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

Efeito da interesterificação química sobre as propriedades físico-químicas de misturas de estearina e oleína de palma

Fabiana Andreia Schäfer De Martini Soares

Dissertação para obtenção do grau de
MESTRE

Orientador:
Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli

São Paulo
2010

Fabiana Andreia Schäfer De Martini Soares

Efeito da interesterificação química sobre as propriedades físico-químicas de misturas de estearina e oleína de palma

Comissão Julgadora
da
Dissertação para obtenção do grau de Mestre

Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli
Orientador/Presidente

1º. examinador

2º. examinador

São Paulo, _____ de _____.

Dedicatória

Ao meu marido, Marco Antônio, que acompanhou de perto a rotina do meu trabalho, pelo apoio e estímulo constantes, pela valorização da minha profissão e por todo o nosso amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre ao meu lado e por ter me guiado em mais essa etapa da minha vida.

Ao meu orientador, Professor Luiz Antonio, com quem divido por igual todos os méritos deste trabalho. Sua disciplina, paciência, humildade e sabedoria tornaram muito prazerosa nossa convivência diária e contribuíram imensamente para meu desenvolvimento como pesquisadora e acadêmica.

Aos meus pais, Iris e Celso, pela minha existência, pelo apoio necessário, pela formação do meu caráter e por me incentivarem a perseguir meus sonhos e lutar para a concretização dos mesmos.

Aos meus irmãos, Carla e Richard e aos meus cunhados Eva, Paulo e Carmen, pelo apoio, compreensão e companherismo.

Aos meus avôs, Richard e Herta (*in memoriam*) pelo amor, carinho e experiências de vida.

À minha tia Judith, meus primos Walter e Terezinha, pelo carinho, apoio e auxílio em todos os momentos em São Paulo.

Aos meus amigos queridos, Aline, Enio, Pedro, Arthur, Roberta, Mauricio, Bárbara, Maria Clara, Leandro, Ana Flavia, entre tantos outros, companheiros nos momentos de descanso.

Às Doutoradas Roberta Claro e Juliana das Neves Rodrigues Ract pela colaboração e auxílio nas análises.

À Kelly “minha estagiária”, e a Daniela, Maira, Thais, Anna Laura, Isabele e Márcia, que me ajudaram a aprender a ensinar e orientar.

A todos os meus colegas de trabalho, Cínthia, Juliana, Flavia, Ana Paula Espírito Santos, Carol, Roberta, Ana Paula Marafon, Cristina, Ana Lúcia, Regina, Bruno, Daniel, Camila, Virgílio, Adelaide, Orquídia, Adriana, Douglas entre tantos outros pela ajuda, alegrias e convivência diária.

Aos funcionários Ivani, Nilton, Alexandre, Fátima, Juarez, Elza, Mirian, pelas informações, atenção e auxílio e aos professores Susana Saad, Suzana Lannes, Maricê, Adalberto e Pitombo, pela contribuição para meu crescimento científico e intelectual.

À Faculdade de Ciências Farmacêuticas, pela oportunidade de realização do curso de Mestrado.

Ao Prof. Dr. José Alfredo Gomes Arêas e à Faculdade de Saúde Pública, por ceder o uso do equipamento de Ressonância Magnética Nuclear.

Aos Profs. Doutora Lireny Gonçalves e Dr Renato Grimaldi, o Dr Chiu Ming e à Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, por ceder o uso de equipamento de Ressonância Magnética Nuclear e pela análise de composição em triacilgliceróis.

À Doutora Maria Inês Gonçalves e ao Departamento de Farmácia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP pela análise da distribuição regioespecífica dos ácidos graxos nos triacilgliceróis.

À empresa Agropalma pelas doações da estearina e oleína de palma para esta pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela concessão de bolsa de mestrado e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo, pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

E a todos os que não foram citados, mas que estão cientes de sua participação direta ou indireta na realização deste trabalho.

Resumo

SOARES, F.A.S.D.M; GIOIELLI, L.A. Efeito da interesterificação química sobre as propriedades físico-químicas de misturas de estearina e oleína de palma. São Paulo, 2009. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo.

O desafio das indústrias de alimentos na substituição da gordura *trans* em diversos produtos reside no desenvolvimento de formulações e processos que apresentem funcionalidade equivalente e viabilidade econômica. A interesterificação química representa uma opção tecnológica importante para a produção de gorduras visando diversas aplicações comerciais, sem a formação de ácidos graxos *trans*. O óleo de palma contém quantidades aproximadamente iguais de ácidos graxos saturados e insaturados e pelo seu fracionamento obtêm-se duas frações: a estearina (fração sólida) e a oleína (fração líquida). A estearina e oleína de palma são opções interessantes para a produção de grande variedade de produtos como margarinas e *shortenings*. Assim, o objetivo deste trabalho foi modificar as propriedades físico-químicas de misturas de estearina e oleína de palma pelo uso da interesterificação química. As amostras foram analisadas quanto à composição em ácidos graxos e triacilgliceróis, distribuição regioespecífica dos ácidos graxos nos triacilgliceróis, índice de iodo, pontos de amolecimento e de fusão, conteúdo de gordura sólida, consistência e estrutura cristalina. Os ácidos graxos saturados são predominantes na estearina (71,9%), sendo que 65,5% correspondem ao ácido palmítico. A oleína tem como principal constituinte o ácido oléico, que representa 45,4%. À medida que aumenta a proporção de oleína de palma nas misturas, aumentam a quantidade de ácidos graxos insaturados e o índice de iodo e diminui a quantidade de ácidos graxos saturados. Após a interesterificação química, os pontos de fusão e amolecimento, a consistência e o conteúdo de gordura sólida aumentaram nas misturas que apresentavam maior proporção de oleína em função do aumento no teor de triacilgliceróis trissaturados. Por outro lado, estas propriedades não se modificaram nas misturas com maior proporção de estearina. Este comportamento se deve à distribuição aleatória dos ácidos graxos nos triacilgliceróis após a interesterificação, que forma triacilgliceróis em proporções diferentes das existentes originalmente. Os principais triacilgliceróis nas misturas foram PPP, PPO e POO. Antes da interesterificação os ácidos graxos saturados foram encontrados principalmente nas posições *sn*-1,3. Mudanças significativas na composição dos ácidos graxos na posição *sn*-2 após a interesterificação química foram encontradas em misturas com mais de 60% de oleína de palma. A mistura e a interesterificação permitiram obter gorduras com diferentes graus de plasticidade, aumentando as possibilidades de uso das frações estearina e oleína de palma.

Palavras-chaves: Estearina de palma. Oleína de palma. Interesterificação química. Propriedades físico-químicas. Distribuição regioespecífica.

Abstract

SOARES, F.A.S.D.M; GIOIELLI, L.A. Effects of chemical interesterification on physical and chemical properties of blends of palm stearin and palm olein. São Paulo, 2009. (Master) – Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of São Paulo.

The challenge of the food industries for the replacement of *trans* fat in various products lies in the development of formulations and processes which have equivalent functionality and economic viability. The chemical interesterification of palm stearin and palm olein is an important technological option for the production of fats targeting commercial applications, without formation of *trans* fatty acids. Palm oil contains similar amounts of saturated and unsaturated fatty acids. After fractionation two fractions are obtained: stearin (solid fraction) and olein (liquid fraction). Palm stearin and palm olein are alternatives for the production of many products, such as margarines and shortenings. The objective of this work was to modify the physical and chemical properties of mixtures of palm stearin and palm olein by using chemical interesterification. The following properties were analyzed: fatty acid and triacylglycerol compositions, regiospecific distribution of fatty acids in triacylglycerols, iodine value, softening and melting points, solid fat content, consistency and crystal microstructure. Saturated fatty acids are predominant in palm stearin (71.9%), which corresponds to 65.5% of palmitic acid. Palm olein has as its main constituent the oleic acid, which represents 45.4% of the unsaturated fatty acids. The increase of the proportion of palm olein in the mixture causes increase on the amount of unsaturated fatty acids and iodine value and decrease on the content of saturated fatty acids. After chemical interesterification, melting and softening points, consistency and solid fat content increased in the blends that had higher proportion of palm olein, as a consequence of the increase in the trisaturated triacylglycerols. On the other hand, these properties did not alter in the blends with higher proportion of palm stearin. This behavior is due to the random distribution of fatty acids in triacylglycerols after interesterification, which forms triacylglycerols in proportions that are different from those originally present. The major triacylglycerols in the blends were PPP, PPO and POO. Before interesterification the saturated fatty acids were found mainly in the *sn*-1,3 positions. Significant changes in the fatty acid composition in the *sn*-2 position after chemical interesterification were found in blends with more than 60 % of palm olein. Blending and interesterification of fats resulted in structured lipids with different degrees of plasticity, increasing the possibilities of use of stearin and olein fractions.

