
1.6.2. Propriedades Físico-Químicas	37
1.7. Objetivos	39
1.8. Apresentação	39
1.9. Referências Bibliográficas	40
 2. MISTURA	 47
2.1. Pontos de amolecimento e de fusão e viscosidade de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma e de palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	48
2.2. Consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma e de palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	63
2.3. Conteúdo de gordura sólida de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma e de palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	79
 3. INTERESTERIFICAÇÃO	 100
3.1. Lipídios estruturados obtidos por interesterificação de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma e de palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	101
3.2. Distribuição estereoespecífica de lipídios estruturados a partir de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	122
3.3. Estrutura cristalina de lipídios estruturados obtidos a partir das gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	138
4. CONCLUSÕES	155
5. SUGESTÕES	156
6. ANEXOS	157

LISTA DE FIGURAS	Página
1. INTRODUÇÃO	1
Figura 1. Viscosidade de misturas de óleo de palma e palmiste	33
Figura 2. Viscosidade de misturas de oleína de palma e óleo de palmiste	33
2. MISTURA	47
2.1 Pontos de amolecimento e de fusão e viscosidade de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma e de palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	48
Figura 1. Diagrama triangular do ponto de amolecimento	57
Figura 2. Diagrama triangular do ponto de fusão	57
Figura 3. Diagrama triangular da viscosidade a 50°C	58
2.2. Consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	63
Figura 1. Diagrama triangular da consistência (kg/cm ²) a 5°C	73
Figura 2. Diagrama triangular da consistência (kg/cm ²) a 10°C	73
Figura 3. Diagrama triangular da consistência (kg/cm ²) a 15°C	74
Figura 4. Diagrama triangular da consistência (kg/cm ²) a 20°C	74
Figura 5. Diagrama triangular da consistência (kg/cm ²) a 25°C	75
2.3. Conteúdo de gordura sólida de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	79
Figura 1. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 10°C	91
Figura 2. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 20°C	92
Figura 3. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 25°C	92
Figura 4. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 30°C	93
Figura 5. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 35°C	93
3. INTERESTERIFICAÇÃO	100
3.1. Lipídios estruturados obtidos por interesterificação de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	101

Figura 1. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 10°C, após a interesterificação	114
Figura 2. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 20°C, após a interesterificação	115
Figura 3. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 25°C, após a interesterificação	115
Figura 4. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 30°C, após a interesterificação	116
3.3. Estrutura cristalina de lipídios estruturados obtidos a partir das gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	138
Figura 1. Determinação da dimensão fractal (D) para a amostra 10 a 20°C, antes (a) e após (b) a interesterificação	148
Figura 2. Imagens digitalizadas dos cristais da amostra 10 antes e após a interesterificação, às temperaturas de 10, 15 e 20°C	151

LISTA DE QUADROS E TABELAS	Página
1. INTRODUÇÃO	1
Quadro 1. Alimentos funcionais, componentes ativos e ação sobre a saúde	3
Quadro 2. Catalisadores para a reação de interesterificação	12
Quadro 3. Inativação de catalisadores de interesterificação	13
Quadro 4. Propriedades do óleo de palma natural e interesterificado (ao acaso e dirigido)	15
Quadro 5. Classificação de lipases	20
Quadro 6. Composição em ácidos graxos de um TCM utilizado em formulação dietética	27
Quadro 7. Produtos alimentícios formulados com óleo de palma e afins	31
Quadro 8. Viscosidades (cP) dos óleos de palma, palmiste e soja	32
Quadro 9. Pontos de fusão (slip) de óleos de palma	34
Quadro 10. Conteúdo de gordura sólida de óleos de palma	35
Quadro 11. Aplicações comerciais dos óleos láuricos	37

Quadro 12. Propriedades típicas do óleo de palmiste	38
2. MISTURA	47
2.1 Pontos de amolecimento e de fusão e viscosidade de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma e de palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	48
Tabela 1. Planejamento experimental das misturas de gorduras de palma, palmiste e de triacilgliceróis de cadeia média	50
Tabela 2. Composição em ácidos graxos nas gorduras individuais e nas misturas binárias e ternárias	55
Tabela 3. Pontos de amolecimento e de fusão e viscosidade das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias	56
Tabela 4. Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais	56
Tabela 5. Proporção (%) de cada componente original para obtenção de misturas com ponto de amolecimento em faixa de temperatura compreendida entre 30°C e 31°C	58
Tabela 6. Proporção (%) de cada componente original para obtenção de misturas com ponto de fusão em faixa de temperatura compreendida entre 34,5°C a 35,5°C	59
2.2. Consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	63
Tabela I. Planejamento experimental das misturas de gorduras de palma, palmiste e de triacilgliceróis de cadeia média	64
Tabela II. Composição em ácidos graxos das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias	68
Tabela III. Consistência das amostras em função da temperatura	70
Tabela IV. Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais	71
Tabela V. Proporção (%) de cada componente original para obtenção de misturas com tensão inicial entre 0,75 a 0,85 kg/cm ²	72

2.3. Conteúdo de gordura sólida de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	79
Tabela I. Planejamento experimental das misturas de gorduras de palma, palmiste e de triacilgliceróis de cadeia média	81
Tabela II. Composição em ácidos graxos das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias	85
Tabela III. Percentual do conteúdo de gordura sólida nas amostras individuais e nas misturas binárias e ternárias às temperaturas de 10, 20, 25, 30 e 35°C	87
Tabela IV. Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais do conteúdo de gordura sólida	89
Tabela V. Proporção (%) de cada componente original para obtenção de misturas com conteúdo de gordura sólida entre 10 a 11% à temperatura de 20°C	90
Tabela VI. Relação entre consistência e conteúdo de gordura sólida, por regressão linear simples das amostras individuais de gorduras de palma e de palmiste, e das misturas binárias e ternárias entre os três componentes	95
3. INTERESTERIFICAÇÃO	100
3.1. Lipídios estruturados obtidos por interesterificação de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	101
Tabela I. Planejamento experimental das misturas de gorduras de palma, palmiste e de triacilgliceróis de cadeia média	103
Tabela II. Composição em ácidos graxos das gorduras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados	108
Tabela III. Conteúdo de gordura sólida (%) das amostras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados, em função da temperatura	109
Tabela IV. Consistência (kg/cm^2) das gorduras individuais após a interesterificação e dos lipídios estruturados, em função da temperatura	110

Tabela V. Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais do conteúdo de gordura sólida, após o processo de interesterificação	112
Tabela VI. Proporção (%) de cada componente original para obtenção de misturas interesterificadas com conteúdo de gordura sólida entre 10 a 12% à temperatura de 20°C	113
3.2. Distribuição estereoespecífica de lipídios estruturados a partir de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	122
Tabela I. Planejamento experimental das misturas de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	125
Tabela II. Composição em ácidos graxos das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias	126
Tabela III. Composição em ácidos graxos na posição sn-2 (%) das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias	127
Tabela IV. Composição em ácidos graxos na posição sn-2 (%) das gorduras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados	127
Tabela V. Proporção percentual de cada ácido graxo na posição sn-2 das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias	128
Tabela VI. Proporção percentual de cada ácido graxo na posição sn-2 das gorduras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados	128
Tabela VII. Composição percentual calculada dos grupos de triacilgliceróis nas gorduras individuais e nas misturas binárias e ternárias	129
Tabela VIII. Composição percentual calculada dos grupos de triacilgliceróis nas gorduras individuais interesterificadas e nos lipídios estruturados	129
3.3. Estrutura cristalina de lipídios estruturados obtidos a partir das gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	138
Tabela 1. Planejamento experimental das misturas de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média	140
Tabela 2. Pontos de fusão das amostras originais e de seus respectivos lipídios estruturados	143

Tabela 3. Número de cristais das amostras antes e após a reação de interesterificação em função da temperatura	144
Tabela 4. Dimensão fractal das amostras antes e após a interesterificação em função da temperatura	147
Tabela 5. Diâmetro médio dos cristais $\pm$ desvio padrão (μm) das amostras antes da interesterificação, em função da temperatura	150
Tabela 6. Diâmetro médio dos cristais $\pm$ desvio padrão (μm) das amostras após a interesterificação, em função da temperatura	150

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Ácido araquidônico
AGCC	Ácidos graxos de cadeia curta
AGCL	Ácidos graxos de cadeia longa
AGCM	Ácidos graxos de cadeia média
AGE	Ácidos graxos essenciais
AGL	Ácidos graxos livres
AOCS	American Oil Chemists' Society
a_w	Atividade de água
CGS	Conteúdo de gordura sólida (%)
DG	Diacilgliceróis
DHA	Ácido docosahexaenóico
EPA	Ácido eicosapentaenóico
GLA	Ácido gama-linolênico
HDL	Lipoproteína de alta densidade
I	Acilglicerol insaturado
IGS	Índice de gordura sólida
LDL	Lipoproteína de baixa densidade
MG	Monoacilgliceróis
O	Ácido oléico
PA	Ponto de amolecimento ($^{\circ}\text{C}$)

PF	Ponto de fusão (°C)
P	Ácido palmítico
S	Acilglicerol saturado
St	Ácido esteárico
TAG	Triacilgliceróis
TCC	Triacilgliceróis de cadeia curta
TCL	Triacilgliceróis de cadeia longa
TCM	Triacilgliceróis de cadeia média
x1	Triacilgliceróis de cadeia média (TCM®)
x2	Gordura de palma
x3	Gordura de palmiste

LISTA DE SÍMBOLOS

β	Coefficientes gerados pela regressão múltipla
C	Consistência (g/cm ² ou kg/cm ²)
~	Aproximadamente

RESUMO

Através da mistura de óleos e gorduras e de posterior interesterificação, é possível obter compostos denominados de lipídios estruturados. Estes compostos formados pelo rearranjo de triacilgliceróis de cadeias médias e longas apresentam características físicas, químicas e nutricionais diferentes dos lipídios que lhes deram origem. Devido a sua potencial capacidade para a prevenção e tratamento de doenças, também podem ser considerados “nutracêuticos” por apresentarem vantagens clínicas que se encontram associadas aos ácidos graxos de cadeia média (AGCM) e à estrutura particular de sua molécula lipídica formada pela interesterificação. Esta pesquisa empregou dois métodos de modificação de óleos e gorduras: mistura e interesterificação. As matérias-primas utilizadas foram gorduras refinadas de palma e de palmiste, e triacilgliceróis de cadeia média (Trigliceril CM[®]). Foi utilizado um planejamento de dez experimentos. Para as respostas analíticas foi aplicado um modelo de regressão múltipla, do tipo cúbico especial. Os resultados foram apresentados em diagramas triangulares. Estabeleceu-se ainda a correlação entre medidas quantitativas de aspectos morfológicos microscópicos com as características físicas das gorduras. Foram realizadas análises dos pontos de amolecimento e fusão, viscosidade, consistência, conteúdo de gordura sólida, distribuição estereoespecífica dos ácidos graxos através de hidrólise enzimática, e estrutura cristalina das amostras antes e após a reação de interesterificação química.

A análise dos resultados indicou que as interações ocorridas entre os três componentes não foram significativas para os pontos de amolecimento e fusão, para a viscosidade e para a consistência antes da interesterificação, e, para o conteúdo de gordura sólida antes e após a interesterificação. Os coeficientes negativos para os parâmetros analisados demonstraram a existência de um efeito antagônico, próprio de interações eutéticas entre misturas de gorduras.

Os pontos de amolecimento e de fusão foram dependentes das gorduras de palma e palmiste e das interações ocorridas entre os triacilgliceróis de cadeia média (TCM) e as gorduras de palma e palmiste. A viscosidade dependeu das gorduras de palma, palmiste e TCM.

A consistência dependeu das gorduras de palma e palmiste e das interações binárias entre TCM e palmiste e entre palma e palmiste.

O conteúdo de gordura sólida dependeu das gorduras de palma e palmiste e das interações binárias entre elas.

Estabeleceram-se, ainda, diagramas triangulares, onde foram indicadas curvas de níveis.

Os resultados da distribuição estereoespecífica demonstraram que, antes do rearranjo ao acaso, houve preferência do ácido oléico pela posição sn-2, enquanto que os ácidos palmítico e esteárico distribuíram-se principalmente pelas posições sn-1 e sn-3. Nos lipídios estruturados, os ácidos graxos saturados aumentaram sua participação na posição central do triacilglicerol, enquanto os ácidos graxos insaturados apresentaram diminuição nesta mesma posição.

Para a estrutura cristalina foram determinados a dimensão fractal, o diâmetro e o número dos cristais, às temperaturas de 15, 20, 25 e 30°C. Os números de cristais estiveram compreendidos entre 38 a 5245 e entre 33 a 3318, antes e depois da interesterificação, respectivamente. A dimensão fractal variou de 1,47 a 2,44 e de 1,35 a 2,59, antes e após a interesterificação, respectivamente. Os diâmetros médios dos cristais antes da interesterificação estiveram na faixa de 11,93 a 643,48µm e, após a interesterificação, os valores variaram de 12,96 a 299,20µm. Os lipídios estruturados apresentaram menor número de cristais e menores dimensões fractais que as misturas originais, com exceção da amostra que continha 2/3 de gordura de palma.

ABSTRACT

Structured lipids are compounds that can be synthesized by blending followed interesterification of fats and oils. These compounds, formed by rearrangement of medium and long chain tryacylglycerols show physical, chemical and nutritional characteristics different from the original lipids. They can also be considered “nutraceuticals” because of their potentiality in preventing and treating illnesses. This is due to the present clinical advantages associated to the medium chain fatty acids (MCFA) and also, the particular structure of the lipidic molecule formed by the interesterification. Two lipid modification methods were used in this study: blending and interesterification. Refined palm oil, palm kernel oil and medium chain tryacylglycerols (Trigliceril CM[®]) were used as raw material. Ten experiments were planned and carried out. A mathematical model using the special cubic type multiple regression was applied to the analytical responses obtained. The results were shown in triangular diagrams where the contour curves were traced. A correlation between the quantitative measures of the microscopic morphologic aspects and the physical characteristics of the lipids was also established. The following analysis were carried out: determination of softening and melting points, viscosity, consistency, solid fat content, stereospecific distribution of fatty acids by enzymatic hydrolysis technique, and crystal structure of samples obtained before and after chemical interesterification.

The results show that the interactions that occurred amongst the three components were not significant in relation to the softening and melting points, the viscosity, and the consistency before interesterification, and the solid fat content before and after interesterification. The negative coefficients of the parameters analyzed show an antagonic effect, which is characteristic of eutectic interactions amongst fats.

The softening and melting points depended on the palm and palm kernel fats, and on the interactions that occurred between the medium chain tryacylglycerols (MCT) and the palm and palm kernel fats. The viscosity depended on the palm and palm kernel fats and on the medium chain tryacylglycerols (MCT).

The solid fat content depended on the palm and palm kernel fats and on the binary interactions between them.

The results of the stereospecific distribution showed that, instead of a random distribution, oleic acid was preferably esterified at the sn-2 position, whereas palmitic and stearic acids were mainly distributed at the sn-1 and sn-3 positions. The saturated fatty acids in the structured lipids increased their participation in the tryacylglycerol central position, whereas the unsaturated fatty acids decreased their participation at the same position.

Fractal dimension, crystal diameter, and crystal number at 15, 20, 25 and 30°C were determined to analyze the crystal structure. Fractal dimension varied from 1,47 to 2,44 and from 1,35 to 2,59 before and after the interesterification reaction, respectively. The crystal number varied from 38 to 5245 and from 33 to 3318, before and after the interesterification reaction, respectively. The average diameter of the crystals before interesterification varied from 11,93 to 643,48µm and, after interesterification, these values varied from 12,96 to 299,20µm. Structured lipids showed a smaller crystal number and smaller fractal dimensions than the original mixtures, with exception of the sample containing 2/3 of palm oil.

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Alimentos Funcionais

1.1.1. Definição e Aspectos Gerais

Alimentos funcionais ou nutracêuticos são alimentos ou ingredientes de alimentos que podem proporcionar efeitos metabólicos e/ou fisiológicos benéficos à saúde, incluindo a prevenção e o tratamento de doenças, além de satisfazer os requerimentos nutricionais básicos (HASLER, 1998).

A indústria alimentícia mundial fatura cerca de US\$ 2,2 trilhões/ano. No Brasil, o valor da produção atinge US\$ 70-75 bilhões/ano e nos Estados Unidos, cerca de US\$ 500 bilhões/ano. Nos Estados Unidos, o mercado de alimentos funcionais movimenta até 92 US\$ bilhões/ano, enquanto no Japão atinge US\$ 4 bilhões/ano (LOTUFO, 1999; BIANCARELLI, 1999; VIANA & JUNQUEIRA, 1999; HASLER, 1998; PSZCZOLA, 1998). Mais importante, entretanto, é o potencial que apresentam os alimentos funcionais de prevenirem as doenças, promoverem a saúde e reduzirem os custos dos cuidados com a saúde (HASLER, 1998).

Nos últimos anos tem havido uma explosão no interesse dos consumidores pelos alimentos funcionais. Obviamente, todos os alimentos são funcionais, visto que proporcionam sabor, aroma ou valor nutritivo. Contudo, o termo funcional tem adotado uma conotação diferente, aquela de propiciar um efeito fisiológico benéfico adicional além das necessidades nutricionais básicas. O Quadro 1 apresenta diferentes tipos de alimentos funcionais (HASLER, 1998).

Quadro 1. Alimentos funcionais, componentes ativos e ação sobre a saúde.

Alimentos	Componentes	Ação
Alho	Aliina, alicina	Anticarcinogênica, antibiótica, hipocolesterolêmica, anti-hipertensiva
Aveia	Fibra solúvel	Hipocolesterolêmica
Brócolis, repolho, couve-flor, couve de Bruxelas (Cruciferae)	Glucosinolatos	Anticarcinogênica
Carnes bovinas	Ácido linoléico conjugado	Anticarcinogênica
Chás	Catequinas (polifenóis)	Anticarcinogênica
Cítricos	Limoneno	Anticarcinogênica
Cranberry, blueberry	Frutose, composto polimérico não dialisável	Contra infecções do trato urinário
Laticínios	Cálcio	Antiosteoporose
	Probióticos	Equilibram a flora intestinal, anticarcinogênica
Linhaça	Lignanas	Anticarcinogênica
Margarina	Sitostanol	Hipocolesterolêmica
Peixes	Ácidos graxos n-3	Diminuem o risco de doenças cardiovasculares
Soja	Isoflavonas	Hipocolesterolêmica
	Inibidores de protease, fitosteróis, saponinas, ácidos fenólicos, ácido fítico	Anticarcinogênica
Tomate	Licopeno	Anticarcinogênica
Vinho (tinto), uvas	Flavonóides	Diminuem o risco de doenças cardiovasculares

Nas duas últimas décadas foi dada muita atenção aos efeitos negativos causados à saúde, associados com o consumo excessivo de certos óleos e gorduras, particularmente em adultos. Recentemente, contudo, tem sido verificado que o consumo de determinados óleos e gorduras causam efeitos positivos à saúde, porque eles contêm compostos que são essenciais para o crescimento, manutenção da saúde e prevenção de doenças, em crianças e adultos (WILLIS & MARANGONI, 1999).

Diversas pesquisas têm demonstrado o efeito clínico da diminuição dos níveis de colesterol pelo uso de margarinas (Benecol) contendo ésteres de fitostanol (90% de sitostanol, 6% de campestanol). Foi constatado que o uso regular e a longo prazo

destas margarinas pode reduzir os níveis totais de colesterol em até 10%. Os fitostanóis são obtidos pela hidrogenação de fitosteróis de “tall oil”, posteriormente esterificados com ácidos graxos do óleo de colza. Os fitosteróis contêm 28 (campesterol - grupo metila na cadeia lateral) e 29 (sitosterol - grupo etila na cadeia lateral) carbonos, enquanto o colesterol contém 27 carbonos, o que os tornam mais hidrofóbicos que o colesterol. O sitostanol é mais efetivo do que os outros fitosteróis ao evitar a absorção do colesterol e apresenta a vantagem de não ser absorvido, o que evita alguns efeitos colaterais dos altos níveis de fitosteróis no sangue. Estima-se que 10% de redução no nível de colesterol plasmático resulta em 50% de redução das doenças cardíacas na idade de 50 anos, diminuindo para 20% de redução na idade de 70 anos (MOREAU et al., 1999).

1.2. Lipídios Estruturados

1.2.1. Definição e Aspectos Gerais

Lipídios estruturados podem ser definidos como triacilgliceróis reestruturados ou modificados para alterar a composição em ácidos graxos e/ou sua distribuição posicional nas moléculas de glicerol, por métodos químicos ou enzimáticos (LEE & AKOH, 1998). Eles podem ser sintetizados com o propósito de melhorar ou modificar as características físicas (polimorfismo natural, ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida, viscosidade e consistência) e/ou químicas (estabilidade oxidativa) dos triacilgliceróis, bem como para modificar uma ou mais propriedades nutricionais (presença ou ausência de ácidos graxos saturados ou ácidos graxos insaturados de fácil absorção e digestão). Com o aumento do conhecimento sobre os efeitos dos ácidos graxos relacionados ao comprimento de cadeia, insaturação e distribuição estereoespecífica no metabolismo e saúde, há crescente interesse em usar óleos e gorduras para o tratamento e prevenção de doenças, bem como para a melhoria da saúde (WILLIS et al., 1998).

Lipídios estruturados são normalmente misturas de triacilgliceróis modificadas para apresentar composição particular em ácidos graxos ou triacilgliceróis, a fim de

obter alguma propriedade desejável, como valor calórico reduzido ou comportamento de fusão alterado. Alguns destes efeitos são obtidos por produtos que não apresentam estrutura de triacilgliceróis, como o Olestra (poliéster de sacarose - 6 a 8 grupos acil por sacarose; não é metabolizado e tem valor calórico zero) e Sorbestrin (poliéster de sorbitol - contém ácidos graxos de cadeia longa; é um óleo que apresenta estabilidade térmica sendo adequado para substituição de óleos vegetais em molhos, alimentos cozidos e fritos) (GUNSTONE, 1998).

Embora a maioria dos lipídios estruturados seja usada atualmente para aplicações médicas, alguns estão sendo utilizados em alimentos, como produtos de confeitaria e chocolates (HAUMANN, 1997). Entretanto, a sua estabilidade oxidativa e o seu comportamento sob condições de fritura, ainda devem ser determinados (AKOH, 1995).

As propriedades nutricionais são importantes em lipídios estruturados, alimentos funcionais, fórmulas para crianças, suplementos alimentares e em formulações para o tratamento de doenças bem como para a manutenção da saúde (HAUMANN, 1997).

O valor nutricional de um triacilglicerol depende tanto da composição em ácidos graxos como da distribuição posicional dos grupos acil na molécula (MU et al., 1998). A composição molecular dos triacilgliceróis é importante porque a biodisponibilidade depende deste fator, uma vez que apenas a composição em ácidos graxos pode não ser suficiente para definir o valor nutricional. As propriedades físicas são importantes em emulsões, cremes vegetais, gorduras para cozimento e fritura e estão normalmente associadas à cristalização, forma cristalina e comportamento de fusão. Os cristais β' são relativamente pequenos e podem incorporar grandes volumes de líquido. Eles dão ao produto uma suave superfície brilhante. Cristais β , por outro lado, embora inicialmente pequenos, crescem formando aglomerados na forma de agulhas com menor capacidade de incorporar líquidos e produzindo textura arenosa (GUNSTONE, 1998).

Devido ao seu grande campo de aplicação na medicina e na produção de alimentos, e a sua capacidade de combater a mal-absorção de lipídios em pacientes com baixa função pancreática, os lipídios estruturados são também denominados

“pharmafoods”. Dentre alguns exemplos de nutracêuticos, encontram-se os ácidos graxos poliinsaturados, os TCM, os ácidos graxos ômega-3 e os lipídios estruturados (CÂNDIDO & CAMPOS, 1995).

O propósito de interesterificar TCM com TCL deve-se ao fato de que os TCM por si sós não constituem um aporte lipídico suficiente e equilibrado, uma vez que lhes faltam os ácidos graxos essenciais (AGE). Além disso, os TCM apresentam desvantagens que estão associadas ao seu consumo, e que consistem na toxicidade em altas concentrações e no seu potencial para induzir acidólise metabólica (SANDSTROM et al., 1993; BELL et al., 1997; ULRICH et al., 1996). Portanto, torna-se necessária a presença de TCL que são ricos em AGE, preenchendo, desta forma, todos os requisitos necessários para a produção de lipídios estruturados, além de evitar os problemas causados pelo uso isolado dos TCM.

Alguns estudos relataram possíveis efeitos de dietas baseadas em TCM sobre os níveis de colesterol sérico em humanos. Foi constatado que os ácidos caprílico, cáprico e beênico podem induzir ao aumento dos níveis de colesterol sanguíneo (TRAUL et al., 2000; KUBOW, 1998).

Os AGCM podem ser incorporados a óleos e gorduras formando lipídios estruturados que irão conter AGCM nas posições sn-1 e sn-3 e um AGCL na posição sn-2. É benéfico incorporar AGCL monoinsaturados e poliinsaturados na posição sn-2 devido à baixa atividade da lipase pancreática com relação a estes ácidos graxos quando eles estão presentes nas posições sn-1 e sn-3 dos triacilgliceróis. A posição sn-2 é a que o ácido graxo está mais biodisponível devido à ação das lipases, sendo mais facilmente absorvido como 2-monoacilglicerol (CARNIELLI et al., 1995). Lipídios estruturados com esta composição são mais completos e nutricionalmente benéficos como alimento, sendo bem tolerados e mais rapidamente metabolizados que os TCL quando incorporados às emulsões lipídicas, administradas em pacientes hospitalizados, uma vez que podem fornecer AGCM como fonte de energia de metabolismo rápido, e AGCL como AGE (SANDSTROM et al., 1993).

Os AGE são assim denominados porque o organismo humano não é capaz de sintetizá-los, sendo necessária a sua ingestão através da dieta. Os AGE são importantes

no crescimento, manutenção e funcionamento de numerosos processos fisiológicos, estando contidos primariamente em óleos vegetais convencionais (BELL et al., 1997).

1.2.2. Vantagens

As vantagens clínicas dos lipídios estruturados são a melhora na função imunológica, a diminuição dos riscos de câncer, a ajuda na prevenção da trombose, a diminuição dos níveis de colesterol sangüíneo e a melhora no balanço de nitrogênio (KENNEDY, 1991). Os lipídios estruturados melhoram a função imunológica: o excesso de ácido araquidônico leva a um excesso de eicosanóides, que podem suprimir funções imunológicas como a produção de anticorpos; diminuem o risco de câncer: dietas usadas para diminuir os níveis de colesterol plasmático, como aquelas ricas em ácidos graxos poliinsaturados, colocam os pacientes em maior risco para certos tipos de câncer que parecem estar associados à supressão da função imunológica; ajudam a prevenir a trombose: trombose é a formação de coágulos de sangue, que podem bloquear as artérias do coração ou em outras partes do corpo; excesso de ácido araquidônico pode levar a níveis excessivos de tromboxano TXA₂, que causa os coágulos; melhoram o balanço de nitrogênio: os lipídios estruturados levam a maior ganho de peso e à melhora de pacientes em estado crítico de saúde (KENNEDY, 1991).

Os lipídios estruturados podem propiciar o meio mais efetivo de fornecer ácidos graxos desejados para fins nutritivos ou terapêuticos, visando doenças específicas ou condições metabólicas anormais. A distribuição estereoespecífica dos ácidos graxos nas moléculas de glicerol, bem como a saturação e o comprimento da cadeia são aspectos importantes tanto para as propriedades metabólicas quanto para as propriedades físicas dos lipídios estruturados. Como a simples mistura física resulta na retenção das velocidades de absorção original dos triacilgliceróis individuais, a composição estrutural diferente dos lipídios estruturados pode levar a velocidades de hidrólise e absorção diferentes. (LEE & AKOH, 1998; HAUMANN, 1997).

A composição e a posição dos ácidos graxos nos triacilgliceróis podem afetar intensamente a biodisponibilidade e a digestibilidade das gorduras, tanto em crianças

como em adultos, uma vez que estes fatores determinam a suscetibilidade para a hidrólise pela lipase pancreática no intestino (WILLIS et al., 1998).

A transesterificação usando lipase sn-1,3 específica permite que os ácidos graxos da posição sn-2 permaneçam quase intactos nos triacilgliceróis resultantes. Isto é significativo sob o ponto de vista nutricional, porque os 2-monoacilgliceróis produzidos por digestão com lipase pancreática são os principais transportadores de ácidos graxos através da parede intestinal. Os ácidos graxos da posição sn-2 são mantidos nos 2-monoacilgliceróis durante a absorção da gordura. Esta conservação pode ser devida à lenta migração dos grupos acil à temperatura corporal de 37°C (LEE & AKOH, 1998).

Após hidrólise pela lipase pancreática, bem como pelas lipases lingual e gástrica, os AGCM são transportados principalmente via veia porta para o fígado, ao invés da via do sistema linfático. Os ácidos graxos n-3 ou ω -3, tais como EPA (C20:5), DHA (C22:6) e α -linolênico (C18:3) apresentam vários efeitos benéficos no combate às doenças cardiovasculares, desordens imunológicas e renais, inflamações, alergias, diabetes e câncer. Têm sido demonstrado que o ácido palmítico é menos hipercolesterolêmico e hiperlipidêmico do que os ácidos láurico e mirístico, enquanto que o ácido esteárico parece ser neutro (LEE & AKOH, 1998).

Há evidências de que a incorporação de AGCM em lipídios estruturados, usando métodos enzimáticos ou químicos, propicia uma fonte nutricionalmente mais benéfica destes ácidos graxos do que a simples mistura, embora alguns autores não tenham encontrado diferenças nos efeitos metabólicos entre os lipídios estruturados e as misturas de mesma composição. Lipídios estruturados com pequenas quantidades de AGCM na posição sn-2, de modo que ácidos graxos menos facilmente absorvidos como os essenciais e os poliinsaturados de cadeia longa ocupem esta posição, podem ser uma opção para aplicações em fórmulas infantis (WILLIS et al., 1998).

1.2.3. Obtenção

Os lipídios estruturados podem ser produzidos a partir de triacilgliceróis de cadeias curta, média ou longa, de gorduras vegetais ou animais. Dependendo do tipo

de substrato disponível, podem ser usados os seguintes métodos de obtenção, segundo LEE & AKOH (1998):

🐡 Esterificação direta:

(Ácido Graxo) + (Álcool) → (Lipídio Estruturado) + (Água)

🐡 Acidólise:

(Éster) + (Ácido Graxo) → (Lipídio Estruturado) + (Ácido Graxo)

🐡 Interesterificação química ou enzimática:

(Éster A)+(Éster B)→(Lipídio Estruturado A)+(Lipídio Estruturado B)

Para a síntese de lipídios estruturados as reações de interesterificação química e enzimática são os métodos de escolha, considerando as modificações pós-produção de óleos e gorduras (WILLIS & MARANGONI, 1999).

1.3. Interesterificação

1.3.1. Definição e Aspectos Gerais

A transesterificação, também chamada indistintamente como interesterificação, é um método de modificação da estrutura glicérica dos lipídios através da quebra de um triacilglicerol específico com remoção de um ácido graxo ao acaso, embaralhamento deste com o restante dos ácidos graxos e sua substituição ao acaso por outro ácido graxo, até a obtenção do equilíbrio (randomização). A redistribuição

ou rearranjo dos ácidos graxos pode ocorrer intra ou intermoléculas de triacilgliceróis, sem alterar sua composição química; alterando, entretanto, as propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras. Este rearranjo molecular pode ter lugar em apenas uma gordura ou em uma mistura de duas ou mais gorduras (LINDEN & LORIENT, 1996; GIOIELLI, 1998; ROUSSEAU & MARANGONI, 1999).

Ao contrário do que ocorre na hidrogenação, a interesterificação não promove a isomerização dos ácidos graxos de cis para trans, pois os ácidos graxos não são modificados, mas sim redistribuídos nas ligações éster do glicerol, criando novas estruturas. Desta forma, a interesterificação é uma alternativa à hidrogenação para obter produtos livres de ácidos graxos trans, com aplicações em margarinas e substitutos da manteiga de cacau (LIU & LAMPERT, 1999).

Estima-se que cerca de 1/3 dos óleos e gorduras comestíveis são hidrogenados, enquanto cerca de 1/10 são fracionados ou interesterificados (HAUMANN, 1994).

1.3.2. Interesterificação Química

1.3.2.1. Definição e Aspectos Gerais

A interesterificação química é uma reação ao acaso que produz uma completa randomização dos grupos acil nos triacilgliceróis. Esta reação tem o potencial de ser aplicada para o melhoramento nutricional de óleos e gorduras, principalmente no sentido de aumentar a proporção de ácidos graxos específicos nas posições da cadeia do glicerol a fim de melhorar sua biodisponibilidade (WILLIS & MARANGONI, 1999).

Para comprovar que um óleo ou gordura individual sofreu interesterificação é necessária a realização de uma análise estereoespecífica, onde é possível verificar, através da cromatografia gasosa, que a composição em ácidos graxos da posição sn-2 deverá ser semelhante à das demais posições do triacilglicerol, devido à randomização.

Os processos industriais de interesterificação química são realizados a temperaturas tão elevadas quanto 300°C, mas são muito demorados e normalmente acompanhados de decomposição, isomerização e polimerização (COENEN, 1974).

1.3.2.2. Vantagens

Lipídios estruturados produzidos por via química têm custo de US\$ 2-4/kg. Para a produção com enzimas, a um custo reduzido, os custos das enzimas imobilizadas (US\$ 300-1000/kg) e dos bioreatores deverão diminuir, a fim de competir com o processo químico (AKOH, 1995). A interesterificação química é barata e fácil de aumentar a escala. Contudo, a reação não tem especificidade e oferece pouco ou nenhum controle sobre a distribuição posicional dos ácidos graxos no produto final (WILLIS & MARANGONI, 1999). Devido à randomização dos ácidos graxos, cerca de 30% do produto pode não estar na posição desejada, mas a maioria está (HAUMANN, 1997). Diferenças na reatividade de ácidos graxos específicos e variação nas velocidades de esterificação têm sido usadas para explicar a possível ocorrência de randomização incompleta. (WILLIS et al., 1998).

Atualmente, para a produção de óleos e gorduras nutricionalmente funcionais e sob a perspectiva de custo e de aumento de escala, a interesterificação química parece ser o método mais atrativo. Contudo, sob a perspectiva de produzir lipídios com composições muito específicas para aplicações nutracêuticas e medicinais, os métodos de interesterificação catalisada por lipases e de modificação genética são mais interessantes (WILLIS et al., 1998).

1.3.2.3. Catalisadores Químicos

O uso de catalisadores compostos de metais alcalinos e alquilatos de metais alcalinos pode reduzir a temperatura necessária para que a interesterificação ocorra de 100°C para 50°C, além de acelerar a velocidade da reação. Os catalisadores mais usados são os alquilatos metálicos (metóxido ou etóxido de sódio), seguidos dos metais sódio, liga sódio-potássio e dos hidróxidos de sódio ou potássio em combinação com glicerol, apresentados no Quadro 2 (ROZENAAL, 1992; GIOIELLI, 1998). O metilato de sódio é normalmente usado na proporção de 0,2 a 0,4% em relação ao peso do óleo, sendo tóxico e altamente reativo, devendo ser manuseado com cuidado. Para evitar perda na qualidade do catalisador, é importante evitar contato com umidade e ar,

mantendo-o em recipientes fechados em condições de baixa temperatura e umidade, até o momento do uso (ROZENAAL, 1992). O emprego do metóxido de sódio apresenta vantagens como fácil manuseio, baixo custo, atua em concentrações de até 0,1% (desde que a gordura seja bem seca e refinada), inicia a reação em temperaturas baixas (50 a 60°C), tempo de reação de alguns minutos (1 a 2 minutos) e pode ser facilmente removido após a reação por lavagem com água. Os hidróxidos são menos reativos, e necessitam temperaturas mais elevadas (150°C) para atuarem como catalisadores na reação de interesterificação química. O glicerinato de sódio tem atividade intermediária entre as duas outras classes de catalisadores (HUSTEDT, 1976; SONNTAG, 1979; SREENIVASAN, 1978).

Quadro 2. Catalisadores para a reação de interesterificação.

Catalisadores	(%)	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)
Alquilatos metálicos (metóxido de sódio)	0,2-2,0	50-120	5-120
Metais alcalinos (Na, K, liga Na/K)	0,1-1,0	25-270	3-120
Hidróxidos alcalinos	0,05-0,1		
+		60-160	30-45
Glicerol	0,1-0,2		

As concentrações de catalisador utilizadas estão numa faixa de 0,1 a 0,6% (p/p), pois com o aumento da concentração, podem ocorrer perdas de lipídios neutros devido à formação de sabões e metil ésteres (ROZENAAL, 1992). A remoção do catalisador é facilmente realizada pela lavagem com água. O óleo a ser modificado deve estar seco e bem refinado (baixos índices de acidez e de peróxido), visto que a água, os ácidos graxos livres e os peróxidos atuam como veneno dos catalisadores. O Quadro 3 apresenta o efeito dos venenos sobre os catalisadores (ROZENAAL, 1992). As concentrações de água e de ácidos graxos livres devem ser menores que 0,01 e 0,1%, respectivamente. Se estes níveis forem excedidos, torna-se necessária uma maior quantidade de catalisador, pois ele é inicialmente utilizado pela água residual e para neutralização dos ácidos graxos livres.

Quadro 3. Inativação de catalisadores de interesterificação.

Tipo	Veneno		Catalisador inativado (kg/1000 kg de óleo)	
	Nível	Na	NaOCH ₃	NaOH
Água	0,01%	0,13	0,3	-
Ácido graxo livre (em ácido oléico)	0,05%	0,04	0,1	0,07
Peróxido (meq O ₂ /kg)	1,0	0,023	0,054	0,04
Total		0,193	0,454	0,11

Os alquilatos de metais alcalinos e os metais alcalinos adicionados são considerados, na realidade, pré-catalisadores, ou seja, precursores do verdadeiro catalisador, um ânion diglicerinato (composto intermediário), pois se acredita que o sódio derivado de um diacilglicerol formado lentamente nos estágios iniciais da reação seja o que de fato apresenta funções catalíticas. Este período de indução é ausente quando o catalisador é pré-misturado em parte do óleo a ser rearranjado. O tempo de indução é maior e mais evidente quando a reação é conduzida em temperaturas mais baixas (ROZENAAL, 1992; GUNSTONE, 1998).

1.3.2.4. Métodos de Detecção da Reação

Os métodos utilizados para comprovar a ocorrência da reação e detectar o ponto final são descritos a seguir (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995; GIOIELLI, 1998):

🐡 Alteração na cor: 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 (0,5-1 h) após o aparecimento da cor escura.

🐡 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.

🐡 Conteúdo de gordura sólida: este parâmetro exprime a relação sólido-líquido da gordura a diversas temperaturas. As mudanças nos triacilgliceróis dos tipos trisaturados e disaturados-monoin saturados provocadas pela interesterificação são refletidas nas curvas de sólidos antes e após a reação.

🐡 Análise da composição em acilgliceróis: são utilizadas as técnicas de cromatografia em camada delgada, cromatografia em fase gasosa e hidrólise por lipase pancreática para comprovar as alterações que ocorrem na composição em acilgliceróis das gorduras rearranjadas.

1.3.2.5. Aplicações

Como a interesterificação altera as características de fusão e cristalização, ela encontra aplicação no campo dos “shortenings”, margarinas e substitutos da manteiga de cacau, onde estas propriedades são importantes. Margarinas produzidas por interesterificação de estearina de palma e óleo de girassol na proporção de 1:1 não contém gordura hidrogenada e, portanto, não apresentam ácidos graxos trans em sua composição (GUNSTONE, 1998).

Margarinas cremosas obtidas a partir de gorduras não hidrogenadas podem ser formuladas com as seguintes misturas: 60 partes de óleo de palma (conhecido no Brasil como azeite de dendê) refinado e interesterificado mais 40 partes de óleo de soja ou 56 partes de óleo de palma refinado e interesterificado mais 14 partes de gordura de babaçu interesterificada mais 30 partes de óleo de soja (GIOIELLI, 1985). Devido ao alto preço da manteiga de cacau, têm sido desenvolvidos substitutos usando interesterificação de gorduras láuricas. Por exemplo, óleo de palmiste hidrogenado e posteriormente interesterificado tem ponto de fusão igual a 35°C e curva de sólidos semelhante à da manteiga de cacau (LANNES, 1997; GIOIELLI, 1998).

1.3.2.6. Interesterificação Dirigida

Existem dois tipos de interesterificação química: a randomizada e a dirigida. As reações de interesterificação realizadas a temperaturas acima do ponto de fusão dos

triacilgliceróis de mais elevada fusão presentes na mistura, resultam em uma completa randomização dos ácidos graxos entre todos os triacilgliceróis. Neste caso, a interesterificação tende a produzir uma composição de equilíbrio de triacilgliceróis, quando todos os ácidos graxos estão distribuídos ao acaso entre as moléculas. Entretanto, se a mistura de reação for resfriada abaixo do ponto de fusão dos triacilgliceróis de mais elevada fusão presentes na mistura, os triacilgliceróis trisaturados começarão a cristalizar, saindo da reação e resultando em um produto rico neste componente. Essa cristalização seletiva desloca o equilíbrio e a reação começará novamente a produzir mais triacilgliceróis trisaturados para reestabelecer o equilíbrio da reação. Como a reação é direcionada no sentido de produzir um tipo particular de triacilglicerol, é chamada de interesterificação dirigida, podendo ser considerada como uma combinação de interesterificação e fracionamento (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995). O Quadro 4 apresenta a comparação entre a interesterificação ao acaso e a dirigida aplicada ao óleo de palma (GIOIELLI, 1998).

Quadro 4. Propriedades do óleo de palma natural e interesterificado (ao acaso e dirigido).

Propriedades	Óleo de Palma		
	Natural	Interesterificado	
		Ao acaso	Dirigido
Ponto de fusão (°C)	42	47	52
Ácidos graxos (%)			
Saturados	51	51	51
Insaturados	49	49	49
Triacilgliceróis (%)			
SSS	7	13	32
SSI	49	38	13
SII	38	37	31
III	6	12	24

A interesterificação dirigida é mais difícil de ser controlada principalmente devido à dificuldade de garantir o controle da temperatura, e pelo longo tempo de reação resultante da redução da temperatura. Como a velocidade da reação é lenta

devido à baixa temperatura, o tempo de reação é maior e o processo, conseqüentemente, é mais caro (GIOIELLI, 1998).

1.3.3. Interesterificação Enzimática

1.3.3.1. Definição e Aspectos Gerais

A interesterificação enzimática é o processo de modificação lipídica que é realizado usando lipases que são enzimas derivadas predominantemente de bactérias, leveduras e fungos. As lipases (triacilglicerol-acilhidrolases) catalisam a hidrólise de triacilgliceróis, diacilgliceróis e monoacilgliceróis na presença de água em excesso, mas, sob condições limitadas de água, o deslocamento da reação para a síntese de ésteres poderá ocorrer (MACRAE, 1983; JAEGER et al., 1994; OLIVEIRA et al., 1999; GUNSTONE, 1999).

As vendas anuais de lipases correspondem a cerca de 20 milhões de dólares, que representam 3,3% do mercado mundial de enzimas, estimado como sendo de 600 milhões de dólares (FOMUSO & AKOH, 1998).

A tecnologia da interesterificação enzimática já é uma realidade comercial, sendo utilizada na Holanda. As aplicações atuais são reservadas a produtos de alto valor agregado, mas o desenvolvimento de processos mais econômicos tornará possível o emprego em produtos de maior consumo. Além disso, está sendo muito utilizada em pesquisas científicas, para explorar as relações entre estrutura e função de triacilgliceróis, o que levará ao desenvolvimento de novos produtos (QUINLAN & MOORE, 1993; MUKHERJEE, 1995).

1.3.3.2. Vantagens

A interesterificação enzimática tem a vantagem de permitir grande controle sobre a distribuição posicional dos ácidos graxos no produto final, devido à seletividade e regioespecificidade das lipases. Contudo, as dificuldades associadas com o controle e com o aumento de escala, bem como o alto custo das lipases, têm

diminuído seu largo uso industrial como catalisador de modificação de alimentos lipídicos (WILLIS & MARANGONI, 1999). Além disso, os processos disponíveis apresentam baixa eficiência (XU et al., 1998).

A imobilização e reutilização de enzimas imobilizadas devem tornar o processo viável sob os pontos de vista comercial e econômico (AKOH, 1995). A pesquisa de novas enzimas tem levado a novas opções e a custos adequados para sua imobilização. Recentemente foi desenvolvida pela Engelhard Corporation uma enzima lipase sn-1,3 específica comercialmente denominada de Lipozyme TL IM proveniente de *Thermomyces lanuginosus*, cujo custo é de 100 US \$/ kg, com capacidade de reutilização de até 100 vezes (BERBEN et al., 2001).

Em reatores contínuos, como o substrato entra em contato com grande quantidade de enzima, o tempo de reação é menor quando comparado com o reator descontínuo, resultando em menor migração acil. A migração acil é o principal problema em reatores descontínuos, o que resulta em menor pureza dos lipídios estruturados específicos, mesmo que a lipase seja sn-1,3 específica. A alta relação entre o substrato e a enzima exige longo tempo para a reação alcançar o equilíbrio, o que resulta conseqüentemente em migração acil. Em processos descontínuos, as lipases imobilizadas podem ser reutilizadas por dez vezes. O processamento contínuo também permite a reutilização da enzima imobilizada e a redução do custo (MU et al., 1998).

1.3.3.3. Lipases

As funções fisiológicas das lipases estão relacionadas à digestão de gorduras e à mobilização dos triacilgliceróis armazenados no organismo. Além destas funções, as lipases têm alta relevância prática nos campos das indústrias farmacêuticas, de alimentos e de cosméticos. As aplicações de lipases nas indústrias de óleos e gorduras estão associadas a várias vantagens, incluindo: eficiência das lipases sob condições de reação suaves; catálise de reações específicas; utilidade em sistemas de reação e produtos “naturais”; redução da poluição ambiental; disponibilidade de lipases de várias fontes; possibilidade de melhorar as lipases por engenharia genética; o uso de

lipases pode ser um método ótimo para a produção de biomoléculas especiais; síntese de novos produtos; incorporação de ácidos graxos desejados em posições específicas dos lipídios para melhorar a funcionalidade, absorção, metabolismo, nutrição e uso clínico (AKOH, 1995; XU et al., 1999, XU, 2000).

As lipases atuam na interface óleo/água de emulsões. O sítio ativo é composto por três aminoácidos: serina, histidina e ácido aspártico ou glutâmico. As lipases são ativas inclusive em meios de baixo teor de umidade e em solventes orgânicos. Esta propriedade permite que as lipases sejam empregadas como biocatalisadores na síntese orgânica. Em meios orgânicos, quantidades restritas de água reduzem a ação hidrolítica normal, e a enzima pode ser usada em reações de esterificação e interesterificação (KOVAC et al., 2000). Na interesterificação, a reação se processa através de uma sucessão de hidrólise e re-síntese de triacilgliceróis (GRAILLE, 1999).

A atividade de água (a_w) da enzima na faixa de 0,3-0,5 propicia a máxima conversão nestas reações (WONG et al., 2000). A água deve estar presente em quantidade suficiente na estrutura protéica para garantir à enzima que sua estrutura espacial seja ativa. A secagem completa leva a uma estrutura inativa, cuja atividade catalítica pode ser restaurada pela adição de água. Esta quantidade de água necessária e suficiente deve estar associada à enzima para que seja alcançada a a_w termodinâmica ótima, que permite a transferência de grupos acil, minimizando a hidrólise (GRAILLE, 1999). As lipases podem catalisar a modificação dos lipídios ao invés da hidrólise quando o teor de água é mantido em níveis menores que 1%. Foi constatada a presença de 230 moléculas de água na lipase de *Rhizomucor miehei*, utilizando métodos cristalográficos de raios-X. Como a água participa de ligações para manter a conformação da molécula enzimática, a remoção de muita água pode levar à perda de atividade. Estas enzimas podem atuar em meios não-aquosos ou de baixa quantidade de água se a camada essencial de água ao redor da enzima não for retirada. Esta camada essencial de água pode atuar como um componente primário do microambiente enzimático e como um tampão entre a enzima e o meio de reação (LEE & AKOH, 1998).

A especificidade posicional das lipases normalmente se mantém quando são usadas em solventes orgânicos. As lipases também apresentam características novas

em solventes orgânicos, como alteração na estereoseletividade e quimioseletividade, maior estabilidade e maior rigidez (FOMUSO & AKOH, 1998).

Para diminuir os custos de produção, é preferível que as lipases sejam imobilizadas com métodos e suportes adequados para garantir a estabilidade do processo. A pesquisa de novas lipases de microrganismos ou a produção de lipases termoestáveis ou sn-2 específicas, que são raras na natureza, através da engenharia de proteínas ou da biologia molecular, são desejáveis para aplicação industrial (LEE & AKOH, 1998).

A migração acil é um sério problema na interesterificação catalisada por lipases. A razão para esta migração é a existência de acilgliceróis parciais, especialmente diacilgliceróis, que são intermediários necessários e inevitáveis. Ela ocorre pela formação de um intermediário cíclico instável, sendo iniciada pelo ataque nucleofílico de um par de elétrons e resultando em anel intermediário de cinco membros. Este anel abre e resulta em dois produtos, o diacilglicerol original e um que apresentou migração. A migração acil da posição sn-2 para as posições sn-1 ou sn-3, ou o oposto, ocorre do mesmo modo e continua até que o equilíbrio dinâmico seja alcançado (XU et al., 1998; MU et al., 2000).

Nos últimos dez anos, a literatura científica vem apresentando diversas possibilidades para a obtenção de lipídios estruturados por via enzimática, envolvendo grande variedade de lipases, de substratos e de bioreatores (WILLIS et al., 1998; NIETO et al. 1999; XU et al., 2000):

🐡 Lipases: Lipozyme IM (de *Rhizomucor miehei*, imobilizada em resina de troca aniônica), de *Candida cylindraceae*, de *Candida antarctica*, de *Candida sp.*, de *Chromobacterium viscosum*, pancreática suína, de *Rhizopus arrhizus*, de *Rhizopus delemar*, de *Rhizopus javanicus*, de *Rhizopus sp.*, de *Mucor miehei*, de *Pseudomonas sp.* As lipases microbianas têm se mostrado mais eficientes, visto serem termoestáveis e não exigirem co-fatores (XU, 2000).

🐡 Substratos: Óleos e gorduras: canola, TCM, óleos de peixe, colza, açafroa, linhaça, girassol alto oléico, amendoim, palma, sebo, palma fracionado, fígado de

bacalhau, milho, manteiga, trilinoleína, trioleína, tricaprilina, tricaprina, trilaurina, tripalmitina, triestearina, etc.

🐡 Ácidos graxos: caprílico, cáprico, DHA, EPA, totalmente hidrogenados de óleo de soja, linoléico, oléico, palmítico, poliinsaturados, esteárico, etc.

🐡 Solventes: hexano, CO₂ supercrítico, éter metil-butílico, muitos sistemas não utilizam solventes.

As lipases específicas por estruturas são aquelas que discriminam entre cadeias acil com duplas ligações próximas ao grupo carboxílico. Estas incluem ácidos graxos com insaturação na posição 4 (DHA), posição 5 (AA e EPA) e posição 6 (GLA). De acordo com sua especificidade, as lipases podem ser classificadas conforme apresentado no Quadro 5 (VILLENEUVE & FOGLIA, 1997).

Quadro 5. Classificação de lipases.

Especificidade	Lipase
Substrato específico	
Monoacilgliceróis	Tecido adiposo de ratos
Mono e diacilgliceróis	<i>Penicillium camembertii</i>
Triacilgliceróis	<i>Penicillium sp.</i>
Regioespecíficas	
1,3-Regioseletivas	<i>Aspergillus niger</i>
	<i>Rhizopus arrhizus</i>
	<i>Mucor miehei</i>
Sn-2 Regioseletiva	<i>Candida antarctica</i>
Não específicas	<i>Penicillium expansum</i>
	<i>Aspergillus sp.</i>
	<i>Pseudomonas cepacia</i>
Ácido graxo específicas	
Cadeia curta	<i>Penicillium roqueforti</i>
	Gástrica de crianças prematuras
Insaturados cis-9	<i>Geotrichum candidum</i>
Insaturados de cadeia longa	<i>Botrytis cinerea</i>
Estereoespecíficas	
Sn-1	<i>Humicola lanuginosa</i>
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
Sn-3	<i>Fusarium solani</i>
	Gástrica de coelho

1.3.4. Produtos Comerciais

Os seguintes produtos comerciais são obtidos por meio da interesterificação química:

🐼 Caprenina: nome comercial de gordura de baixo valor calórico (cerca de 5 kcal/g) com propriedades funcionais similares às da manteiga de cacau e utilizada em doces e coberturas para nozes, frutas e biscoitos. É uma mistura randomizada de triacilgliceróis obtida a partir de interesterificação de mistura equimolar de TCM (ácidos graxos C8 e C10, obtidos de gorduras láuricas) e triacilgliceróis de ácido beênico (C22:0, obtido por hidrogenação do ácido erúico). A composição em ácidos graxos (m/m) é: C8:0 = 22%; C10:0 = 27%; C22:0 = 51%. Os principais triacilgliceróis são: C38 (8-8-22, ~ 22%), C40 (8-10-22, ~ 48%) e C42 (10-10-22, ~ 24%). Os ácidos graxos de cadeia longa são pouco absorvidos e assim contribuem para o baixo valor calórico do produto (GUNSTONE, 1998; HAUMANN, 1997).

🐼 Salatrim (nome genérico), Benefat (nome comercial da Nabisco): obtido por interesterificação de mistura de triacilgliceróis de cadeia curta e longa. Os ácidos graxos de cadeia curta são derivados de triacetina (C2:0), tripropionina (C3:0) e tributirina (C4:0). Os ácidos graxos de cadeia longa (C16:0 e C18:0) são obtidos de óleos de soja, canola ou algodão totalmente hidrogenados. É um produto de valor calórico reduzido (cerca de 5 Kcal/g) usado em chocolates (coberturas e recheios), laticínios, sorvetes e “snacks” (GUNSTONE, 1998; HAUMANN, 1997). Os AGCL, principalmente o ácido esteárico, são parcialmente absorvidos, e, portanto, não utilizados completamente pelo organismo. Não ocorreram efeitos clínicos indesejáveis significativos relacionados ao consumo de até 30g/dia. Estudos clínicos e laboratoriais não mostraram efeito nas lipoproteínas HDL e LDL. O consumo não apresentou efeitos na absorção de vitaminas lipossolúveis ou de micronutrientes (KOSMARK, 1996).

Os seguintes produtos comerciais são obtidos por meio da interesterificação enzimática:

🐡 Equivalentes de manteiga de cacau: são obtidos a partir de fração intermediária do óleo de palma, utilizando enzima sn-1,3 específica (patente da Unilever). Esta fração é rica em ácido palmítico e apresenta pouco ácido esteárico (GUNSTONE, 1998). A reação entre a fração intermediária do óleo de palma, rica em triacilgliceróis do tipo POP com ácido esteárico permite obter uma mistura de triacilgliceróis do tipo POSt, StO St e POP. O produto é compatível com a manteiga de cacau, podendo ser misturado em qualquer proporção.

🐡 Betapol: é um lipídio estruturado produzido pela Unilever, empregando lipase sn-1,3 específica. A reação ocorre entre tripalmitina e uma fonte de trioleína (óleo de girassol alto oléico) ou de trilinoleína (óleo de soja). O produto formado consiste principalmente em mistura de triacilgliceróis do tipo insaturado - palmítico - insaturado (PPU e UPU, onde P = palmítico e U = insaturado, que pode ser ácido oléico ou linoléico). O produto é usado como constituinte de formulações para crianças, pois a gordura do leite humano é incomum e tem cerca de 70% de seu ácido palmítico (ácido graxo saturado mais abundante na gordura do leite, com 20-25%) na posição sn-2. No organismo, a gordura é hidrolisada, formando glicerol-2-palmitato, que é rapidamente absorvido pelo recém-nascido. O ácido palmítico presente nas posições sn-1 e sn-3 (cerca de 30%) é liberado e convertido em sal de cálcio. Este é menos absorvido e leva à perdas indesejáveis de cálcio e de energia (do ácido graxo) pelas fezes, mas cerca de 70% do ácido palmítico é aproveitado (GUNSTONE, 1998; XU, 2000). Por outro lado, em óleos vegetais, mais de 80% do ácido palmítico é esterificado nas posições sn-1 e sn-3 do glicerol (HAUMANN, 1997).

Onde: PPP = tripalmitina;

UUU = fonte de ácido oléico (óleo de girassol alto oléico) ou de ácido linoléico (óleo de soja).

🐞 Boenina (BOB): é o produto glicerol 1,3-dibeenato 2-oleato, produzido no Japão por interesterificação enzimática de trioleína com ácido ou éster beênico (C22:0) na presença de lipase 1,3-estereoespecífica. O produto inibe o “bloom” da gordura quando adicionado ao chocolate (GUNSTONE, 1998).

1.4. Triacilgliceróis de Cadeia Média

1.4.1. Aspectos Nutricionais e Metabólicos

A utilização de lipídios em nutrição clínica é de grande importância, visto que a gordura é a maior reserva energética corporal e cada grama oxidada fornece cerca de 9,0 kcal, tendo, portanto, alta densidade calórica. Dos lipídios disponíveis como fonte calórica, os triacilgliceróis são o maior exemplo e se diferenciam de acordo com o tamanho de suas cadeias. Os TCL são os mais encontrados em uma alimentação normal, enquanto que os TCM, apesar de suas vantagens clínicas, compõem cerca de 3% da constituição lipídica de uma refeição. Os processos de absorção e de digestão dos TCL dependem de uma série de fatores que obrigam a existência de uma total integridade do aparelho digestivo dos pacientes. Basicamente este processo está subordinado aos seguintes itens (GREENBERGER & SKILLMAN, 1969; BACH & BABAYAN, 1982; SWIFT et al., 1990):

- a) Emulsificação dos TCL com a bile;
- b) Ação da lipase pancreática;
- c) Desdobramento dos TCL em AGCL e em DG;
- d) Reesterificação no interior da célula da mucosa intestinal;

- e) Transporte através dos quilomicrons no sistema linfático e,
- f) Entrada no hepatócito.

Como os AGCL são transportados através do sistema linfático por incorporação em quilomicrons, eles levam mais tempo para chegar ao fígado e para fornecer a energia necessária ao organismo (AKOH & YEE, 1997).

Os TCM não são incorporados aos quilomicrons e não sofrem dessaturação ou alongamento de cadeia, não sendo armazenados no tecido adiposo como os TCL. Eles são estáveis, rapidamente absorvidos para fornecer energia, transportados via sistema porta e metabolizados tão rapidamente quanto a glicose, sendo oxidados como um combustível na mitocôndria por um sistema independente de carnitina. Eles podem ser transportados pela veia porta sem hidrólise e reesterificação porque são relativamente solúveis em água (AKOH, 1995).

Os TCM percorrem uma via metabólica mais simples, o que, em última análise, irá proporcionar benefícios ao paciente, já que sua absorção e digestão não dependem dos fatores descritos para os TCL. Estas diferenças conferem aos TCM as seguintes vantagens (CARNIELLI et al., 1994):

- a) São hidrolisados mais rápida e completamente na luz intestinal;
- b) A presença de bile na luz intestinal não é necessária para que ocorra a sua absorção;
- c) Podem ser absorvidos na sua forma intacta pelo intestino delgado e são completamente hidrolisados nas células da mucosa intestinal;
- d) São mais facilmente absorvidos pelo intestino delgado, quando comparados aos TCL;
- e) Os AGCM derivados, são transportados pela veia porta e não pelo sistema linfático intestinal;
- f) Sua absorção não envolve a formação de quilomicrons e
- g) São mais rapidamente oxidados do que os AGCL.

Além das características absorptivas e digestivas superiores dos TCM, a oxidação que ocorre na mitocôndria é mais rápida e é menos provável seu depósito nos adipócitos. Após a oxidação dos TCM há uma produção de cetona de forma mais

pronunciada do que em relação aos TCL. Desta maneira, a musculatura esquelética pode utilizar cetona como fonte energética mais facilmente e, portanto, poupar a oxidação de aminoácidos de cadeia ramificada, reduzindo conseqüentemente o catabolismo protéico (BACH et al., 1996).

A reesterificação dos AGCM para TCM não ocorre na célula intestinal. O produto monoacilglicerol sn-2 contendo AGCM, particularmente C10 e C12, pode aceitar AGCL nas posições 1 e 3 para formar um triacilglicerol estruturado que é transportado via sistema linfático (BELL, et al., 1997).

Os TCM são metabolizados tão rapidamente quanto a glicose, mas têm aproximadamente o dobro de densidade energética. Eles passam pela β -oxidação na mitocôndria hepática para fornecer energia e um combustível alternativo, corpos cetônicos. Os TCM apresentam uma pequena tendência de serem alongados ou convertidos em depósito de gordura corporal. Por este motivo, a cetonemia pode ser mais pronunciada quando há uma alimentação mais rica em TCM do que em TCL, mas isso geralmente ocorre só com grandes níveis de ingestão (maiores que 40g/dia). Os corpos cetônicos podem ser oxidados pelo músculo esquelético no lugar de aminoácidos de cadeia ramificada, tendo efeitos anticatalíticos em certos estados de stress e na desnutrição (BELL et al., 1997; CARNIELLI et al., 1994; SWIFT et al., 1990).

Os TCM são gorduras neutras formadas por moléculas de ácidos graxos com cadeias de 6 a 12 átomos de carbono. Eles são usados como substitutos das gorduras, podendo ser administrados por via oral, através de sondas ou misturados a outros alimentos (dietas enterais, sucos, saladas, etc.) no tratamento de pacientes que sofrem de deficiências de absorção de gorduras e dificuldades metabólicas relacionadas a doenças como a AIDS, fibrose cística, cirrose e anorexia. Também são usados em formulações de emulsões parenterais em cirurgias, em problemas respiratórios e em pacientes severamente desnutridos (GREENBERGER & SKILLMAN, 1969).

1.4.2. Propriedades Físico-Químicas

Os TCM contêm em sua estrutura predominantemente ácidos graxos saturados com oito carbonos (C8:0 - caprílico), dez carbonos (C10:0 - cáprico), traços de C6:0 (capróico) e de C12:0 (láurico). Eles são produzidos a partir de gorduras vegetais láuricas, tais como os óleos de coco e o de palmiste, por hidrólise seguida pelo fracionamento e destilação fracionada dos AGL ou ésteres e posterior reesterificação com glicerol, formando TCM. Os ácidos graxos concentrados resultantes da fração volátil são principalmente o C8:0 e o C10:0 (AKOH, 1998). Metade dos ácidos graxos dos óleos de coco, de palma e de palmiste são AGCM e eles servem como a principal fonte de TCM para o processamento industrial por destilação. (GUNSTONE, 1998, AKOH, 1998).

A estrutura química dos TCM resulta em propriedades funcionais que são diferentes das propriedades dos óleos e das gorduras convencionais. Os TCM apresentam alta estabilidade oxidativa a temperaturas elevadas, sendo também estáveis a temperaturas tão baixas quanto 0°C, permanecendo límpidos e fluídos. São mais solúveis em água do que os TCL. Os TCM fornecem 8,3 kcal/g e são comercialmente disponíveis, sendo utilizados para substituir óleos vegetais em alimentos com baixa e reduzida caloria; para transportar aromas, cores e vitaminas e ainda para conferir aparência lustrosa e prevenir aderências aos produtos de confeitaria (AKOH, 1998).

Segundo BACH et al. (1996) como um resultado das diferenças entre a viscosidade dos TCM (25-30 cP) e dos TCL (65-75 cP), a palatabilidade destes primeiros é menor do que a dos TCL. O Quadro 6 mostra a composição em ácidos graxos de TCM utilizados em formulações dietéticas (BACH et al., 1996).

Quadro 6. Composição em ácidos graxos de um TCM utilizado em formulação dietética.

Ácidos Graxos	TCM* (%)
C6:0 (capróico)	1-2
C8:0 (caprílico, octanóico)	65-75
C10:0 (cáprico, decanóico)	25-35
C12:0 (láurico)	1-2
C14:0 (mirístico)	Traços
C16:0 (palmítico)	Traços
C18:0 (esteárico)	Traços
C18:1 (oléico)	Traços
C18:2 (linoléico)	Traços

*30mL fornecem aproximadamente 230 calorias (8,3 kcal/g).

Um triacilglicerol misto contendo principalmente ácidos caprílico (C8:0) e cáprico (C10:0) é líquido à temperatura ambiente devido aos pontos de fusão destes AGCM saturados serem muito menores (C8:0, 6,5°C; C10:0, 31,3°C) do que os pontos de fusão dos AGCL (C16:0, 63,1°C). Além disso, a tensão interfacial (ou superficial) entre a água e os AGCM é baixa, em virtude do seu menor tamanho molecular, resultando em uma maior solubilidade relativa na água quando comparada com os AGCL que apresentam uma alta tensão superficial e são essencialmente insolúveis em água: a sua solubilidade em água a 20°C é de 68 mg/100mL para o C8:0 versus 0,72 mg para o C16:0. O fato de que os AGCM são eletrólitos fracos e são altamente ionizados a pH 7,0, aumenta ainda mais sua solubilidade nos fluidos biológicos. Outras características físico-químicas dos TCM são (GREENBERGER & SKILLMAN, 1969; BACH & BABAYAN, 1982):

- 🐡 Apresentam menor peso molecular e maior superfície interfacial, o que facilita a ação de enzimas como a lipase pancreática;
- 🐡 Apresentam maior solubilidade em água, sendo mais susceptíveis à hidrólise, sendo hidrolisados mais rapidamente e mais completamente que os TCL;

🐡 Apresentam moléculas de menor tamanho (menor peso molecular), quando comparados aos TCL, dando origem a ácidos graxos de cadeias carbônicas menores (que possuem menor densidade energética) e com menores valores de pK.

Os TAG dos ácidos cáprico e caprílico merecem especial destaque como opção de ésteres. Também classificados como TCM, são utilizados como fonte nutricional, solvente, veículo e estabilizante para produtos a serem administrados por via oral, tópica ou parenteral. Apresentam baixa viscosidade, excelentes propriedades de espalhamento e estabilidade oxidativa. Sugere-se o uso de TCM no tratamento e prevenção de dermatite amoniacal e das úlceras de decúbito, pois eles formam uma barreira protetora para a pele, impedindo sua maceração além de apresentarem importante ação nos processos de inflamação celular, promovendo alívio observado após a primeira aplicação, proporcionando nutrição celular local e possuindo grande capacidade de regeneração tissular. Nesses casos, os TCM podem ser utilizados na forma pura ou como veículo principal das preparações farmacêuticas. A sua excepcional característica solvente para componentes ativos é explicada devido à sua composição estrutural. Além disso, os triacilgliceróis dos ácidos cáprico e caprílico apresentam uma baixíssima reatividade com compostos ativos farmacêuticos sensíveis quimicamente e resistência à água, bem como inibem a cristalização em suspensões para uso oral, xaropes e soluções (especialmente naquelas em que o ativo não apresenta compatibilidade com a água). Também são interessantes como lubrificantes e veículos para produtos em cápsulas gelatinosas. Os triacilgliceróis dos ácidos cáprico e caprílico são líquidos a temperatura de 25°C; apresentam um fator de espalhamento de 5,9; sua densidade a 25°C é de 0,945; apresentam tensão interfacial de 17,4; índice de viscosidade emoliente (EVI) de 40% e viscosidades (cP) a 25°C e a 40°C iguais a 25,4 e 15,3, respectivamente (PACCHIONI, 2000).

Os AGCM e seus derivados, como os monoacilgliceróis de cadeia média, apresentam ação antimicrobiana elevada (80%) na redução da formação de cáries dentárias em animais de laboratório. Além disso, os TCM, AGCM e seus monoacilgliceróis de cadeia média derivados, também são efetivos nos tratamentos de câncer do cólon e das mamas, da hiperplasia prostática benigna e de úlceras gástricas e duodenais (KABARA, 2000).

1.5. Óleo de Palma

1.5.1. Produção e Consumo

Segundo estatísticas da “Oil World” (2001) a produção mundial do óleo de palma durante os anos de 1999 e 2000 foi de 20,84 milhões de toneladas. Para o período de 2000 a 2005 é previsto que os óleos de palma e de palmiste serão os principais no mercado mundial, representando 21%, seguidos pelo óleo de soja, com 19%. Todos os demais óleos vegetais deverão representar 39% enquanto que as gorduras animais serão responsáveis por 21%.

Durante as últimas décadas, o óleo de palma tem emergido como um importante óleo comestível. De uma produção de 3,7 milhões de toneladas métricas em 1976-1980, uma mera percentagem de 7,1% da produção mundial de óleos e gorduras, ele tem se elevado a 18,2 milhões de toneladas métricas em 1996-2000 (17,5% da produção total de óleos e gorduras), tornando-o o segundo óleo mais abundante após o óleo de soja. E, com a produção ainda elevando-se, é esperado que ele assuma uma importância ainda maior no futuro (BASIRON, 2000).