Keywords: Palm stearin. Palm olein. Chemical interesterification. Physicochemical properties. Regiospecific distribution.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE NOMENCLATURAS E SIGLAS	vi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Óleo de palma e suas frações	3
2.1.1 Propriedades Físico-Químicas	8
2.1.2. Propriedades tecnológicas	16
2.1.2.1. Margarina	17
2.1.2.2. Sorvetes	18
2.1.2.3. Chocolate	19
2.1.2.4. Vanaspati	19
2.1.2.5. Gorduras para fins diversos (<i>shortenings</i>)	20
2.1.3. Propriedades funcionais	21
2.2. Métodos de modificação de óleos e gorduras	22
2.2.1. Mistura	23
2.2.2. Fracionamento	24
2.2.3. Interesterificação	25
3. OBJETIVOS	32
3.1. Objetivo Geral	32
3.2. Objetivos Específicos	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1. Matérias-Primas	33
4.2. Delineamento experimental	33
4.3. Interesterificação química	34
4.4. Métodos Analíticos	35
4.4.1. Acidez	35
4.4.2. Composição em ácidos graxos	35
4.4.3. Índice de iodo	36

4.4.4. Composição em triacilgliceróis	36
4.4.5. Análise da distribuição regioespecífica dos ácidos graxos....	37
4.4.6. Ponto de fusão	37
4.4.7. Ponto de amolecimento	37
4.4.8. Conteúdo de gordura sólida	38
4.4.9. Consistência	38
4.4.10. Microscopia de luz polarizada	39
4.4.11. Análise estatística	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1. Acidez	41
5.2. Composição em ácidos graxos	41
5.3. Composição em triacilgliceróis	45
5.4. Distribuição regioespecífica dos ácidos graxos	65
5.5. Pontos de amolecimento e de fusão	68
5.6. Conteúdo de gordura sólida	74
5.7. Consistência	81
5.8. Relação entre conteúdo de gordura sólida e consistência	87
5.9. Relação entre conteúdo de gordura sólida e composição em ácidos graxos	88
5.10. Microscopia de luz polarizada	90
6. CONCLUSÕES	114
7. REFERÊNCIAS	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de cristais de gorduras	12
Figura 2. Formas polimórficas dos cristais de gorduras (a) β , (b) β -prima e (c) α ..	15
Figura 3. Mecanismo de interesterificação química.....	27
Figura 4. Esquema de reator para interesterificação química em escala de laboratório.....	35
Figura 5. Perfil de TAGs da estearina de palma antes e depois da interesterificação quanto ao número de carbonos (a) e classes dos TAGs (b).....	55
Figura 6. Perfil de TAGs da mistura de 80% estearina de palma e 20% de oleína de palma antes e depois da interesterificação quanto ao número de carbonos (a) e classes dos TAGs (b)	56
Figura 7. Perfil de TAGs da mistura de 60% estearina de palma e 40% de oleína de palma antes e depois da interesterificação quanto ao número de carbonos (a) e classes dos TAGs (b)	57
Figura 8. Perfil de TAGs da mistura de 50% estearina de palma e 50% de oleína de palma antes e depois da interesterificação quanto ao número de carbonos (a) e classes dos TAGs (b).....	58
Figura 9. Perfil de TAGs da mistura de 40% estearina de palma e 60% de oleína de palma antes e depois da interesterificação quanto ao número de carbonos (a) e classes dos TAGs (b).....	59
Figura 10. Perfil de TAGs da mistura de 20% estearina de palma e 80% de oleína de palma antes e depois da interesterificação quanto ao número de carbonos (a) e classes dos TAGs (b).....	60
Figura 11. Perfil de TAGs da oleína de palma antes e depois da interesterificação quanto ao número de carbonos (a) e classes dos TAGs (b).....	61
Figura 12. Distribuição regioespecífica dos ácidos graxos nas posições <i>sn</i> -1,3 (a) e <i>sn</i> -2 (b) dos triacilgliceróis das amostras não-interesterificadas (NIE) e interesterificadas (IE) da estearina de palma, oleína de palma e suas misturas	67
Figura 13. Ponto de amolecimento (a) e ponto de fusão (b) das amostras em função do conteúdo de estearina de palma.....	71

Figura 14. Ponto de fusão das misturas antes e depois da interesterificação em função do teor de triacilgliceróis triessaturados (SSS).....	73
Figura 15. Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura da estearina e oleína de palma e suas misturas não interesterificadas (a) e interesterificadas (b).....	77
Figura 16. Conteúdo de gordura sólida em função do teor de estearina de palma das amostras não interesterificadas (a) e interesterificadas (b).....	79
Figura 17. Consistência em função da temperatura da estearina e oleína de palma e suas misturas não interesterificadas (a) e interesterificadas (b).....	84
Figura 18. Conteúdo de gordura sólida em função da consistência a 25°C das misturas de estearina e oleína de palma não interesterificadas e interesterificadas.....	89
Figura 19. Correlação entre o percentual de ácido palmítico e o conteúdo de gordura sólida a 25°C.....	90
Figura 20. Correlação entre o percentual de ácido oléico e o conteúdo de gordura sólida a 25°C.....	90
Figura 21. Imagens da cristalização da estearina de palma não-interesterificada. A barra representa 200 µm.....	93
Figura 22. Imagens da cristalização da mistura 80% de estearina de palma e 20% de oleína de palma não-interesterificada. A barra representa 200 µm.....	94
Figura 23. Imagens da cristalização da mistura 60% de estearina de palma e 40% de oleína de palma não-interesterificada. A barra representa 200 µm.....	95
Figura 24. Imagens da cristalização da mistura 50% de estearina de palma e 50% de oleína de palma não-interesterificada. A barra representa 200 µm.....	96
Figura 25. Imagens da cristalização da mistura 40% de estearina de palma e 60% de oleína de palma não-interesterificada. A barra representa 200 µm.....	97
Figura 26. Imagens da cristalização da mistura 20% de estearina de palma e 80% de oleína de palma não-interesterificada. A barra representa 200 µm.....	98
Figura 27. Imagens da cristalização de estearina de palma interesterificada. A barra representa 200 µm.....	99

Figura 28. Imagens da cristalização da mistura 80% de estearina de palma e 20% de oleína de palma interesterificada. A barra representa 200 μm	100
Figura 29. Imagens da cristalização da mistura 60% de estearina de palma e 40% de oleína de palma interesterificada. A barra representa 200 μm	101
Figura 30. Imagens da cristalização da mistura 50% de estearina de palma e 50% de oleína de palma interesterificada. A barra representa 200 μm	102
Figura 31. Imagens da cristalização da mistura 40% de estearina de palma e 60% de oleína de palma interesterificada. A barra representa 200 μm	103
Figura 32. Imagens da cristalização da mistura 20% de estearina de palma e 80% de oleína de palma interesterificada. A barra representa 200 μm	104
Figura 33. Imagens da cristalização de oleína de palma interesterificada. A barra representa 200 μm	105
Figura 34. Diâmetro médio dos cristais em função do tempo de cristalização à temperatura de 25°C da estearina, oleína de palma e suas misturas não interesterificadas (a) e interesterificadas (b).....	110
Figura 35. Área cristalizada em função do tempo de cristalização à temperatura de 25°C da estearina, oleína de palma e suas misturas não interesterificadas (a) e interesterificadas (b).....	112
Figura 36. Número de cristais em função do tempo de cristalização à temperatura de 25°C da estearina, oleína de palma e suas misturas não interesterificadas (a) e interesterificadas (b).....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição percentual de ácidos graxos presentes no óleo de palma e nas frações estearina e oleína.....	5
Tabela 2. Distribuição regioespecífica dos ácidos graxos no óleo de palma....	6
Tabela 3. Composição em triacilgliceróis do óleo de palma e suas frações estearina e oleína.....	7
Tabela 4. Propriedades físico-químicas do óleo de palma e suas frações estearina e oleína.....	8
Tabela 5. Conteúdo de gordura sólida do óleo de palma e suas frações.....	9
Tabela 6. Classificação de produtos gordurosos segundo o <i>yield value</i>	11
Tabela 7. Planejamento experimental das misturas.....	33
Tabela 8. Composição em ácidos graxos (g/100g) da estearina e oleína de palma e suas misturas em várias proporções.....	44
Tabela 9. Composição em triacilgliceróis (g/100g) da estearina de palma antes e depois da interesterificação.....	46
Tabela 10. Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura 80% de estearina de palma e 20% de oleína de palma antes e depois da interesterificação.....	47
Tabela 11. Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura 60% de estearina de palma e 40% de oleína de palma antes e depois da interesterificação.....	48
Tabela 12. Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura 50% de estearina de palma e 50% de oleína de palma antes e depois da interesterificação.....	49
Tabela 13. Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura 40% de estearina de palma e 60% de oleína de palma antes e depois da interesterificação.....	50
Tabela 14. Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura 20% de estearina de palma e 80% de oleína de palma antes e depois da interesterificação.....	51

Tabela 15. Composição em triacilgliceróis (g/100g) da oleína de palma antes e depois da interesterificação.....	52
Tabela 16. Composição calculada em classes de triacilgliceróis das misturas não-interesterificadas e e interesterificadas.....	64
Tabela 17. Pontos de amolecimento e de fusão da estearina de palma, oleína de palma e de suas misturas antes e depois da interesterificação química.....	70
Tabela 18. Coeficientes calculados por regressão múltipla para os pontos de amolecimento e fusão, antes e depois da interesterificação ($p < 0,05$).....	74
Tabela 19. Conteúdo de gordura sólida da estearina e oleína de palma e suas misturas antes da interesterificação química.....	76
Tabela 20. Conteúdo de gordura sólida da estearina e oleína de palma e suas misturas depois da interesterificação química.....	76
Tabela 21. Coeficientes de regressão múltipla para o conteúdo de gordura sólida das misturas de estearina e oleína de palma não interesterificadas e interesterificadas ($p < 0,05$).....	81
Tabela 22. Consistência da estearina e oleína de palma e suas misturas antes da interesterificação química.....	83
Tabela 23. Consistência da estearina e oleína de palma e suas misturas depois da interesterificação química.....	83
Tabela 24. Coeficientes de regressão múltipla para a consistência das amostras não interesterificadas e interesterificadas ($p < 0,05$).....	86
Tabela 25. Diâmetro, área cristalizada e número de cristais da estearina, oleína de palma e suas misturas antes da interesterificação química, por cristalização com programação de temperatura.....	106
Tabela 26. Diâmetro, área cristalizada e número de cristais da estearina, oleína de palma e suas misturas depois da interesterificação química, por cristalização com programação de temperatura.....	108

LISTA DE NOMENCLATURAS E SIGLAS

°C	Graus Celsius
12:0	Ácido láurico
14:0	Ácido mirísitico
16:0	Ácido palmítico
16:1	Ácido palmitoléico
18:0	Ácido esteárico
18:1	Ácido oléico
18:2	Ácido linoléico
18:3	Ácido linolênico
20:0	Ácido araquídico
20:1	Ácido gadoléico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY
DP	Desvio padrão
HDL	Lipoproteína de alta densidade
IE	Interesterificada
IV	Índice de iodo
L	Ácido Linoléico
La	Ácido Láurico
LDL	Lipoproteína de baixa densidade
M	Ácido Mirístico
MeONa	Metóxido de sódio
MUFA	Ácidos graxos monoinsaturados
NIE	Não interesterificada
O	Ácido Oléico
P	Ácido Palmítico
PN1	Especificação comercial da oleína de palma
PS	Estearina de palma
PO	Oleína de palma
PUFA	Ácidos graxos poliinsaturados
r ²	Coeficiente de determinação

RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
RNM	Ressonância Magnética Nuclear
S	Saturado
S₂U	Triacilgliceróis dissaturados-monoinsaturados
S₃	Triacilgliceróis trissaturados
SFA	Ácidos graxos saturados
<i>sn</i>-1,3	Posições do ácido graxo nos triacilgliceróis
<i>sn</i>-2	Posição do ácido graxo nos triacilgliceróis
St	Esteárico
TAGs	Triacilgliceróis
U	Insaturados
U₂S	Triacilgliceróis diinsaturados-monossaturados
U₃	Triacilgliceróis triinsaturados
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
<i>w</i>-3	Ômega-3
WHO/FAO	Organização Mundial da Saúde /Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação
x₁	Proporção de estearina de palma
x₂	Proporção de oleína de palma
<i>yield value</i>	Tensão inicial
β_1	Coeficiente de regressão múltipla para estearina de palma
β_{12}	Coeficiente de regressão múltipla para interação estearina e oleína de palma
β_2	Coeficiente de regressão múltipla para oleína de palma

1. INTRODUÇÃO

A função dos óleos e gorduras na nutrição humana tem sido intensamente pesquisada e discutida nas últimas décadas. Tem-se enfatizado a importância da ingestão de ácidos graxos ω -3, a redução da ingestão de ácidos graxos saturados e, mais recentemente, o controle da ingestão de ácidos graxos *trans* (BECKER-ALMEIDA, 2008; CHANG; CHOW, 2008).

Atualmente os consumidores estão mais conscientes da importância de sua saúde e mais exigentes com a qualidade dos alimentos que ingerem. Têm-se hoje inúmeros produtos mais saudáveis, como, por exemplo, os alimentos orgânicos, que são produzidos sem adição de agrotóxicos ou aditivos em geral. Quando o assunto é a utilização de óleos e gorduras no desenvolvimento e processamento de alimentos, surgem certas preocupações, pois se sabe que existe uma relação entre o tipo de alimentação, o aumento da obesidade e o risco de doenças cardiovasculares (DOGAN; JAVIDIPOUR; AKAN, 2007).

No início da década de 2000, os ácidos graxos *trans*, presentes nos óleos parcialmente hidrogenados, contribuíam com cerca de 80 a 90 % de todos os isômeros *trans* provenientes da dieta, sendo encontrados em produtos industrializados como chocolates, bolos, *snacks*, margarinas e *fast foods* (PADOVESE; MANCINI FILHO, 2002).

Os ácidos graxos *trans* produzidos durante a hidrogenação parcial tem impacto negativo na saúde, forçando os produtores a procurar alternativas para sua substituição (KELLENS *et al.*, 2007; AINI; MISKANDAR, 2007). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) colocou em vigor a resolução RDC nº 360 (ANVISA, 2003), que obrigou as indústrias instaladas no Brasil a informarem no rótulo de seus produtos a quantidade de ácidos graxos *trans* contida nos alimentos (GIBON; DE GREYT; KELLENS, 2007; KELLENS *et al.*, 2007; RIBEIRO *et al.*, 2007; ZALIHA *et al.*, 2004).

Com isso, a indústria alimentícia brasileira teve que desenvolver ou modificar processos e compostos que, como os isômeros *trans*, prolongassem a validade, dessem consistência e conservassem o sabor dos alimentos por mais tempo. Uma das soluções encontrada foi o uso do óleo de palma, capaz de manter-se naturalmente sólido à temperatura ambiente, sem que seja preciso submetê-lo à

hidrogenação. O óleo de palma tem larga utilização na indústria alimentícia, podendo ser empregado em panificação, margarinas, biscoitos, sorvetes, chocolates e produtos extrusados (AINI; MISKANDAR, 2007; CHONG *et al.*, 2007; D'AGOSTINI, 2001; RITTNER, 1996; SAMBANTHAMURTHI; SUNDRAM; TAN, 2000).

Outra tendência atual é a interesterificação dos óleos e gorduras por meio de catalisadores químicos ou enzimáticos. Ao contrário da hidrogenação, a interesterificação não afeta o grau de saturação nem causa isomerização nas duplas ligações dos ácidos graxos. Assim, não altera o perfil em ácidos graxos do material de partida. Porém, a ausência dos ácidos graxos *trans* pode resultar em propriedades funcionais diferentes no produto e na aplicação final (WASSELL; YOUNG, 2007)

Funcionalmente, as gorduras têm influência no ponto de fusão, consistência, na formação de cristais e na espalhabilidade de muitos alimentos. São ainda responsáveis pelo aroma, sabor, textura, corpo, lubrificação, aparência, processabilidade e estabilidade dos alimentos (BECKER-ALMEIDA, 2008; CLARK, 1994; ADA, 2005).

Portanto, o estudo e desenvolvimento de gorduras com baixos teores de ácidos graxos *trans* a partir de óleos e gorduras vegetais comercialmente disponíveis e economicamente viáveis no Brasil faz-se necessário, considerando o interesse da indústria alimentícia em reduzir ou eliminar as gorduras *trans*, juntamente com a busca por alimentos mais saudáveis e que tenham a funcionalidade desejada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Óleo de palma e suas frações

Desde a época dos faraós, há quase 5000 anos, a palma tem sido uma importante fonte alimentícia para o homem. O óleo de palma chegou ao Egito vindo da Guiné Ocidental, de onde se origina a palmeira *Elaeis guineensis* (BASIRON, 2007; CHONG *et al.*, 2007; MAN *et al.*, 1998; RITTNER, 1998). A partir do século XV, a palma foi introduzida em outras partes da África, no Sudeste Asiático e na América Latina, ao longo da zona equatorial. No começo do século XX a palma foi introduzida na Malásia como planta ornamental, tendo sido utilizada comercialmente a partir de 1917, o que deu origem à indústria do óleo de palma (BASIRON, 2007; CARTER *et al.*, 2007; SAMBANTHAMURTHI; SUNDRAM; TAN, 2000).

A introdução da palma na América Tropical ocorreu no século XV pelos colonizadores, comerciantes e escravos (SAMBANTHAMURTHI; SUNDRAM; TAN, 2000). No Brasil, chamada de “palmeira do dendê”, foi introduzida pelos escravos no século XVII. As primeiras indústrias de extração de óleo de palma se estabeleceram no Estado da Bahia na década de 1950. A organização da agroindústria ocorreu mais tarde, no início dos anos 1970 no Pará, onde se identificou o cultivo do dendezeiro como grande fonte de óleo e gordura vegetais (ABEQ, 2007; EMBRAPA, 2007).

O óleo de palma está em situação de destaque no mercado mundial de óleos e gorduras, tendo ocupado em 2008 o 1º lugar, com participação de 31,1%, sendo que o óleo de soja participou com 29,8% (OIL WORLD, 2009; USDA, 2008). Nos próximos dez anos acredita-se que a produção de óleo de palma aumentará 15%, isto porque a maioria dos óleos vegetais está com produção estável e o óleo de palma é o único em plena expansão. O óleo de palma vem suprimindo as necessidades de consumo em função da sua versatilidade, com qualidade e características benéficas na elaboração de produtos, além da tendência mundial da substituição das gorduras *trans* (BASIRON, 2007; GEE, 2007).

Os países com maior produção do óleo de palma são a Malásia e a Indonésia, sendo o primeiro responsável por quase 54% da produção mundial. Os seis principais países produtores da América Latina elevaram a produção de óleo de

palma para 2,105 milhões de toneladas em 2007, ante 1,876 milhão em 2006. Os seis países são Colômbia, Brasil, Equador, Costa Rica, Guatemala e Honduras (OIL WORLD, 2008; REMEDIOS *et al.*, 2006). As áreas produtoras de óleo de palma no Brasil são encontradas no Pará, Amazonas, Amapá e Bahia, sendo o Pará o maior produtor e onde se concentra mais de 80% da área plantada. Em se tratando da palma, o Brasil tem o potencial da maior área cultivável para plantio no mundo, mas o país atualmente só produz cerca de 220 mil toneladas/ano de óleo de palma, volume da ordem de 0,5% da produção mundial, estimada em 43,1 milhões de toneladas/ano (EMBRAPA, 2007; OIL WORLD, 2008; USDA, 2008).

O primeiro passo do processamento produz o óleo de palma bruto, também conhecido no Brasil como azeite de dendê, extraído do mesocarpo do fruto da palmeira *Elaeis guineensis*, por processo de prensagem (AINI; MISKANDAR, 2007; CHONG *et al.*, 2007; KALLIO *et al.*, 2001). Este, em seguida, é refinado por processo físico, onde a maioria dos ácidos graxos livres é eliminada. Durante o refino são eliminados ainda odores, substâncias coloridas e aromas indesejáveis, mas são mantidas as vitaminas, pró-vitaminas e antioxidantes, obtendo-se o óleo de palma refinado, que apresenta aplicações na indústria de alimentos e cosméticos (GEE, 2007; GIBON; DE GREYT; KELLENS *et al.*, 2007; PARMENTIER, 2000; ZALIHA *et al.*, 2004).

O óleo de palma refinado é modificado pelo processo de fracionamento, que consiste numa separação termomecânica, onde os triacilgliceróis são separados em duas frações, envolvendo o resfriamento em condições controladas para formação de cristais grandes. A filtração separa as frações em estearina de palma, que é a fração sólida, rica em triacilgliceróis de alto ponto de fusão, e oleína de palma, que é a fração líquida, rica em triacilgliceróis de baixo ponto de fusão. Desta separação obtém-se 70-80% de oleína de palma e 20-30% de estearina de palma (AINI; MISKANDAR, 2007; DIAN; KALYANA; IDRIS, 2007; GEE, 2007; GHOSH; BHATTACHARYYA, 1997; HAYATI *et al.*, 2000; KALLIO *et al.*, 2001; KELLENS *et al.*, 2007; LAI; GHAZALI; CHONG, 1998; LAI *et al.*, 2000; MAN *et al.*, 1998; MAY *et al.*, 2005; MING; GHAZALI; LET, 1998; RITTNER, 1996; ZALIHA *et al.*, 2004).