Segundo MORETTI (1998) o elevado consumo do óleo de palma baseia-se em seu relativo baixo custo devido à elevada produtividade das áreas cultivadas e a sua grande funcionalidade como matéria-prima para alimentos. De acordo com BRUNCKHOST (2000) o óleo de palma é o segundo mais consumido no mundo e apresenta a maior taxa de crescimento entre os 17 principais óleos e gorduras – 8% ao ano. Institutos internacionais como a “Oil World” projetaram um crescimento de 1,3 milhão de toneladas/ano na demanda mundial de óleo de palma. Isso equivale dizer que, por ano, precisam ser plantados 240 mil hectares adicionais de palmares.

A produção brasileira anual de óleos vegetais é de aproximadamente 3,5 milhões de toneladas, enquanto o consumo doméstico é ao redor de 2,5 milhões de toneladas ao ano. O óleo de soja responde por cerca de 95% do consumo total, sendo também produzidos os óleos de algodão, amendoim, palmiste, rícino, girassol, milho, canola, palma e gordura de babaçu (HAUMANN et al., 1995). O óleo de soja é responsável por 98% da produção brasileira de óleos vegetais, o que equivale a 4,05 milhões de toneladas métricas. O Brasil é o segundo produtor mundial de óleo de soja

(3.833 milhões de toneladas métricas por ano) e o décimo terceiro país produtor de óleo de palma (95 mil toneladas métricas por ano). Os óleos de algodão, milho e palma provêm mais do que 90.000 toneladas métricas cada, sendo seguidos pelos óleos de amendoim, palmiste e girassol. Apesar de ter a maior área mundial com condições adequadas, ou seja, área equatorial virgem, o Brasil produziu apenas 85.000 toneladas de óleo de palma em 1997. Espera-se que a produção brasileira deste óleo seja aumentada durante os próximos 20 anos para cerca de 500.000 toneladas métricas anuais, com a maior parte sendo utilizada para uso alimentício (MORETTI, 1998). A Malásia é o maior produtor e exportador mundial de óleo de palma, apresentando 54% da produção mundial (10,55 milhões de toneladas métricas por ano). O maior país produtor da América Latina é a Colômbia (440 mil toneladas métricas por ano), figurando como o quarto maior país produtor de óleo de palma a nível mundial BRUNCKHOST (2000).

Sendo semi-sólido, o óleo de palma apresenta propriedades físicas necessárias para múltiplos usos em alimentos. Sua consistência favorece o seu emprego na formulação de produtos gordurosos sólidos. O óleo de palma, a oleína e a estearina são amplamente utilizados na fabricação de margarinas, manteigas e vanaspati (produto gorduroso alternativo à manteiga animal usado em países asiáticos), e também na indústria de frituras em todo o mundo. Uma vez que não requer de um custoso processo de hidrogenação, este óleo torna-se mais econômico sob o ponto de vista industrial, além de evitar a formação de ácidos graxos trans, formados durante a hidrogenação parcial. Como outros óleos vegetais, apresenta baixos níveis de colesterol, sendo facilmente digerível, assimilável e utilizável como fonte energética. Seu alto conteúdo em antioxidantes naturais e sua estabilidade a temperaturas elevadas o convertem em um meio adequado para frituras, conferindo aos produtos uma vida de prateleira mais longa, além de ressaltar o sabor natural dos alimentos. Os mais recentes produtos são o óleo vermelho de palma e a oleína vermelha de palma, que retêm mais que 80% dos carotenos, e seu alto nível natural de vitamina E, originalmente presentes no óleo de palma cru e que normalmente são perdidos durante o processo tradicional de refinação (CONSEJO de Promoción del Aceite de Palma de Malasia, s.d. [b]).

Cerca de 90% do óleo de palma bruto produzido mundialmente é utilizado na

fabricação de produtos gordurosos. Os produtos alimentícios gordurosos onde ele e/ou seus derivados são utilizados estão sumarizados no Quadro 7 (RITTNER, 1996).

Quadro 7. Produtos alimentícios formulados com óleo de palma e afins.

Produto	Derivado Utilizado	Processamento	Utilização
Óleo líquido límpido	Oleína de Palma RBD	Refinação e Fracionamento	Óleo de mesa e cozinha
Gorduras (Shortenings)	Óleo de Palma RBD Estearina de Palma Oleína de Palma	Refinação Fracionamento Hidrogenação Interesterificação	Gorduras industriais para panificação, recheios, sorvetes
Margarinas e Cremes Vegetais	Óleo de Palma RBD Estearina de Palma Oleína de Palma	Refinação Fracionamento Hidrogenação Interesterificação	Domiciliar em mesa e cozinha e indústria de alimentos
Óleos para Fritura	Óleo de Palma RBD Oleína de Palma Estearina de Palma	Refinação Fracionamento Hidrogenação	Compostos para fritura industrial leve e profunda
Manteigas Duras	PMF (Fração intermediária de Palma)	Refinação Fracionamento Refracionamento	Confeitarias Coberturas e Substitutos da Manteiga de Cacau
Super - Oleína	Oleína de Palma	Fracionamento em Solvente	Óleos Dietéticos de Assimilação Rápida
Estearina Dura	Óleo de Palma Estearina de Palma	Fracionamento Refracionamento	Iniciadores de Cristalização Shortenings Margarinas Mono e Diglicerídeos
Mono e Diglicerídeos, Ésteres	Óleo de Palma RBD Oleína de Palma Estearina de Palma	Refinação Glicerínólise	Emulsificantes para cremes vegetais e produtos alimentícios

1.5.2. Propriedades Físico-Químicas

O óleo de palma pertence ao grupo do ácido oléico-linoléico, o qual é o maior e o mais variado em termos de composição e de características dos óleos individuais. Ele é extraído da polpa e apresenta uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, oléico e linoléico. Os óleos de palma e de palmiste são livres de grandes quantidades de ácidos graxos altamente insaturados como o linolênico, e, portanto, têm poucos problemas com reversão de flavor. O óleo de palma apresenta em torno de 10,1 a 12,2% de ácido linoléico, 0,1 a 0,4% de ácido α -linolênico (um ácido graxo ω -3), e 39,2 a 42,5% de gordura monoinsaturada (principalmente o ácido oléico monoinsaturado). Ele contém aproximadamente iguais quantidades de ácidos graxos saturados e insaturados: insaturados incluem 39% de ácido oléico e 10% de ácido linoléico; saturados incluem 44% de ácido palmítico e 5% de ácido esteárico. Em comparação, o óleo de palmiste é 54 - 70% saturado, incluindo uma grande quantidade de ácido láurico similar ao óleo de coco (GIESE, 1996).

Em virtude de sua composição peculiar, rica em ácido palmítico, destaca-se o comportamento do óleo nas transições e coexistência de fases sólidas e líquidas, que lhe confere uma consistência semi-sólida, permitindo flexibilidade para produzir uma grande variedade de produtos alimentícios (CONSEJO de Promoción del Aceite de Palma de Malasia, 1996, RITTNER, 1996; SAMBANTHAMURTHI et al., 2000).

A viscosidade do óleo de palma bruto e do óleo de palma processado consta no Quadro 8, em termos práticos, a viscosidade do óleo diminui cerca de 30% a cada elevação de 10°C em sua temperatura (RITTNER, 1996).

Quadro 8. Viscosidades (cP) dos óleos de palma, palmiste e soja.

	Viscosidade (cP)						
Temperatura (°C)	20	25	30	35	40	45	50
Óleo Bruto de Palma	> 100	> 100	> 100	96,34	40,4	33,3	27,0
Oleína de Palma	85,3	69,2	56,3	43,4	38,6	32,6	26,5
Óleo de Palmiste	> 100	> 100	44,0	35,6	30,0	25,4	21,0
Óleo de Soja	63,6	51,6	43,1	36,8	31,7	26,8	22,5

Em misturas de óleos de palma e seus derivados, entre si ou com outros óleos vegetais, é preciso considerar a eventual formação de misturas eutéticas e a influência das mesmas na viscosidade da mistura ou em outras propriedades físico-químicas; como regra geral, uma mistura de óleos vegetais não apresenta viscosidades linearmente proporcionais às dos componentes, conforme pode ser constatado nas Figuras 1 e 2 (RITTNER, 1996).

Figura 1. Viscosidade de misturas de óleo de palma e palmiste.

Figura 2. Viscosidade de misturas de oleína de palma e óleo de palmiste.

O ponto de fusão de gorduras é um índice empírico, uma vez que estes compostos não apresentam um ponto de fusão definido, por serem constituídos por misturas de diversos componentes e não por um composto quimicamente definido (DEMAN et al., 1983). O ponto de fusão usualmente adotado é o chamado “slip point”, que corresponde a uma temperatura na qual a gordura, colocada em um tubo capilar, torna-se suficientemente fluída para subir ou descer no mesmo; o procedimento é descrito no método de análise CC-3-25 da AOCS. O chamado ponto de fusão Wiley, utilizado em alguns países, corresponde à temperatura na qual um disco solidificado de gordura torna-se esférico, quando aquecido em uma mistura de álcool e água; o procedimento é descrito no método de análise CC-2-38 da AOCS e os resultados nele obtidos são sempre alguns graus mais elevados do que os obtidos no método do ponto de deslizamento em capilar. Os valores usuais de ponto de fusão (slip) para óleos de palma bruto e processado constam no Quadro 9 (RITTNER, 1996).

Quadro 9. Pontos de fusão (slip) de óleos de palma.

Óleos	Ponto de fusão (faixas de variação em °C)	Ponto de fusão médio (°C)
Óleo de Palma Bruto	32,2-37,9	35,2
Óleo de Palma RBD (Refinação física)	34,0-39,0	36,1
Oleína de Óleo Bruto e Refinado*	19,4-23,5	21,6
Oleína de Óleo Bruto**	17,2-26,1	20,3
Oleína de Óleo RBD**	19,0-23,0	21,5
Estearina de Óleo Bruto e Refinado	44,5-56,2	50,2
Estearina de Óleo Bruto**	51,2-54,2	52,6
Óleo de Palmiste Bruto	25,9-28,0	27,3
*Obtida em processo de fracionamento direto seco.		
**Obtida por fracionamento líquido com tensoativos.		

Observa-se que a refinação do óleo de palma ou seus derivados resulta em elevação do ponto de fusão do produto refinado resultante.

O conteúdo de gordura sólida (CGS) expressa qual a quantidade de glicerídeos sólidos presentes em uma determinada temperatura; desde que a gordura é uma mistura de glicerídeos com diferentes pontos de fusão e com solubilidade mútua, a cada temperatura a presença de sólidos e líquidos poderá ser diferente. Valores típicos de conteúdo de gordura sólida para óleos de palma brutos e processados são ilustrados no Quadro 10 (RITTNER, 1996).

Quadro 10. Conteúdo de gordura sólida de óleos de palma.

Temperatura (°C)	10	20	25	30	35	40	45	50
Óleos	Conteúdo de gordura sólida (%)							
Óleo de Palma Bruto	49,1	21,9	13,5	8,8	3,9	3,4	0,2	0,1
Óleo Refinado NBD+RBD	50,3	23,2	13,7	8,5	5,8	3,5	-	-
Óleo Refinado RBD	53,1	24,7	15,5	9,1	5,7	2,0	1,1	0,1
Oleína de Óleo Bruto	35,2	2,5	0,1	0	-	-	-	-
Oleína de Óleos NBD+RBD	37,0	5,9	-	-	-	-	-	-
Oleína de Óleo RBD	37,6	4,5	0,9	0,3	0	-	-	-
Óleo de Palmiste Bruto	67,6	40,1	17,1	-	-	-	-	-

Pode-se observar que a refinação do óleo de palma ou de seus derivados resulta em produtos refinados com teor de sólidos maiores nas temperaturas mais baixas.

1.5.3. Aspectos Econômicos

Segundo BRUNCKHORST (2000) a exploração da cultura da palma representa um grande potencial para o desenvolvimento da região norte do Brasil. Além de recuperar as áreas devastadas e degradadas, a planta favorece o equilíbrio do ecossistema e se enquadra perfeitamente às condições climáticas e de solo da região. A palma caracteriza-se pela produtividade superior entre todas as oleaginosas (atinge até 5 toneladas de óleo por hectare/ano – 10 vezes mais que a soja). Mesmo com todas essas vantagens, a planta ainda é pouco explorada no Brasil. Dos 60 milhões de hectares aptos para o cultivo na Amazônia, somente 40 mil estão cultivados com palmeiras. A Malásia, maior país produtor, com 51% do total (9 milhões de toneladas de óleo/ano) possui 2,7 milhões de hectares com palma e não possui mais área para expansão. Para expandir a cultura no Brasil, é preciso investir por vários anos e aguardar retorno a longos prazos já que a palmeira inicia sua produção somente quatro anos após o plantio e a produtividade plena só acontece depois de oito anos. No Brasil, os avanços nesse sentido podem significar uma solução definitiva para o desenvolvimento sustentável da Amazônia, gerando receita e fixando o trabalhador no campo.

1.6. Óleo de Palmiste

1.6.1. Produção e Consumo

Segundo dados da “Oil World” (2001) a produção mundial do óleo de palmiste (obtido do caroço do fruto da palma) durante os anos de 1999 e 2000 foi de 5,94 milhões de toneladas. É previsto que este óleo será um dos principais no mercado mundial, devido à crescente demanda. A Malásia, o principal país produtor, apresenta produção de óleo de palmiste na ordem de 1,34 milhões de toneladas por ano. A produção brasileira deste óleo ainda é pequena, visto que cada fruto produz aproximadamente nove partes de óleo de palma para uma parte de óleo de palmiste (RITTNER, 1996; CONSEJO de Promoción del Aceite de Palma de Malasia, 1996).

O óleo de palmiste encontra praticamente as mesmas aplicações do óleo de coco, do qual apresenta poucas diferenças de composição química. Normalmente o óleo de palmiste é mais barato do que o óleo de coco (US\$ 15-20/ton.), mas ambos, assim como os demais óleos láuricos, ricos em ácidos graxos de cadeia média de 12 átomos de carbono, enfrentam a concorrência de derivados gordurosos sintéticos, originários do petróleo, em suas aplicações industriais. Essa concorrência não existe na aplicação em produtos alimentícios, onde são usados unicamente óleos vegetais. A principal utilização dos óleos láuricos e de seus derivados é mostrada no Quadro 11 (RITTNER, 1996).

Quadro 11. Aplicações comerciais dos óleos láuricos.

Óleo ou Derivado	Área de Utilização
Óleo Bruto	Sabões Sabonetes Detergentes Sintéticos Ésteres Ácidos Graxos Álcool Láurico
Óleo Refinado	Produtos Alimentícios Produtos Dietéticos Produtos Farmacêuticos
Ésteres de Ácidos Graxos	Cosméticos Produtos de Limpeza
Ácidos Graxos	Cosméticos Sabões e Sabonetes Produtos de Limpeza
Álcoois Graxos Sulfatados	Detergentes Sintéticos

1.6.2. Propriedades Físico-Químicas

O óleo de palmiste pertence ao grupo do ácido láurico que é o menos insaturado de todos os óleos comerciais comestíveis e é predominantemente constituído de ácido láurico (47%), apresentando pequenas quantidades de ácidos graxos saturados com 8, 10, 14, 16 e 18 átomos de carbono. Estes óleos são tipicamente sólidos à temperatura ambiente e apresentam fusão sobre uma faixa estreita de temperatura (23,9-26,7°C),

uma característica que os distingue de outras gorduras. O ponto de fusão do óleo de palmiste torna-o altamente adequado como substituto da manteiga de cacau (GIESE, 1996).

O óleo de palmiste é menos saturado que o óleo de coco: 83% versus 92%, mas é muito similar em composição e é usado alternativamente com óleo de coco em uma variedade de produtos alimentícios (DZIEZAK, 1989). Embora suas propriedades químicas e físicas se assemelhem, existem várias diferenças entre eles, que poderão ser importantes em muitos casos. Uma destas diferenças é a quantidade superior de ácido oléico que apresenta, o que lhe confere menor estabilidade quando comparado ao óleo de coco (RITTNER, 1996, GOH, 1994). O Quadro 12 demonstra as características típicas do óleo de palmiste (RITTNER, 1996).

Quadro 12. Propriedades típicas do óleo de palmiste.

Propriedades	Faixa de variação	Média
Índice de iodo	16,2-19,2	17,8
Índice de saponificação	243-249	245
Insaponificáveis	0,1-0,8%	0,3%
Índice de refração (40°C)	1,4500-1,4518	1,450
Ponto de fusão (Slip)	25,9-28,0°C	27,3°C
Teor de carotenóides	4,3-11,8ppm	7,6ppm
Teor de tocoferóis	80-100ppm	90ppm
Teor de esteróis	-	1000ppm
Ácidos graxos(%)	-	-
C6 (ácido capróico)	0,1-0,5	0,3
C8 (ácido caprílico)	3,4-5,9	4,4
C10 (ácido cáprico)	3,3-4,4	3,7
C12 (ácido láurico)	46,3-51,1	48,3
C14 (ácido mirístico)	14,3-16,8	15,6
C16 (ácido palmítico)	6,5-8,9	7,8
C18 (ácido esteárico)	1,6-2,6	2,0
C18:1 (ácido oléico)	13,2-16,4	15,1
C18:2 (ácido linoléico)	2,2-3,4	2,7
Conteúdo de gordura sólida (%) a		
5°C	68,0-76,8	72,8
10°C	61,6-71,2	67,6
15°C	50,5-60,0	55,7
20°C	34,2-45,5	40,1
25°C	10,2-21,5	17,1
30°C	0	0

1.7. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram: a) sintetizar lipídios estruturados por interesterificação química a partir de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média; b) avaliar as interações entre os componentes dos produtos gordurosos originais e interesterificados; c) analisar as propriedades físico-químicas destes produtos quanto aos pontos de amolecimento e fusão, viscosidade, consistência, conteúdo de gordura sólida, distribuição estereoespecífica dos ácidos graxos e estrutura cristalina.

1.8. APRESENTAÇÃO

Os lipídios estruturados, além de seu uso clínico em emulsões aplicadas em nutrição enteral ou parenteral, também estão sendo empregados na elaboração de produtos alimentícios, visando a obtenção de nutracêuticos. A pesquisa científica atual na área de lipídios estruturados é intensa. Os mercados brasileiro e mundial destes produtos estão em crescimento, gerando grande desenvolvimento econômico.

A seguir são apresentados seis trabalhos científicos, sendo que os três primeiros referem-se ao estudo das interações que ocorrem nas misturas binárias e ternárias das gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. O quarto trabalho refere-se à síntese de lipídios estruturados, utilizando-se as mesmas matérias-primas, através do processo de interesterificação química. O quinto trabalho apresenta um estudo da distribuição estereoespecífica dos lipídios estruturados, e, o sexto, trata da análise de sua estrutura cristalina. Como já foi mencionada anteriormente, a importância destas matérias-primas baseia-se nos fatores econômicos em nível de mercado (palma e palmiste) e nos aspectos clínicos e nutricionais (triacilgliceróis de cadeia média). Além disso, é relevante o estudo das interações que ocorrem durante os processos de mistura e de interesterificação destas gorduras, para melhor entendimento de suas propriedades físico-químicas e correta aplicação como bases gordurosas para a elaboração dos mais variados produtos alimentícios.

1.9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKOH, C.C. Fat replacers. *Food Technol.*, Chicago, v.52, n.3, p.47-53, 1998.
- AKOH, C.C. Structured lipids - enzymatic approach. *Inform*, Champaign, v.6, n.9, p.1055-1061, 1995.
- AKOH, C.C., YEE, L.N. Enzymatic synthesis of position-specific low-calorie structured lipids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.74, n.11, p.1409-1413, 1997.
- BACH, A. C., BABAYAN, V. K. Medium-chain triglycerides: an update. *Am. J. Clin. Nutr.*, Bethesda, v.36, p.950-962, 1982.
- BACH, C. A., INGENBLEEK, Y., FREY, A. The usefulness of dietary medium-chain triglycerides in body weight control: fact or fancy?. *J. Lipid Res.*, Bethesda, v.37, p.708-726, 1996.
- BASIRON, Y. Palm oil. *Inform*, Champaign, v.11, n.1, p.30-33, 2000.
- BELL, S. J., BRADLEY, D., FORSE, R. A., BISTRIAN, B. The new dietary fats in health and disease. *J. Am. Diet. Assoc.*, Chicago, v.97, p.280-286, 1997.
- BERBEN, P.H., GROEN, C., REKKER, T. *Hydrogenation of fats and oils: trends in catalyst development. Gorduras hidrogenadas e a problemática dos ácidos graxos trans*. Engelhard Co., P.O. Box 19, 3454 ZG De Meern, Netherlands, p.99-100, 2001.
- BIANCARELLI, A. País cria norma para alimentos funcionais (Reportagem local). *Folha de São Paulo*, São Paulo, p.3, caderno 9, 04 de abril de 1999.
- BRUNCKHORST, H. Palma, melhor alternativa agrícola para a Amazônia. *Óleos e Grãos*, São Paulo, nº 52, p.16, 2000.
- CÂNDIDO, L.M.B., CAMPOS, A.M. Alimentos funcionais: uma revisão. *Bol. SBCTA*, Campinas, v.29, nº 2, p.193-203, 1995.
- CARNIELLI, V. P., LUIJENDIJK, I. H. T., VAN GOUDOEYER, J. B., SULKERS, E. J., BOERLAGE, A. A., DEGENHART, H. J., SAUER, P. J. J. Feeding premature newborn infants palmitic acid in amounts and stereochemical position similar to that of human milk: effects on fat and mineral balance. *Am. J. Clin. Nutr.*, Bethesda, v. 61, p. 1037-1042, 1995.

- CARNIELLI, V.P., SULKERS, E.J., MORETTI, C., WATTIMENA, J.L.D., GOUDOEVER, J.B., DEGENHART, H.J., ZACCHELLO, F., SAUER, P.J.J. Conversion of octanoic acid into long chain saturated fatty acids in premature infants fed a formula containing medium chain triglycerides. *Metabolism*, Bethesda, v.43, n.10, p.1287-1292, 1994.
- COENEN, J.W.E. Modification of oils and fats. In: MORTON, I., RHODES, D.N., eds. *The contribution of chemistry to food supplies*. London: Butterworths, 1974. p.15-54.
- CONSEJO de Promoción del Aceite de Palma de Malasia. Usos alimenticios del aceite de Palma. Kuala Lumpur, 1996. 29p. (Serie de Información sobre el Aceite de Palma).
- DEMAN, J.M., DEMAN, L., BLACKMAN, B. Melting point determination of fat products. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.60, n.1, p.91-94, 1983.
- DZIEZAK, J.D. Fats, oils, and fat substitutes. *Food Technol.*, Chicago, v.43, n.7, p.66-74, 1989.
- FOMUSO, L.B., AKOH, C.C. Structured lipids: lipase-catalyzed interesterification of tricaproin and trilinolein. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.3, p.405-410, 1998.
- GIESE, J. Fats, oils, and fat replacers: Fats and oils play vital functional and sensory roles in food products. *Food Technol.* Chicago, v.50, n.4, p.78-83, 1996.
- GIOIELLI, L.A. *Desenvolvimento de bases gordurosas para margarinas cremosas por interesterificação*. São Paulo, 1985. 145p. [Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo].
- GIOIELLI, L.A. Interesterificação de óleos e gorduras. *Eng. Aliment.*, São Paulo, v.4, p.22-24, 1998.
- GRAILLE, J. Providing biocatalysts through customizing lipases by different processes. *Ol., Corps Gras, Lipides*, Montrouge, v.6, p.365-372, 1999.
- GREENBERGER, N. J., SKILLMAN, T. G. Medium-chain triglycerides - Physiologic Considerations and Clinical Implications. *N. Engl. J. Med.*, Boston, v. 280, n.19, p. 1045-1058, 1969.

- GUNSTONE, F.D. Enzymes as biocatalysts in the modification of natural lipids. *J. Sci. Food Agric.*, Bognor Regis, v.79, n.12, p.1535-1549, 1999.
- GUNSTONE, F.D. Movements towards tailor-made fats. *Progr. Lipid Res.*, Amsterdam, v.37, n.5, p.277-305, 1998.
- HASLER, C.M. Functional foods: their role in disease prevention and health promotion. *Food Technol.*, Chicago, v.52, n.11, p.63-70, 1998.
- HAUMANN, B.F. Structured lipids allow fat tailoring. *Inform*, Champaign, v.8, n.10, p. 1004-1011, 1997.
- HAUMANN, B.F. Tools: hydrogenation, interesterification. *Inform*, Champaign, v.5, n.6, p.668-678, 1994.
- HAUMANN, B.F., BARRERA-ARELLANO, D., WAGNER, W. Brazil: a giant in the soybean industry. *Inform*, Champaign, v.6, n.8, p.900-909, 1995.
- HUSTEDT, H.H. Interesterification of edible oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.53, n.6, p.390-392, 1976.
- JAEGER, K. E., RANSAC, S., DIJKSTRA, B. W., COLSON, C., VAN HEUVEL, M., MISSET, M. Bacterial lipases. *FEMS Microbiol. Rev.*, Amsterdam, v. 15, p. 29-63, 1994.
- KABARA, J.J. A health oil for the next millennium. *Inform*, Champaign, v.11, n.1, p.123-126, 2000.
- KENNEDY, J.P. Structured lipids: fats of the future. *Food Technol.*, Chicago, v.45, n.11, p.76,78,80,83, 1991.
- KOSMARK, R. Salatrim: properties and applications. *Food Technol.*, Chicago, v.50, n.4, p.98-101, 1996.
- KOVAC, A., SCHEIB, H., PLEISS, J., SCHMID, R.D., PALTAUF, F. Molecular basis of lipase stereoselectivity. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Weinheim, v.102, p.61-77, 2000.
- KUBOW, S. The influence of stereospecific saturated fatty acids in dietary triacylglycerols on lipoprotein metabolism. In: CHRISTOPHE, A.B. eds. *Structural modified food fats: synthesis, biochemistry and use*. Champaign: AOCS Press, 1998. p.149-159.

- LANNES, S.C.S. Estudo das propriedades físico-químicas e de textura de chocolates. São Paulo, 1997. 175p. [Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo].
- LEE, K.T., AKOH, C.C. Characterization of enzymatically synthesized structured lipids containing eicosapentaenoic, docosahexaenoic, and caprylic acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.4, p.495-499, 1998.
- LINDEN, G., LORIENT, D. Bioquímica Agroindustrial. Acribia: España, 1996, p. 339-341.
- LIU, L., LAMPERT, D. Monitoring chemical interesterification. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.76, n.7, p.783-787, 1999.
- LOTUFO, T. O poder dos alimentos. Revista ISTO É, São Paulo, nº 1540, p.1-5, 1999.
- MACRAE, A.R. Lipase-catalysed interesterification of oils and fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.60, n.2, p.243A-246A, 1983.
- MARANGONI, A.G., ROUSSEAU, D. Engineering triacylglycerols: the role of interesterification. *Trends Food Sci. Technol.*, Oxford, v.6, p.329-335, 1995.
- MOREAU, R.A., NORTON, R.A., HICKS, K.B. Phytosterols and phytostanols lower cholesterol. *Inform*, Champaign, v. 10, n. 6, p.572-577, 1999.
- MORETTI, R.B. Matérias primas: óleos. In: SEMINÁRIO DE EMULSÕES ALIMENTÍCIAS DE BAIXAS CALORIAS: INOVAÇÕES E TENDÊNCIAS MERCADOLÓGICAS. São Paulo, Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras (SBOG), p.1-49, 1998.
- MU, H. L., XU, X., HOY, C.E. Production of specific-structured triacylglycerols by lipase-catalyzed interesterification in a laboratory-scale continuous reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.9, p.1187-1193, 1998.
- MU, H., KALO, P., XU, X., HOY, C.E. Chromatographic methods in the monitoring of lipase-catalyzed interesterification. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Weinheim, v.102, p.202-211, 2000.
- MUKHERJEE, K.D. Fats and oils biotechnology: Present and future applications. In: CONGRESO Y EXPOSICIÓN LATINOAMERICANO SOBRE PROCESAMIENTO DE GRASAS Y ACEITES, 6, Campinas, 1995. Memorias, Campinas, Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, 1995, p.67-74.

- NIETO, S., SANHUEZA, J., VALENZUELA, A. Synthesis of structured triacylglycerols containing medium-chain and long-chain fatty acids by interesterification with a stereospecific lipase from *Mucor miehei*. *Grasas Aceites*, Sevilla, v. 50, n. 3, p. 199-202, 1999.
- OIL WORLD. *Statistic: World Production of 7 Oilseeds, Production of Vegetable Oils* [On-line] Available: <http://www.oilworld.de> [September 19, 2001].
- OLIVEIRA, A.L.A., GIOIELLI, L.A., OLIVEIRA, M.N. Hidrólise parcial enzimática da gordura de babaçu. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v.19, p.270-276, 1999.
- PACCHIONI, V.M. Óleos vegetais e ésteres de álcoois graxos como veículos para produtos farmacêuticos e veterinários. *Fármacos & Medicamentos*, São Paulo, v.1, n. 2, p. 24-29, 2000.
- PSZCZOLA, D.E. The ABCs of nutraceutical ingredients. *Food Technol.*, Chicago, v.52, n.3, p.30-37, 1998.
- QUINLAN, P., MOORE, S. Modification of triglycerides by lipases: process technology and its application to the production of nutritionally improved fats. *Inform*, Champaign, v.4, n.5, p.580-585, 1993.
- RITTNER, H. Óleo de palma: processamento e utilização. São Paulo, 1.ed., 1996. 320p.
- ROUSSEAU, D., MARANGONI, A.G. The effects of interesterification on physical and sensory attributes of butterfat and butterfat-canola oil spreads. *Food Res. Int.*, Oxford, v.31, n.5, p.381-388, 1999.
- ROZENAAL, A. Interesterification of oils and fats. *Inform*, Champaign, v.3, n.11, p.1232-1237, 1992.
- SAMBANTHAMURTHI, R., SUNDRAM, K., TAN, Y.A. Chemistry and biochemistry of palm oil. *Prog. Lipid Res.*, Oxford, v.39, p.507-558, 2000.
- SANDSTROM, R., HYITANDER, A., KÖRNER, U., LUNDHOLM, K. Structured triglycerides to postoperative patients: safety and tolerance study. *JPEN, J. Parenter. Enteral Nutr.*, Silver Spring, v. 17, p. 153-157, 1993.
- SONNTAG, N.O.V. Structure and composition of fats and oils. In: SWERN, D., ed. - *Bailey's industrial oil and fat products*. 4. ed. New York: Wiley-Interscience, 1979. v.1, p.1-98.

- SREENIVASAN, B. Interesterification of fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.55, n.11, p.796-805, 1978.
- SWIFT, L.L., HILL, J.O., PETERS, J.C., GREENE, H.L. Medium chain fatty acids: evidence for incorporation into chylomicron triglycerides in humans. *Am. J. Clin. Nutr.*, Bethesda, v.52, p.834-836, 1990.
- TRAUL, K.A., DRIEDGER, A., INGLE, D.L., NAKHASI, D. Review of the toxicologic properties of medium chain triglycerides. *Food Chem. Toxicol.*, Oxford, v.38, p.79-98, 2000.
- ULRICH, H., MCCARTHY PASTORES, S., KATZ, D. P., KVETAN, V. Parenteral use of medium chain triglycerides: a reappraisal. *Nutrition*, New York, v.12, p.231-238, 1996.
- VIANA, A., JUNQUEIRA, E. Comida ou remédio? Revista Veja, São Paulo, ed. 1605, p. 80-83, 1999.
- VILLENEUVE, P., FOGLIA, T.A. Lipase specificities: potential application in lipid bioconversions. *Inform*, Champaign, v.8, n.6, p.640-650, 1997.
- WILLIS, W.M., LENCKI, R.W., MARANGONI, A.G. Lipid modification strategies in the production of nutritionally functional fats and oils. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, Fort Lauderdale, v. 38, n.8, p.639-674, 1998.
- WILLIS, W.M., MARANGONI, A.G. Assessment of lipase- and chemically catalyzed lipid modification strategies for the production of structured lipids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.76, n.4, p.443-450, 1999.
- WONG, W.C., BASRI, M., RAZAK, C.N.A., SALLEH, A.B. Synthesis of medium-chain glycerides using lipase from *Candida rugosa*. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.77, p.85-88, 2000.
- XU, X. Production of specific-structured triacylglycerols by lipase-catalyzed reactions: a review. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Weinheim, v.102, p.287-303, 2000.
- XU, X., BALCHEN, S., HOY, C.E., ADLER-NISSEN, J. Production of specific-structured lipids by enzymatic interesterification in a pilot continuous enzyme bed reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.11, p.1573-1579, 1998.
- XU, X., MU, H., SKANDS, A.R.H., HOY, C.E., ADLER-NISSEN, J. Parameters affecting diacylglycerol formation during the production of specific-structured

lipids by lipase-catalyzed interesterification. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.76, n.2, p.175-181, 1999.

2. MISTURA

2.1 PONTOS DE AMOLECIMENTO E DE FUSÃO E VISCOSIDADE DE MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS DE GORDURAS DE PALMA E DE PALMISTE E TRIACILGLICERÓIS DE CADEIA MÉDIA

1. INTRODUÇÃO

O comprimento da cadeia carbônica de ácidos graxos, o grau de saturação e a posição dos ácidos graxos na estrutura do glicerol são fatores que influenciam as propriedades físicas, químicas e a funcionalidade das gorduras. Para os nutricionistas, estes mesmos fatores afetam a biodisponibilidade, que por sua vez afeta a contribuição energética. Para os tecnólogos de alimentos, o ponto de fusão e de amolecimento, a viscosidade, o comportamento de fases e o perfil de sólidos das gorduras são ditados pela composição e pelo arranjo dos ácidos graxos nos triacilgliceróis [1]. A compatibilidade das gorduras nas misturas binárias e ternárias pode ser monitorada pelas medidas nas mudanças de pontos de fusão e conteúdo de gordura sólida [2]. A interação dos triacilgliceróis é um dos principais fatores que influenciam o comportamento das gorduras e seus comportamentos de fusão e cristalização. No caso de sistemas binários, ARCHIER & BOUVRON [3], MULLIN [4], GIOIELLI [5] e SATO, UENO & YANO [6] citaram três casos de sistemas binários de acilgliceróis que podem ser observados:

Soluções sólidas contínuas – formadas por triacilgliceróis muito similares em relação ao ponto de fusão, volume molecular e forma polimórfica, com total compatibilidade entre os componentes.

Sistema eutético – ocorre quando os componentes da mistura diferem em volume molecular e forma polimórfica, sem diferença acentuada no ponto de fusão. Nesse caso, a solubilidade no estado sólido não é completa.

Sistema monotético – é considerado como um deslocamento do sistema eutético, à medida que as diferenças entre os pontos de fusão dos triacilgliceróis presentes na mistura aumentam.

Os sistemas ternários de misturas de gorduras apresentam maior complexidade,

visto que as interações que ocorrem são mais difíceis de serem interpretadas. O uso de redes neurais é uma ferramenta que pode auxiliar a indústria na escolha das melhores formulações para elaboração do produto desejado, tratando-se de misturas com mais de dois componentes gordurosos, levando em conta custos, disponibilidade de matérias-primas e técnica de processamento [7, 8].

O Brasil é o 13^o país produtor mundial de palma, produzindo cerca de 95 mil toneladas métricas de óleo de palma por ano. A tendência é incrementar a produção deste óleo, bem como do óleo de palmiste, aumentando com isso os horizontes comerciais e econômicos [9]. Os triacilgliceróis de cadeia média freqüentemente servem como base para a elaboração de lipídios estruturados, uma vez que os ácidos graxos de cadeia média que os compõe encontram-se diretamente associados a benefícios potenciais para a saúde [10].

Os objetivos deste trabalho foram: a) analisar as propriedades físicas e químicas de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média; b) estudar as interações nas misturas pela avaliação dos pontos de amolecimento e de fusão e viscosidade.

2. MATERIAL

Foram utilizadas gorduras vegetais refinadas de palma e de caroço de palma (gentilmente cedidas pela empresa Agropalma S.A.) e triacilgliceróis de cadeia média (Trigliceril CM®), comercializados pela empresa Support Produtos Nutricionais Ltda. Foram efetuadas misturas com estes três componentes em proporções variadas conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Planejamento experimental das misturas de gorduras de palma, palmiste e de triacilgliceróis de cadeia média.

Amostras (n°)	Componentes (proporção)		
	x1	x2	x3
	Triacilgliceróis de cadeia média	Gordura de palma	Gordura de palmiste
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	1/2	1/2	0
5	1/2	0	1/2
6	0	1/2	1/2
7	1/3	1/3	1/3
8	2/3	1/6	1/6
9	1/6	2/3	1/6
10	1/6	1/6	2/3

3. MÉTODOS

3.1. Análise da composição em ácidos graxos

A análise de ácidos graxos foi realizada em cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 3400 CX, equipado com detector de ionização de chama e integrador eletrônico, modelo CG-300. Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida VA-WAX (Varian), com 30 metros de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e fase estacionária de polietilenoglicol (0,25µm de espessura). As condições foram: injeção split, razão de 50:1; temperatura da coluna: 150°C por 11 minutos, programada até 210°C numa razão de 3°C por minuto; gás de arraste: hélio, numa vazão de 1,5 mL por minuto; gás make-up: hélio a 30mL por minuto; temperatura do injetor: 250°C; temperatura do detector: 280°C. A composição qualitativa foi determinada por

comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos. A composição quantitativa foi realizada por normalização de área, sendo expressa como porcentagem em massa.

3.2. Ponto de amolecimento

O ponto de amolecimento, utilizando tubo capilar aberto, foi determinado segundo as normas da “American Oil Chemist’s Society” [11], método Cc 3-25.

3.3. Ponto de fusão

O ponto de fusão, utilizando tubo capilar fechado, foi determinado segundo as normas da “American Oil Chemist’s Society” [11], método Cc 1-25.

3. 4. Viscosidade

A viscosidade foi determinada segundo a técnica ASTM D445-74 descrita pelo “Institute of Petroleum” [12], utilizando viscosímetros de Cannon - Fenske, números 150 e 200, à temperatura de 50°C.

3.5. Diagramas triangulares

Aplicou-se um modelo de regressão múltipla, do tipo cúbico especial [13], para misturas de óleos e gorduras, representado pela seguinte equação:

$$Y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3$$

Onde:

Y = resposta;

β = coeficientes gerados por regressão múltipla;

x = proporção do componente (Tabela 1).

Utilizou-se, ainda, o aplicativo Statgraphics versão 2.6, que gerou os coeficientes para o modelo, além de apresentar seus níveis de significância, coeficientes de determinação e análise de variância.

O diagrama triangular foi construído utilizando o aplicativo MIXPLOT [14].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta a composição em ácidos graxos das gorduras de palma, palmiste e TCM e das respectivas misturas binárias e ternárias. Estes resultados exprimem a média de duas determinações. De modo geral, eles estão de acordo com os limites encontrados na literatura e dentro das especificações comerciais dos fabricantes [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. As características de identidade e qualidade do óleo de palma, também conhecido no Brasil como óleo de dendê, e do óleo de palmiste, são estabelecidas pela legislação brasileira [28].

A Tabela 3 apresenta os dados obtidos para os pontos de fusão e de amolecimento e para a viscosidade a 50°C das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias. Os resultados representam a média de três determinações. As gorduras e óleos naturais (de origem vegetal ou animal) são misturas de triacilgliceróis e outras substâncias e consistem em um grande número de componentes. As gorduras passam por estágios graduais de amolecimento antes de se tornarem completamente líquidas. Como as gorduras não são substâncias puras, não mostram uma temperatura de fusão definida, e os resultados vão depender do método experimental aplicado [15, 29]. Dessa forma, os valores para o ponto de fusão são os mais altos, pois a gordura é aquecida até mostrar-se completamente límpida (sem turvação) no tubo capilar.

De acordo com as especificações comerciais do fornecedor dos óleos de palma e palmiste, os pontos de fusão do óleo de palma e do óleo de palmiste refinados são, respectivamente, 36,5°C ($\pm 2,5$) e 29°C (± 2). Os resultados obtidos encontram-se nessas faixas de variação. Segundo CHONG & SIEW [25], o ponto de fusão do óleo de palmiste é em torno de 28°C, propiciando uma consistência semi-sólida à temperatura ambiente ($<28^\circ\text{C}$) e líquida acima da mesma.

O ponto de fusão dos ácidos graxos de cadeia média (AGCM) é muito mais

baixo (C6:0 -3,2°C; C8:0 6,5°C; C10:0 31,3°C) que o dos ácidos graxos de cadeia longa (AGCL) (C16:0 63,1°C). Portanto, os AGCM e os TCM são líquidos à temperatura ambiente.

NORLIDA *et al.* [30] estudaram sistemas ternários de misturas de gorduras contendo óleo de palma (I.I.: 52), estearina de palma (POs1; I.I.: 32 e POs2; I.I.: 40) e óleo de palmiste (I.I.: 17). As interações físicas destas misturas foram analisadas com relação à formulação de margarinas baseadas em misturas com óleo de palma. As misturas foram estudadas quanto as suas propriedades físicas tais como ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida e curva de resfriamento. Os resultados demonstraram que a estearina de palma aumentou o ponto de fusão das misturas enquanto que o óleo de palmiste reduziu o ponto de fusão das mesmas. Interações eutéticas ocorreram entre o óleo de palma e o óleo de caroço de palma à temperatura de 10°C e alcançaram um máximo a uma proporção de mistura de aproximadamente 60:40. O óleo de palmiste, ao contrário da estearina, diminuiu os valores de tempo mínimo e máximo de solidificação das gorduras.

A viscosidade das amostras variou entre 15,8 a 37,7 cSt. As viscosidades relativamente altas dos óleos são devidas às atrações intermoleculares por forças de Van der Waals das cadeias longas das moléculas de acilgliceróis. Pontes de hidrogênio também conferem viscosidade [31]. De acordo com BAILEY [32], a viscosidade cinemática (cSt) do óleo de palmiste a 37,8°C é de 30,9 e a 98,9°C é de 6,5. A viscosidade dos TCM é inferior à das gorduras de palma e palmiste, em função do menor comprimento da cadeia carbônica dos ácidos graxos.

A Tabela 4 apresenta os coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais do ponto de amolecimento, ponto de fusão e viscosidade a 50°C. Os coeficientes não-significativos ($p > 0,05$) foram eliminados. A análise dos resultados indicou que as respostas analisadas não foram dependentes das interações entre os três componentes, pois os coeficientes β_{123} não foram significativos. Os pontos de fusão e de amolecimento foram dependentes das gorduras de palma e palmiste e das interações binárias entre TCM e as gorduras de palma e palmiste. A viscosidade dependeu das gorduras de palma, palmiste e TCM, sendo que o coeficiente negativo para a interação entre TCM e palmiste demonstrou um efeito antagônico,

próprio de interações eutéticas entre gorduras. Os modelos estatísticos dos pontos de amolecimento, fusão e viscosidade estão representados nas Figuras 1, 2 e 3, em diagramas triangulares, onde foram indicadas as curvas de nível (linhas ligando pontos de resposta de igual valor). Os três vértices correspondem às respostas das gorduras de palma, de palmiste e dos triacilgliceróis de cadeia média originais. Os pontos sobre os lados do triângulo equilátero representam os resultados das misturas binárias. Na região interna encontram-se as respostas referentes às misturas ternárias. Para a determinação da proporção dos componentes de qualquer ponto interno, devem ser traçadas retas paralelas aos três lados do triângulo, no cruzamento das respectivas paralelas opostas a cada vértice [33,34]. Os diagramas triangulares permitem encontrar uma mistura ótima ou escolher entre misturas alternativas, dependendo de considerações econômicas ou de outra ordem, como disponibilidade das matérias-primas [13]. Tomando-se como exemplo o diagrama da Figura 1, para se obter uma mistura com ponto de amolecimento em faixa compreendida entre 30°C e 31°C, entre inúmeras outras opções são apresentadas diferentes proporções de misturas, descritas na Tabela 5.

Tabela 2 - Composição em ácidos graxos nas gorduras individuais e nas misturas binárias e ternárias.

Ácidos Graxos	Amostras (n°)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6:0	0,2	-	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
8:0	51,5	-	3,0	22,7	25,7	1,8	15,6	36,5	8,4	11,1
10:0	47,5	-	3,2	20,8	22,7	1,8	14,4	30,4	7,2	9,8
12:0	0,8	0,2	46,3	0,4	26,0	25,0	17,0	9,3	8,2	34,4
13:0	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
14:0	-	0,8	15,7	0,7	8,7	8,3	6,0	3,2	3,3	10,9
16:0	-	43,5	9,4	24,0	5,0	25,6	18,7	8,7	31,0	12,7
16:1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	0,1	-	0,1	0,1
17:0	-	-	-	0,1	-	0,1	0,1	-	0,1	-
18:0	-	4,4	2,5	2,4	1,3	3,3	2,5	1,0	3,5	2,1
18:1	-	42,0	16,7	23,8	8,9	28,4	21,3	8,9	31,6	15,9
18:2	-	8,4	2,5	4,7	1,4	5,3	4,0	1,7	6,2	2,7
18:3	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
20:0	-	0,4	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1
21:0	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	0,1
22:1	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 3 - Pontos de amolecimento e de fusão e viscosidade das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias.

Amostras (n°)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de amolecimento (°C)	Viscosidade a 50°C (cSt)
1	0	0	15,8
2	39,0	37,8	37,7
3	28,6	28,1	35,1
4	37,5	35,3	26,5
5	24,5	22,3	20,0
6	32,0	30,8	37,2
7	32,6	29,3	26,0
8	24,0	17,3	17,3
9	38,7	36,5	33,6
10	26,4	25,5	30,5

Tabela 4 - Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais.

Resultados	Coeficientes							
	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}	R^2
PA (°C)	0	38,3042	27,6681	65,5619	31,0886	0	0	0,9985
PF (°C)	0	39,2653	27,6383	73,4979	39,8424	0	0	0,9984
Viscosidade (cSt)	15,1890	37,9533	35,3316	0	-22,2392	0	0	0,9993

PA = Ponto de Amolecimento

PF = Ponto de Fusão

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os diagramas triangulares do ponto de amolecimento, ponto de fusão e da viscosidade a 50°C, respectivamente.

Figura 1 - Diagrama triangular do ponto de amolecimento.

Figura 2 - Diagrama triangular do ponto de fusão.

Figura 3 - Diagrama triangular da viscosidade a 50°C.

Tabela 5 - Proporção (%) de cada componente original para obtenção de misturas com ponto de amolecimento em faixa de temperatura compreendida entre 30°C e 31°C.

Proporção (%)			Ponto de amolecimento (°C)
TCM (x1)	Palma (x2)	Palmiste (x3)	
30	20	50	30,1
25	20	55	30,4
20	20	60	30,6
15	20	65	30,6
10	20	70	30,5
5	20	75	30,2
40	25	35	30,2
35	25	40	30,7
5	25	70	30,9
0	25	75	30,3
50	30	20	30,0
45	30	25	30,8
0	30	70	30,9
55	35	10	30,5

Por outro lado, se o interesse for obter uma gordura com ponto de fusão em faixa compreendida entre 34,5°C a 35,5°C, entre inúmeras outras opções, são apresentadas as seguintes proporções de misturas, descritas na Tabela 6.

Tabela 6 - Proporção (%) de cada componente original para obtenção de misturas com ponto de fusão em faixa compreendida entre 34,5°C a 35,5°C.

Proporção (%)			Ponto de Fusão
TCM (x1)	Palma (x2)	Palmiste (x3)	(°C)
40	35	25	34,9
35	35	30	35,2
30	35	35	35,3
25	35	40	35,2
20	35	45	34,9
50	40	10	35,2
15	40	45	35,2
10	45	45	35,2
5	50	45	34,8
5	55	40	35,5
0	60	40	34,6
0	65	35	35,2

Uma maneira prática para se encontrar a combinação ideal quando houver necessidade simultânea de uma gordura com mais de uma exigência físico-química é através da superposição dos diagramas, definida pelo ponto de encontro das linhas de resposta tomadas como especificações [35]. Por exemplo, se o interesse for obter uma gordura com ponto de fusão variando de 28,3 a 29,3°C e com viscosidade em faixa de 22,2 a 23,2 cSt, verifica-se que existem três proporções de misturas que podem ser utilizadas: a) 40% de TCM; 10% de palma e 50% de palmiste; b) 45% de TCM; 15% de palma e 40% de palmiste; c) 65% de TCM; 30% de palma e 5% de palmiste. Por outro lado, se as especificações da gordura requerida forem: ponto de fusão em faixa

de 32,5 a 33,8°C e viscosidade variando de 27 a 28 cSt, verifica-se que apenas uma opção pode ser utilizada: 30% de TCM, 25% de palma e 45% de palmiste. Quando a propriedade tomada como resposta define um modelo perfeito de mistura, as linhas nos diagramas triangulares são retas paralelas e equidistantes para os mesmos intervalos de variação. Isto significa que a propriedade é proporcional à quantidade de cada componente da mistura. Conforme pode ser verificado pelos diagramas das Figuras de 1 a 3, não houve um modelo perfeito de mistura definido para quaisquer das propriedades analisadas. O efeito das interações entre os componentes pode ser visualizado pelas depressões nas curvas dos diagramas.

5. AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelas bolsas concedidas aos autores.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KOSMARK, R., *Food Technol.*, 50, 98-101 (1996).
2. ALI-MOHAMAD, A. R.; EMBONG, M.S.; FLINGOH, C.H.O., ELAEIS: *The International Journal of Oil Palm Research and Development*, 4, 21-26 (1992).
3. ARCHIER, P.; BOUVRON, C., *Oléagineux*, 32, 387-390 (1977).
4. MULLIN, J. W. Crystallization and precipitation. In: GERHARTZ, W. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Werheim, 1988, v.7, p. 243-285 (1988).
5. GIOIELLI, L. A., *Óleos & Grãos*, 32, 24-28 (1996).
6. SATO, K., UENO, S., YANO, J., *Progr. Lipid Res.*, 38, 91-116 (1999).
7. BLOCK et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74, 1537-1541 (1997).
8. BLOCK et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76, 1357-1361 (1999).
9. AGROPALMA. Tecnologia/Produtos. [Online]. Available:

<http://www.agropalma.com.br> [Fevereiro, 8, 2000].

10. HAUMANN, B. F., *Inform.*, 8, 1004-1011 (1997).
11. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. *Official methods and recommended practices of the AOCS*. 4. ed. AOCS, Champaign (1990).
12. INSTITUTE OF PETROLEUM. *IP standards for petroleum and its products*. 38. ed., Heyden, London, v.1, pt.1, p.71.1-71.15 (1979).
13. HARE, L.B., *Food Technol.*, 28, 50-62 (1974).
14. BARROS NETO, I. A., SILVA, R. S. F., IDA, E. I., *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 15, 6-10 (1996).
15. TIMMS, R. E., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 62, 241-248 (1985).
16. NORAINI, I., EMBONG, M. S., AMINAH, A., ALI, M. D., MAIMON, C. H., *Fat Sci. Technol.*, 97, 253-260 (1995).
17. GUNSTONE, F.D., HARWOOD, J. L., PADLEY, F. B., *The lipid handbook*. 2 ed., Chapman & Hall, London, 551 p (1994).
18. ONG, A. S. H., CHOO, Y. M., OOI, C. K., Developments in palm oil. In: HAMILTON, R. J., *Developments in oils and fats*. Blackie Academic & Professional, Liverpool, p. 153-191 (1995).
19. GOH, E. M. Formulation of lauric oil-containing food products and their performance. In: *Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications*, AOCS Press, Champaign, p. 98-103 (1994).
20. ANTONIOSSI FILHO, N. R. Análise de óleos e gorduras vegetais utilizando métodos cromatográficos de alta resolução e métodos computacionais. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Carlos (1995).
21. BAILEY, A. E., *Industrial oil and fat products*. v.2, 5. ed., Wiley-Interscience, New York, p.276-282 (1996).
22. BERGER, K. G., ONG, S. H., *Oléagineux.*, 40, 613-621 (1985).
23. NASSU, R. T. Estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC). 93p. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas (1994).
24. DUNS, M. L., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 62, 408-410 (1985).

25. CHONG, C. L., SIEW, W. L. Chemical and physical properties of palm oil. In: *Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications*, AOCS Press, Champaign, p. 79-83 (1994).
26. RITTNER, H. *Óleo de palma: processamento e utilização*, H. Rittner, São Paulo, 320p (1996).
27. ZEITOUN, M. A. M.; NEFF, W. E.; LIST, G. R.; MOUNTS, T. L., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 70, 467-471 (1993).
28. BRASIL. Leis, decretos, etc. Portaria SVS/MS. Resolução nº 129/99 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. In: COMPÊNDIO da legislação de alimentos: consolidação das normas e padrões de alimentos. São Paulo: ABIA, Seção: 1, p.23-29 (1999).
29. DEMAN, J. M., DEMAN, L., BLACKMAN, B., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 60, 91-94 (1983).
30. NORLIDA, H. M., ALI, A. R. M., MUHADHIR, I., *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 47, 71-74 (1996).
31. FORMO, M.W., Physical properties of fats and fatty acids. In: SWERN, D., ed., *Bailey's industrial oil and fat products*. 4.ed. Wiley-Interscience, New York, v.1, p.177-232 (1979).
32. BAILEY, A. E., *Industrial oil and fat products*. v.1, 4 ed., Wiley, New York, p.177-185 (1979).
33. CRUISE, D. R., *J. Chem. Educ.*, 43, 30-33 (1966).
34. GOMIDE, R., *Estequiometria industrial*. CENPRO, São Paulo, p.377-413 (1968).
35. BRAGA NETO, J. A, SILVA, R. S. F., IDA, E. I., *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 15, 6-10 (1995).

2.2. CONSISTÊNCIA DE MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS DE GORDURAS DE PALMA, PALMISTE E TRIACILGLICERÓIS DE CADEIA MÉDIA

INTRODUÇÃO

A textura dos alimentos é reconhecida como uma qualidade sensorial que se manifesta de diferentes maneiras. Alguns dos atributos sensoriais identificados como descritivos da textura de alimentos sólidos são: a dureza, a elasticidade, a plasticidade, a coesividade, a fraturabilidade, a coesividade de massa e a gomicidade (Meullenet, Gross, 1999). A mudança da consistência em função da temperatura é denominada plasticidade (Erickson, Erickson, 1995). A textura, medida como consistência ou plasticidade, é uma das mais importantes características dos produtos gordurosos e é primariamente determinada pelas propriedades físicas dos óleos e gorduras (Lida, Ali, 1998). Esta propriedade pode ser considerada como um aspecto funcional das gorduras plásticas, que são misturas de cristais de gordura sólida e óleo líquido, e que suportam determinados níveis de tensões antes de se deformarem. Os cristais de gordura formam uma rede tridimensional, que comunica plasticidade ao material (Deman, 1983; Deman, Beers, 1988).

O teor de gordura sólida e a forma polimórfica, na qual a gordura encontra-se cristalizada influenciam diretamente na tensão inicial. O parâmetro tensão inicial corresponde à resistência da gordura à deformação, ou seja, é a força aplicada por unidade de área capaz de causar a deformação da gordura. Este parâmetro independe do equipamento utilizado para a análise. Existe uma correlação entre a tensão inicial, a consistência e a avaliação sensorial. As interações que ocorrem entre os triacilgliceróis nas misturas binárias e ternárias de óleos e gorduras são os principais fatores que influenciam o comportamento das matérias graxas e seus comportamentos de fusão e cristalização. Gioielli (1996) e Sato, Ueno e Yano (1999) descreveram os três tipos de sistemas binários que podem ser observados: soluções sólidas contínuas, sistema eutético e sistema monotético.

O objetivo do trabalho foi analisar as interações que ocorrem em misturas

binárias e ternárias de duas gorduras vegetais (palma e palmiste) e triacilgliceróis de cadeia média (Trigliceril CM®), quanto a sua propriedade de consistência a diferentes temperaturas.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Amostras de gorduras

Foram utilizadas gorduras vegetais refinadas de palma e de caroço de palma (gentilmente cedidas pela empresa Agropalma S.A.) e triacilgliceróis de cadeia média (Trigliceril CM®), comercializado pela empresa Support Produtos Nutricionais Ltda. Foram efetuadas misturas com estes três componentes em proporções variadas, conforme mostra a Tabela I.

TABELA I - Planejamento experimental das misturas de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média.

Amostra (Nº)	Componentes (Proporção em massa)		
	x1 (TCM)	x2 (Gordura de Palma)	x3 (Gordura de Palmiste)
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	1/2	1/2	0
5	1/2	0	1/2
6	0	1/2	1/2
7	1/3	1/3	1/3
8	2/3	1/6	1/6
9	1/6	2/3	1/6
10	1/6	1/6	2/3

Métodos

Consistência

Para esta análise seguiu-se o método oficial da AOCS Cc 16-60.

A medida da consistência foi efetuada por meio de teste de penetração com cone de acrílico de ângulo de 45°, em analisador de textura TA-XT2, da Stable Micro Systems, controlado por microcomputador.

As amostras foram aquecidas à temperatura de 60-70°C em forno de microondas até a completa fusão dos cristais, sendo acondicionadas em béqueres de 250 mL. O acondicionamento foi efetuado por 24 horas em geladeira (5-8°C) e, em seguida, durante 24 horas em estufas com temperatura controlada (5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C).

Os testes foram conduzidos nas seguintes condições:

- Determinação da força em compressão:
- Distância: 10,0 mm;
- Velocidade: 2,0 mm/s;
- Tempo de penetração: 5s;
- Triplicata: em três pontos diferentes para cada amostra.

Para realizar a conversão dos dados de penetração em um parâmetro independente do peso e do tipo de cone, utilizou-se a equação proposta por Haighton (1959), para o cálculo da tensão inicial:

$$C = K \times W / p^{1,6}$$

Onde: C = tensão inicial, em g/cm²

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

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

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

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

$$C = 4700 \times W/100^{1,6}$$

Onde: C = tensão inicial, em g/cm^2

W = força em compressão, em g, para tempo igual a 5 segundos.

Composição em ácidos graxos

Esta análise foi realizada em cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 3400 CX equipado com detector de ionização de chama e integrador eletrônico, modelo CG-300. Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida VA-WAX (Varian), com 30 metros de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e fase estacionária de polietilenoglicol (0,25 μm de espessura). As condições foram: injeção split, razão de 50:1; temperatura da coluna: 150°C por 11 minutos, programada até 210°C numa razão de 3°C por minuto; gás de arraste: hélio, numa vazão de 1,5 mL por minuto; gás make-up: hélio a 30 mL por minuto; temperatura do injetor: 250°C; temperatura do detector: 280°C. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos. A composição quantitativa foi realizada por normalização de área, sendo expressa como porcentagem em massa.

Diagramas triangulares

Aplicou-se um modelo de regressão múltipla, do tipo cúbico especial (Hare, 1974), para misturas de óleos e gorduras, representado pela seguinte equação:

$$Y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3$$

Onde: Y = resposta;

β = coeficientes gerados por regressão múltipla;

x = proporção de cada componente (Tabela I).

Utilizou-se o aplicativo Statgraphics versão 2.6 que gerou os coeficientes para o modelo, além de apresentar os níveis de significância, coeficientes de determinação e análise de variância.

Os diagramas triangulares foram construídos utilizando o aplicativo MIXPLOT (Barros Neto et al., 1996).

RESULTADOS

A Tabela II apresenta a composição em ácidos graxos das gorduras de palma, palmiste e TCM e das respectivas misturas binárias e ternárias. Os resultados exprimem a média de duas determinações. A Tabela III apresenta os coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais da consistência. Os coeficientes não-significativos ($p > 0,05$) foram eliminados. A Tabela IV apresenta os dados da consistência das amostras em função da temperatura. As Figuras de 1 a 5 apresentam os diagramas triangulares para a consistência às temperaturas de 5 a 25°C, respectivamente.

DISCUSSÃO

Os resultados da Tabela II indicam que a composição em ácidos graxos das gorduras de palma, palmiste e TCM, de modo geral, estão de acordo com os limites encontrados na literatura e dentro das especificações comerciais dos fabricantes (Duns, 1985; Berger, Ong, 1985; Timms, 1985; Zeitoun, 1993; Chong, Siew, 1994; Goh, 1994; Gunstone et al., 1994; Nassu, 1994; Antoniossi Filho, 1995; Noraini, 1995; Ong et al., 1995; Bailey, 1996; Rittner, 1996). A legislação brasileira (Brasil, 1999) estabelece as características de identidade e de qualidade dos óleos de palma e de palmiste.

Apesar de serem originados do mesmo fruto, os óleos de palma e palmiste diferem quanto ao comprimento médio da cadeia carbônica e, conseqüentemente,

quanto aos pesos moleculares dos ácidos graxos que prevalecem em sua composição, além de apresentarem formas polimórficas também diferentes (o óleo de palma cristaliza na forma β' , enquanto que o óleo de palmiste cristaliza na forma β). Em função destas diferenças, o empacotamento molecular na rede cristalina de misturas de óleo de palma e palmiste fica dificultado, ocasionando o amolecimento característico do efeito eutético. Este amolecimento pode ser útil, como em margarinas formuladas com misturas de óleo de palma e gordura láuricas (Young, 1985), ou na melhoria da estabilidade ao frio de frações líquidas de óleo de palma (Archier, Bouvron, 1977).

TABELA II - Composição em ácidos graxos das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias.

Ácidos Graxos	Amostras (n°)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6:0	0,2	-	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
8:0	51,5	-	3,0	22,7	25,7	1,8	15,6	36,5	8,4	11,1
10:0	47,5	-	3,2	20,8	22,7	1,8	14,4	30,4	7,2	9,8
12:0	0,8	0,2	46,3	0,4	26,0	25,0	17,0	9,3	8,2	34,4
13:0	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
14:0	-	0,8	15,7	0,7	8,7	8,3	6,0	3,2	3,3	10,9
16:0	-	43,5	9,4	24,0	5,0	25,6	18,7	8,7	31,0	12,7
16:1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	0,1	-	0,1	0,1
17:0	-	-	-	0,1	-	0,1	0,1	-	0,1	-
18:0	-	4,4	2,5	2,4	1,3	3,3	2,5	1,0	3,5	2,1
18:1	-	42,0	16,7	23,8	8,9	28,4	21,3	8,9	31,6	15,9
18:2	-	8,4	2,5	4,7	1,4	5,3	4,0	1,7	6,2	2,7
18:3	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
20:0	-	0,4	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1
21:0	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	0,1
22:1	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-

A Tabela III apresenta os dados da consistência das amostras, calculada como tensão inicial em g/cm^2 , em função da temperatura. As gorduras comportam-se como sólidos rígidos até que a tensão de deformação exceda a tensão inicial, quando começam a fluir como um líquido viscoso (Deman, Beers, 1988). Com o aumento da temperatura, os valores da consistência tenderam a diminuir pela aproximação das gorduras do estado líquido. É possível comparar as amostras em função da propriedade subjetiva de espalhabilidade, usando critérios pré-estabelecidos. Produtos com tensão inicial na faixa de 200 a 800 g/cm^2 são os mais satisfatórios do ponto de vista de espalhabilidade. Segundo a classificação dos produtos gordurosos em função da tensão inicial proposta por Haighton (1959), a gordura de palma nas temperaturas de 5, 10 e 15°C é considerada muito dura, sendo que a 20°C é dura, mas satisfatoriamente espalhável. A 25°C é macia, mas já espalhável, e a 30°C já se encontra muito macia, com fluidez. A gordura de palmiste é muito dura às temperaturas de 5 a 25°C, tornando-se subitamente muito macia, com fluidez na temperatura de 30°C. Com o aumento da temperatura as amostras apresentaram a tendência de tornarem-se menos consistentes, com exceção da amostra 3 (palmiste), cuja consistência a 5°C foi inferior à 10°C. Isto ocorreu em função da fratura da amostra observada à temperatura de 5°C. De acordo com Arciszewski (1996) o efeito de óleos e gorduras na maciez de produtos gordurosos e de panificação é relevante. Em produtos como as margarinas, por exemplo, a textura é um parâmetro muito importante, pois estes produtos precisam ter boas propriedades de espalhabilidade sob refrigeração e não liberar óleos (exsudação) quando expostos à temperatura ambiente (Deman et al., 1995). Valores de tensão inicial em margarinas comerciais produzidas com óleo de soja hidrogenado ou misturas de óleos líquidos e hidrogenados apresentaram valores de 200 g/cm^2 para produtos macios e de até 2800 g/cm^2 para produtos de maior dureza (List et al., 1995). Os resultados de consistência (Tabela III) demonstraram a ocorrência do efeito eutético nas misturas entre os óleos de palma e de palmiste. Norlida et al. (1996) estudaram sistemas ternários de misturas de gorduras contendo óleo de palma, estearina de palma e óleo de palmiste. As interações físicas destas misturas foram analisadas com relação à formulação de margarinas baseadas em misturas com óleo de palma. Interações eutéticas ocorreram entre o óleo de palma e o óleo de caroço de

palma à temperatura de 10°C e alcançaram um máximo na proporção de mistura de aproximadamente 60:40. Lida e Ali (1998) analisaram o efeito da mistura e da interesterificação sobre as características físico-químicas de misturas de gorduras contendo produtos de óleo de palma. Concluíram que, embora uma mistura ternária de oleína de palma, óleo de girassol e óleo de caroço de palma não tenha sido adequada para a formulação de cremes vegetais, após a interesterificação, até 90% de óleo de palma e 26% de óleo de caroço de palma puderam ser utilizados nas formulações. Isto demonstrou que a interesterificação permitiu a melhoria das características físico-químicas do produto.

TABELA III - Consistência das amostras em função da temperatura.

Amostra (n ^o)	Consistência (g/cm ²) a						
	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
1	0	-	-	-	-	-	-
2	15216	9536	3012	982	149	30	0
3	16266	18351	9793	6247	2516	0	-
4	393	142	62	0	-	-	-
5	1503	1056	241	89	0	-	-
6	15315	6806	4435	1359	86	27	0
7	2343	950	334	47	34	0	-
8	194	42	38	0	-	-	-
9	4397	2216	293	48	35	0	-
10	6638	4092	3120	1514	34	0	-

A Tabela IV apresenta os coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais da consistência. Os coeficientes não-significativos ($p > 0,05$) foram eliminados. Os resultados indicaram que as respostas analisadas não foram dependentes das interações entre os três componentes, pois os coeficientes β_{123} não foram significativos. Entre as interações binárias, os coeficientes β_{12} não foram

significativos, com exceção à temperatura de 5°C. Os coeficientes β_{23} foram significativos, com exceção às temperaturas de 5 e 15°C. A consistência dependeu, portanto, das gorduras de palma e palmiste e das interações binárias entre TCM e palmiste e entre palma e palmiste. Os coeficientes negativos para a consistência demonstraram um efeito antagônico, característico de interações eutéticas entre gorduras. Observa-se que a amostra 1, sendo o componente líquido (TCM), não contribuiu estatisticamente para a consistência a qualquer temperatura, o mesmo ocorrendo com a gordura de palma à temperatura de 25°C. O óleo de palma, devido ao seu polimorfismo apropriado (predominância de cristais β'), pode servir como base para gorduras de alta plasticidade e boa espalhabilidade.

TABELA IV - Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais

Consistência a (°C)	Coeficientes							
	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}	R^2
5	0	14,48	15,95	-28,80	-25,63	0	0	0,981
10	0	9,32	17,77	0	-32,48	-30,14	0	0,982
15	0	2,75	9,67	0	-18,23	0	0	0,984
20	0	0,94	6,12	0	-12,09	-9,36	0	0,990
25	0	0	2,36	0	-5,22	-5,20	0	0,938

Os modelos estatísticos da consistência a diferentes temperaturas estão representados nas Figuras de 1 a 5, em diagramas triangulares, onde são indicadas as curvas de nível (linhas ligando pontos de resposta de igual valor). Os três vértices correspondem às respostas das gorduras vegetais de palma, de palmiste e dos triacilgliceróis de cadeia média originais. Os pontos sobre os lados do triângulo equilátero representam os resultados das misturas binárias. Na região interna encontram-se as respostas referentes às misturas ternárias. Para a determinação da

proporção dos componentes de qualquer ponto interno, devem ser traçadas retas paralelas aos três lados do triângulo, no cruzamento das respectivas paralelas opostas a cada vértice (Cruise, 1966; Gomide, 1968). Os diagramas triangulares permitem encontrar uma mistura ótima ou escolher entre misturas alternativas, dependendo de considerações econômicas ou de outra ordem, como disponibilidade das matérias-primas (Hare, 1974). Tomando-se como exemplo o diagrama da Figura 2, para se obter uma mistura com plasticidade (tensão inicial) em faixa compreendida entre 0,75 a 0,85 kg/cm², à temperatura de 10°C (próxima à de refrigeração: 4 a 10°C), entre inúmeras outras opções são apresentadas sete diferentes proporções de misturas, descritas na Tabela V.

TABELA V – Proporção (%) de cada componente original para obtenção de misturas com tensão inicial entre 0,75 a 0,85 kg/ cm².

TCM (x1)	Proporção (%)		Tensão inicial (kg/cm ²)
	PALMA (x2)	PALMISTE (x3)	
50	0	50	0,7644
80	15	5	0,7619
45	15	40	0,8512
70	20	10	0,7654
45	20	35	0,8584
55	25	20	0,8050
50	25	25	0,8295

Quando a propriedade tomada como resposta define um modelo perfeito de mistura, as linhas nos diagramas triangulares são retas paralelas e equidistantes, para os mesmos intervalos de variação. Isto significa que a propriedade é proporcional à quantidade de cada componente da mistura. Conforme pode ser verificado pelos diagramas das Figuras de 1 a 5, não houve um modelo perfeito de mistura definido pela consistência a qualquer temperatura analisada. O efeito eutético pode ser visualizado pelas depressões nas curvas dos diagramas. Onde há uma depressão mais acentuada, maior o efeito eutético e, conseqüentemente, menor será a consistência. Este efeito pode ser facilmente reconhecido nas Figuras 2, 3 e 4.