O óleo de palma e suas frações são importantes fontes de óleos comestíveis para a indústria de alimentos, devido a suas propriedades de elevada estabilidade térmica e oxidativa, além de plasticidade (KARABULUT; TURAN;

ERGIN, 2004).

O óleo de palma contém quantidades aproximadamente iguais de ácidos graxos saturados e insaturados, sendo que, entre os insaturados, 10% são polinsaturados e 40% são monoinsaturados. A estearina apresenta maior proporção de ácido palmítico, enquanto a oleína apresenta maior proporção de ácido oléico (AINI; MISKANDAR, 2007; CHONG *et al.*, 2007; D'AGOSTINI, 2001; GEE, 2007; KALLIO *et al.*, 2001; MAN *et al.*, 1998; MAN *et al.*, 1999; RITTNER, 1996). A composição em ácidos graxos do óleo de palma e suas frações está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição percentual de ácidos graxos presentes no óleo de palma e nas frações estearina e oleína.

Ácidos Graxos	Óleo de palma (% em massa)	Estearina de palma (% em massa)	Oleína de palma (% em massa)
C12:0 – láurico	0,5	0,5	0,4
C14:0 – mirístico	0,8-1,4	1,0-2,0	0,9-1,2
C16:0 – palmítico	41,0-48,3	47,0-57,1	37,0-43,2
C16:1- palmitoléico	0,4	0,01	0,01
C18:0 – esteárico	3,5-5,5	3,8-7,3	3,5-4,8
C18:1 – oléico	36,4-41,5	10,4-21,4	39,8-44,6
C18:2 - linoléico	8,8-11,6	5,0-9,8	10,4-12,9
C18:3 - linolênico	0,6	0,05	0,6
C20:0 - araquídico	0,2-0,7	0,05	0,5
C20:1 - gadoléico	0,1-0,2	0,01	0,01

(AINI; MISKANDAR, 2007; CHONG *et al.*, 2007; deMAN, 1998; DIAN; KALYANA; IDRIS, 2007; EDEM, 2002; FARMANI; SAFARI; HAMED, 2006; GEE, 2007; GHOSH; BHATTACHARYYA, 1997; HASMADI *et al.*, 2002; KALLIO *et al.*, 2001; KELLENS *et al.*, 2007; LEE; AKOH; LEE, 2008; LONG *et al.*, 2005; MAN *et al.*, 1998; MAN *et al.*, 1999; RITTNER, 1996; SAMBANTHAMURTHI; SUNDRAM; TAN, 2000; ZALIHA *et al.*, 2004)

No óleo de palma, pequena quantidade do ácido palmítico (16:0) está na posição *sn*-2, enquanto a maior parte dos ácidos saturados mirístico (14:0) e esteárico (18:0) está nas posições *sn*-1,3, sugerindo a razão da baixa tendência trombótica do óleo de palma (EDEM, 2002). A estearina de palma apresenta cerca de 54% do ácido palmítico na posição *sn*-2, enquanto a oleína apresenta aproximadamente 10% do ácido palmítico e 85% do ácido oléico nesta posição (HAYES; KHOSLA, 2007; KALLIO *et al.*, 2001; ROSSELL; KING; DOWNES, 1985).

A distribuição regioespecífica dos ácidos graxos do óleo de palma encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2. Distribuição regioespecífica dos ácidos graxos no óleo de palma.

Ácido Graxo	Posição <i>sn</i> -2	Posições <i>sn</i> -1,3
C14:0 – mirístico	1,0	1,4
C16:0 – palmítico	16,0	62,8
C18:0 – esteárico	1,4	5,7
C18:1 – oléico	62,9	24,5
C18:2 - linoléico	18,5	5,5

(EDEM, 2002; GEE, 2007; KALLIO *et al.*, 2001; SAMBANTHAMURTHI; SUNDRAM; TAN, 2000)

Mais de 95% do óleo de palma é constituído por misturas de triacilgliceróis (TAGs), cujos ácidos graxos são distribuídos de forma não randomizada e dos quais alguns são líquidos a temperatura ambiente e outros são sólidos. O restante é formado por metabólitos da biossíntese de TAGs e produtos da atividade lipolítica, incluindo monoacilgliceróis, diacilgliceróis, ácidos graxos livres, esteróides, ésteres, fosfolípidios, tocoferóis e pigmentos (SAMBANTHAMURTHI; SUNDRAM; TAN, 2000).

A composição em triacilgliceróis no óleo de palma tende a ser de 38-49% de diinsaturados-monossaturados, 37-49% de monoinsaturados-dissaturados, 5-8% de triinsaturados e 5-9% de trissaturados. A estearina de palma apresenta maiores quantidades de triacilgliceróis trissaturados (29-35%) e dissaturados-monoinsaturados (43-49%) e menores teores de monossaturados-diinsaturados (19-21%) e triinsaturados (3-4%). A oleína de palma mostra maiores quantidades de triacilgliceróis dissaturados-monoinsaturados (43-50%) e monossaturados-diinsaturados (35-40%) e menores teores de trissaturados (1-3%) e triinsaturados (5-9%) (BRAIPSON-DANTHINE; GIBON, 2007; KELLENS *et al.*, 2007; MAN *et al.*, 1998; MAN *et al.*, 1999).

No óleo de palma se encontra em maior proporção os triacilgliceróis POO e POP, enquanto na estearina de palma predomina o POP e na oleína de palma é dominante o POO (AINI; MISKANDAR, 2007; GEE, 2007). Os principais triacilgliceróis individuais do óleo de palma e de suas frações estão apresentados na

Tabela 3.

Tabela 3. Composição em triacilgliceróis do óleo de palma e suas frações estearina e oleína.

Triacilgliceróis	Óleo de palma (% em massa)	Estearina (% em massa)	Oleína (% em massa)
LOL	0,1-0,4	0,3	
LOO	1,7	1,1	
MLP	0,2-2,5	0,3	
MMM	0,5-0,6	0,5	0,4-0,6
MMP	1,7-2,0	2,0	1,8
MPL	3,0-5,0	2,2	2,5-3,0
OLO	1,6-1,7	0,6	
OOL	0,6-2,2	1,8	0,7-2,2
OOO	3,0-5,5	2,1-2,7	4,4-4,6
PLL	0,5-2,3	0,2-1,4	
PLO	4,0-12,6	4,5-5,1	10,6-12,6
PLP	6,3-10,4	7,0-8,1	23,3
POL	3,4-9,9	6,5	
POO	19,0-35,0	9,4-18,3	25,7-27,5
POP	20,0-32,7	28,6-35,9	10,0-15,0
POSt	3,0-5,8	5,2-7,1	5,1
PPL	1,1-10,6	7,1	9,6-10,6
PPO	7,16-29,9	23,36	28,0-29,6
PPP	2,9-6,9	17,9-27,1	0,5
PPSt	0,9-1,4	3,3-5,1	
PStO	0,7-5,4	3,8	
StOO	1,8-2,9	1,4-3,2	
StOSt	0,1-0,6	0,2	0,5

O= oléico, L= linoléico, M= mirístico, P= palmítico, La= láurico e St= esteárico

(AINI; MISKANDAR, 2007; BRAIPSON-DANTHINE; GIBON, 2007; CHEN *et al.*, 2007; CHONG *et al.*, 2007; deMAN, 1998; DIAN; KALYANA; IDRIS, 2007; GEE, 2007; MAMAT *et al.*, 2005; MAN *et al.*, 1998; MAN *et al.*, 1999; RITTNER, 1996; SAMBANTHAMURTHI; SUNDRAM; TAN, 2000; SWE; MAN; GHAZALI, 1996).

2.1.1 Propriedades Físico-Químicas

Os pontos 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 (KOSMARK, 1996).

O ponto de amolecimento de gorduras corresponde à temperatura em que a gordura flui em um tubo capilar, após procedimento padrão de preparação das amostras (ROUSSEAU; MARANGONI, 1999).

O ponto de fusão pode ser definido como sendo a temperatura em que a gordura apresenta-se visualmente líquida, após procedimento padrão de preparação das amostras, e normalmente corresponde a 4% de gordura sólida (KARABULUT; TURAN; ERGIN, 2004; MISKANDAR *et al.*, 2005). Pelo fato de serem constituídas por centenas de triacilgliceróis diferentes, as gorduras não apresentam ponto de fusão definido. As gorduras passam por um estágio de amolecimento gradual antes de se tornarem totalmente líquidas (RODRIGUES *et al.*, 2007). Os pontos de fusão dos triacilgliceróis mais importantes do óleo de palma são: PPP (65 °C), PPSt (63 °C), POST (31 °C), PPO (34,5 °C), POO (18 °C) e LOO (15 °C) (BECKER-ALMEIDA, 2008).

O índice de iodo (IV) é uma medida de insaturação de óleos e gorduras. É definido como o iodo absorvido pelas duplas ligações dos ácidos graxos e expresso em g iodo por 100 g de óleo nas condições de ensaio (CHU *et al.*, 2002b).

Na Tabela 4 estão representadas algumas propriedades físico-químicas do óleo de palma e suas frações estearina e oleína.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas do óleo de palma e suas frações estearina e oleína.