FIGURA 1 - Diagrama triangular da consistência (kg/cm²) a 5°C.

FIGURA 2 - Diagrama triangular da consistência (kg/cm²) a 10°C.

FIGURA 3 - Diagrama triangular da consistência (kg/cm²) a 15°C.

FIGURA 4 - Diagrama triangular da consistência (kg/cm²) a 20°C.

FIGURA 5 - Diagrama triangular da consistência (kg/cm^2) a 25°C .

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelas bolsas concedidas aos autores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTONIOSSI FILHO, N. R. Análise de óleos e gorduras vegetais utilizando métodos cromatográficos de alta resolução e métodos computacionais. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Carlos, 1995.
- ARCHIER, P., BOUVRON, C. - Application à l'amélioration de la stabilité au froid d'huiles fluides de palme. *Oléagineux*, Paris, v.32, n.8/9, p.387-390, 1977.
- ARCISZEWSKI, H. Funcionalidade de gorduras, redução em produtos de panificação. *Óleos & Grãos*, São Caetano do Sul, n. 28, p.25-29, 1996.
- BARROS NETO, I. A., SILVA, R. S. F., IDA, E. I. Propriedades funcionais de ingredientes alimentares usando modelos para misturas. 2. Formação e

- estabilidade de espumas. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 15, n. 1, p. 6-10, 1996.
- BERGER, K. G., ONG, S. H. The industrial uses of palm and coconut oils. *Oléagineux*. v. 40, n.12, p.613-621, 1985.
- BRASIL. Leis, decretos, etc. Portaria SVS/MS. Resolução nº 129/99 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. In: COMPÊNDIO da legislação de alimentos: consolidação das normas e padrões de alimentos. São Paulo: ABIA, 1999. Seção: 1, p.23-29.
- CHONG, C. L., SIEW, W. L. Chemical and physical properties of palm oil. In: *Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications*, p. 79-83, 1994.
- CRUISE, D. R. Plotting the composition of mixtures on simplex coordinates. *J. Chem. Educ.*, Washington, v.43, n.1, p. 30-33, 1966.
- DEMAN, J. M. Consistency of fats: a review . *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.60, n.6, p.82-87, 1983.
- DEMAN, J. M., BEERS, A. M. Fat crystal networks: structure and rheological properties. *J. Text. Stud.*, Westport, v.18, n.4, p.303-318, 1988.
- DEMAN, L., DEMAN, J. M., BLACKMAN, B. Effect of tempering on the texture and polymorphic behaviour of margarine fats. *Fat Sci. Technol.*, Weinheim, v.97, n.2, p.55-60, 1995.
- DUNS, M. L. Palm oil in margarines and shortenings. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.62, n.2, p.408-410, 1985.
- ERICKSON, M. D., ERICKSON, M. D. Hydrogenation and base stock formulation procedures. In: ERICKSON, D. R. *Practical handbook of soybean processing and utilization*. Champaign: AOCS, 1995. p.277-296.
- GIOIELLI, L. A. Misturas de óleos e gorduras na formulação de produtos gordurosos. *Óleos & Grãos*, São Caetano do Sul, n.32, p.24-28, 1996.
- GOH, E. M. Formulation of lauric oil-containing food products and their performance. In: *Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications*, 1994. p. 98-103.
- GOMIDE, R. Estequiometria industrial. São Paulo, 1968, p.377-413.

- GUNSTONE, F.D., HARWOOD, J. L., PADLEY, F. B. *The lipid handbook*. 2 ed. London: Chapman & Hall, 1994. 551 p.
- HAIGHTON, A. J. The measurements of the hardness of margarines and fats with cone penetrometers. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.36, n.8, p.345-348, 1959.
- HARE, L.B. - Mixture designs applied to food formulation. *Food Technol.*, Chicago, v.28, n.3, p.50-62, 1974.
- HUI, Y.H., ed. - *Bailey's industrial oil and fat products*. New York:Wiley, 1996. p.271-375.
- LIDA, H.M.D.N., ALI, A.R.M. Physicochemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.11, p.1625-1631, 1998.
- LIST, G. R.; MOUNTS, T. L.; ORTHOEFER, F.; NEFF, W. E. Margarine and shortening oils by interesterification of liquid and trisaturated triglycerides. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v. 72, n.3, p. 379-382, 1995.
- MEULLENET, J-F. C., GROSS, J. Instrumental single and double compression tests to predict sensory texture characteristics of foods. *J. Text. Stud.*, Trumbull, v. 30, n.2, p.167-180, 1999.
- NASSU, R. T. Estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Campinas, 1994. 93p. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- NORAINI, I., EMBONG, M. S., AMINAH, A., ALI, M. D., MAIMON, C. H. Physical characteristics of shortenings based on modified palm oil, milkfat, and low melting milkfat fraction. *Fat Sci. Technol.*, Kuala Lumpur, v. 97, n.7/8, p. 253-260, 1995.
- NORLIDA, H. M., ALI, A. R. M., MUHADHIR, I. Blending of palm oil, palm stearin and palm kernel oil in the preparation of table and pastry margarine. *Int. J. Food Sci. Nutr.*, v.47, n.1, p.71-74, 1996.

- ONG, A. S. H., CHOO, Y. M., OOI, C. K. Developments in palm oil. In: HAMILTON, R. J. *Developments in oils and fats*. Liverpool:Blackie Academic & Professional, 1995. p. 153-191.
- RITTNER, H. *Óleo de palma: processamento e utilização*. São Paulo, 1^a ed., 1996. 320p.
- SATO, K., UENO, S., YANO, J. Molecular interactions and kinetic properties of fats. *Progr. Lipid Res.*, Higashi, v. 38, p. 91-116, 1999.
- TIMMS, R. E. Physical properties of oils and mixtures of oils. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v. 62, n.2, p. 241-248, 1985.
- YOUNG, F.V.K. - Interchangeability of fats and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.62, n.2, p.372-376, 1985.
- ZEITOUN, M. A. M.; NEFF, W. E.; LIST, G. R.; MOUNTS, T. L. Physical properties of interesterified fat blends. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.70, n.5, p.467-471, 1993.

2.3. CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA DE MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS DE GORDURAS DE PALMA, PALMISTE E TRIACILGLICERÓIS DE CADEIA MÉDIA

INTRODUÇÃO

De maneira geral as gorduras são semi-sólidas ou parcialmente sólidas. O índice ou conteúdo de gordura que se encontra no estado sólido a uma determinada temperatura pode ser medido através de diferentes métodos analíticos. Há relação direta entre o conteúdo de gordura sólida e a consistência da gordura, mas não necessariamente linear (BALBO, GIOIELLI, 1991; LANNES, GIOIELLI, 1995; HAIGHTON, 1976; LEFEBVRE, 1983, 1983A; WEISS, 1983). Os métodos mais utilizados para a determinação da curva de sólidos são: o conteúdo de gordura sólida, através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear e o índice de gordura sólida, determinado pelo método indireto da Dilatometria ou pela Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) (TIMMS, 1985). O conteúdo de gordura sólida é o percentual de núcleos de hidrogênio (prótons) na amostra que estão no estado sólido. A proporção do peso dos prótons entre as fases sólida e líquida em uma mistura em geral não é conhecida, portanto, nenhuma correção pode ser feita para variações da densidade de núcleos de hidrogênio na amostra entre as fases sólida e líquida. Conseqüentemente, o conteúdo de gordura sólida, determinado por ressonância nuclear magnética não é igual ao índice de gordura sólida determinado por dilatometria (AOCS, 1996). A curva de sólidos é a principal ferramenta para a especificação de gorduras utilizadas como base para margarinas e outros produtos gordurosos. O conteúdo de gordura sólida é fundamental na especificação de óleos e gorduras destinados à produção de margarinas e gorduras especiais. Sua leitura deverá ser realizada em pelo menos 4 temperaturas diferentes, como por exemplo: 10, 20, 30 e 35°C ou 20, 30, 35 e 40°C, dependendo do tipo de produto considerado (YOUNG, 1985). A quantidade de cristais de gordura nas misturas oleosas, determinada pelo teor de gordura sólida, é responsável por muitas características dos produtos gordurosos, incluindo a aparência geral, as propriedades organolépticas, a facilidade de espalhamento e a exsudação do óleo (LIDA & ALI,

1998). As curvas de sólidos apresentam correlação com as características de dureza das gorduras plásticas, além de contribuir com a estrutura do produto final (WOERFEL, 1995).

O óleo de palma, além de destacar-se na produção mundial de óleos e gorduras vegetais, encontra-se associado à prevenção de doenças coronarianas, colesterolêmicas, trombóticas e carcinogênicas (NESARETNAM et al., 1998). Este óleo apresenta propriedades responsáveis pela diminuição do colesterol total sanguíneo e do LDL-colesterol, ao passo que aumenta os níveis do HDL-colesterol e da Apoenzima A-1 (ZHANG et al., 1997a; ZHANG et al., 1997b; FAROOQ et al., 1996; KOOYENGA et al., 1997; ARO et al., 1997). O óleo de palmiste, derivado do caroço da palma, serve como base para muitas gorduras especiais devido aos seus altos níveis de ácido láurico e mirístico, e as suas características de fusão bastante específicas, sendo utilizado em extensa gama de produtos alimentícios (DEMAN & DEMAN, 1994). Os triacilgliceróis de cadeia média freqüentemente são empregados na elaboração de lipídios estruturados, uma vez que os ácidos graxos de cadeia média que os compõem encontram-se diretamente associados a benefícios potenciais para a saúde (HAUMANN, 1997).

Os objetivos deste trabalho foram estudar as interações que ocorrem em misturas binárias e ternárias de duas gorduras vegetais (palma e palmiste) e triacilgliceróis de cadeia média (Trigliceril CM®), analisando-as quanto ao conteúdo de gordura sólida a diferentes temperaturas.

MATERIAL

Foram utilizadas gorduras vegetais refinadas de palma e palmiste (gentilmente cedidas pela empresa Agropalma S.A.) e triacilgliceróis de cadeia média (Trigliceril®), comercializados pela empresa Support Produtos Nutricionais Ltda. Foram efetuadas misturas com estes três componentes em proporções variadas conforme mostra a Tabela I.

Tabela I. Planejamento experimental das misturas de gorduras de palma, palmiste e de triacilgliceróis de cadeia média.

Amostras (n°)	Componentes (proporção p/p)		
	x1	x2	x3
	Triacilgliceróis de cadeia média	Gordura de palma	Gordura de palmiste
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	1/2	1/2	0
5	1/2	0	1/2
6	0	1/2	1/2
7	1/3	1/3	1/3
8	2/3	1/6	1/6
9	1/6	2/3	1/6
10	1/6	1/6	2/3

MÉTODOS

Consistência

Para esta análise seguiu-se o método oficial da AOCS Cc 16-60.

A medida da consistência foi efetuada por meio de teste de penetração com cone de acrílico de ângulo de 45°, em analisador de textura TA-XT2, da Stable Micro Systems, controlado por microcomputador.

As amostras foram aquecidas à temperatura de 60-70°C em forno de microondas até a completa fusão dos cristais, sendo acondicionadas em béqueres de 250 mL. O acondicionamento foi efetuado por 24 horas em geladeira (5-8°C) e, em seguida, durante 24 horas em estufas com temperatura controlada (5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C).

Os testes foram conduzidos nas seguintes condições:

- Determinação da força em compressão:
- Distância: 10,0 mm;
- Velocidade: 2,0 mm/s;
- Tempo de penetração: 5s;
- Triplicata: em três pontos diferentes para cada amostra.

Para realizar a conversão dos dados de penetração em um parâmetro independente do peso e do tipo de cone, utilizou-se a equação proposta por Haighton (1959), para o cálculo da consistência:

$$C = K \times W / p^{1,6}$$

Onde: C = consistência, em g/cm²

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

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

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

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

$$C = 4700 \times W / 100^{1,6}$$

Onde: C = consistência, em g/cm²

W = força em compressão, em g, para tempo igual a 5 segundos.

Conteúdo de gordura sólida

A determinação foi realizada segundo a AOCS, método Cd 16b-93 (1996). Foi utilizado o método direto, sendo que as leituras das amostras foram feitas em série nas temperaturas de 10, 20, 25, 30 e 35°C. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro de

Ressonância Magnética Nuclear Maran Ultra Benchtop, de baixa resolução 20MHz (Inglaterra).

Composição em ácidos graxos

Esta determinação foi realizada segundo o método Ce 1-62 da AOCS.

A análise da composição em ácidos graxos foi realizada em cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 3400 CX, equipado com detector de ionização de chama e integrador eletrônico, modelo CG-300. Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida VA-WAX (Varian), com 30 metros de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e fase estacionária de polietilenoglicol (0,25µm de espessura). As condições cromatográficas foram: injeção “split”, razão de 50:1; temperatura da coluna: 150°C por 11 minutos, programada até 210°C numa razão de 3°C por minuto; gás de arraste: hélio, numa vazão de 1,5 mL por minuto; gás “make-up”: hélio a 30 mL por minuto; temperatura do injetor: 250°C; temperatura do detector: 280°C. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos. A composição quantitativa foi realizada por normalização de área, sendo expressa como porcentagem em massa.

Diagramas triangulares

Aplicou-se um modelo de regressão múltipla, do tipo cúbico especial (HARE, 1974), para misturas de óleos e gorduras, representado pela seguinte equação:

$$Y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3$$

Onde:

Y = resposta;

β = coeficientes gerados por regressão múltipla;

x = proporção do componente (Tabela I).

Utilizou-se, ainda, o aplicativo Statgraphics versão 2.6, que gerou os coeficientes para o modelo, além de apresentar seus níveis de significância, coeficientes de determinação e análise de variância.

Os diagramas triangulares foram construídos utilizando o aplicativo MIXPLOT (BARROS NETO et al., 1996).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela II apresenta a composição em ácidos graxos das gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média, e das respectivas misturas binárias e ternárias. Os resultados exprimem a média de duas determinações. As composições em ácidos graxos das gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média, de modo geral, estão de acordo com os limites encontrados na literatura e dentro das especificações comerciais dos fabricantes (TIMMS, 1985; NORAINI, 1995; GUNSTONE et al., 1994; ONG et al., 1995; GOH, 1994; ANTONIOSSI FILHO, 1995; BAILEY, 1996; BERGER, ONG, 1985; NASSU, 1994; DUNS, 1985; CHONG, SIEW, 1994; RITTNER, 1996; ZEITOUN, 1993). A legislação brasileira (BRASIL, 1999) estabelece as características de identidade e de qualidade dos óleos de palma e de palmiste.

Tabela II. Composição (%) em ácidos graxos das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias.

Ácidos Graxos	Amostras (n°)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6:0	0,2	-	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
8:0	51,5	-	3,0	22,7	25,7	1,8	15,6	36,5	8,4	11,1
10:0	47,5	-	3,2	20,8	22,7	1,8	14,4	30,4	7,2	9,8
12:0	0,8	0,2	46,3	0,4	26,0	25,0	17,0	9,3	8,2	34,4
13:0	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
14:0	-	0,8	15,7	0,7	8,7	8,3	6,0	3,2	3,3	10,9
16:0	-	43,5	9,4	24,0	5,0	25,6	18,7	8,7	31,0	12,7
16:1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	0,1	-	0,1	0,1
17:0	-	-	-	0,1	-	0,1	0,1	-	0,1	-
18:0	-	4,4	2,5	2,4	1,3	3,3	2,5	1,0	3,5	2,1
18:1	-	42,0	16,7	23,8	8,9	28,4	21,3	8,9	31,6	15,9
18:2	-	8,4	2,5	4,7	1,4	5,3	4,0	1,7	6,2	2,7
18:3	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
20:0	-	0,4	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1
21:0	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	0,1
22:1	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-

A Tabela III apresenta os dados percentuais do conteúdo de gordura sólida das amostras individuais e das misturas binárias e ternárias em função da temperatura. Com o aumento da temperatura, os valores do conteúdo de gordura sólida tenderam a diminuir pela aproximação das gorduras do estado líquido. O componente oleoso Trigliceril CM®, por ser líquido, não contribuiu com o conteúdo de gordura sólida a qualquer temperatura, por isso, não consta na tabela. Considerando os resultados obtidos para as gorduras de palma e palmiste, observou-se que seus valores foram ligeiramente superiores aos apresentados nas especificações comerciais, às

temperaturas de 10, 20 e 25°C para a palma e 10 e 20°C para o palmiste. Para as demais temperaturas, os resultados foram condizentes com as especificações comerciais do fabricante.

De acordo com LIDA & ALI (1998), o conteúdo de gordura sólida entre 4 e 10°C determina a facilidade do espalhamento de um produto gorduroso à temperatura de refrigeração. Um teor de sólidos não superior a 32% à temperatura de 10°C é imprescindível para garantir uma performance ideal de espalhabilidade à temperatura de refrigeração. Segundo estes mesmos autores, o teor de sólidos a 20 e 22°C permite determinar a estabilidade do produto e sua resistência contra o efeito de exsudação dos óleos. Desta forma, o teor ideal não deve ser inferior a 10%. O conteúdo de gordura sólida entre 35 e 37°C determina as propriedades de aroma e maciez dos produtos gordurosos na boca.

Os óleos de palma e, principalmente o de palmiste, apresentaram conteúdo de gordura sólida à temperatura de 10°C bastante superior a 32%, indicando que não possuem performance ideal de espalhabilidade à temperatura de refrigeração, o mesmo ocorrendo com as amostras números 6 e 10. O óleo de palmiste é extremamente duro à temperatura de refrigeração, embora possua baixo ponto de fusão (em torno de 28°C). Desta forma, uma alternativa segura para tornar estes óleos espalháveis, seria misturá-los com outros óleos ou com determinadas oleínas. As misturas 4, 5, 7, 8 e 9 apresentaram conteúdo de gordura sólida inferior a 32%, sendo exemplos de melhoria da espalhabilidade dos óleos de palma e de palmiste pela mistura com triacilgliceróis de cadeia média em diferentes proporções. À temperatura de 20°C, as amostras que apresentaram conteúdo de gordura sólida superior a 10% foram os óleos de palma, de palmiste e as misturas 6, 9 e 10, permitindo, portanto, determinar a estabilidade dos produtos e sua resistência contra o efeito de exsudação dos óleos. À temperatura de 35°C o óleo de palma e a mistura 9 podem ser considerados como determinantes das propriedades sensoriais como aroma e maciez dos produtos gordurosos na boca, propriedades importantes em chocolates e margarinas. O óleo de palmiste e as misturas 5, 8 e 10 encontravam-se líquidos a esta temperatura.

Gorduras especiais com pequena variação no teor de sólidos em ampla faixa de

temperatura são definidas como gorduras plásticas. Esta plasticidade é desejável nos produtos gordurosos, podendo ser utilizada sob temperaturas diversas onde a aeração e a estrutura cristalina, em altas temperaturas, são importantes. A faixa de plasticidade é menos importante em produtos com usos sob condições controladas ou no estado fundido, como é o caso de gorduras para frituras. Em alguns sistemas contendo gorduras, é desejável a presença de elevado teor de sólidos a fim de propiciar uma estrutura cristalina adequada em alimentos gordurosos, como por exemplo, margarinas e chocolates à temperatura ambiente, e com baixos teores de sólidos em altas temperaturas, de modo a proporcionar fácil fusão na boca (WOERFEL, 1995).

Tabela III. Percentual do conteúdo de gordura sólida nas amostras individuais e nas misturas binárias e ternárias às temperaturas de 10, 20, 25, 30 e 35°C.

Amostras (n°)	Temperaturas (°C)				
	10	20	25	30	35
2	48,9	22,9	14,2	7,5	4,3
3	70,5	43,0	19,3	0,0	-
4	15,8	6,5	4,5	2,3	1,3
5	21,1	4,2	0,0	-	-
6	53,0	17,8	5,1	2,4	1,5
7	21,7	3,7	2,8	1,2	0,4
8	6,0	1,6	0,8	0,3	0,0
9	29,0	11,5	7,4	4,6	2,7
10	42,9	16,1	2,3	0,0	-

A Tabela IV apresenta os coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais do conteúdo de gordura sólida. Os coeficientes não-significativos ($p > 0,05$) foram eliminados. Os resultados indicaram que as respostas analisadas não foram dependentes das interações entre os três componentes, pois os

coeficientes β_{123} não foram significativos. Observa-se que a amostra 1, sendo o componente líquido (TCM), não contribuiu estatisticamente para o conteúdo de gordura sólida a qualquer temperatura, o mesmo ocorrendo com a gordura de palmiste às temperaturas de 30 e 35°C, quando esta se encontrava no estado líquido. O conteúdo de gordura sólida dependeu da gordura de palma, em todas as temperaturas analisadas. A interação binária entre TCM e palma somente foi significativa a 10°C. A interação binária entre TCM e palmiste foi significativa no intervalo de 10 a 25°C, pois a gordura de palmiste tem ponto de fusão ao redor de 25°C. A interação binária entre palma e palmiste foi significativa somente a 20 e 25°C. Às temperaturas de 30 e 35°C nenhuma das interações binárias foi significativa, sendo que a estas temperaturas o conteúdo de gordura sólida dependeu apenas da gordura de palma. Todos os coeficientes significativos das interações binárias foram negativos, caracterizando um efeito antagônico, típico de interações eutéticas entre gorduras. O conteúdo de gordura sólida dependeu, portanto, das gorduras de palma e palmiste e das interações binárias entre as três gorduras.

O sistema eutético é o mais comumente encontrado em misturas de gorduras, sendo exemplos as misturas PPP/StStSt, POSt/POP, StOSt/StStO, EEE/StOSt, POSt/PStO e PPP/StOSt. Estes sistemas tendem a ocorrer quando os componentes diferem em volume molecular e forma polimórfica, mas não acentuadamente no ponto de fusão. No sistema eutético, a solubilidade no estado sólido não é completa.

Apesar de serem originados do mesmo fruto, misturas binárias entre óleos de palma e palmiste sempre levam à formação de componentes eutéticos. Este problema é indesejável na maioria dos produtos, sendo praticamente eliminado após a reação de interesterificação. A composição típica do óleo de palma é caracterizada pelo seu alto teor de ácidos graxos saturados, com quantidades significativas (10-16%) de ácidos graxos saturados na posição sn-2 dos triacilgliceróis (NASSU, 1994). A composição do óleo de palmiste é completamente diferente do óleo de palma, sendo considerado como óleo láurico, contendo ainda outros ácidos graxos de cadeia curta e média (GOH, 1994). Desta forma, estes dois óleos diferem quanto ao comprimento médio da cadeia carbônica e, conseqüentemente, quanto aos pesos moleculares dos ácidos graxos que prevalecem na sua composição, além de apresentarem formas polimórficas

também diferentes (o óleo de palmiste cristaliza na forma β , enquanto que o óleo de palma cristaliza na forma β'). Dessa forma, o empacotamento molecular na grade cristalina fica dificultado, ocasionando o amolecimento característico do efeito eutético. Contudo, este amolecimento pode ser útil, como em margarinas e gorduras especiais formuladas com misturas de óleo de palma e gorduras láuricas, e nas indústrias de panificação, pois a amostra continua viscosa mesmo com 50% de deformação (YOUNG, 1985), ou na melhoria da estabilidade ao frio de frações líquidas de óleo de palma, e, ainda, no caso de recheios, onde o amolecimento e a maciez são propriedades desejáveis (ARCHIER & BOUVRON, 1977). Por outro lado, a incompatibilidade entre manteiga de cacau e seus substitutos provoca amolecimento e modificações na estrutura cristalina de chocolates durante o armazenamento (LANNES & GIOIELLI, 1995a).

Tabela IV. Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais do conteúdo de gordura sólida.

Resultados	Coeficientes							
	β1	β2	β3	β12	β13	β23	β123	R ²
CGS a								
10°C	0	47,9	70,9	-36,3	-55,5	0	0	0,999
20°C	0	22,9	42,6	0	-68,6	-61,1	0	0,998
25°C	0	14,6	18,2	0	-39,8	-47,6	0	0,977
30°C	0	7,7	0	0	0	0	0	0,991
35°C	0	4,4	0	0	0	0	0	0,989

Os modelos estatísticos do conteúdo de gordura sólida a diferentes temperaturas estão representados nas Figuras de 1 a 5, em diagramas triangulares, onde estão indicadas as curvas de nível (linhas unindo pontos de resposta de igual valor). Os três vértices correspondem às respostas das gorduras de palma, de palmiste e dos triacilgliceróis de cadeia média originais. Os pontos sobre os lados do triângulo

equilátero representam os resultados das misturas binárias. Na região interna encontram-se as respostas referentes às misturas ternárias. Para a determinação da proporção dos componentes de qualquer ponto interno, devem ser traçadas retas paralelas aos três lados do triângulo, no cruzamento das respectivas paralelas opostas a cada vértice (CRUISE, 1966; GOMIDE, 1968). Os diagramas triangulares permitem encontrar uma mistura ótima ou escolher entre misturas alternativas, dependendo de considerações econômicas ou de outra ordem, como disponibilidade das matérias-primas (HARE, 1974). Tomando-se como exemplo o diagrama da Figura 2, para se obter uma mistura com conteúdo de gordura sólida em faixa compreendida entre 10 a 11%, à temperatura de 20°C, entre inúmeras outras opções são apresentadas diferentes proporções de misturas, descritas na Tabela V.

Tabela V. Proporção (%) de cada componente original para obtenção de misturas com conteúdo de gordura sólida entre 10 a 11% à temperatura de 20°C.

Proporção (%)			Conteúdo de Gordura Sólida (%)
TCM (x1)	Palma (x2)	Palmiste (x3)	
35	5	60	10,5
30	15	55	10,5
25	25	50	10,8
25	30	45	10,1
20	40	40	10,9
55	45	0	10,3
20	45	35	10,8
45	50	5	10,5
25	50	25	10,2
20	50	30	10,9

Quando a propriedade tomada como resposta define um modelo perfeito de mistura, as linhas nos diagramas triangulares são retas paralelas e equidistantes, para os mesmos intervalos de variação (Figuras 4 e 5). Isto significa que a propriedade é proporcional à quantidade de cada componente da mistura. Conforme pode ser verificado pelos diagramas das Figuras 1, 2 e 3, não houve um modelo perfeito de mistura definido pelo conteúdo de gordura sólida às temperaturas de 10, 20 e 25°C. O efeito eutético pode ser nitidamente visualizado pelas depressões nas curvas dos diagramas representados nas Figuras 2 e 3. Onde há uma depressão mais acentuada, maior o efeito eutético e, conseqüentemente, menor será o conteúdo de gordura sólida, pois a incompatibilidade entre as gorduras no estado sólido dificulta a cristalização.

Figura 1. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 10°C.

Figura 2. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 20°C.

Figura 3. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 25°C.

Figura 4. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 30°C.

Figura 5. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 35°C.

Como a consistência de gorduras é influenciada pelo conteúdo de gordura sólida do material (DEMAN & BEERS, 1988), foi verificada a relação entre essas propriedades, por regressão linear simples, cujos dados são apresentados na Tabela VI (D'AGOSTINI et al., 1999). A equação da reta correspondente é:

$$y = a + b.x$$

Onde:

y = conteúdo de gordura sólida (%);

a = coeficiente linear da reta;

b = coeficiente angular da reta;

x = consistência (g/cm²).

Os resultados demonstraram que houve relação linear significativa a $p < 0,05$. O coeficiente linear da reta representa o conteúdo de gordura sólida da amostra quando a consistência é igual a zero, apresentando variação de 0,9 a 10,8%. Isto mostra que, quando o teor de sólidos na gordura é muito baixo, o material apresenta-se como um líquido viscoso, ao invés de se comportar como uma gordura plástica. Quando a proporção de gordura no estado sólido é maior que cerca de 10%, o óleo líquido é imobilizado pela matriz cristalina, tornando a gordura plástica (LARSSON, 1994). Estes valores são comparáveis aos encontrados por BALBO & GIOIELLI (1991) para misturas entre gordura de babaçu e óleo de palma. A relação entre índice/conteúdo de gordura sólida e consistência é sempre direta, mas não necessariamente linear (BALBO & GIOIELLI, 1991; LANNES & GIOIELLI, 1995; HAIGHTON, 1976; LEFEBVRE, 1983; LEFEBVRE, 1983a; WEISS, 1983a).

Tabela VI. Relação entre consistência e conteúdo de gordura sólida, por regressão linear simples das amostras individuais de gorduras de palma e de palmiste, e das misturas binárias e ternárias entre os três componentes.

Amostras (n°)	Coeficientes		
	a	b	R
2	10,824	0,004	0,949
3	8,907	0,004	0,957
4			
5	1,202	0,019	0,993
6	3,795	0,007	0,993
7	1,992	0,021	0,998
8			
9	7,542	0,010	0,970
10	0,880	0,010	0,999

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelas bolsas concedidas aos autores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTONIOSSI FILHO, N. R. Análise de óleos e gorduras vegetais utilizando métodos cromatográficos de alta resolução e métodos computacionais. São Carlos, 1995. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- AOCS – Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society. Champaign, I. L., 5rd. Ed., 1996.
- ARCHIER, P., BOUVRON, C. - Application à l'amélioration de la stabilité au froid d'huiles fluides de palme. *Oléagineux*, Paris, v.32, n.8/9, p.387-390, 1977.
- ARO, A.; JAUHIAINEN, M.; PARTANEN, R.; SALMINEN, I.; MUTANEN, M. Stearic acid, trans fatty acids, and dairy fat: effects on serum and lipoprotein lipids, apolipoproteins, lipoprotein (a), and lipid transfer proteins in healthy subjects. *Am. J. Clin. Nutr.* 65: 1419-26. 1997.

- BAILEY, A. E. - *Industrial oil and fat products*. v.2, 5^oed., New York, 1996, p.276-282.
- BALBO, A.M.T.M., GIOIELLI, L.A. - Mixtures of babassu fat with palm oil and its fractions: eutectic interactions. In: INTERNATIONAL MEETING ON FATS & OILS TECHNOLOGY, Campinas, 1991. *Proceedings*, Campinas, UNICAMP; GTZ, 1991. p. 184-188.
- BARROS NETO, I. A., SILVA, R. S. F., IDA, E. I. - Propriedades funcionais de ingredientes alimentares usando modelos para misturas. 2. Formação e estabilidade de espumas. *Ciências Tecnológicas de Alimentos*, Campinas, V. 15, n. 1, p. 6-10, 1996.
- BERGER, K. G., ONG, S. H. The industrial uses of palm and coconut oils. *Oléagineux*. v. 40, n.12, p.613-621, 1985.
- BRASIL. Leis, decretos, etc. Portaria SVS/MS. Resolução n° 129/99 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. In: COMPÊNDIO da legislação de alimentos: consolidação das normas e padrões de alimentos. São Paulo: ABIA, 1999. Seção: 1, p.23-29.
- CHONG, C. L.; SIEW, W. L. Chemical and physical properties of palm kernel oil. IN: *Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications*, p.79-83, 1994.
- CRUISE, D. R. – Plotting the composition of mixtures on simplex coordinates. *J. Chem. Educ.*, Washington: v.43, n.1, p.30-33, 1966.
- D'AGOSTINI, D.; FERRAZ, R. C.; GIOIELLI, L. A. Consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. *Rev. Bras. Ciênc. Farmac.*, 2000. Submetido para publicação.
- DEMAN, L.; DEMAN, J. M. - Functionality of palm oil in margarines and shortenings. *Lipid Technology*, 6 (1) 5-10, 6 ref., 1994.
- DEMAN, J.M., BEERS, A.M. – Fat crystal networks: structure and rheological properties. *J. Texture Stud.*, Westport, v.18, n.4, p.303-318, 1988.
- DUNS, M. L. Palm oil in margarines and shortenings. *Journal of American Oil Chemist's Society*, Champaign, v.62, n.2, p.408-410, 1985.
- FAROOQ, A.; AMIR, I. D.; SYED, A. A. Dietary fats and coronary risk factors

- modification – a human study. Proceedings of PIPOC. 1996.
- GOH, E. M. Formulation of lauric oil-containing food products and their performance. In: *Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications*, p. 98-103, 1994.
- GOMIDE, R. Estequiometria industrial. São Paulo, 1968, p.377-413.
- GUNSTONE, F.D., HARWOOD, J. L., PADLEY, F. B. *The lipid handbook*. 2 ed. London: Chapman & Hall, 1994. 551 p.
- HAIGHTON, A.J. – Blending chilling, and tempering of margarines and shortenings. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.53, n.6, p.397-399, 1976.
- HARE, L.B. - Mixture designs applied to food formulation. *Food Technol.*, Chicago, v.28, n.3, p.50-62, 1974.
- HAUMANN, B. F. Structured lipids allow fat. *Inform.* V. 8, n.10, p.1004-1011, 1997.
- KOYENGA, D. K.; GERLER, M.; WATKINS, T. R.; GAPOR, A.; DIAKOUMAKIS, E.; BIERENBAUM, M. L. Palm oil antioxidant effects in patients with hyperlipidaemia and carotid stenosis-2 year experience. *Asia Pacific J. Clin. Nutr.* 6; 1: 72-75, 1997.
- LANNES, S.C.S., GIOIELLI, L.A. - Características físico-químicas da manteiga de cacau e sucedâneos comerciais. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v.15, n. 1, p.89-94, 1995a.
- LANNES, S.C.S., GIOIELLI, L.A. - Misturas entre manteiga de cacau e sucedâneos comerciais: Estudo de diagramas de curvas iso-sólidas e de iso-consistência. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v.15, n.2, p.132-137, 1995b.
- LARSSON, K. – *Lipids: molecular organization, physical functions and technical applications*. Dundee: The Oily Press, 1994. p.7-45.
- LEFEBVRE, J. - Finished product formulation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.60, n.2, p.295-300, 1983.
- LEFEBVRE, J. – Formulation et gestion de la qualité en margarinerie. *Rev. Fr. Corps Gras*, Paris, v.30, n.2, p.59-65, 1983a.
- LEFEBVRE, J. – Finished product formulation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.60, n.2, p.295-300, 1983b.
- LIDA, H.M.D.N., ALI, A.R.M. Physicochemical characteristics of palm-based oil

- blends for the production of reduced fat spreads. *Journal of American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.75, n.11, p.1625-1631, 1998.
- NASSU, R. T. Estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Campinas, 1994. 93p. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- NESARETNAM, K.; STEPHEN, R.; DILS, R. DARBRE, P. Tocotrienols inhibit the growth of human breast cancer cells irrespective of estrogen receptor status. *Lipids*. 33 (5): 461-469, 1998.
- NORAINI, I., EMBONG, M. S., AMINAH, A., ALI, M. D., MAIMON, C. H. Physical characteristics of shortenings based on modified palm oil, milkfat, and low melting milkfat fraction. *Fat Sci. Technol.*, Kuala Lumpur, v. 97, n.7/8, p. 253-260, 1995.
- ONG, A. S. H., CHOO, Y. M., OOI, C. K. Developments in palm oil. In: HAMILTON, R. J. *Developments in oils and fats*. Liverpool:Blackie Academic & Professional, 1995. p. 153-191.
- RITTNER, H. *Óleo de palma: processamento e utilização*. São Paulo, 1ª ed., 1996. 320p.
- TIMMS, R.E. - Physical properties of oils and mixtures of oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.62, n.2, p.241-248, 1985.
- WEISS, T.J. - *Food oils and their uses*. 2. ed. Westport: AVI, 1983a. p.187-209.
- WEISS, T.J. - *Food oils and their uses*. 2. ed. Westport: AVI, 1983b. p.1-33.
- WOERFEL, J. B. Formulation of soy oil products. *Grasas y Aceites*, Sevilla, v. 46, n. 6, p. 357-365, June, 1995.
- YOUNG, F.V.K. - Interchangeability of fats and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.62, n.2, p.372-376, 1985.
- ZEITOUN, M. A. M.; NEFF, W. E.; LIST, G. R.; MOUNTS, T. L. Physical properties of interesterified fat blends. *Journal of American Oil Chemists' Society*. Champaign, v.70, n.5, p.467-471, 1993.
- ZHANG, J.; WANG, C. R.; DAI, J.; CHEN, X. S.; GE, K. Y. Palm oil diet may benefit mildly hypercholesterolaemic Chinese adults. *Asia Pacific J. Clin. Nutr.*

6; 1: 22-25. 1997a.

ZHANG, J.; WANG, P.; WANG, C. R.; CHEN, X. S.; GE, K. Y.
Nonhypercholesterolemic effects of a palm oil diet in Chinese adults. *J. Nutr.*
127(3): 5095-5135. 1997b.

3. INTERESTERIFICAÇÃO

3.1. LIPÍDIOS ESTRUTURADOS OBTIDOS POR INTERESTERIFICAÇÃO DE MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS DE GORDURAS DE PALMA, PALMISTE E TRIACILGLICERÓIS DE CADEIA MÉDIA

I. INTRODUÇÃO

Nas duas últimas décadas foi dada muita atenção aos efeitos negativos causados à saúde humana associados ao consumo excessivo de certos óleos e gorduras, particularmente em adultos. Contudo, recentemente tem sido verificado que o consumo de certos óleos e gorduras tem efeitos positivos à saúde, por conterem compostos que são essenciais para o crescimento, manutenção da saúde e prevenção de doenças, em crianças e adultos (WILLIS & MARANGONI, 1999). Alimentos funcionais, dos quais os lipídios estruturados fazem parte, são alimentos ou ingredientes de alimentos que podem proporcionar um efeito benéfico para a saúde, além dos nutrientes básicos que eles contém (HASLER, 1998). Lipídios estruturados podem ser definidos como triacilgliceróis reestruturados ou modificados para alterar a composição em ácidos graxos e/ou sua distribuição nas moléculas de glicerol, por métodos químicos ou enzimáticos (LEE & AKOH, 1998). Com o aumento do conhecimento sobre os efeitos dos ácidos graxos relacionados ao comprimento de cadeia, insaturação e distribuição estereoespecífica no metabolismo e saúde, há crescente interesse em usar óleos e gorduras para o tratamento e prevenção de doenças, bem como para a melhoria da saúde (WILLIS et al., 1998). Lipídios estruturados permitem obter alguma propriedade desejável, como valor calórico reduzido ou comportamento de fusão alterado. Embora a maioria dos lipídios estruturados seja usada atualmente para aplicações médicas, alguns estão sendo utilizados em alimentos, como produtos de confeitaria e chocolates (HAUMANN, 1997). Um exemplo de lipídio estruturado é o produto denominado Salatrim (nome genérico) ou Benefat (nome comercial da empresa Nabisco), obtido por interesterificação de mistura de triacilgliceróis de cadeia curta e longa. É um produto de valor calórico reduzido (cerca de 5 kcal/g) utilizado em chocolates (coberturas e recheios), laticínios, sorvetes e “snacks” (GUNSTONE, 1998; HAUMANN, 1997). O valor nutricional de um

triacilglicerol depende tanto da composição em ácidos graxos como da distribuição posicional dos grupos acil na molécula (MU et al., 1998). Os lipídios estruturados podem propiciar o meio mais efetivo de fornecer ácidos graxos desejados para fins nutritivos ou terapêuticos, visando doenças específicas ou condições metabólicas anormais. Também podem ser sintetizados para melhorar ou alterar as características físicas e/ou químicas dos triacilgliceróis, tais como ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida, viscosidade, consistência, índices de iodo e de saponificação. As posições estereoespecíficas dos ácidos graxos nas moléculas de glicerol são importantes tanto para as propriedades metabólicas quanto para as propriedades físicas dos lipídios estruturados. A distribuição estereoespecífica nas moléculas de triacilgliceróis, bem como a saturação e o comprimento da cadeia são aspectos importantes em relação aos efeitos metabólicos dos lipídios. Como a simples mistura física resulta na retenção das velocidades de absorção original dos triacilgliceróis individuais, a composição estrutural diferente dos lipídios estruturados pode levar a velocidades de hidrólise e absorção diferentes. Os lipídios estruturados podem fornecer ácidos graxos de cadeia média como fonte de energia de metabolismo rápido, e ácidos graxos de cadeia longa como ácidos graxos essenciais aos pacientes (LEE & AKOH, 1998; HAUMANN, 1997; LEE & AKOH, 1998a). A composição e posição dos ácidos graxos nos triacilgliceróis podem afetar intensamente a biodisponibilidade e digestibilidade das gorduras, tanto em crianças como em adultos (WILLIS et al., 1998).

A síntese de lipídios estruturados contendo ácidos graxos de cadeia longa e média tem sido recentemente estudada por diversos autores, principalmente empregando a via enzimática (NIETO et al., 1999; SHIEH et al., 1995; AKOH & YEE, 1997; HUANG & AKOH, 1996, 1996a; LEE & AKOH, 1997, 1998, 1998a; FOMUSO & AKOH, 1997, 1998; XU et al., 1998a, 1998b, 1998c, 1998d, 1999; MU et al., 1998; WILLIS & MARANGONI, 1999; SHIMADA et al., 1999; MANGOS et al., 1999; JENNINGS & AKOH, 1999).

A partir do fato de que os lipídios produzidos pelas plantas e pelos animais nem sempre são necessariamente ideais para o consumo humano *in natura* ou para a aplicação em produtos com características físico-químicas definidas, torna-se imprescindível que a maioria destes lipídios sofra algum tipo de modificação

tecnológica ou biológica antes de seu uso como alimento a fim de obter propriedades e características desejáveis (GUNSTONE, 1999). A mistura e a interesterificação são exemplos de métodos de modificação de óleos e gorduras, sendo empregados em larga escala industrial. Segundo MINATO et al. (1997) o primeiro passo para o entendimento dos sistemas de múltiplos componentes gordurosos é o estudo dos sistemas binários da maioria dos triacilgliceróis presentes, os quais revelam a natureza das interações moleculares entre os materiais componentes em dimensões macro e microscópicas.

Os objetivos deste trabalho foram: a) obter lipídios estruturados por interesterificação química a partir de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, de palmiste e triacilgliceróis de cadeia média; b) analisar e comparar as interações entre os componentes dos produtos gordurosos interesterificados.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Foram utilizadas gorduras vegetais refinadas de palma e de caroço de palma (gentilmente cedidas pela empresa Agropalma S.A.) e triacilgliceróis de cadeia média (Trigliceril CM®), comercializados pela empresa Support Produtos Nutricionais Ltda. Foram efetuadas misturas com estes três componentes em proporções variadas conforme mostra a Tabela I.

Tabela I. Planejamento experimental das misturas de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média.

Amostras (n°)	Componentes (proporção p/p)		
	x1 (TCM)	x2 (Óleo de palma)	x3 (Óleo de Palmiste)
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	1/2	1/2	0
5	1/2	0	1/2
6	0	1/2	1/2
7	1/3	1/3	1/3
8	2/3	1/6	1/6
9	1/6	2/3	1/6
10	1/6	1/6	2/3

Reação de interesterificação

As amostras foram previamente fundidas em forno de microondas até a completa fusão dos cristais (60-70°C). A seguir, 320g de cada amostra foram secas em evaporador rotativo durante 30 min, à temperatura entre 90-95°C. Posteriormente, foi adicionado 0,75% de catalisador (metóxido de sódio). A reação de interesterificação foi efetuada sob pressão reduzida (56mm de Hg), à temperatura entre 60 a 65°C durante 60 min., sob agitação. Ao final da reação, foram adicionados 3 mL de água destilada com o propósito de inativar o catalisador. Após adição de kieselgur e sulfato de sódio, as amostras foram filtradas a quente com papel de filtro com a finalidade de retirar a umidade, sabões e compostos escuros formados. Não foi realizada a refinação das amostras após a reação de interesterificação química, ou seja, os produtos obtidos foram analisados sob a forma bruta.

Consistência

Para esta análise seguiu-se o método oficial da AOCS Cc 16-60.

A medida da consistência foi efetuada por meio de teste de penetração com cone de acrílico de ângulo de 45°, em analisador de textura TA-XT2, da Stable Micro Systems, controlado por microcomputador.

As amostras foram aquecidas à temperatura de 60-70°C em forno de microondas até a completa fusão dos cristais, sendo acondicionadas em béqueres de 250 mL. O condicionamento foi efetuado por 24 horas em geladeira (5-8°C) e, em seguida, durante 24 horas em estufas com temperatura controlada (5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C).

Os testes foram conduzidos nas seguintes condições:

- Determinação da força em compressão:
- Distância: 10,0 mm;
- Velocidade: 2,0 mm/s;
- Tempo de penetração: 5s;
- Triplicata: em três pontos diferentes para cada amostra.

Para realizar a conversão dos dados de penetração em um parâmetro independente do peso e do tipo de cone, utilizou-se a equação proposta por HAIGHTON (1959), para o cálculo da consistência:

$$C = K.W/p^{1,6}$$

Onde: C = consistência, em g/cm²;

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

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

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

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

$$C = 4700 \times W/100^{1,6}$$

Onde: C = consistência, em g/cm²;

W = força em compressão, em g, para tempo igual a 5 segundos.

Conteúdo de gordura sólida

A determinação foi realizada segundo a AOCS, método Cd 16b-93 (1996). Foi utilizado o método direto, sendo que as leituras das amostras foram feitas em série nas temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35 e 40°C. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Maran Ultra Benchtop, de baixa resolução (20 MHz).

Composição em ácidos graxos

A análise da composição em ácidos graxos foi realizada em cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 3400 CX, equipado com detector de ionização de chama e

integrador eletrônico, modelo CG-300. Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida VA-WAX (Varian), com 30 metros de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno e fase estacionária de polietilenoglicol (0,25µm de espessura). As condições foram: injeção “split”, razão de 50:1; temperatura da coluna: 150°C por 11 minutos, programada até 210°C a uma razão de 3°C por minuto; gás de arraste: hélio, a uma vazão de 1,5 mL por minuto; gás “make-up”: hélio a 30mL por minuto; temperatura do injetor: 250°C; temperatura do detector: 280°C. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos. A composição quantitativa foi realizada por normalização de área, sendo expressa em porcentagem em massa.

Diagramas triangulares

Aplicou-se um modelo de regressão múltipla, do tipo cúbico especial (HARE, 1974), para misturas de óleos e gorduras, representado pela seguinte equação:

$$Y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3$$

Onde:

Y = resposta;

β = coeficientes gerados por regressão múltipla;

x = proporção do componente (Tabela I).

Utilizou-se, ainda, o aplicativo Statgraphics versão 2.6 que gerou os coeficientes para o modelo, além de apresentar seus níveis de significância, coeficientes de determinação e análise de variância.

O diagrama triangular foi construído utilizando o aplicativo Mixplot (BARROS NETO et al., 1996).

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela II apresenta a composição em ácidos graxos das gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média, e dos lipídios estruturados obtidos pela interesterificação. Os resultados exprimem a média de duas determinações. As

composições em ácidos graxos das gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média, de modo geral, estão de acordo com os limites encontrados na literatura e dentro das especificações comerciais dos fabricantes (TIMMS, 1985; NORAINI, 1995; GUNSTONE et al., 1994; ONG et al., 1995; GOH, 1994; BAILEY, 1996; BERGER, ONG, 1985; NASSU, 1994; DUNS, 1985; CHONG, SIEW, 1994; RITTNER, 1996; ZEITOUN, 1993). A legislação brasileira (BRASIL, 1999) estabelece as características de identidade dos óleos de palma e de palmiste.

Foram obtidos lipídios estruturados contendo de 3,6 a 66,9% de ácidos graxos de cadeia média (C8:0 e C10:0). Óleos e gorduras com alta concentração de ácidos graxos de cadeia média são usados no tratamento de deficiências de absorção de gorduras e dificuldades metabólicas relacionadas a AIDS, fibrose cística, cirrose e anorexia. Também são usados em formulações parenterais em cirurgias, em problemas respiratórios e em pacientes severamente desnutridos. As principais desvantagens associadas com o consumo de ácidos graxos de cadeia média são sua toxicidade em altas concentrações, sua falta de ácidos graxos essenciais e seu potencial para induzir acidose. Para superar estes problemas, são incorporados em óleos e gorduras na forma de lipídios estruturados, contendo ácidos graxos de cadeia média nas posições sn-1 e sn-3 e um ácido graxo de cadeia longa na posição sn-2. Emulsões para uso parenteral contendo lipídios estruturados propiciam a mesma ou mais eficiente utilização de gordura do que emulsões contendo somente triacilgliceróis de cadeia longa (WILLIS et al., 1998; AKOH, 1995).

Há evidências de que a incorporação de ácidos graxos de cadeia média em lipídios estruturados, utilizando métodos enzimáticos ou químicos, propicia uma fonte nutricional mais benéfica destes ácidos graxos do que a simples mistura, embora alguns autores não tenham encontrado diferenças nos efeitos metabólicos entre os lipídios estruturados e as misturas de mesma composição (WILLIS et al., 1998).

Lipídios estruturados produzidos por via química têm custo de US\$ 2-4/kg. A interesterificação química é barata e fácil de aumentar a escala. Contudo, a reação não tem especificidade e oferece pouco ou nenhum controle sobre a distribuição posicional dos ácidos graxos no produto final (WILLIS & MARANGONI, 1999).

As aplicações de lipases na produção de lipídios estruturados estão associadas a

várias vantagens, incluindo: eficiência das lipases sob condições de reação suaves; catálise de reações específicas, decorrentes de seletividade e regioespecificidade; reutilização de enzimas imobilizadas; redução da poluição ambiental; disponibilidade de lipases de várias fontes; possibilidade de melhorar as lipases por engenharia genética (XU et al., 1999). Contudo, as dificuldades associadas com o controle e com o aumento de escala, bem como o alto custo das lipases (US\$ 300-1000/kg), tem diminuído seu largo uso industrial como catalisador de modificação de alimentos lipídicos (WILLIS & MARANGONI, 1999). Além disso, os processos disponíveis apresentam baixa eficiência (XU et al., 1998).

Tabela II. Composição em ácidos graxos das gorduras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados.

Ácidos Graxos	Amostras (n°)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6:0	0,2	-	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
8:0	51,5	-	3,0	22,7	25,7	1,8	15,6	36,5	8,4	11,1
10:0	47,5	-	3,2	20,8	22,7	1,8	14,4	30,4	7,2	9,8
12:0	0,8	0,2	46,3	0,4	26,0	25,0	17,0	9,3	8,2	34,4
13:0	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
14:0	-	0,8	15,7	0,7	8,7	8,3	6,0	3,2	3,3	10,9
16:0	-	43,5	9,4	24,0	5,0	25,6	18,7	8,7	31,0	12,7
16:1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	0,1	-	0,1	0,1
17:0	-	-	-	0,1	-	0,1	0,1	-	0,1	-
18:0	-	4,4	2,5	2,4	1,3	3,3	2,5	1,0	3,5	2,1
18:1	-	42,0	16,7	23,8	8,9	28,4	21,3	8,9	31,6	15,9
18:2	-	8,4	2,5	4,7	1,4	5,3	4,0	1,7	6,2	2,7
18:3	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
20:0	-	0,4	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1
21:0	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	0,1
22:1	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-

A Tabela III apresenta os dados percentuais do conteúdo de gordura sólida das amostras individuais e dos lipídios estruturados em função da temperatura. O componente oleoso Trigliceril CM®, por ser líquido, não apresentou conteúdo de gordura sólida a qualquer temperatura, por isso, não consta na referida tabela. Com o aumento da temperatura, os valores do conteúdo de gordura sólida tenderam a diminuir pela aproximação das gorduras sólidas do estado líquido. Considerando-se os resultados obtidos, observou-se que houve aumento no conteúdo de gordura sólida da gordura de palma e diminuição deste parâmetro para a gordura de palmiste, em comparação com as amostras anteriormente ao processo de interesterificação. De maneira geral, para os lipídios estruturados, o conteúdo de gordura sólida diminuiu, em comparação com as amostras anteriormente ao processo de interesterificação. Para a amostra 6 às temperaturas de 20, 25 e 30°C, o conteúdo de gordura sólida aumentou em relação à gordura não interesterificada (D'AGOSTINI et al., 2000). As variações no conteúdo de gordura sólida em função da interesterificação são decorrentes de variações nos teores de triacilgliceróis trisaturados e disaturados-monoin saturados de cadeia longa (HOFFMANN, 1989; WIEDERMANN, 1978; BESSLER & ORTHOEFER, 1983).

Tabela III. Conteúdo de gordura sólida (%) das amostras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados, em função da temperatura.

Amostras (n°)	Temperaturas (°C)					
	10	20	25	30	35	40
2	55,3	32,25	18,25	13,80	8,75	0
3	60,35	27,10	6,7	0	-	-
4	6,45	1,0	0,1	0	-	-
5	1,90	0	-	-	-	-
6	48,55	23,05	12,15	2,95	0	-
7	7,85	0,4	0	-	-	-
8	0	-	-	-	-	-
9	28,35	10,35	5,35	2,70	0,8	0
10	28,05	5,65	0,15	0	-	-

A Tabela IV apresenta os dados da consistência das gorduras individuais após a interesterificação e dos lipídios estruturados, calculados como tensão inicial em g/cm^2 , em função da temperatura. As gorduras comportam-se como sólidos rígidos até que a tensão de deformação exceda a tensão inicial, quando começam a fluir como um líquido viscoso (DEMAN, BEERS, 1988). Com o aumento gradativo de temperatura, os valores da consistência tenderam a diminuir pela aproximação das gorduras do estado líquido. É possível comparar as amostras em função da propriedade subjetiva de espalhabilidade, usando critérios pré-estabelecidos. Produtos com consistência na faixa de 200 a 800 g/cm^2 são os mais satisfatórios do ponto de vista de espalhabilidade.

Tabela IV. Consistência (g/cm^2) das gorduras individuais após a interesterificação e dos lipídios estruturados, em função da temperatura.

Amostras (nº)	Temperaturas (°C)						
	5	10	15	20	25	30	35
2	16788	6364	3224	1257	297	92	39
3	12070	9694	3197	1604	113	0	-
4	875	285	0	-	-	-	-
5	0	-	-	-	-	-	-
6	7755	5907	2574	1776	400	68	0
7	163	0	-	-	-	-	-
8	0	-	-	-	-	-	-
9	2417	1693	584	131	0	-	-
10	1862	483	68	42	0	-	-

A Tabela V apresenta os coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais do conteúdo de gordura sólida após a reação de interesterificação. Os coeficientes não-significativos ($p > 0,05$) foram eliminados. Os resultados indicaram que as respostas analisadas não foram dependentes das interações

entre os três componentes, pois os coeficientes β_{123} não foram significativos. Observa-se que a amostra 1, sendo o componente líquido (TCM), não contribuiu estatisticamente para o conteúdo de gordura sólida a qualquer temperatura. O mesmo ocorreu com a gordura de palmiste às temperaturas de 25, 30 e 35°C, quando esta se encontrava no estado líquido. O conteúdo de gordura sólida dependeu da gordura de palma, em todas as temperaturas analisadas. A interação binária entre TCM e palma nos lipídios estruturados somente não foi significativa à temperatura de 20°C. A interação binária entre TCM e palmiste somente foi significativa às temperaturas de 10 e 20°C, pois a gordura de palmiste apresenta ponto de fusão ao redor de 25°C. A interação binária entre palma e palmiste foi significativa somente a 30 e 35°C. Todos os coeficientes significativos das interações binárias foram negativos, caracterizando um efeito antagônico, típico de interações eutéticas entre gorduras. O conteúdo de gordura sólida dependeu, portanto, das gorduras de palma e palmiste e das interações binárias entre as três gorduras. Os coeficientes das interações entre as gorduras de palma e palmiste interesterificadas demonstraram valores absolutos menores (16,6 e 17,2), quando comparados aos coeficientes das misturas binárias entre elas (61,1 e 47,6), antes da interesterificação (D'AGOSTINI et al., 2000). Este efeito é decorrente do rearranjo das moléculas de triacilgliceróis destas gorduras, diminuindo o efeito eutético (GIOIELLI & BARUFFALDI, 1987).

O sistema eutético é o mais comumente encontrado em misturas de gorduras, sendo exemplos as misturas PPP/StStSt, POSt/POP, StOSt/StStO, EEE/StOSt, POSt/PStO e PPP/StOSt. Estes sistemas tendem a ocorrer quando os componentes diferem em volume molecular e forma polimórfica, mas não acentuadamente no ponto de fusão. No sistema eutético, a solubilidade no estado sólido não é completa (TIMMS, 1984).

Apesar de serem originados do mesmo fruto, misturas binárias entre gorduras de palma e de palmiste sempre levam à formação de compostos eutéticos. Estas duas gorduras diferem quanto ao comprimento médio da cadeia carbônica e, conseqüentemente, quanto aos pesos moleculares dos ácidos graxos que prevalecem na sua composição, além de apresentarem formas polimórficas também diferentes (o óleo de palmiste cristaliza na forma β , enquanto que o óleo de palma cristaliza na forma

β'). Dessa forma, o empacotamento molecular na rede cristalina fica dificultado, ocasionando o amolecimento característico do efeito eutético. Contudo, este amolecimento pode ser útil, como em margarinas formuladas com misturas de óleo de palma e gorduras láuricas (YOUNG, 1985), ou na melhoria da estabilidade ao frio de frações líquidas de óleo de palma e, ainda, na formulação de recheios onde a maciez e o amolecimento são aspectos desejáveis (ARCHIER, BOUVRON, 1977). Por outro lado, a incompatibilidade entre manteiga de cacau e seus substitutos provoca amolecimento e modificações na estrutura cristalina de chocolates durante o armazenamento (LANNES, GIOIELLI, 1995).

Tabela V. Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais do conteúdo de gordura sólida, após o processo de interesterificação.

Resultados	Coeficientes							
	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}	R^2
CGS a								
10°C	0	55,0	59,9	-82,8	-111,4	0	0	0,998
20°C	0	31,3	26,3	0	-53,3	0	0	0,985
25°C	0	21,6	0	-43,5	0	0	0	0,969
30°C	0	13,3	0	-27,8	0	-16,6	0	0,983
35°C	0	8,0	0	-17,2	0	-17,2	0	0,969

Os modelos estatísticos do conteúdo de gordura sólida a diferentes temperaturas estão representados nas Figuras de 1 a 4, em diagramas triangulares, onde são indicadas as curvas de nível (linhas unindo pontos de resposta de igual valor). Os três vértices correspondem às respostas das gorduras de palma, de palmiste e dos triacilgliceróis de cadeia média originais interesterificados. Os pontos sobre os lados do triângulo equilátero representam os resultados das misturas binárias rearranjadas. Na região interna encontram-se as respostas referentes às misturas ternárias rearranjadas. Os diagramas triangulares permitem encontrar uma mistura ótima ou

escolher entre misturas alternativas, dependendo de considerações econômicas ou de outra ordem, como disponibilidade das matérias-primas (HARE, 1974). Tomando-se como exemplo o diagrama da Figura 2, para se obter uma mistura interesterificada com conteúdo de gordura sólida em faixa compreendida entre 10 a 12%, à temperatura de 20°C, entre inúmeras outras opções, são apresentadas diferentes proporções de misturas, descritas na Tabela VI.

Tabela VI. Proporção (%) de cada componente original para obtenção de misturas interesterificadas com conteúdo de gordura sólida entre 10 a 12% à temperatura de 20°C.

Proporção (%)			Conteúdo de Gordura Sólida (%)
TCM (x1)	Palma (x2)	Palmiste (x3)	
0,25	0,05	0,70	10,6
0,25	0,10	0,65	11,5
0,30	0,15	0,55	10,4
0,30	0,20	0,50	11,4
0,35	0,25	0,40	10,9
0,45	0,30	0,25	10,0
0,40	0,30	0,30	10,9
0,35	0,30	0,35	12,1
0,65	0,35	0,00	11,0
0,60	0,35	0,05	10,7
0,55	0,35	0,10	10,7
0,50	0,35	0,15	10,9
0,45	0,35	0,20	11,4

Uma maneira prática para se encontrar a combinação ideal dos componentes, quando houver a necessidade simultânea de uma gordura com dois ou mais parâmetros físico-químicos específicos, é através da superposição de diagramas, definida pelo ponto de encontro das linhas de resposta tomadas como especificações (BRAGA NETO et al., 1995). Quando a propriedade tomada como resposta define um modelo perfeito de mistura, as linhas nos diagramas triangulares são retas paralelas e eqüidistantes, para os mesmos intervalos de variação. Isto significa que a propriedade

é proporcional à quantidade de cada componente da mistura. Conforme pode ser verificado pelos diagramas das Figuras de 1 a 4, não houve um modelo perfeito de mistura definido pelo conteúdo de gordura sólida às temperaturas de 10, 20, 25 e 30°C. O efeito eutético pode ser visualizado pela depressão nas curvas do diagrama representado na Figura 2. Onde há uma depressão mais acentuada, maior o efeito eutético e, conseqüentemente, menor será o conteúdo de gordura sólida, pois a incompatibilidade entre as gorduras no estado sólido dificulta a cristalização (TIMMS, 1984).

As Figuras de 1 a 4 apresentam os diagramas triangulares para o conteúdo de gordura sólida após a interesterificação, às temperaturas de 10, 20, 25 e 30°C, respectivamente.

Figura 1. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 10°C, após a interesterificação.

Figura 2. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 20°C, após a interesterificação.

Figura 3. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 25°C, após a interesterificação.

Figura 4. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 30°C, após a interesterificação.

IV. AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo auxílio financeiro e pelas bolsas concedidas aos autores.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKOH, C.C. - Structured lipids - enzymatic approach. *INFORM*, v.6, n.9, p.1055-1061, 1995.
- AKOH, C. C.; YEE, L. N. – Enzymatic synthesis of position-specific low-calorie structured lipids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.74 n.11 p.1409-1413, 1997.
- AOCS. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society*. Champaign, 5. ed., 1996.
- ARCHIER, P., BOUVRON, C. - Application à l'amélioration de la stabilité au froid

- d'huiles fluides de palme. *Oléagineux*, Paris, v.32, n.8/9, p.387-390, 1977.
- BAILEY, A. E. - *Industrial oil and fat products*. v.2, 5. ed., New York, 1996. p.276-282.
- BARROS NETO, B, SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas:UNICAMP, 1996. 299p.
- BERGER, K. G., ONG, S. H. The industrial uses of palm and coconut oils. *Oléagineux*, Paris, v. 40, n.12, p.613-621, 1985.
- BESSLER, T.R., ORTHOEFER, F.T. - Providing lubricity in food fat systems. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.60, n.10, p.1765-1768, 1983.
- BRAGA NETO, J. A.; SILVA, R. S. F.; IDA, E. I. – Propriedades funcionais de ingredientes alimentares usando modelos para misturas. 2. Formação e estabilidade de espumas. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v.15, n.1, p.6-10, 1995.
- BRASIL. Leis, decretos, etc. Portaria SVS/MS. Resolução nº 129/99 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. In: COMPÊNDIO da legislação de alimentos: consolidação das normas e padrões de alimentos. São Paulo: ABIA, 1999. Seção: 1, p.23-29.
- CHONG, C. L.; SIEW, W. L. Chemical and physical properties of palm kernel oil. In: *Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications*, 1994. p. 79-83.
- D'AGOSTINI, D.; FERRAZ, R. C.; GIOIELLI, L. A. Consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. *Rev. Bras. Ciênc. Farmac.*, São Paulo, 2000. Submetido à publicação.
- DEMAN, J.M., BEERS, A.M. – Fat crystal networks: structure and rheological properties. *J. Texture Stud.*, Westport, v.18, n.4, p.303-318, 1988.
- DUNS, M. L. Palm oil in margarines and shortenings. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.62, n.2, p.408-410, 1985.
- FOMUSO, L. B.; AKOH, C. C. – Enzymatic modification of triolein: incorporation of caproic and butyric acids to produce reduced-calorie structured lipids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.74 n.3, p.269-272, 1997.
- FOMUSO, L. B.; AKOH, C. C. – Structured lipids: lipase-catalyzed interesterification

- of tricaproin and trilinolein. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.3, p. 405-410, 1998.
- GIOIELLI, L.A. & BARUFFALDI, R. - Interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê: Influência nos pontos de fusão e de amolecimento e no índice de gordura sólida. *Rev. Farm. Bioquím. Univ. S. Paulo*, São Paulo, v.23, n.1, p.41-51, 1987.
- GOH, E. M. Formulation of lauric oil-containing food products and their performance. In: *Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications*, 1994. p. 98-103.
- GUNSTONE, F.D. - Movements towards tailor-made fats. *Progr. Lipid Res.*, v.37, n.5, p.277-305, 1998.
- GUNSTONE, F.D. – Enzymes as biocatalysts in the modification of natural lipids. *J. Sci. Food Agric.*, v.79, n.12, p.1535-1549, 1999.
- GUNSTONE, F.D., HARWOOD, J. L., PADLEY, F. B. *The lipid handbook*. 2 ed. London: Chapman & Hall, 1994. 551 p.
- HAIGHTON, A. J. – The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v. 36, n.8, p.345-348, 1959.
- HARE, L.B. - Mixture designs applied to food formulation. *Food Technol.*, Chicago, v.28, n.3, p.50-62, 1974.
- HASLER, C.M. - Functional foods: their role in disease prevention and health promotion. *Food Technol.*, Chicago, v.52, n.11, p.63-70, 1998.
- HAUMANN, B. F. Structured lipids allow fat. *Inform*, Champaign, v.8, n.10, p.1004-1011, 1997.
- HOFFMANN, G. - *The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products*. London: Academic Press, 1989. p.1-28.
- HUANG, K. H.; AKOH, C. C. – Enzymatic synthesis of structured lipids: transesterification of triolein and caprylic acid ethyl ester. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.73 n.2, p.245-250, 1996.
- HUANG, K. H.; AKOH, C. C. – Optimization and scale-up of enzymatic synthesis of structured lipids using RSM. *J. Food Sci.*, Chicago, v.61 n.1, p.137-141, 1996a.

- JENNINGS, B. H.; AKOH, C. C. – Enzymatic modification of triacylglycerols of high eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids content to produce structured lipids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.76 n.10, p.1133-1137, 1999.
- LANNES, S.C.S., GIOIELLI, L.A. Características físico-químicas da manteiga de cacau e sucedâneos comerciais. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v.15, n. 1, p.89-94, 1995.
- LEE, K. T.; AKOH, C. C. Effects of selected substrate forms on the synthesis of structured lipids by two immobilized lipases. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.74 n.5, p.579-584, 1997.
- LEE, K. T.; AKOH, C. C. Solvent-free enzymatic synthesis of structured lipids from peanut oil and caprylic acid in a stirred tank batch reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75 n.11, p.1533-1537, 1998.
- LEE, K. T.; AKOH, C. C. Characterization of enzymatically synthesized structured lipids containing eicosapentaenoic, docosahexaenoic, and caprylic acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75 n.4, p.495-499, 1998a.
- MANGOS, T. J.; JONES, K. C.; FOGLIA, T. A. Lipase-catalyzed synthesis of structured low-calorie triacylglycerols. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.76 n.10, p.1127-1132, 1999.
- MINATO, A., UENO, S., YANO, J., SMITH, K., SETO, H., AMEMIYA, Y., SATO, K. Thermal and structural properties of sn-1,3-dipalmitoyl-2-oleoylglycerol and sn-1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol binary mixtures examined with synchrotron radiation X-ray diffraction. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.74 n.10, p.1213-1220, 1997.
- MU, H.; XU, X.; HOY, C. E. – Production of specific-structured triacylglycerols by lipase-catalyzed interesterification in a laboratory-scale continuous reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75 n.9, p.1187-1193, 1998.
- NASSU, R. T. Estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Campinas, 1994. 93p. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- NIETO, S.; SANHUEZA, J.; VALENZUELA, A. Synthesis of structured

- triacylglycerols containing medium-chain and long-chain fatty acids by interesterification with a stereospecific lipase from *Mucor miehei*. *Grasas y Aceites*, v.50, p.199-202, 1999.
- NORAINI, I., EMBONG, M. S., AMINAH, A., ALI, M. D., MAIMON, C. H. Physical characteristics of shortenings based on modified palm oil, milkfat, and low melting milkfat fraction. *Fat Sci. Technol.*, Kuala Lumpur, v. 97, n.7/8, p. 253-260, 1995.
- ONG, A. S. H., CHOO, Y. M., OOI, C. K. Developments in palm oil. In: HAMILTON, R. J. *Developments in oils and fats*. Liverpool:Blackie Academic & Professional, 1995. p. 153-191.
- RITTNER, H. *Óleo de palma: processamento e utilização*. São Paulo, 1^a ed., 1996. 320p.
- SHIEH, C. J.; AKOH, C. C.; KOEHLER, P. E. Four-factor response surface optimization of the enzymatic modification of triolein to structured lipids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.72 n.6, p.619-623, 1995.
- SHIMADA, Y.; SUENAGA, M.; SUGIHARA, A. Continuous production of structured lipid containing γ -linolenic and caprylic acids by immobilized *Rhizopus delemar* lipase. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.76 n.2, p.189-193, 1999.
- TIMMS, R.E. Phase behaviour of fats and their mixtures. *Prog. Lipid Res.*, Oxford, v.23, n.1, p.1-38, 1984.
- TIMMS, R.E. Physical properties of oils and mixtures of oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.62, n.2, p.241-248, 1985.
- WIEDERMANN, L.H. Margarine and margarine oil, formulation and control. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.55, n.11, p.823-829, 1978.
- WILLIS, W.M., LENCKI, R.W., MARANGONI, A.G. Lipid modification strategies in the production of nutritionally functional fats and oils. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, v.38, n.8, p.639-674, 1998.
- WILLIS, W. M.; MARANGONI, A. G. Assessment of lipase and chemically catalyzed lipid modification strategies for the production of structured lipids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.76, n.4, p.443-450, 1999.