Parâmetro	Óleo de palma	Estearina	Oleína
Índice de iodo	50,1-55,0	24,4-45,1	55,6-61,9
Índice de saponificação	195-205	210-215	189-198
Ponto de fusão (°C)	33,0-39,0	46,6-53,8	19,2-23,6
Ponto de amolecimento (°C)	30,0-38,0	42,0-48,0	15,0-18,0
Ponto de turvação (°C)	21,4	18,9	1,6
Índice de refração	1,4544-1,4550	1,4482-1,4501	1,4589-1,4592
Densidade aparente (g/mL)	0,8896-0,8910	0,8813-0,8844	0,8969-0,8977
Índice de peróxido (mEq/kg)	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Acidez (% de palmítico)	< 0,05	< 0,05	< 0,05

(BRAIPSON-DANTHINE; GIBON, 2007; CHONG, *et al.*, 2007; CHU *et al.*, 2002a; GEE, 2007; LONG *et al.*, 2005; RITTNER, 1996; ZALIHA *et al.*, 2004)

O conteúdo de gordura sólida influencia significativamente na disponibilidade de aplicação de óleos e gorduras. A quantidade de cristais de gordura na mistura é responsável por muitas características do produto, incluindo aparência geral, facilidade de envase, propriedades sensoriais, espalhabilidade e exsudação de óleo. O conteúdo de gordura sólida entre 4 e 10°C determina a espalhabilidade do produto sob temperatura de geladeira. Teor de sólidos menor que 32% a 10°C é essencial para boa espalhabilidade em temperatura de refrigeração. O conteúdo de gordura sólida a 20-22°C determina a estabilidade do produto e sua resistência à exsudação do óleo em temperatura ambiente; valor de até 10% é essencial para evitar a saída do óleo. Teores de sólidos entre 35 e 37°C determinam as propriedades de densidade e sabor das gorduras na boca (KARABULUT; TURAN; ERGIN, 2004; WASSELL; YOUNG, 2007).

A espectrometria de ressonância magnética nuclear é atualmente o método de escolha para a determinação do conteúdo de gordura sólida, que expressa a quantidade de gordura sólida em função da temperatura (D'AGOSTINI, 2001; CHIU; GIOIELLI, 2002a, RITTNER, 1996). Valores típicos de conteúdo de gordura sólida para o óleo de palma e suas frações são ilustrados na Tabela 5.

Tabela 5. Conteúdo de gordura sólida do óleo de palma e suas frações.

Temperatura (°C)	Conteúdo de gordura sólida (%)									
	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
Óleo de palma	53,1	39,1	24,7	15,5	9,1	5,7	2,0	1,1	0,1	0,0
Estearina	90,0	81,4	79,8	71,5	61,6	51,8	41,9	32,2	22,5	0,6
Oleína	34,4	19,9	4,5	0,9	0,3	0,0	-	-	-	-

(D'AGOSTINI, 2001; DIAN; KALYANA; IDRIS, 2007; GEE, 2007; LONG *et al.*, 2005; RITTNER, 1996).

Marangoni e Rousseau (1996 e 1998) demonstraram que conteúdo de gordura sólida igual não necessariamente atribui a mesma propriedade macroscópica, tal como a dureza da gordura. Em seus estudos observou-se que, embora a natureza polimórfica e o conteúdo de gordura sólida de gorduras interesterificadas e não interesterificadas fossem sempre os mesmos, as propriedades reológicas eram muito diferentes. Estes resultados permitiram afirmar que as forças mecânicas da rede cristalina não são determinadas apenas pelo

conteúdo de gordura sólida, mas também pela sua microestrutura.

A textura é definida como a manifestação sensorial da estrutura do alimento e como este reage às forças aplicadas, incluindo os sentidos da visão, audição e táteis (BECKER-ALMEIDA, 2008, ESTELLER; LANNES, 2005). Alguns dos atributos sensoriais identificados como descritivos da textura de alimentos sólidos são: consistência, dureza, elasticidade, coesividade, fraturabilidade e mastigabilidade (CHIU; GIOIELLI, 2002b). A mudança da consistência em uma faixa de temperatura é denominada plasticidade (ERICKSON; ERICKSON, 1995).

Apesar de a textura ser uma propriedade basicamente sensorial, ela pode ser analisada e mensurada objetivamente por métodos mecânicos expressos em unidade de massa e força. Os testes objetivos que medem as propriedades mecânicas dos materiais utilizam técnicas em que o alimento é deformado por forças de compressão, desintegração, cisalhamento ou combinação delas (LANNES, 1997).

A textura medida como consistência ou plasticidade é uma das características mais importantes dos produtos gordurosos e é primariamente determinada pelas propriedades físicas dos óleos e gorduras (LIDA; ALI, 1998). A textura de alimentos contendo lipídios, tais como chocolate, margarinas, manteigas e sorvetes, é bastante influenciada pela estrutura e pelas propriedades mecânicas de sua rede cristalina. O número, tamanho e forma das partículas e dos grupos de cristais definem as propriedades mecânicas das gorduras. O comportamento de cristalização caracteriza a estrutura do material em termos de tamanho e forma dos cristais, bem como da distribuição espacial da massa cristalina (MARANGONI, 2002).

Devido à dificuldade em realizar comparações de medidas de dureza em gorduras, margarinas e produtos gordurosos, obtidas por penetrômetros de cone e outros instrumentos reológicos, Haighton (1959) descreveu o parâmetro denominado *yield value*, considerado independente do equipamento usado (CHIU, 2006). O *yield value* é influenciado diretamente pela cristalização das gorduras e corresponde à resistência da gordura à deformação, ou seja, é a força aplicada por unidade de área capaz de causar deformação na gordura. As gorduras comportam-se como sólidos

rígidos até que a tensão de deformação exceda o *yield value*, quando fluem como um líquido viscoso (MING; GIOIELLI; SOLIS, 2002).

Segundo Haighton (1959), é possível classificar as gorduras desde muito macias até muito duras, a determinada temperatura de aplicação, em função da propriedade subjetiva da espalhabilidade (Tabela 6).

Tabela 6. Classificação de produtos gordurosos segundo o *yield value*.

"Yield value" (kgf/cm ²)	Consistência
<0,05	Muito macia, quase fluida
0,05-0,1	Muito macia, não espalhável
0,1-0,2	Macia, já espalhável
0,2-0,8	Plástica e espalhável
0,8-1	Dura, satisfatoriamente espalhável
1-1,5	Muito dura, limite de espalhabilidade
> 1,5	Muito dura

Fonte: HAIGHTON (1959)

A consistência diminui com o aumento de temperatura, que provoca a fusão gradual dos cristais e, conseqüentemente, a destruição da rede cristalina, o que confere plasticidade à gordura (DEMAN, 1983; RODRIGUES *et al.*, 2007).

Para o completo entendimento da reologia de gorduras plásticas faz-se necessária a caracterização de sua microestrutura, já que gorduras plásticas consistem de rede cristalina em matriz oleosa contínua (ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996b). Muitos fatores influenciam a cristalização dos lipídios, especialmente a maneira como estes são resfriados a partir de seu estado líquido, pois quando um óleo líquido é resfriado, uma fase sólida se separa, cuja composição e quantidade dependem principalmente da velocidade de resfriamento e das temperaturas inicial e final (ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996b).

Marangoni e Rousseau (1998) relacionaram mais detalhadamente uma série de fatores que influenciam as propriedades das redes cristalinas de gorduras

plásticas, entre eles (i) agregação dos cristais; (ii) composição química; (iii) proporção sólido/líquido; (iv) intersolubilidade entre os triacilgliceróis; (v) procedimento de cristalização, que inclui velocidade de resfriamento, grau de superesfriamento, tratamento mecânico e temperagem; e (vi) a presença de componentes como fosfolipídios e esteróis.

Berger *et al.* (1979) descreveram os tipos de cristais que podem ser encontrados em gorduras. Alguns deles estão representados na Figura 1. São eles:

1. Esferulitos tipo A: cristais com núcleos compactos, cercados de agulhas longas e finas distribuídas radialmente.
2. Esferulitos tipo B: pequenos núcleos cercados de cristais orientados aleatoriamente.
3. Cachos: grupos de cristais pequenos aproximadamente esféricos, arranjados aleatoriamente.
4. Feixes: cristais distribuídos de forma paralela, orientados aleatoriamente, formando estrutura semelhante a uma rede.
5. Aglomerados: agregados de cristais esferulitos e cachos.

Figura 1. Tipos de cristais de gorduras (BERGER *et al.*, 1979)

O comportamento de cristalização de lipídios tem implicações importantes principalmente no processamento industrial de produtos cujas características físicas dependem em grande parte de cristais de gorduras, como chocolates, margarinas e *shortenings*, e separação de gorduras específicas a partir de gorduras naturais pelo fracionamento (SATO, 2001). As velocidades de formação dos cristais, o crescimento e as transformações polimórficas são importantes para se determinar o processo e as condições de armazenamento de óleos e gorduras (HERRERA *et al.*, 1998).

As moléculas em um óleo estão em movimento caótico. A uma temperatura um pouco acima de seu ponto de fusão, acredita-se que algumas poucas moléculas se empacotem formando pequenos aglomerados, como em um cristal, que se formam e se dissociam dinamicamente. Estes aglomerados crescem continuamente com a diminuição da temperatura e por fim um núcleo cristalino é formado (LARSSON, 1994).

Os triacilgliceróis cristalizam a partir do estado líquido em formas polimórficas particulares. Estes cristais crescem formando elementos microestruturais maiores (~6 µm), que então se agregam por um processo limitado de transferência de massa e calor em microestruturas maiores (~100 µm). O processo de agregação continua até que uma rede tridimensional contínua seja formada por uma “coleção” de microestruturas. A fase líquida da gordura fica contida na estrutura desta rede sólida (NARINE; MARANGONI, 1999a; 1999b).

Os triacilgliceróis são moléculas orgânicas bem conhecidas e, portanto, os ângulos e comprimentos das ligações entre os vários átomos dentro de cada molécula são facilmente estabelecidos baseando-se na química orgânica estrutural padrão. O que não é trivial é a previsão de uma estrutura cristalina particular formada por um conjunto de moléculas de triacilgliceróis de orientação estereoespecífica conhecida. A complexidade e a flexibilidade destas moléculas também permitem diferentes empacotamentos do mesmo conjunto de moléculas, levando à existência de diferentes formas polimórficas. Como a composição em triacilgliceróis da rede cristalina influencia diretamente o polimorfismo desta rede, seu comportamento de fusão está diretamente relacionado à sua composição em triacilgliceróis, porém não existe nenhum método preditivo que relacione a

composição em triacilgliceróis com o perfil de fusão de uma gordura (NARINE; MARANGONI, 1999b).