- XU, X.; SKANDS, A. R. H.; NISSEN, J. A.; HOY, C. E. Production of specific structured lipids by enzymatic interesterification: optimization of the reaction by response surface design. *Fett/Lipid*, Weinheim, v. 100, n.10, p.463-471, 1998.
- XU, X.; BALCHEN, S.; HOY, C. E.; NISSEN, J. A. Production of specific-structured lipids by enzymatic interesterification in a pilot continuous enzyme bed reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.11, p. 1573-1579, 1998a.
- XU, X.; SKANDS, A. R. H.; HOY, C. E.; MU, H.; BALCHEN, S.; NISSEN, J. A. Production of specific-structured lipids by enzymatic interesterification: elucidation of acyl migration by response surface design. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.9, p.1179-1185, 1998b.
- XU, X., BALCHEN, S., HOY, C. E., NISSEN, J. A. Pilot batch production of specific-structured lipids by lipase-catalyzed interesterification: preliminary study on incorporation and acyl migration. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.2, p.301-308, 1998c.
- XU, X., SKANDS, A.R.H., ADLER-NISSEN, J., HOY, C.E. Production of specific-structured lipids by enzymatic interesterification: optimization of the reaction by response surface design. *Fett-Lipid*, v.100, n.10, p.463-471, 1998d.
- XU, X.; UM, H.; SKANDS, A. R. H.; HOY, C. E.; NISSEN, J. A. Parameters affecting diacylglycerol formation during the production of specific-structured lipids by lipase-catalyzed interesterification. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.76, n.2, p.175-181, 1999.
- YOUNG, F.V.K. Interchangeability of fats and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.62, n.2, p.372-376, 1985.
- ZEITOUN, M. A. M.; NEFF, W. E.; LIST, G. R.; MOUNTS, T. L. Physical properties of interesterified fat blends. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.70, n.5, p.467-471, 1993.

3.2. DISTRIBUIÇÃO ESTEREOESPECÍFICA DE LIPÍDIOS ESTRUTURADOS A PARTIR DE GORDURAS DE PALMA, PALMISTE E TRIACILGLICERÓIS DE CADEIA MÉDIA

INTRODUÇÃO

Lipídios estruturados são triacilgliceróis modificados obtidos através de interesterificação química ou enzimática, com a finalidade de alterar a composição em ácidos graxos e/ou sua distribuição posicional ao longo da molécula de glicerol. São sintetizados com o propósito de obter lipídios nutracêuticos que proporcionam benefícios específicos para a saúde, bem como para melhorar ou modificar as características físicas e químicas dos triacilgliceróis, além de modificar ou incrementar as propriedades nutricionais de um alimento (YANKAH & AKOH, 2000). Os lipídios estruturados tornaram-se interessantes desde que as aplicações nutricionais dos triacilgliceróis de cadeia média foram descritas. Recentemente, lipídios estruturados específicos têm atraído a atenção em termos de suas aplicações bem como de sua produção (XU et al, 1998). Lipídios estruturados específicos, tais como os obtidos através de misturas físicas de óleos vegetais convencionais e triacilgliceróis de cadeia média, têm sido amplamente utilizados em estudos de absorção e empregados em nutrição clínica, justamente devido às propriedades benéficas dos ácidos graxos de cadeia média sobre a saúde (MU et al; 1998). Os ácidos graxos de cadeia média podem ser incorporados a gorduras e óleos formando lipídios estruturados que irão conter ácidos graxos de cadeia média nas posições sn-1 e sn-3 e um ácido graxo de cadeia longa na posição sn-2. É benéfico incorporar ácidos graxos de cadeia longa monoinsaturados e poliinsaturados na posição sn-2 devido à baixa atividade da lipase pancreática com relação a estes ácidos graxos quando eles estão presentes nas posições sn-1 e sn-3 dos triacilgliceróis. Na posição sn-2 o ácido graxo é mais biodisponível, devido à ação das lipases (CARNIELLI et al., 1995), visto que são mais facilmente absorvidos como 2-monoacilgliceróis. Lipídios com esta composição são mais completos e nutricionalmente benéficos como alimento, sendo bem tolerados e mais rapidamente metabolizados que os triacilgliceróis de cadeia longa quando

incorporados às emulsões lipídicas administradas em pacientes hospitalizados, uma vez que podem fornecer ácidos graxos de cadeia média como uma rápida fonte de energia, e ácidos graxos de cadeia longa como ácidos graxos essenciais (SANDSTROM et al., 1993). Os ácidos graxos esterificados na posição sn-2 são facilmente absorvidos pelo organismo, independentemente do tipo de ácido graxo esterificado naquela posição (HAUMANN, 1997; JANDACEK et al., 1987).

Na última década, a interesterificação tem surgido como uma ferramenta imprescindível das indústrias na síntese de óleos e gorduras com características específicas e funcionalidades apropriadas para diversos fins. Este processo tecnológico pode ser alternativo à hidrogenação, principalmente devido à ausência de ácidos graxos trans nos produtos e obtenção de lipídios com características e funções únicas (HAUMANN, 1994). Entre os parâmetros utilizados nas avaliações da interesterificação destacam-se os métodos cromatográficos, incluindo-se entre eles a composição em ácidos graxos do carbono sn-2 e a composição triacilglicerídica (GUNSTONE et al., 1994).

Os óleos vegetais naturais apresentam distribuições não-aleatórias dos grupamentos acil nas posições sn-1, sn-2 e sn-3 dos triacilgliceróis, que podem afetar suas propriedades físicas e sua estabilidade oxidativa (HARP & HAMMOND, 1998). DECKER (1996) estudou o papel das posições estereoespecíficas de ácidos graxos saturados sobre a nutrição lipídica. Os ácidos graxos saturados nas posições sn-1 e sn-3 dos triacilgliceróis podem exibir diferentes padrões metabólicos devido a sua baixa absorção. Isto significa que dietas à base de gorduras contendo ácidos graxos saturados primariamente nas posições sn-1 e sn-3 (tais como manteiga de cacau, óleo de coco e óleo de palma) podem apresentar consequências biológicas muito diferentes das gorduras nas quais os ácidos graxos saturados estão primariamente na posição sn-2 (tais como a gordura do leite, a banha e o toucinho). Diferenças na localização estereoespecífica de ácidos graxos devem, por essa razão, ser uma importante consideração no planejamento e interpretação de estudos em nutrição lipídica e na elaboração de produtos alimentícios especiais.

A hidrólise enzimática de triacilgliceróis através da lipase pancreática é uma técnica utilizada para obter 2-monoacilgliceróis. A análise da composição em ácidos

graxos da posição sn-2 dos triacilgliceróis, após a hidrólise pela lipase, é geralmente empregada para avaliar a distribuição posicional dos ácidos graxos. A composição em ácidos graxos da posição sn-2 é obtida pela desacilação com lipase pancreática dos triacilgliceróis totais. A partir destes dados, o percentual de gordura interesterificada presente em uma determinada gordura ou produto gorduroso (margarina, por exemplo) pode ser estimado (MANSOUR & SINCLAIR, 1993). A ressonância nuclear magnética de alta resolução (RNM) também pode ser utilizada na determinação estrutural de ácidos graxos, seus análogos e derivados, bem como na análise estrutural de triacilgliceróis, incluindo a análise quantitativa de misturas lipídicas. Segundo LIE KEN JIE & MUSTAFA, (1997) este método permite determinar a composição de grupos acil saturados e dos ácidos oléico e linoléico nas posições sn-1,3 e sn-2 dos triacilgliceróis de óleos vegetais. Exceto pela falta de diferenciação dos ácidos graxos saturados, a técnica de ressonância nuclear magnética do ^{13}C fornece a mesma informação que a tediosa técnica de hidrólise enzimática seguida da análise de ácidos graxos.

GEORGE & ARUMUGHAN (1993) pesquisaram a distribuição posicional dos ácidos graxos nos triacilgliceróis do óleo do fruto da palma em desenvolvimento. O padrão de acumulação dos triacilgliceróis, suas composições em ácidos graxos e a distribuição posicional dos ácidos graxos nas posições sn-2 e sn-1,3 das moléculas dos triacilgliceróis nos estágios progressivos de desenvolvimento do fruto de palma foram determinados. Houve um aumento exponencial dos triacilgliceróis e de seus ácidos graxos em relação ao final do desenvolvimento do fruto. A composição em ácidos graxos dos triacilgliceróis nos estágios iniciais de desenvolvimento foi mais ou menos similar, mas diferiu apreciavelmente nos estágios posteriores, e a transição da composição em ácidos graxos com relação àquela do óleo de palma normal (fruto maduro) ocorreu cerca de 16 semanas. Todos os ácidos graxos aumentaram em termos de quantidade absoluta. Foram encontradas maiores quantidades de ácidos graxos saturados esterificados nas posições sn-1,3 e maiores teores de ácidos graxos insaturados na posição sn-2 dos triacilgliceróis. Os índices mais elevados de incorporação de C16:0 nas posições 1 e 3 foram observados durante a fase ativa da

síntese do triacilglicerol, enquanto que o ácido graxo C18:1 exibiu uma tendência contrária (houve maior incorporação na posição sn-2 do triacilglicerol).

O objetivo deste trabalho foi verificar a distribuição posicional dos ácidos graxos nos lipídios estruturados obtidos a partir das gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média.

MATERIAL

Foram utilizadas gorduras vegetais refinadas de palma e de caroço de palma (gentilmente cedidas pela empresa Agropalma S.A.) e triacilgliceróis de cadeia média, (Trigliceril CM®), comercializados pela empresa Support Produtos Nutricionais Ltda. Foram efetuadas misturas com estes três componentes em proporções variadas conforme mostra a Tabela I. Para a hidrólise foi utilizada a enzima lipase pancreática de suínos (Tipo II, crua) da empresa Sigma.

TABELA I - Planejamento experimental das misturas de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média.

AMOSTRA (Nº)	COMPONENTES (PROPORÇÃO EM MASSA)		
	x1 (TCM)	x2 (Óleo de Palma)	x3 (Óleo de Palmiste)
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	1/2	1/2	0
5	1/2	0	1/2
6	0	1/2	1/2
7	1/3	1/3	1/3
8	2/3	1/6	1/6
9	1/6	2/3	1/6
10	1/6	1/6	2/3

MÉTODOS

Foram realizados testes de hidrólise enzimática com lipase pancreática para determinação do tempo necessário de incubação para se atingir cerca de 60% de hidrólise. Para o lote de enzima utilizado, este tempo foi de 30 minutos, à temperatura de 40°C. Após a hidrólise, a técnica envolveu a separação dos ácidos graxos presentes na posição sn-2 por cromatografia em camada delgada (CCD) e foi realizada conforme metodologia descrita por CHRISTIE (1982). A banda referente aos sn-2 monoacilgliceróis foi isolada e a composição em ácidos graxos determinada por cromatografia gasosa. Esta foi realizada segundo condições descritas anteriormente, utilizando coluna capilar (D'AGOSTINI et al., 2000). A partir dos resultados obtidos foram calculados os grupos de triacilgliceróis nas amostras individuais e nas misturas antes e após a reação de interesterificação química, utilizando as teorias de distribuição 1,3-random 2-random (para as gorduras naturais) e 1,2,3-random (para os lipídios estruturados).

RESULTADOS

TABELA II - Composição em ácidos graxos das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias

Ácidos Graxos (%)	Amostras (nº)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C6:0	0,2	-	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
C8:0	51,5	-	3,0	22,7	25,7	1,8	15,6	36,5	8,4	11,1
C10:0	47,5	-	3,2	20,8	22,7	1,8	14,4	30,4	7,2	9,8
C12:0	0,8	0,2	46,3	0,4	26,0	25,0	17,0	9,3	8,2	34,4
C13:0	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
C14:0	-	0,8	15,7	0,7	8,7	8,3	6,0	3,2	3,3	10,9
C16:0	-	43,5	9,4	24,0	5,0	25,6	18,7	8,7	31,0	12,7
C16:1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	0,1	-	0,1	0,1
C17:0	-	-	-	0,1	-	0,1	0,1	-	0,1	-
C18:0	-	4,4	2,5	2,4	1,3	3,3	2,5	1,0	3,5	2,1
C18:1	-	42,0	16,7	23,8	8,9	28,4	21,3	8,9	31,6	15,9
C18:2	-	8,4	2,5	4,7	1,4	5,3	4,0	1,7	6,2	2,7
C18:3	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
C20:0	-	0,4	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1
C21:0	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	0,1
C22:1	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-

TABELA III – Composição em ácidos graxos na posição sn-2 (%) das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias

Ácidos Graxos	Amostras (nº)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C8:0	39,1	0,1	0,4	19,5	19,7	0,3	13,2	26,2	6,7	6,8
C10:0	58,7	-	1,4	29,3	30,0	0,7	20,0	39,3	10,0	10,7
C12:0	1,4	0,1	53,3	0,8	27,3	26,6	18,3	9,8	9,2	35,7
C14:0	0,8	0,6	18,3	0,7	9,6	9,5	6,6	3,7	3,6	12,4
C16:0	-	26,3	6,0	13,2	3,0	16,1	10,8	5,4	18,5	8,4
C18:0	-	2,2	0,9	1,1	0,5	1,6	1,0	0,5	1,6	1,0
C18:1	-	65,9	17,2	32,9	8,6	41,5	27,7	13,9	46,8	22,5
C18:2	-	4,1	2,5	2,1	1,3	3,3	2,2	1,1	3,1	2,4
C18:3	-	0,7	-	0,4	-	0,4	0,2	0,1	0,5	0,1

TABELA IV – Composição em ácidos graxos na posição sn-2 (%) das gorduras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados

Ácidos Graxos	Amostras (nº)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C8:0	41,9	-	2,1	13,5	15,4	1,5	11,6	21,5	4,1	5,0
C10:0	56,4	-	3,2	22,1	23,3	2,3	17,0	33,6	6,9	8,9
C12:0	1,1	-	51,2	0,8	31,0	29,3	21,8	12,6	9,6	37,0
C14:0	0,6	1,1	18,0	1,2	12,1	10,6	7,5	4,9	4,5	14,3
C16:0	-	49,1	10,7	37,4	7,6	32,7	21,9	14,2	44,2	19,0
C18:0	-	4,5	2,5	3,6	1,9	3,8	2,6	1,8	4,5	3,0
C18:1	-	38,5	10,9	18,3	7,7	17,2	15,1	9,7	22,6	11,1
C18:2	-	6,8	1,4	3,1	1,0	2,6	2,5	1,7	3,6	1,7

TABELA V – Proporção percentual de cada ácido graxo na posição sn-2 das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias

Ácidos Graxos	Amostras (nº)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C8:0	25,3	-	4,4	28,6	25,6	5,6	28,2	23,9	26,6	20,4
C10:0	41,2	-	14,6	47,0	44,1	13,0	46,3	43,1	46,3	36,4
C12:0	-	-	38,4	-	35,0	35,5	35,9	35,1	37,4	34,6
C14:0	-	-	38,9	-	36,8	38,2	36,7	38,5	36,4	37,9
C16:0	-	20,2	21,3	18,3	20,0	21,0	19,3	20,7	19,9	22,0
C18:0	-	16,7	12,0	15,3	12,8	16,2	13,3	-	15,2	15,9
C18:1	-	52,3	34,3	46,1	32,2	48,7	43,3	52,1	49,4	47,2
C18:2	-	16,3	33,3	14,9	31,0	20,8	18,3	21,6	16,7	29,6

TABELA VI – Proporção percentual de cada ácido graxo na posição sn-2 das gorduras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados

Ácidos Graxos	Amostras (nº)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C8:0	27,1	-	23,3	19,8	20,0	27,8	24,8	19,6	16,3	15,0
C10:0	39,6	-	33,3	35,4	34,2	42,6	39,4	36,8	31,9	30,3
C12:0	-	-	36,9	-	39,7	39,1	42,7	45,2	39,0	35,9
C14:0	-	-	38,2	-	46,4	42,6	41,7	51,0	45,5	43,7
C16:0	-	37,6	37,9	51,9	50,7	42,6	39,0	54,4	47,5	49,9
C18:0	-	34,1	33,3	50,0	48,7	38,4	34,7	-	42,9	47,6
C18:1	-	30,6	21,8	25,6	28,8	20,2	23,6	36,3	23,8	23,3
C18:2	-	27,0	18,7	22,0	23,8	16,4	20,8	33,3	19,4	21,0

TABELA VII – Composição percentual calculada dos grupos de triacilgliceróis nas gorduras individuais e nas misturas binárias e ternárias

Fração	Amostras (nº)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SSS	100	10,3	52,4	55,2	76,2	31,4	54,2	77,1	32,3	53,3
SSI	-	39,0	37,7	19,6	18,9	38,5	25,6	12,7	32,3	31,7
SII	-	39,0	9,2	19,6	4,7	24,1	16,0	8,1	27,5	12,6
III	-	11,7	0,7	5,9	0,4	6,2	4,1	2,1	7,9	2,4

TABELA VIII – Composição percentual calculada dos grupos de triacilgliceróis nas gorduras individuais interesterificadas e nos lipídios estruturados

Fração	Amostras (nº)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SSS	100	12,0	52,5	36,5	72,3	29,0	41,6	71,4	24,0	53,7
SSI	-	36,9	37,8	43,8	24,9	44,4	42,3	25,5	43,8	37,2
SII	-	38,1	9,0	17,4	2,7	22,8	14,4	3,0	26,7	8,4
III	-	13,0	0,7	2,3	0,1	3,8	1,7	0,1	5,5	0,7

DISCUSSÃO

A Tabela II apresenta a composição em ácidos graxos das gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média, e das respectivas misturas binárias e ternárias. Estes resultados exprimem a média de duas determinações. Os lipídios estruturados obtidos por interesterificação química apresentam a mesma composição em ácidos graxos, uma vez que esta não varia após este processo de modificação lipídica. De modo geral, os dados estão de acordo com os limites encontrados na literatura consultada e dentro das especificações comerciais dos fabricantes (DUNS, 1985; BERGER, ONG, 1985; TIMMS, 1985; ZEITOUN, 1993; CHONG, SIEW, 1994; GOH, 1994; GUNSTONE et al., 1994; NASSU, 1994; ANTONIOSI FILHO,

1995; NORAINI et al., 1995; ONG et al., 1995; BAILEY, 1996; RITTNER, 1996, LIPP, ANKLAM, 1998; GRIMALDI, 1999). As características de identidade e qualidade do óleo de palma e do óleo de palmiste são estabelecidas pela legislação brasileira (BRASIL, 1999). De acordo com ZEITOUN et al (1993), óleos ou gorduras contendo de 15 a 25% de ácido palmítico são adequados para a produção de diversos tipos de margarinas, faixa presente nas amostras de números 4 e 7.

As Tabelas III e IV mostram a composição em ácidos graxos na posição sn-2 (%) das amostras. Os valores obtidos na Tabela III, para as misturas, foram calculados, enquanto que todos os valores da Tabela IV foram obtidos experimentalmente. Comparando-se os resultados destas duas tabelas verifica-se que houve mudança posicional dos ácidos graxos na cadeia do glicerol após a interesterificação química. Devido à reação randômica, houve aumento do teor de ácido palmítico na posição central da molécula do triacilglicerol, para o óleo de palma, passando de 26,3% no óleo original para 49,1% no óleo interesterificado, enquanto GRIMALDI (1999) obteve variação de 19,3 a 56,9%. De acordo com KRITCHEVSKY et al. (2000) o aumento da concentração de ácido palmítico na posição sn-2 do triacilglicerol incrementa as propriedades aterogênicas da gordura. Este efeito tem sido observado com o toucinho, sebo e com os óleos de algodão e de palma. Segundo a Tabela V, os valores obtidos para os ácidos mirístico, esteárico e oléico foram semelhantes. Para a gordura de palmiste (Tabela V), os ácidos láurico e mirístico, embora saturados, apresentaram proporções bastante elevadas na posição sn-2 quando comparadas aos demais ácidos graxos saturados (38,4% e 38,9%, respectivamente), confirmando os resultados obtidos por GIOIELLI & BARUFFALDI (1988). Os resultados da Tabela III para as amostras 2, 3 e 6 estiveram muito próximos aos obtidos por GRIMALDI (1999). Para a gordura de palma, foi obtido teor de ácido oléico na posição sn-2 igual a 65,9%, enquanto que este autor obteve 63,6%. Para a gordura de palmiste, a quantidade de ácido láurico encontrado nesta posição foi de 53,3% contra 52,5% do autor, e de mirístico, 18,3% contra 16,6%, respectivamente. Para a amostra 6 (50:50 palma/palmiste) houve predominância do ácido graxo oléico nesta posição, com 41,5% contra 42,3%, respectivamente. LIPP & ANKLAM (1998) relataram que na posição sn-2 do óleo de palma o ácido oléico é claramente predominante, seguido por

quantidades aproximadamente iguais dos ácidos palmítico e linoléico. NG (1985) analisou a distribuição posicional dos ácidos graxos no óleo de palma pela espectroscopia de ressonância nuclear magnética do ^{13}C e comparou os resultados àqueles obtidos através da hidrólise enzimática. Na posição sn-2, os valores percentuais encontrados através do método de RNM para os grupos acil saturados, ácidos oléico e linoléico foram: 18,8; 64,6 e 16,6, respectivamente; enquanto que, através do método de hidrólise enzimática seguida de cromatografia gasosa, os valores percentuais para estes mesmos grupamentos acil foram: 19,1; 60,5 e 19,7, respectivamente. LEE & FOGLIA (2000) pesquisaram a síntese, purificação e caracterização de lipídios estruturados produzidos a partir de gordura de frango e ácido caprílico, empregando a técnica de ressonância nuclear magnética ^{13}C para a determinação da análise posicional dos ácidos graxos nos triacilgliceróis. Estes autores relataram que, para a gordura de frango, 61 e 76% dos grupos acil insaturados estão localizados nas posições sn-1,3 e sn-2, respectivamente. Para os lipídios estruturados, o conteúdo de ácidos graxos saturados nas posições sn-1,3 foi de 62% comparado a 39% para a gordura de frango, indicando que o ácido caprílico foi preferencialmente incorporado na posição sn-1,3 da gordura de frango. E entre estas duas posições, a maior parte do ácido caprílico foi incorporado à posição sn-3. O conteúdo de ácidos graxos saturados na posição sn-2 também aumentou de 23,8 para 34,5% após a transesterificação, sugerindo que ocorreu migração acil de ácidos graxos saturados para a posição sn-2 durante a reação.

As Tabelas V e VI mostram a proporção percentual de cada ácido graxo na posição sn-2 das amostras. Estas proporções foram calculadas segundo a seguinte equação (GIOIELLI & BARUFFALDI, 1988):

$$\text{Proporção (\%)} = \frac{(\%) \text{ ácidos graxos na posição sn-2}}{(\%) \text{ ácidos graxos no triacilglicerol}} \cdot 100$$

Analisando os resultados da Tabela V, ou seja, valores obtidos antes da interesterificação química, observa-se que os triacilgliceróis de cadeia média apresentaram proporções dos ácidos caprílico e cáprico próximas de 33,3%, o que confirma a obtenção por esterificação química destes produtos. Para as gorduras de

palma e de palmiste observa-se que os ácidos palmítico e esteárico têm preferência pelas posições sn-1 e sn-3, uma vez que na posição sn-2 seus valores foram inferiores a 33,3%. No caso da gordura de palmiste, os ácidos láurico e mirístico apresentaram preferência pela posição central do glicerol (38,4% e 38,9%, respectivamente). Por outro lado, o ácido oléico mostrou preferência pela posição sn-2 na gordura de palma (52,3%). Este padrão de distribuição é típico de óleos e gorduras vegetais naturais (GIOIELLI, 1986). SAMBANTHAMURTHI et al. (2000) obtiveram a seguinte distribuição estereoespecífica dos ácidos graxos (%) no óleo de palma da Malásia: 14:0 (sn-2: 0,96; sn-1,3: 1,42); 16:0 (sn-2: 16,03; sn-1,3: 62,77); 18:0 (sn-2: 13,7; sn-1,3: 5,73); 18:1 (sn-2: 62,68; sn-1,3: 24,52) e 18:2 (sn-2: 18,95; sn-1,3: 5,52).

Analizando os resultados da Tabela VI, ou seja, valores obtidos após a interesterificação química, observa-se que as proporções de cada ácido graxo na posição sn-2, de modo geral, não estiveram em torno de 33,3%, o que teoricamente deveria ter ocorrido por tratar-se de uma randomização. Entretanto, por tratar-se de resultados experimentais, ocorreram variações que podem estar associadas às diferenças de reatividade dos ácidos graxos, uma vez que há grande variação no comprimento das cadeias carbônicas das gorduras utilizadas neste estudo. O ácido cáprico, por exemplo, sempre demonstrou maior preferência pela posição sn-2 em relação ao ácido caprílico. Os ácidos palmítico e esteárico sempre tiveram aumentadas as suas presenças na posição sn-2 após a reação de interesterificação, embora em proporções maiores a 33,3%. Já o ácido oléico sempre teve diminuída sua presença nesta posição central após a reação, apesar de em proporção menor que 33,3%. Diferenças na reatividade de ácidos graxos específicos e variação nas velocidades de esterificação têm sido usadas para explicar a possível ocorrência de randomização incompleta (WILLIS et al., 1998). Estas variações também foram verificadas por GRIMALDI (1999). Após a interesterificação, os ácidos graxos saturados aumentaram sua participação na posição central do triacilglicerol. Para o óleo de palma, foi observado considerável aumento do teor de ácido palmítico na posição sn-2, devido ao rearranjo randômico (de 20,2% para 37,6%).

As Tabelas VII e VIII mostram a composição percentual calculada dos grupos de triacilgliceróis. Os valores de triessaturados (SSS), após a reação de

interesterificação aumentaram apenas para o óleo de palma, indo de 10,3 para 12,0%, provocando aumento da consistência e do ponto de fusão do produto interesterificado, e também do conteúdo de gordura sólida. GRIMALDI (1999) obteve aumento de 8,7 para 12,5% para este mesmo grupo. Nas demais amostras, geralmente notou-se sua redução, principalmente na mistura 4, que apresentou decréscimo de 55,2% para 36,5%. No caso do óleo de palmiste, os valores dos grupos de triacilgliceróis não sofreram grandes variações após a interesterificação. Contudo, LANING (1985) mencionou que após o rearranjo, o ponto de fusão do óleo de palmiste é reduzido devido ao aumento da concentração dos triacilgliceróis com grau intermediário de insaturação, tornando esta fração mais plástica. Em margarinas, associa-se a formação de grumos (arenosidade) à relação triacilgliceróis assimétricos/simétricos. Quanto maior esta razão maior será a possibilidade de ocorrer arenosidade no produto. O óleo de palma é caracterizado pela presença de triacilgliceróis do tipo OOO, PLO, POL, PLP, PPP, POP e POO (LIPP & ANKLAM, 1998). Os óleos de palmiste e de coco podem ser modificados para ser utilizados como substitutos da manteiga de cacau e, devido à incompatibilidade com a manteiga de cacau no estado sólido, são adequados para substituição de 100% da manteiga de cacau (LIPP & ANKLAM, 1998). A interesterificação do óleo de palma com óleos láuricos pode levar à formação de arenosidade. Esta ocorrência pode ser atribuída à formação de esferas de 0,5mm de diâmetro ao redor dos núcleos de cristais (GRIMALDI, 1999). Misturas de óleo de palma com gorduras láuricas diminuem o teor de triessaturados após a interesterificação química. Isto foi observado para a amostra 6, cujos valores de triessaturados passaram de 31,4 para 29,0%, após a interesterificação. Estes dados estão de acordo com os encontrados por GRIMALDI (1999), que observou valores de 32,0 e 29,8% para esta mesma mistura.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo auxílio financeiro e pelas bolsas concedidas aos autores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTONIOSI FILHO, N.R. Análise de óleos e gorduras vegetais utilizando métodos cromatográficos de alta resolução e métodos computacionais. São Carlos, 1995. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- BAILEY, A.E. *Industrial oil and fat products*. v.2, 5. ed., New York, 1996, p.276-282.
- BERGER, K.G.; ONG, S.H. The industrial uses of palm and coconut oils. *Oléagineux*, Paris, v.40, n.12, p.613-621, 1985.
- BRASIL. Leis, decretos, etc. Portaria SVS/MS. Resolução nº 129/99 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. In: COMPÊNDIO da legislação de alimentos: consolidação das normas e padrões de alimentos. São Paulo: ABIA, 1999. Seção: 1, p.23-29.
- CARNIELLY, V.P.; LUIJENDIJK, I.H.T.; VAN GOUDOEYER, J.B.; SULKERS, E.J.; BOERLAGE, A.A.; DEGENHART, H.J.; SAUER, P.J.J. Feeding premature newborn infants palmitic acid in amounts and stereochemical position similar to that of human milk: effects on fat and mineral balance. *Am. J. Clin. Nutr.*, v. 61, p. 1037-1042, 1995.
- CHONG, C.L.; SIEW, W.L. Chemical and physical properties of palm kernel oil. In: *Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications*, 1994. p.79-83.
- CHRISTIE W. W. Lipid Analysis. Oxford: Pergamon Press, 2nd Ed., Hannah Research Institute, Ayr, Scotland, 1982. p. 155-166.
- D'AGOSTINI, D.; FERRAZ, R.C.; GIOIELLI, L.A. Consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. *Rev. Bras. Ciên. Farm.*, São Paulo, v.36, n.1, p.147-155, 2000.
- DECKER, E.A. The role of stereospecific saturated fatty acid positions on lipid nutrition. *Nutrition Reviews*, Int Life Sciences Inst, Lawrence, v.54, n.4, p.108-110, Part 1 (Review), Apr, 1996.
- DUNS, M.L. Palm oil in margarines and shortenings. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.62, n.2, p.408-410, 1985.

- GEORGE, S.; ARUMUGHAN, C. Positional distribution of fatty acids in the triacylglycerols of developing oil palm fruit. *J. Am. Chem. Soc.*, Champaign, v.70, n.12, p.1255-1258, 1993.
- GIOIELLI, L.A. Modificação de óleos e gorduras por interesterificação. *Alimentação*, São Paulo, n.82, p.25-28, 1986.
- GIOIELLI, L.A.; BARUFFALDI, R. Acompanhamento da reação de interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê. *Rev. Farm. Bioquím.* Univ. S. Paulo, São Paulo, v.24, n.1, p.29-38, 1988.
- GOH, E.M. Formulation of lauric oil-containing food products and their performance. In: *Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications*, 1994. p. 98-103.
- GRIMALDI, R. Alternativas tecnológicas para produção de gorduras especiais. Campinas, 1999. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; PADLEY, F.B. *The lipid handbook*. 2 ed. London: Chapman & Hall, 1994. 551p.
- HARP, T.K.; HAMMOND, E.G. Stereospecific analysis of soybean triacylglycerols. *Lipids*; Champaign, v.33, n.2, p.209-216, 1998.
- HAUMANN, B.F. Tools: hydrogenation, interesterification. *Inform*, Champaign, v.5, p.668-678, 1994.
- HAUMANN, B.F. Structured lipids allow fat tailoring. *Inform*, Champaign, v.8, n.10, p.1004-1011, 1997.
- JANDACEK, R.J.; WHITESIDE, J.A.; HOLCOMBE, B.N.; VOLPENHEIN, R.A.; TAULBEE, J.D. The rapid hydrolysis and efficient absorption of triglycerides with octanoic acid in the sn-1 and sn-3 positions and long chain fatty acids in the sn-2 position. *Am. J. Clin. Nutr.*, v.45, p.940-945, 1987.
- KRITCHEVSKY, D.; TEPPER, S.A.; CHEN, S.C.; MEIJER, G.W.; KRAUSS, R.M. Cholesterol vehicle in experimental atherosclerosis. 23. Effects of specific synthetic triglycerides. *Lipids*, Champaign, v.35, n.6, p.621-625, 2000.
- LANING, S.J. Chemical interesterification of palm, palm kernel and coconut oil. *J. Am. Chem. Soc.*, Champaign, v.62, p.400-405, 1985.

- LEE, K.T.; FOGLIA, T.A. Synthesis, purification, and characterization of structured lipids produced from chicken fat. *J. Am. Chem. Soc.*, Champaign, v.77, n.10, p. 1027-1034, 2000.
- LIE KEN JIE, M.S.F.; MUSTAFA, J. High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy – applications to fatty acids and triacylglycerols. *Lipids*, Champaign, v.32, n.10, p.1019-1034, 1997.
- LIPP, M.; ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate – Part A. Compositional data. *Food Chem.*, v. 62, n.1, p.73-97, 1998.
- MANSOUR, MP; SINCLAIR, A.J. The trans fatty acid and positional (sn-2) fatty acid composition of some Australian margarines, dairy blends and animal fats. *Asia Pacific J. of Clin. Nutr.*, Geelong, v.2, n.4, p.155-163, 1993.
- MU, H.; XU, X.; HOY, C.E. Production of specific structured triacylglycerols by lipase catalyzed interesterification in a laboratory scale continuous reactor. *J. Am. Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.9, p.1187-1193, 1998.
- NASSU, R. T. Estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Campinas, 1994. 93p. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- NG, S. Analysis of positional distribution of fatty acids in palm oil by ^{13}C NMR spectroscopy. *Lipids*, Champaign, v.20, n.11, p.778-782, 1985.
- NORAINI, I.; EMBONG, M.S.; AMINAH, A.; ALI, M.D.; MAIMON, C.H. Physical characteristics of shortenings based on modified palm oil, milkfat, and low melting milkfat fraction. *Fat Sci. Technol.*, Kuala Lumpur, v.97, n.7/8, p.253-260, 1995.
- ONG, A.S.H.; CHOO, Y.M.; OOI, C.K. Developments in palm oil. In: HAMILTON, R.J. *Developments in oils and fats*. Liverpool:Blackie Academic & Professional, 1995. p.153-191.
- RITTNER, H. *Óleo de palma: processamento e utilização*. São Paulo, 1ª ed., 1996. 320p.
- SAMBANTHAMURTHI, R.; SUNDRAM, K.; TAN, Y.A. Chemistry and biochemistry of palm oil. *Progr. Lip. Res.*, Pergamon, v.39, p.507-558, 2000.