O comportamento reológico de gorduras plásticas é consequência das interações entre os cristais de gordura que se encontram em matriz tridimensional sólido-líquida. As principais forças que levam à formação dessa rede são as forças atrativas de Van der Waals, já que não existe repulsão eletrostática nem estérica. A porção líquida da gordura, a fase contínua dispersa entre a rede de gordura agregada, em conjunto com a fração sólida, são responsáveis pelo comportamento viscoelástico. Assim, a quantidade de gordura cristalizada e o tipo de cristais presentes nessa matriz gordurosa têm importância primordial no comportamento reológico da gordura (ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996b).

Os cristais de gorduras plásticas apresentam polimorfismo, com grandes diferenças no comportamento físico. A nomenclatura atual classifica os cristais em três principais formas - α , β -prima e β , de acordo com a estrutura da sub-célula (seção transversal do modo de empacotamento das cadeias carbônicas). A maioria das gorduras apresenta polimorfismo monotrópico, isto é, quando ocorre uma transição (por exemplo, de β -prima para β), o empacotamento das cadeias moleculares dos triacilgliceróis se torna mais compacto, resultando em maior ponto de fusão (ROUSSEAU *et al.*, 1996; NARINE; MARANGONI, 1999b).

Os principais fatores estruturais utilizados para caracterizar as diferentes formas polimórficas são a estrutura da sub-célula e a estrutura de camadas (NARINE; MARANGONI, 1999b). O arranjo das cadeias de hidrocarbonetos pode ser descrito pela chamada sub-célula, que é a menor unidade cristalográfica em uma camada de cadeias de hidrocarbonetos. Existem várias maneiras de formação das camadas, assim como de empacotamento para formação da sub-célula (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

O empacotamento das sub-células na forma α é hexagonal, com espaçamento de 0,42 nm, na forma β -prima é ortorrômbica perpendicular, com espaçamento de 0,42-0,43 e 0,37-0,40 nm, e na forma β é triclinica paralela, com espaçamento de 0,46 nm (Figura 2). Dependendo da composição em ácidos graxos do triacilglicerol, outras formas polimórficas metaestáveis, chamadas γ e δ , e as sub-formas de β e β -prima, foram também observadas em triacilgliceróis mistos (ROUSSEAU *et al.*, 1996; NARINE; MARANGONI, 1999b).

Figura 2. Formas polimórficas dos cristais de gorduras: (a) β , (b) β -prima e (c) α (MARANGONI, 2005).

O óleo de palma se diferencia dos óleos vegetais usuais por apresentar alto teor de ácidos graxos saturados e também por ter quantidade significativa desses ácidos graxos na posição *sn*-2 dos triacilgliceróis. Os principais triacilgliceróis presentes (PPP, POP e POO), juntamente com a presença acentuada de

diacilgliceróis e de ácidos graxos livres têm influência acentuada no comportamento de fases e polimorfismo do óleo. No óleo de palma não fracionado encontram-se três formas polimórficas: α -2, α , β -prima-1, β -prima-2 e β que se equilibram entre si (BRAIPSON-DANTHINE; GIBON, 2007; RITTNER, 1996). As formas polimórficas presentes na estearina de palma são: sub- α -1, sub- α -2, α , β -prima-1, β -prima-2 e β , enquanto na oleína de palma encontram-se: sub- α -1, sub- α -2, α , β -prima-1 e β -prima-2 (AINI; MISKANDAR, 2007; BRAIPSON-DANTHINE; GIBON, 2007; CHU *et al.*, 2002a).

Para fins práticos, quando o óleo de palma e suas frações são utilizados em margarinas, *shortenings* e outros produtos alimentícios, somente as formas polimórficas α -2 e β -prima são de importância (deMAN, 1998; RITTNER, 1996).

As técnicas de microscopia e difração de raios-X são freqüentemente as mais apropriadas para avaliar a estrutura de alimentos, visto que fornecem resultados tanto na forma de imagens como dados numéricos. O sucesso nas medidas exige vários estágios, incluindo obter imagem representativa do material, analisar a imagem adequadamente e interpretar os dados resultantes (GAMBOA; GIOIELLI, 2006).

2.1.2. Propriedades tecnológicas

Por sua versátil composição em ácidos graxos e triacilgliceróis, o óleo de palma e suas frações prestam-se, através de processamento adequado, para a fabricação de grande variedade de produtos, como margarinas, *shortenings*, vanaspati (produto gorduroso alternativo à manteiga animal usado em países asiáticos), biscoitos, gorduras para sorvetes, chocolates, bolos e outros (AINI; MISKANDAR, 2007; CHONG *et al.*, 2007; D'AGOSTINI, 2001; RITTNER, 1996; SAMBANTHAMURTHI; SUNDRAM; TAN, 2000).

Em algumas regiões do Brasil, o óleo de palma é consumido no seu estado bruto, como componente de alimentos regionais, contribuindo para as características de cor, sabor e aroma. Entretanto, o maior uso do óleo de palma é no estado refinado.

A estearina de palma é um produto mais barato em relação ao óleo e a oleína de palma por ser considerado um sub-produto do processo de fracionamento.

O alto teor de saturação faz da estearina excelente fonte natural de gorduras saturadas, utilizadas na fabricação de produtos como margarinas. É devido a esta característica que se torna difícil a utilização da estearina de palma para a fabricação de produtos que exigem baixa plasticidade no produto final, limitando a sua utilização (ANGELO, 2007).

A oleína de palma possui ótimas características para frituras, pois contém pequenas quantidades dos ácidos linoléico e linolênico e alto teor de antioxidantes naturais, resistindo por mais tempo a altas temperaturas. Assim, é muito utilizada em preparação de batatas fritas e *snacks*, conferindo ao produto melhor qualidade e estabilidade.

2.1.2.1. Margarina

A margarina foi inicialmente desenvolvida em 1869, como substituto da manteiga, pelo químico Hippolyte Mege Mouriés. Atualmente é um produto de alta tecnologia, com características próprias e muitas variações (AINI; MISKANDAR, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2007).

As margarinas são classificadas como emulsão do tipo água em óleo. As gorduras podem consistir de mistura de gorduras modificadas (parcial ou totalmente hidrogenadas e/ou interesterificadas) e óleos líquidos. A tendência é incorporar óleos líquidos tanto quanto possíveis, para atingir a menor quantidade de ácidos graxos saturados, que é tida como sendo desejável nutricionalmente, além de ser uma vantagem econômica (DEMAN; DEMAN; BLACKMAN, 1989).

A adequação das gorduras para produção de margarinas depende das propriedades físicas, de cristalização e do ponto de fusão, que são dependentes da quantidade e tipos de triacilgliceróis (LUMOR *et al.*, 2007).

Para a produção de margarinas, o óleo de palma é um componente muito adequado, uma vez que é naturalmente semi-sólido à temperatura ambiente, devido à sua composição equilibrada em ácidos graxos. Outra função importante do óleo de palma em margarinas é fornecer consistência, textura e estrutura para os produtos (AINI; MISKANDAR, 2007). Mas a propriedade de lenta cristalização de óleo de palma pode levar a pós-endurecimento das margarinas, sendo que a

interesterificação com outros óleos vegetais melhora este problema (IDRIS; DIAN, 2005).

2.1.2.2. Sorvetes

De acordo com a Resolução RDC no. 266, de 22/09/05 (ANVISA, 2005), gelados comestíveis são produtos congelados obtidos a partir de uma emulsão de gorduras e proteínas; ou de uma mistura de água e açúcar(es).

Os sorvetes são emulsões de óleo em água com ar incorporado. A fase contínua da emulsão é a fase aquosa e engloba a maioria dos ingredientes do sorvete em solução. A gordura do leite é o ingrediente mais importante do sorvete, o mais oneroso e apresenta alto valor energético. Os sorvetes podem ser elaborados com gordura vegetal, que deve ser de ótima qualidade e completamente neutra em relação ao aroma e sabor, para evitar que possa interferir na qualidade sensorial do produto final (BECKER-ALMEIDA, 2008).

A gordura desempenha várias funções no sorvete: lubrificante, auxiliando a correta fusão do sorvete na boca; estrutural, pois os cristais de gordura permitem incorporar ar para obter o *overrun* adequado; ao mesmo tempo, fornecem textura suave e intensificam os sabores e aromas (MARSHALL; ARBUKLE, 1996).

Uma gordura apropriada para sorvete deve possuir alto teor de sólidos a baixas temperaturas para dar corpo ao produto e fusão gradativa até total derretimento na temperatura corporal, causando sensação agradável na boca quando o sorvete é consumido (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002; NORAINI *et al.*, 1995).

O óleo de palma apresenta-se adequado para a produção de sorvetes, pois a emulsão formada é mais estável e apresenta maior elasticidade quando comparado à gordura vegetal (SILVA JUNIOR *et al.*, 2007; SILVA JUNIOR; LANNES, 2008). A estearina de palma aumenta o brilho dos sorvetes e a oleína de palma favorece as colorações vermelhas e amarelas, devido seu maior conteúdo em carotenóides (NAZARUDDIN; SYALIZA; ROSNANI, 2008).

2.1.2.3. Chocolate

O chocolate é um produto obtido a partir de farelo ou pó de cacau, massa ou líquido de cacau e manteiga de cacau (BECKER-ALMEIDA, 2008). A composição do chocolate varia em todo o mundo devido à diferença de gostos e da legislação, que determina as porcentagens de cacau e sólidos do leite adicionais, a quantidade e tipos de gorduras vegetais permitidas. As gorduras encontradas no chocolate incluem a manteiga de cacau, a gordura do leite e gordura vegetal (RICHTER; LANNES, 2007).

A manteiga de cacau é o maior constituinte do chocolate, sendo composta principalmente por dois ácidos graxos saturados, os ácidos palmítico e esteárico, e o ácido oléico, principalmente presente na posição *sn-2*. Suas propriedades físicas e químicas são de grande importância na definição das características do chocolate. O chocolate contém aproximadamente 20% de triacilgliceróis que são líquidos à temperatura ambiente e se fundem ao redor de 30-32°C, o que é essencial para o produto (RICHTER; LANNES, 2007).

Equivalentes de manteiga de cacau são utilizados para substituição da manteiga de cacau nos chocolates. O óleo de palma pode ser uma matéria-prima para estas gorduras, pois apresenta alta compatibilidade com a manteiga de cacau devido sua alta quantidade de triacilgliceróis simétricos (NORBERG, 2006). Segundo Idris e Dian (2005), as principais vantagens da utilização do óleo de palma e de suas frações na produção de gorduras para chocolates são: apresentam formas estáveis dos cristais e maior resistência ao *fat bloom*; não requerem temperagem do chocolate; possuem propriedades reológicas adequadas na linha de produção; são estáveis a altas temperaturas; são versáteis e têm menor preço.

2.1.2.4. Vanaspati

Vanaspati é a principal gordura consumida no Irã, Índia, Paquistão e Arábia Saudita, sendo utilizado para a preparação de frituras, produtos de panificação e alimentos crus (GHAFOORUNISSA, 2008). Em praticamente todos os países onde a gordura é produzida, o ponto de fusão e a composição são especificados por lei. Por exemplo, segundo o Instituto de Normalização e Pesquisa

Industrial do Irã (ISIRI), a gordura deve ter ponto de fusão inferior a 40 °C, índice de iodo maior que 75, menos de 25% de ácidos graxos saturados, mais de 7% de ácido linoléico e menos de 2% de ácido linolênico (FARMANI; SAFARI; HAMED, 2006).

O óleo de palma tem ponto de fusão desejado para vanaspati. Contudo, quando cristalizado lentamente, formam-se pequenos cristais e elevada proporção de óleo líquido. A melhor formulação pode ser obtida com uma mistura contendo óleo de palma ou suas frações com óleos vegetais submetidos à interesterificação. O vanaspati baseado em palma interesterificada apresenta boas características, quando comparado com aquele produzido com gordura hidrogenada (BERGER, 2008, IDRIS; DIAN, 2005).

2.1.2.5. Gorduras para fins diversos (*shortenings*)

Os *shortenings* são gorduras plásticas, compostas pela mistura de óleos e gorduras de diversas fontes, tais como canola, soja, algodão, palma, banha ou sebo, possuem cristais β -prima, têm conteúdo de gordura sólida estabelecido para cada aplicação e estabilidade oxidativa adequada (HUMPHREY; NARINE, 2004). São utilizados em formulações onde a gordura está em mistura com outros ingredientes e por possuírem elevada estabilidade nas temperaturas de forneamento, como biscoitos, bolos e pães (BECKER-ALMEIDA, 2008). O ponto de fusão de qualquer lipídio empregado como *shortening* deve estar abaixo da temperatura do corpo para se evitar a desagradável sensação de cerosidade na boca durante o consumo (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002).

No que diz respeito às características de fusão, consistência e estrutura cristalina, vários tipos de *shortenings* têm sido produzidos, apresentando textura e sensação bucal diferentes (LEE; AKOH; LEE, 2008, AINI; MISKANDAR, 2007). Os *shortenings* utilizados em recheios de biscoitos possuem alto conteúdo de gordura sólida à temperatura ambiente, fundindo completamente na temperatura corporal. Os *shortenings* de uso geral apresentam ampla faixa de plasticidade, o que os torna ideais para aplicação em panificação e confeitaria (WASSELL; YOUNG, 2007).

O óleo de palma começou a ser utilizado para a produção de *shortenings* em meados da década de 1970. As vantagens da utilização do óleo de palma e de suas frações na produção de *shortenings* são dependentes de sua cristalização na

forma β -prima, aumentando a plasticidade destas gorduras, de sua composição balanceada em ácidos graxos, conferindo natural estabilidade em relação à oxidação, e consistência semi-sólida, não necessitando de hidrogenação (O'BRIEN, 2004).

2.1.3. Propriedades funcionais

Por volta da década de 1960, em decorrência dos efeitos aterogênicos causados pelo consumo elevado de lipídios saturados, preconizou-se a substituição de grande parte dos ácidos graxos saturados da dieta por ácidos graxos poliinsaturados e, conseqüentemente, a substituição da manteiga pela margarina e da banha por óleos vegetais hidrogenados. No entanto, a margarina e os óleos vegetais parcialmente hidrogenados são fontes relevantes de ácidos graxos *trans*.

Estudos demonstram que as dietas à base dos isômeros *trans* aumentam a concentração plasmática de LDL de maneira similar aos ácidos graxos saturados, diminuem a concentração sanguínea de HDL e encontram-se mais associadas às doenças cardiovasculares quando comparadas a dietas à base de ácidos graxos saturados (SILVA *et al.*, 2005).

Estudos recentes mostraram efeito benéfico do óleo de palma, comparativamente a outras fontes lipídicas na dieta, em relação ao perfil lipídico sanguíneo e à diminuição de fenômenos relacionados à incidência de doenças coronarianas (LADEIA *et al.*, 2008). Devido à sua alta concentração em ácido palmítico, é feito o questionamento do efeito dos ácidos graxos saturados no desenvolvimento de doenças cardiovasculares.

Embora muitos estudos mostrem que o ácido palmítico eleva os níveis de colesterol, outros trabalhos demonstraram relativa neutralidade (BUCHALLA, 2007; DUBOIS *et al.*, 2007). Pedersen *et al.* (2005) demonstraram que margarinas ricas em óleo de palma reduziram o risco de doenças cardiovasculares em mulheres jovens. Bayorh, Abukhalaf e Ganafa (2005) sugeriram que o óleo de palma atenua o progresso induzido pelo sal na hipertensão e mortalidade, via mecanismos envolvidos na redução do estresse oxidativo e modulação da função endotelial.

Hayes e Khosla (2007) afirmaram que apesar do óleo de palma apresentar grandes quantidades de ácidos graxos saturados é possível à mistura com óleos

polinsaturados para desenvolver produtos excelentes que possam ser benéficos para o metabolismo de lipídios, melhorando o perfil lipídico.

2.2. Métodos de modificação de óleos e gorduras

O processamento de lipídios, especialmente a modificação das propriedades físicas e químicas do óleo de palma, representa atualmente uma área de pesquisa ativa e intensa. São avaliadas as funções e a funcionalidade das gorduras, como, por exemplo, a aplicação do óleo de palma na formulação de *shortenings*, o fracionamento e a elaboração de derivados dessa gordura.

Alguns óleos e gorduras naturais apresentam limites de utilização na sua forma original, em consequência de sua composição química e características físicas. Técnicas de modificação como mistura, fracionamento, interesterificação e hidrogenação são utilizadas para atender às exigências do mercado de gorduras. Estes processos propiciam a modificação de propriedades físico-químicas, pela redução do grau de insaturação dos seus grupos acil (hidrogenação), separação física dos triacilgliceróis (fracionamento) e pela redistribuição dos ácidos graxos nas cadeias dos triacilgliceróis (interesterificação) (AINI; MISKANDAR, 2007; GIBON; DE GREYT; KELLENS, 2007; KARUPAIAH; SUNDRAM, 2007). Como esses processos são agressivos para os óleos e gorduras comestíveis, devido ao uso de reagentes e solventes químicos sob altas temperaturas, os produtos finais exigem refino após o processo (BALCÃO *et al.*, 1998).

A hidrogenação e interesterificação (química ou enzimática) são baseadas em mudanças químicas irreversíveis na composição das gorduras, enquanto que no fracionamento a composição é modificada pela separação física dos diferentes grupos de componentes, sendo reversível (GIBON; DE GREYT; KELLENS, 2007; KELLENS *et al.*, 2007; ZALIHA *et al.*, 2004).

Além disso, reações envolvendo óleos e gorduras têm despertado grande interesse, tornando possível o uso de matérias-primas de baixo valor comercial para produção de compostos de importância para as indústrias farmacêutica e alimentícia. Dentre as matérias-primas nacionais que apresentam interesse na produção de compostos de alto valor agregado, destacam-se o óleo de soja, o óleo de palma e suas frações e o óleo de mamona.

2.2.1. Mistura

Na formulação de produtos gordurosos é comum a mistura de óleos e gorduras, para se alcançar as especificações do produto final. As interações que ocorrem entre os triacilgliceróis nas misturas promovem alterações nas propriedades físicas das gorduras. Desse modo, a mistura pode ser considerada como um método de modificação de óleos e gorduras, em um nível de intensidade ainda menor que o fracionamento. As especificações dos produtos incluem características físicas, químicas e de desempenho, que devem ser alcançadas por formulações adequadas (GIOIELLI, 1998).

A interação dos triacilgliceróis é um dos principais fatores que influenciam o comportamento de fusão e cristalização das gorduras. No caso de sistemas com dois componentes, GIOIELLI (1998) e D'AGOSTINI (2001) citaram três casos de sistemas binários de triacilgliceróis que podem ser observados:

- Soluções sólidas contínuas – formadas por triacilgliceróis muito similares em relação ao ponto de fusão, volume molecular e forma polimórfica, com compatibilidade total entre os componentes. Como exemplo, pode ser citado o sistema POST/StOSt. Os termos solução sólida ou cristais mistos referem-se a uma mistura íntima, no estado molecular, de dois ou mais componentes. Devido à solubilidade no estado sólido, a separação desses componentes é muito difícil.
- Sistema eutético – é o mais comum dos sistemas, ocorrendo quando os componentes da mistura diferem em volume molecular e forma polimórfica, sem diferença acentuada do ponto de fusão. Nesse caso, a solubilidade no estado sólido não é completa, provocando menor temperatura de fusão. Como exemplo, podem ser citadas as misturas POST/POP, StOSt/StStO e POST/PStO.
- Formação de compostos – neste caso, é favorecido o empacotamento dos triacilgliceróis, formando compostos de maior ponto de fusão. Como exemplo, podem ser citadas as misturas PPO/POP, StPO/POP e POP/OPO.

Segundo Aini e Miskandar (2007), a mistura de óleo de palma com suas frações estearina e oleína providencia boa plasticidade aos produtos, principalmente margarinas, *shortenings* e alimentos livres de gorduras trans, principalmente devido

às suas estruturas polimórficas, β -prima para o óleo de palma e oleína e β para a estearina.