- SANDSTROM, R.; HYLTANDER, A.; KORNER, U.; LUNDHOLM, K. Structured triglycerides to postoperative patients – a safety and tolerance study. *J. Parent. Enter. Nutr.*, v.17, n.2, p.153-157, 1993.
- TIMMS, R.E. Physical properties of oils and mixtures of oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.62, n.2, p.241-248, 1985.
- WILLIS, W.M., LENCKI, R.W., MARANGONI, A.G. Lipid modification strategies in the production of nutritionally functional fats and oils. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, v.38, n.8, p.639-674, 1998.
- XU, X.; SKANDS, A. R. H.; HOY, C. E.; MU, H.; BALCHEN, S.; NISSEN, J. A. Production of specific-structured lipids by enzymatic interesterification: elucidation of acyl migration by response surface design. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.9, p.1179-1185, 1998.
- YANKAH, V.V.; AKOH, C.C. Lipase catalyzed acidolysis of tristearin with oleic or caprylic acids to produce structured lipids. *J. Am. Chem. Soc.*, Champaign, v.77, n.5, p.495-500, 2000.
- ZEITOUN, M. A. M.; NEFF, W. E.; LIST, G. R.; MOUNTS, T. L. Physical properties of interesterified fat blends. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.70, n.5, p.467-471, 1993.

3.3. ESTRUTURA CRISTALINA DE LIPÍDIOS ESTRUTURADOS OBTIDOS A PARTIR DAS GORDURAS DE PALMA, PALMISTE E TRIACILGLICERÓIS DE CADEIA MÉDIA

INTRODUÇÃO

A síntese de lipídios estruturados tornou-se um aspecto relevante na indústria de óleos e gorduras. Estes lipídios são fabricados com a finalidade de moldar as características físico-químicas de óleos e gorduras de maneira que desempenhem propriedades funcionais específicas. Após a modificação de um óleo ou gordura por interesterificação química ou enzimática, as características físico-químicas, nutricionais e microestruturais, tais como ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida, digestibilidade e polimorfismo dos triacilgliceróis modificados, são melhoradas ou alteradas em relação aos triacilgliceróis originais. Desta forma, lipídios estruturados com características definidas podem ser utilizados para fornecer efeitos metabólicos específicos para fins nutricionais, medicinais ou farmacêuticos, além de apresentarem inúmeras aplicações alimentícias (LEE & FOGLIA, 2000).

Na tecnologia de processamento das gorduras um aspecto fundamental é sua tendência à cristalização. A relação entre microestrutura e processamento de alimentos está baseada no fato de que o comportamento dos cristais de gordura altera as propriedades do produto. É imprescindível o uso de técnicas apropriadas para o entendimento das relações existentes entre estrutura cristalina e propriedades físico-químicas (AGUILERA, STANLEY, BAKER, 2000).

A gordura de palma, com tendência de cristalização na forma β' , é uma opção atrativa para o preparo de bases gordurosas para produtos com características de espalhabilidade. Ela contém quantidade significativa de triacilgliceróis de elevado ponto de fusão, mas com baixo teor de gordura sólida a 10°C. Esta combinação é favorável para formulação destes produtos para climas semitropicais. Em alguns casos, o uso da gordura de palma isoladamente não resulta em produtos com facilidade de fusão na boca, e sua característica de cristalização lenta pode resultar em estrutura

posterior bastante quebradiça, não podendo ser diretamente utilizada na fabricação de chocolates (LIDA & ALI, 1998).

A gordura de palmiste tende a cristalizar na forma β devido ao melhor empacotamento de seus ácidos graxos resultante de sua composição triacilglicerídica mais homogênea (WOERFEL, 1995). As gorduras láuricas apresentam baixa plasticidade (GRIMALDI, 1999). LIDA & ALI (1998) relataram que a gordura de palma interesterificada com a gordura de palmiste pode gerar bases gordurosas com ótimas propriedades de fusão, melhorando o problema de cristalização lenta da gordura de palma e a baixa plasticidade da gordura de palmiste. GOH et al. (1994) citaram que a gordura de palmiste interesterificada com pequenas quantidades de gordura de palma pode ser usada na preparação de produtos para cobertura com boa textura, sem fragilidade à temperatura ambiente e com boas propriedades de fusão. A adição da gordura de palmiste à gordura de palma provoca aumento do tamanho dos cristais, devido ao fato de que a velocidade de cristalização das gorduras láuricas é bastante superior à da gordura de palma.

Os triacilgliceróis de cadeia média (TCM) são obtidos a partir das gorduras láuricas (principalmente gordura de coco), após hidrólise seguida de fracionamento e posterior esterificação. Estes triacilgliceróis apresentam na sua composição os ácidos graxos saturados capróico, caprílico e cáprico cujos pontos de fusão são muito mais baixos quando comparados aos pontos de fusão dos ácidos graxos de cadeia longa: -3,2; 6,5 e 31,3°C, respectivamente. Por se tratarem de óleos líquidos mesmo a baixas temperaturas, os TCM não formam cristais. Contudo, facilitam a realização de misturas com bases gordurosas sólidas, além de apresentarem propriedades nutracêuticas (D'AGOSTINI et al., 2000; SCHAICH, 1997).

Diversas técnicas podem ser empregadas para a determinação da estrutura cristalina e análise do polimorfismo em lipídios. Entre elas, destacam-se a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a espectroscopia no infravermelho, a difração de raios X e a microscopia sob luz polarizada. No entanto, a técnica de análise microscópica acoplada ao processamento da imagem provou ser o método mais sensível e adequado para o estudo dos eventos iniciais da cristalização de gorduras (WRIGHT et al., 2000).

Os objetivos deste trabalho foram calcular a dimensão fractal, o diâmetro máximo e o número dos microcristais dos produtos resultantes das misturas binárias e ternárias das gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média, bem como de seus respectivos lipídios estruturados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foram utilizadas gorduras vegetais refinadas de palma e de caroço de palma (gentilmente cedidas pela empresa Agropalma S.A.) e, triacilgliceróis de cadeia média (Trigliceril CM®), comercializados pela empresa Support Produtos Nutricionais Ltda. Foram efetuadas misturas com estes três componentes em proporções variadas conforme mostra a Tabela 1. As amostras individuais e as misturas binárias e ternárias foram submetidas ao processo de interesterificação química, nas seguintes condições: utilização de metóxido de sódio como catalisador (0,75%), pressão reduzida (56mm de Hg), temperatura de reação entre 60 a 65°C durante um tempo de 60 minutos e sob constante agitação (D'AGOSTINI et al., 2000).

Tabela 1. Planejamento experimental das misturas de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).

Amostra (Nº)	Componentes (Proporção em Massa)		
	X1 (TCM)	X2 (gordura de palma)	X3 (gordura de palmiste)
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	1/2	1/2	0
5	1/2	0	1/2
6	0	1/2	1/2
7	1/3	1/3	1/3
8	2/3	1/6	1/6
9	1/6	2/3	1/6
10	1/6	1/6	2/3

Métodos

Ponto de fusão

O ponto de fusão, utilizando tubo capilar fechado, foi determinado para as amostras antes da interesterificação e para os lipídios estruturados segundo as normas da “American Oil Chemist’s Society” (1990), método Cc 1-25.

Análise microscópica dos cristais sob luz polarizada

Preparação das lâminas – As amostras foram aquecidas à temperatura de 60-70°C em forno de microondas para completa fusão dos cristais e, a seguir, homogeneizadas. As lâminas para microscopia foram colocadas sobre a placa de aquecimento (Thermal Microscope Stage, série TS-4 da PHYSITEMP INSTRUMENTS INC.) regulada a 50°C, acoplada a um banho (Thermo Bath, modelo TB-85 da SHIMADZU CORPORATION, JAPAN) durante 5 minutos para estabilização da temperatura. Com o auxílio de um capilar, uma gota de amostra ($\cong 0,0123\text{g}$) foi colocada sobre a lâmina pré-aquecida, tendo sido a seguir coberta com uma lamínula através de uma inclinação sobre a lâmina de aproximadamente 45°, e, espalhada devido ao próprio peso da lamínula. Logo após, as amostras foram acondicionadas em estufas às temperaturas de análise de 15, 20, 25 e 30°C, durante 24 horas.

Visualização dos cristais - As imagens foram obtidas diretamente através de um microscópio de luz polarizada (Olympus System Microscope, modelo BX 50 da OLYMPUS AMERICA INC.), utilizando-se aumento de 40 vezes. A lâmina foi colocada sobre o suporte da placa de aquecimento, mantida à mesma temperatura de cristalização.

Gravação das imagens - As imagens adquiridas foram digitalizadas em um computador através do programa Image Pro-Plus para Windows, versão 1.3.2 (MEDIA CYBERNETICS), com o auxílio de uma placa de captura de imagem

instalada no computador. Por meio da conexão de uma câmera de vídeo colorida (Hyper HAD, modelo DXC-107A da SONY CORPORATION) ao microscópio, foi possível a visualização da mesma imagem do computador em uma tela de monitor de vídeo (Color Vídeo Monitor, modelo OEV 142 da OLYMPUS AMERICA INC).

Análise das imagens – Através do programa Image Pro-Plus foi possível analisar as imagens digitalizadas, onde foi realizada a conversão a branco e preto, e a projeção das mesmas em um plano, utilizando o subcomando “threshold”. A partir destas imagens modificadas foram realizadas as contagens do número de cristais no campo visual, as medidas dos diâmetros máximos de cada cristal e as dimensões fractais, fixando uma faixa de área e comprimento específicos, necessitando uma calibração prévia com uma lâmina micrométrica (1000 μ m) para o aumento, gerando os resultados na unidade de micrômetros. Foram obtidos, ainda, dados estatísticos para cada amostra, incluindo os valores máximos, faixas de variação, médias, desvios padrão e número de cristais. Estes dados foram tabulados através dos resultados de diâmetro máximo de cada cristal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os valores dos pontos de fusão das amostras originais e dos lipídios estruturados. Observa-se que houve aumento desta propriedade física após a interesterificação apenas para a gordura de palma (amostra 2).

Tabela 2. Pontos de fusão das amostras originais e de seus respectivos lipídios estruturados.

Amostras (n°)	Ponto de fusão (°C)	
	Antes	Após
1	-	-
2	39,0	44,5
3	28,6	27,5
4	37,5	20,3
5	24,5	10,8
6	32,0	32,0
7	32,6	19,5
8	24,0	0
9	38,7	29,5
10	26,4	24,5

A Tabela 3 mostra os valores do número de cristais antes e após a reação de interesterificação química das amostras individuais das gorduras de palma e de palmiste e dos correspondentes lipídios estruturados. Por se tratarem de óleos líquidos mesmo a baixas temperaturas (D'AGOSTINI et al., 2000; SCHAICH, 1997), os triacilgliceróis de cadeia média não formam cristais, e, portanto, não constam em nenhuma das tabelas e figuras apresentadas nos resultados deste trabalho.

KRISHNAMURTHY & KELLENS (1996) relataram que, para alta velocidade de cristalização, obtém-se maior número de cristais de tamanho pequeno. Pôde-se constatar que, com o aumento gradativo da temperatura, o número de cristais sofreu diminuição pela aproximação das gorduras do estado líquido. A amostra 5 (TCM e palmiste 50:50), não apresentou cristais. Provavelmente, isto ocorreu em função do baixo ponto de fusão desta amostra (24,5°C). À temperatura de 25°C as amostras de número 3, 8 e 10 não formaram cristais. Todas elas apresentam pontos de fusão relativamente próximos à referida temperatura: 28,6; 24,0 e 26,4°C, respectivamente. O número de cristais variou de 38 para amostra 8 a 20°C a 5245 para a amostra 3 a 15°C, antes da interesterificação. Segundo KLOEK, WALSTRA, VLIET (2000) uma

dispersão de cristais de gordura com grande número de cristais pequenos pode apresentar propriedades desejáveis, como boa espalhabilidade, mas para fins de fracionamento, onde é necessária a separação dos cristais, ela é inadequada.

As técnicas de análise de imagens microscópicas são a maneira mais apropriada de avaliar a estrutura de alimentos, visto que permitem obter resultados tanto na forma de imagens quanto de dados numéricos. O sucesso nas medidas de estrutura exige vários estágios: obter uma imagem representativa do material, analisar a imagem adequadamente, e, finalmente, interpretar os dados resultantes (STANLEY et al., 1998).

Tabela 3. Número de cristais das amostras antes e após a reação de interesterificação, em função da temperatura.

Amostras	Temperatura (°C)					
	15		20		25	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
2	3944	3318	1216	2076	939	1738
3	5245	2727	1255	517	-	-
4	1548	208	476	-	208	-
5	-	-	-	-	-	-
6	1681	3089	783	722	462	325
7	2332	33	790	-	102	-
8	2598	-	38	-	-	-
9	1643	2490	1172	585	464	414
10	1158	87	95	56	-	-

As amostras interesterificadas números 5 e 8 não apresentaram cristais a nenhuma temperatura analisada. Estas amostras apresentaram aumento na sua fluidez após a reação, não mostrando consistência e conteúdo de gordura sólida nas temperaturas estudadas (D'AGOSTINI et al., 2000; 2001). Estes fatores, juntamente com os baixos pontos de fusão destas amostras, contribuíram para a ausência de

cristais. À temperatura de 20°C as amostras interesterificadas números 4 e 7 não formaram cristais, pois apresentaram pontos de fusão relativamente próximos ou inferiores à referida temperatura. Além disso, seus valores de conteúdo de gordura sólida estiveram na faixa de 0,4% (amostra 7) a 1,0% (amostra 4) e, por conseqüência, não apresentaram consistência. À temperatura de 25°C apenas as amostras números 2, 6 e 9 formaram cristais. O número de cristais variou de 33 para amostra 7 a 3318 para a amostra 2, ambas a 15°C.

Conforme LARSSON (1994) alguns dos fatores que influenciam a propriedade de consistência são o número, o tamanho e o tipo de cristais. A abundância de cristais pequenos confere maior dureza à gordura que a proporcionada por poucos cristais grandes. Os cristais grandes, produzidos em resfriamento lento, conferem menor consistência à gordura, pois não formam redes interligadas. Os cristais formados por triacilgliceróis de elevado ponto de fusão oferecem maior rigidez que os de ponto de fusão mais baixo.

WOERFEL (1995) citou que os cristais β (característicos da gordura de palmiste) são aceitáveis em algumas gorduras usadas na forma fundida, como é também o exemplo da banha na fabricação de bolos. Os cristais na forma β apresentam maior ponto de fusão e possuem maior grau de compactação que os cristais na forma β' (característicos da gordura de palma).

De acordo com a Tabela 3, verifica-se que, após a interesterificação, a maioria das amostras sofreu diminuição no número de cristais. Aumentos do número de cristais foram observados apenas para a amostra 2 (gordura de palma interesterificada, às temperaturas de 20 e 25°C) e para as amostras 6 e 9 à 15°C. A gordura de palma após a interesterificação apresenta aumento na proporção de triacilgliceróis triessaturados, aumentando desta forma, propriedades como ponto de fusão (de 39,0 para 44,5°C), consistência e conteúdo de gordura sólida (D'AGOSTINI et al, 2000; 2001). Para o óleo de palma puro, devido às suas características de pós-endurecimento e cristalização lenta, a reação de interesterificação pode colaborar na diminuição destes problemas (TIMMS, 1985). As gorduras interesterificadas tendem a cristalizar na forma β' , pois possuem composição em triacilgliceróis heterogênea (NAGUIB-

MOSTAFA & DEMAN, 1985; NAGUIB-MOSTAFA et al., 1985; RIVAROLA, 1987; HURTOVÁ et al., 1996).

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

Com o auxílio do programa Image Pro-Plus as imagens dos cristais, visualizadas no microscópio e gravadas no computador, foram convertidas a branco e preto, e projetadas em um plano. A partir destas imagens foi realizado o cálculo da dimensão fractal dos cristais das amostras. Para isto, foi utilizada a seguinte equação (NARINE & MARANGONI, 1999a):

$$\log [N(R)] = \log c + D \log R$$

Onde:

[N(R)]: número de partículas no fractal de longitude R;

c: constante maior que 1;

D: dimensão fractal;

R: longitude de um lado do segmento, longitude de um lado do quadrado, ou a longitude de um lado de um cubo que cobre o fractal.

Com a finalidade de calcular o valor D, efetuou-se a contagem do número de elementos microestruturais N(R) projetadas em um quadrado de lado R. Esta contagem representa o número de partículas presentes em um cubo de longitude R através do fractal. A dimensão fractal obedece a um padrão matemático e demonstra a distribuição dos cristais no espaço. Os cristais são estruturas bem organizadas no espaço e estabelecem padrões matemáticos de crescimento e de distribuição (NARINE & MARANGONI, 1999a).

A Tabela 4 mostra os valores da dimensão fractal (D) para as amostras antes e após a interesterificação, em função da temperatura. A dimensão fractal variou de 1,47

a 2,44 e de 1,35 a 2,23, antes e após a interesterificação, respectivamente. A dimensão fractal de diversas gorduras comestíveis varia entre 1,96 a 2,90, estando, entre estas, a manteiga de cacau ($D = 2,37$), a gordura do leite ($D = 2,45$), a gordura de palma ($D = 2,82$) e o SalatrimTM ($D = 2,90$) (NARINE & MARANGONI, 1999a; NARINE & MARANGONI, 1999b). Neste estudo, a gordura de palma de origem brasileira apresentou valores inferiores aos estipulados por estes autores, tanto antes quanto após a interesterificação. Por outro lado, de acordo com a literatura consultada e em concordância com análises prévias de outras propriedades físico-químicas dos lipídios em estudo (D'AGOSTINI et al., 2000), excluindo-se as amostras com dimensão fractal (D) inferior a 1,96, as demais podem ser aproveitadas como bases gordurosas para a preparação de certos tipos de margarinas e “shortenings”, além de outros produtos alimentícios contendo gorduras.

Tabela 4. Dimensão fractal das amostras antes e após a interesterificação em função da temperatura.

Amostras	Temperatura (°C)					
	15		20		25	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
2	1,94	1,96	1,89	1,97	2,44	1,88
3	2,06	2,00	1,86	1,83	-	-
4	2,03	2,23	1,97	-	1,70	-
5	-	-	-	-	-	-
6	1,73	2,00	1,71	1,92	1,65	1,76
7	2,07	1,68	2,28	-	1,95	-
8	1,94	-	1,47	-	-	-
9	1,98	2,03	2,06	1,73	2,16	2,13
10	2,05	1,35	2,21	1,57	-	-

Como exemplo, a Figura 1 apresenta as regressões lineares simples que permitem obter a dimensão fractal (D) para a amostra 10 à temperatura de 20°C, antes e após a interesterificação, juntamente com seus valores de R^2 .

Figura 1. Determinação da dimensão fractal (D) para a amostra 10 a 20°C, antes (a) e após (b) a interesterificação.

As Tabelas 5 e 6 mostram os diâmetros dos cristais (μm) para cada amostra antes e após a interesterificação, respectivamente, em função da temperatura. É importante ressaltar que as propriedades dos cristais, tais como forma polimórfica e morfologia, influenciam a estrutura da rede cristalina, que afeta o comportamento reológico da gordura (ROUSSEAU, MARANGONI, JEFFREY, 1998). Em “shortenings”, assim como nas margarinas, a forma β' é preferida, visto que os cristais tendem a ser pequenos e de tamanho uniforme. Estas gorduras propiciam, então, boa aeração em bolos (DEMAN et al., 1991a).

Os diâmetros médios dos cristais antes da interesterificação estiveram na faixa de 11,93 a 643,48 μm e, após a interesterificação, os valores variaram de 12,96 a 299,20 μm . Após a reação de interesterificação o diâmetro dos cristais diminuiu para as gorduras de palma e de palmiste e para as amostras 6 à 15°C e 10 à 20°C. As amostras 5 e 8 não formaram cristais após a interesterificação, sendo que as demais amostras tiveram seus diâmetros aumentados. A amostra 6 interesterificada (palma/palmiste 50/50) apresentou cristais de maior diâmetro nas temperaturas de 20 e 25°C. À temperatura de 30°C, antes da interesterificação, apenas as amostras 2 (7,5% de sólidos) e 9 (4,6% de sólidos) apresentaram cristais. Após a interesterificação, somente

a amostra 2 (13,8% de sólidos e ponto de fusão 44,5°C) apresentou estrutura cristalina a 30°C. GRIMALDI (1999) relatou que, após a reação de interesterificação, o tamanho dos cristais diminuiu nas frações binárias de palma/palmiste nas proporções de 80/20, 60/40 e 20/80. Para a fração palma/palmiste 50/50, a reação de interesterificação promoveu o aumento do tamanho dos cristais. Nas amostras de óleo de palma puro, foi visualizada a forma polimórfica β' .

Quando a temperatura de cristalização está distante do ponto de fusão das amostras, ocorre formação de cristais menores e em maior número. Próximo ao ponto de fusão, as amostras apresentam pequeno conteúdo de gordura sólida e os cristais formados são pequenos e não possuem forma distinta ou não se formam. Deste modo, uma temperatura intermediária de cristalização auxilia na formação de cristais maiores, em menor número e com formas distintas.

Como a velocidade de nucleação aumenta de forma exponencial com o aumento da supersaturação, enquanto a velocidade de crescimento é linearmente proporcional à supersaturação, o número de cristais aumenta e o tamanho do cristal diminui quando a cristalização ocorre a baixas temperaturas, fato observado quando há resfriamento rápido. O resfriamento rápido, a baixa temperatura, seguido de agitação intensa, leva à formação de cristais pequenos, como os encontrados na margarina. O diâmetro dos cristais da margarina varia de 0,1 a 20 μm ou mais (HAIGHTON, 1976). Por outro lado, o resfriamento lento sob agitação suave leva à formação de cristais grandes facilmente visíveis a olho nu. Com agitação suave os cristais podem formar aglomerados de esferulitos com tamanhos de centenas de micrômetros (TIMMS, 1995).

A Figura 2 apresenta as imagens digitalizadas dos cristais da amostra número 10, antes e depois da interesterificação, em função da temperatura.

BERGER et al. (1979) descreveram os tipos de cristais que podem ser encontrados em gorduras: Esferulitos A: cristais com núcleos compactos, cercados de agulhas longas e finas, distribuídas radialmente; Esferulitos B: pequenos núcleos cercados de cristais orientados aleatoriamente; Cachos: grupos de cristais pequenos aproximadamente esféricos, arranjados aleatoriamente; Feixes: cristais distribuídos de forma paralela e orientados aleatoriamente formando estrutura semelhante a uma rede;

Aglomerados: agregados de cristais Esferulitos e Cachos. Os cristais observados na Figura 2 enquadram-se na descrição dos esferulitos do tipo A, especialmente à temperatura de 20°C.

Tabela 5. Diâmetro médio dos cristais $\pm$ desvio padrão (μm) das amostras antes da interesterificação, em função da temperatura.

Amostras	Temperatura (°C)			
	15	20	25	30
2	27,15 ($\pm 20,26$)	18,52 ($\pm 7,95$)	21,36 ($\pm 14,04$)	97,98 ($\pm 46,19$)
3	25,05 ($\pm 17,58$)	643,48 ($\pm 74,25$)	-	-
4	30,82 ($\pm 22,78$)	29,52 ($\pm 16,01$)	29,35 ($\pm 11,01$)	-
5	-	-	-	-
6	23,54 ($\pm 15,70$)	31,18 ($\pm 26,73$)	27,05 ($\pm 14,75$)	-
7	12,60 ($\pm 5,69$)	16,40 ($\pm 7,83$)	31,96 ($\pm 19,84$)	-
8	14,77 ($\pm 5,07$)	64,40 ($\pm 32,82$)	-	-
9	11,93 ($\pm 4,93$)	17,19 ($\pm 8,85$)	21,92 ($\pm 9,31$)	113,44 ($\pm 63,82$)
10	15,97 ($\pm 8,39$)	184,21 ($\pm 127,46$)	-	-

Tabela 6. Diâmetro médio dos cristais $\pm$ desvio padrão (μm) das amostras após a interesterificação, em função da temperatura.

Amostras	Temperatura (°C)			
	15	20	25	30
2	13,86 ($\pm 6,81$)	16,06 ($\pm 7,81$)	17,23 ($\pm 9,61$)	52,81 ($\pm 39,26$)
3	14,02 ($\pm 6,85$)	56,26 ($\pm 52,99$)	-	-
4	34,00 ($\pm 13,48$)	-	-	-
5	-	-	-	-
6	12,96 ($\pm 5,42$)	299,20 ($\pm 130,64$)	43,42 ($\pm 22,34$)	-
7	63,40 ($\pm 19,72$)	-	-	-
8	-	-	-	-
9	20,48 ($\pm 13,19$)	34,56 ($\pm 28,81$)	26,87 ($\pm 10,84$)	-
10	99,21 ($\pm 53,27$)	67,44 ($\pm 58,43$)	-	-

As Tabelas 5 e 6 mostram que os valores do desvio-padrão são altos quando comparados com os diâmetros médios dos cristais, representando altos coeficientes de variação. Isto ocorre em função da grande variação no tamanho dos cristais observados para uma mesma amostra (Figura 2).

Figura 2. Imagens digitalizadas dos cristais da amostra 10 antes e após a interesterificação, às temperaturas de 10, 15 e 20°C.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo auxílio financeiro e pelas bolsas concedidas aos autores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILERA, J.M., STANLEY, D.W., BAKER, K.M. New dimensions in microstructure of food products. *Trends in Food Science & Technology*. London, v.11, n.1, p.3-9, 2000.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. *Official methods and recommended practices of the AOCS*. 4. ed. Champaign, 1990.
- BERGER, K.G., JEWELL, G.G., POLLITT, R.J.M. Oils and Fats. In: VAUGHAN, J.G. – *Food microscopy*. London: Academic Press, 1979. p.445-497.
- D'AGOSTINI, D., FERRAZ, R.C., GIOIELLI, L.A. Consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. *Rev. Bras. Ciênc. Farm.*, v.36, n.1, p.147-155, 2000.
- D'AGOSTINI, D., FERRAZ, R. C., GIOIELLI, L. A. Pontos de amolecimento e de fusão e viscosidade de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma e de palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. *Revista Portuguesa de Farmácia*, Coimbra, nº 4, p.161-170, 2000a.
- D'AGOSTINI, D., FERRAZ, R. C., SOLIS, V. E. S., GIOIELLI, L. A. Contenido de grasa sólida de las mezclas binarias y ternarias de aceite de palma, aceite de semilla de palma y triacilglicerolos de cadena media. *Alimentaria*, Madrid, nº 324, p. 47-53, 2001.
- D'AGOSTINI, D., FERRAZ, R. C., SOLIS, V. E. S., GIOIELLI, L. A. Lípidos estructurados obtenidos por interesterificación de las mezclas binarias y ternarias de las grasas de palma, semilla de palma y triglicéridos de cadena media. *Grasas y Aceites*, Sevilla, v. 52, nº 4, 2001a (no prelo).
- DEMAN, L., DEMAN, J.M., BLACKMAN, B. Physical and textural characteristics of some north american shortenings. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.68, n.2, p.63-69, 1991a.
- GOH, E.M. Formulation of lauric oil-containing food products and their performance. In: *Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications*, p.98-103, 1994.

- GRIMALDI, R. *Alternativas tecnológicas para produção de gorduras especiais*. Campinas, 1999. 154p. [Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade de Campinas].
- HAIGHTON, A.J. Blending chilling, and tempering of margarines and shortenings. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.53, n.6, p.397-399, 1976.
- HURTOVÁ, S., SCHMIDT, S., ZEMANOVIC, J., SIMON, P., SEKRETAR, S. Random interesterification of fat blends with alkali catalysts. *Fett/Lipid*, Weinheim, v.98, n.2, p.60-65, 1996.
- KLOEK, W., WALSTRA, P., VLIET, T. Nucleation kinetics of emulsified triglyceride mixtures. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.77, n.6, p.643-652, 2000.
- KRISHNAMURTHY, R., KELLENS, M. Fractionation and Winterization. In: Hui, Y. H., ed. *Bailey's industrial oil and fat products*. 5. ed. New York: Wiley, 1996. v.4, p.301-338.
- LARSSON, K. Lipids: molecular organization, physical functions and technical applications. Dundee: The Oily Press, p.7-45, 1994.
- LEE, K.T., FOGLIA, T.A. Synthesis, purification, and characterization of structured lipids produced from chicken fat. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.77, n.10, p.1027-1034, 2000.
- LIDA, H.M.D.N., ALI, A.R.M. Physicochemical characteristics of palm-based oil blends for the productions of reduced fat spreads. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.11, p.1625-1631, 1998.
- NAGUIB-MOSTAFA, A., DEMAN, J.M. Polymorphism of hydrogenated canola oil. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* Champaign, v.62, n.4, p.756-759, 1985.
- NAGUIB-MOSTAFA, A., SMITH, A.K., DEMAN, J.M. Crystal structure of hydrogenated canola oil. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* Champaign, v.62, n.4, p.760-762, 1985.
- NARINE, S.S., MARANGONI, A.G. Fractal nature of fat crystal networks. *Phys. Rev. E.*, v.59, p.1908-1920, 1999a.
- NARINE, S.S., MARANGONI, A.G. Microscopic and rheological studies of fat crystal networks. *J. Crystal Growth*. 198/199, p.1315-1319, 1999b.

- RIVAROLA, G. Crystallization of hydrogenated sunflower-cottonseed oil. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* Champaign, v.64, n.11, p.1537-1543, 1987.
- ROUSSEAU, D., MARANGONI, A.G., JEFFREY, K.R. The influence of chemical interesterification on the physicochemical properties of complex fat systems. 2. Morphology and polymorphism. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.75, p.1833-1839, 1998.
- SCHAICH, K.M. Rethinking low-fat formulations – matching fat functionality to molecular characteristics. *Manufacturing Confectioner*. New Brunswick, v. 77, n. 6, p.109-122, 1997.
- STANLEY, D.W., AGUILERA, J.M., BAKER, K.W., JACKMAN, R.L. Structural property relationship of foods as affected by processing and storage. In: RAO, M.A.; HARTEL, R.W., eds – *Phase/State transitions foods*. New York: Marcel Dekker, 1998. p.1-56.
- TIMMS, R.E. Crystallization of fats. In: HAMILTON, R.J., ed. – *Developments in oils and fats*. London: Blackie, 1995. p.204-223.
- TIMMS, R.E. Physical properties of oils and mixtures. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.62, n.2, p.241-248, 1985.
- WOERFEL, J.B. Formulation of soy oil products. *Grasas y Aceites*, Sevilla, v.46, n.6, p.357-365, 1995.
- WRIGHT, A.J., NARINE, S.S., MARANGONI, A.G. Comparison of experimental techniques used in lipid crystallization studies. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.77, n.12, p.1239-1242, 2000.

4. CONCLUSÕES

1. A análise dos resultados indicou que as interações ocorridas entre os três componentes não foram significativas para os pontos de amolecimento e fusão, para a viscosidade e para a consistência antes da interesterificação, e para o conteúdo de gordura sólida antes e após a interesterificação.
2. Os pontos de amolecimento e de fusão foram dependentes das gorduras de palma e palmiste e das interações binárias ocorridas entre os TCM e as gorduras de palma e palmiste. A viscosidade dependeu das gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média, sendo que a interação entre TCM e palmiste demonstrou um efeito antagônico, próprio de interações eutéticas entre misturas de gorduras.
3. A consistência dependeu das gorduras de palma e de palmiste e das interações binárias entre TCM e palmiste e entre palma e palmiste. Os coeficientes negativos para a consistência demonstraram o efeito eutético.
4. O conteúdo de gordura sólida dependeu das gorduras de palma e palmiste e das interações binárias entre TCM e palma, TCM e palmiste e entre palma e palmiste. Os coeficientes negativos para o conteúdo de gordura sólida demonstraram o efeito eutético. A amostra 1, sendo o componente líquido (TCM), não contribuiu estatisticamente para o conteúdo de gordura sólida a qualquer temperatura.
5. Foram obtidos lipídios estruturados contendo de 3,6% a 66,9% de ácidos graxos de cadeia média (C8:0 e C10:0). O conteúdo de gordura sólida após a interesterificação dependeu das gorduras de palma e de palmiste e das interações binárias entre elas. Os coeficientes negativos para esta propriedade demonstraram um efeito antagônico.
6. Antes do rearranjo ao acaso observou-se preferência do ácido oléico pela posição sn-2, enquanto que os ácidos palmítico e esteárico distribuíram-se principalmente pelas posições sn-1 e sn-3. Nos lipídios estruturados, os ácidos palmítico e esteárico

aumentaram sua participação na posição central do triacilglicerol, enquanto o ácido oléico apresentou diminuição nesta mesma posição.

7. Os lipídios estruturados apresentaram menor número de cristais e menores dimensões fractais que as misturas originais, com exceção da amostra que continha 2/3 de gordura de palma. As amostras com dimensão fractal compreendida entre 1,96 a 2,90 podem ser utilizadas como bases gordurosas para a fabricação de margarinas, “shortenings”, produtos de pastelaria e de panificação, após processo de refinação.

5. SUGESTÕES

1. Realizar processos de refinação a fim de tornar estas bases gordurosas aptas à formulação de produtos alimentícios.
2. Realizar estudos de aplicação com as bases gordurosas obtidas nesta pesquisa através da formulação de produtos alimentícios, tais como margarinas, “shortenings”, produtos de panificação e de confeitaria, chocolates, etc.
3. Realizar a análise sensorial dos produtos formulados com estas bases gordurosas.
4. Realizar a interesterificação enzimática com o propósito de obter lipídios estruturados de composição mais específica, para aplicações nutraceuticas e medicinais.
5. Realizar estudos do comportamento bioquímico (clínico e metabólico) destas gorduras.

6. ANEXOS

FIGURA 1. Pontos de amolecimento (°C) antes e após a interesterificação.

FIGURA 2. Pontos de fusão (°C) antes e após a interesterificação.

FIGURA 3. Viscosidades a 50°C (cSt) antes e após a interesterificação.

FIGURA 4. Consistência (g/cm²) das amostras individuais antes e após a interesterificação.

FIGURA 5. Consistência (g/cm^2) das amostras binárias antes e após a interesterificação.

FIGURA 6. Consistência (g/cm^2) das amostras ternárias antes e após a interesterificação.

FIGURA 7. Conteúdo de gordura sólida (%) das amostras individuais antes e após a interesterificação.

FIGURA 8. Conteúdo de gordura sólida (%) das amostras binárias e ternárias antes e após a interesterificação.

FIGURA 9. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 20°C.

FIGURA 10. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 20°C, após a reação de interesterificação.

FIGURA 11. Composição em ácidos graxos da posição sn-2 (%) das gorduras individuais antes e após a interesterificação.

FIGURA 12. Composição em ácidos graxos da posição sn-2 (%) das misturas binárias antes e após a interesterificação

FIGURA 13. Composição em ácidos graxos da posição sn-2 (%) das misturas ternárias antes e após a interesterificação.

FIGURA 14. Cromatograma da amostra 1 (TCM) antes da reação de interesterificação.

FIGURA 15. Cromatograma da amostra 2 (Palma) antes da reação de interesterificação.