2.2.2. Fracionamento

O fracionamento é baseado na diferença de ponto de fusão dos triacilgliceróis, consistindo em cristalização parcial seguida da filtração das fases líquida e sólida. A diferença entre as fases depende das características e dos parâmetros de ajuste do processo, enquanto que a eficiência da separação da fase líquida da fase cristalina influencia a qualidade da fase sólida (BREITSCHUH; WINDHAB, 1998; DEFFENSE, 2000; MAMAT *et al.*, 2005, PARMENTIER, 2000).

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

- Remoção de pequenas quantidades de compostos de alto ponto de fusão, que são triacilgliceróis ou compostos não-triacilglicerólicos de um óleo, de modo que o mesmo se torne límpido, evitando a solidificação de alguns componentes a baixas temperaturas. Essa aplicação é conhecida como “winterização”.
- Enriquecimento de um óleo com triacilgliceróis mais insaturados, objetivando melhorar suas propriedades de aplicação, quando usado como óleo líquido ou em composições com outros óleos ou gorduras.
- Recuperação de uma fração com uma composição desejada e propriedades de fusão rápida, apropriada para uso em chocolates e produtos de confeitaria, assim como em gorduras de cobertura.

Dos métodos industriais de fracionamento térmico, o mais conhecido e usado atualmente, devido aos seus baixos custos de investimento inicial e de operação, é o fracionamento a seco. Está baseado principalmente na propriedade dos óleos e gorduras de formar cristais e consiste simplesmente na cristalização da gordura fundida, conduzida de acordo com um resfriamento específico controlado. A gordura cristalizada é, então, filtrada, dando origem às frações denominadas estearina e oleína (KELLENS *et al.*, 2007; MAMAT *et al.*, 2005).

No processo termomecânico de fracionamento do óleo de palma, são

obtidas duas fases: a oleína (fase líquida), onde predominam os ácidos graxos insaturados, e a estearina (fase sólida), onde predominam os ácidos graxos saturados. Um segundo fracionamento produz super-oleína e estearina dura (AINI; MISKANDAR, 2007; de SOTERO *et al.*, 2008, GEE, 2007; HARYATI; MAN; SWE, 1997; KELLENS *et al.*, 2007; MING; GHAZALI; LET, 1998b).

2.2.3. Interesterificação

A interesterificação promove mudança na distribuição dos ácidos graxos nos triacilgliceróis, afetando a natureza física e o comportamento dos lipídios. A interesterificação catalisada por via química ou por lipases é utilizada na indústria de óleos e gorduras para a fabricação de margarinas e *shortenings* (GIOIELLI, 2002; SHAHIDI, 2005).

A interesterificação de óleos e gorduras pode ser aplicada por diversas razões: para influenciar o comportamento de fusão, fornecendo consistência desejada em temperaturas ambiente e de refrigeração; para melhorar ou modificar o comportamento cristalino, de forma a facilitar os processos de produção; e para diminuir a tendência à recristalização durante a vida útil do produto. Na reação de interesterificação os ácidos graxos permanecem inalterados, mas ocorre a redistribuição dos mesmos nas moléculas dos triacilgliceróis, resultando na modificação da composição triacilglicerólica, cuja característica final é totalmente determinada pela composição total em ácidos graxos das matérias-primas iniciais. O processo consiste, portanto, em quebra simultânea de ligações éster existentes e formação de novas ligações nas moléculas acilglicerólicas (RIBEIRO *et al.*, 2007).

A proposta da interesterificação não é apenas obter propriedades de fusão satisfatórias, mas também obter um comportamento cristalino desejável (normalmente, cristais β -prima), de modo a produzir margarinas de alta qualidade sem exsudação de óleo ou sensação de areosidade na boca (ZHANG; SMITH; ADLER-NISSEN, 2004). Conseqüentemente, a estabilidade e as características inerentes de produtos interesterificados podem ser preditas. Na maioria dos casos, a interesterificação acarreta o aumento do ponto de fusão do produto, mediante a introdução de ácidos graxos saturados na posição *sn*-2 dos acilgliceróis e resultante

aumento nos níveis de triacilgliceróis dissaturados-monoinsaturados e trissaturados. Logo, é possível a obtenção de produtos plásticos com consistência característica de *shortenings* (RIBEIRO *et al.*, 2007).

A interesterificação química é uma reação ao acaso que produz completa randomização dos ácidos graxos nos triacilgliceróis (WILLIS; MARANGONI, 1999). Atualmente, sob a perspectiva de custo e aplicação em larga escala, a interesterificação química parece ser o método mais atrativo. Contudo, sob a perspectiva de produzir lipídios com composições muito específicas para aplicações funcionais e medicinais, os métodos de interesterificação enzimática são mais interessantes (RIBEIRO *et al.*, 2007, WILLIS; LENCKI; MARANGONI, 1998).

A interesterificação química tem sido utilizada comercialmente desde a década de 1940 com o objetivo de modificar as propriedades físicas da banha. Atualmente, sua aplicação está mais voltada para a produção de margarinas livres de ácidos graxos *trans* (ROUSSEAU; MARANGONI, 1998).

O mecanismo da reação de interesterificação química (Figura 3) envolve, inicialmente, a formação de um ânion diglicerinato, a partir do catalisador metóxido de sódio. Em função da polaridade, o ânion diglicerinato se aproxima da carbonila de uma ligação éster de um triacilglicerol, formando um complexo instável com cinco ácidos graxos. Este complexo, ao regenerar o triacilglicerol e o ânion diglicerinato, pode promover a troca ao acaso dos radicais acil presentes, provocando, então, a interesterificação. Este rearranjo prossegue até que seja atingido o equilíbrio químico, quando a distribuição dos ácidos graxos nos triacilgliceróis é totalmente ao acaso (BOCKISCH, 1998; MARANGONI; ROUSSEAU, 1995). Como não há mudança na composição em ácidos graxos, a interesterificação não provoca alteração do valor do índice de iodo (SILVA; GIOIELLI, 2006).

Figura 3. Mecanismo de interesterificação química (Shahidi, 2005).

No processo químico, óleos e gorduras, isentos de umidade, são aquecidos e o catalisador é adicionado em proporções apropriadas (0,1 a 0,5%), de forma a ocorrer sua rápida e completa dispersão na matéria-prima. A reação é conduzida por intervalo de tempo predeterminado e finalizada mediante a adição de água, que promove a inativação do catalisador. Fatores que podem influenciar a reação incluem intensidade de agitação, temperatura e tamanho de partícula do catalisador (AKOH, 1998; LEE; AKOH, 1998; RIBEIRO *et al.*, 2007).

As reações são realizadas em temperaturas acima do ponto de fusão da mistura (MARANGONI; ROUSSEAU, 1995). A reação sem a presença de catalisador deve ser realizada a aproximadamente 300°C, necessita de longo tempo de reação e é acompanhada por decomposição e polimerização. Devido a este problema torna-se necessário a utilização de um catalisador visando à diminuição do tempo e de temperatura de reação, eliminando-se também os subprodutos indesejáveis (SREENIVASAN, 1978).

A tecnologia melhorou muito ao longo das últimas décadas: menor consumo de catalisadores, menores reações paralelas e menores perdas de óleo podem ser garantidas (COSTALES-RODRIGUEZ *et al.*, 2009).

As propriedades utilizadas para comprovar a ocorrência da reação e detectar o ponto final são descritas 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: as mudanças nos triacilgliceróis dos tipos trissaturados e dissaturados-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.

A interesterificação química é o processo de interesterificação mais empregado na indústria, devido ao seu menor custo em relação à interesterificação enzimática (US\$ 2-4/kg contra US\$ 300–1000/kg) e a maior facilidade de aumento de escala (D'AGOSTINI, 2001).

Norizzah *et al.* (2004) interesterificaram por via química misturas de estearina de palma com oleína de palmiste em diferentes proporções, de 20:80 a 80:20, utilizando metóxido de sódio como catalisador e agitação constante. Ocorreram alterações no perfil de triacilgliceróis, no ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida e tendência de formação de cristais β -prima.

Grimaldi, Gonçalves, Ando (2005) realizaram otimização, em escala laboratorial, da reação de interesterificação química do óleo de palma. As amostras foram submetidas a ensaio fatorial completo com 3 níveis de concentração de catalisador (metóxido de sódio comercial) e 3 níveis de tempo de reação. O processo foi desenvolvido com 100 g de fase oleosa, em temperatura constante de 100°C, sob agitação magnética. Os resultados da análise estatística basearam-se na

maior variação dos grupos de triacilgliceróis em relação ao controle, com preferência para a condição referente a 0,4% de MeONa e 20 min de reação. Verificou-se aumento do teor de sólidos após o processo, evidenciando a melhoria da consistência para uso em margarinas ou produtos alimentícios.

Dian, Kalyana e Idris (2007), na interesterificação química com sódio metálico de estearina de palma com óleo de girassol e oleína de palmiste, em diversas proporções, observaram diferenças na composição em triacilgliceróis, no ponto de fusão e no conteúdo de gordura sólida.

Farmani, Hamed e Safari (2008) interesterificaram quimicamente oleína de palma, óleos de colza e de girassol em diferentes proporções e verificaram que em misturas com 65 e 80% de oleína de palma ocorreu aumento do ponto de fusão após a interesterificação, devido à formação de novas moléculas de triacilgliceróis.

Mayamol *et al.* (2008) interesterificaram quimicamente misturas de estearina de palma e óleo de arroz em escala piloto com metóxido de sódio. Os autores afirmaram que a interesterificação química foi eficiente no rearranjo dos ácidos graxos nos triacilgliceróis e, como consequência, ocorreram alterações nas propriedades físico-químicas.

Azadmard-Damirchi e Dutta (2008) realizaram interesterificação química de mistura de 50% de estearina de palma e 50% de azeite de oliva para o monitoramento dos níveis de tocoferol, tocotrienóis e fitoesteróis após a reação. Foi observado que a interesterificação química provocou pequenas perdas de tocoferóis e fitoesteróis.

Costales-Rodriguez *et al.* (2009) interesterificaram por via química uma mistura de 70% de estearina de palma e 30% de óleo de soja. Foram verificadas alterações no perfil de triacilgliceróis e no conteúdo de gordura sólida após a reação de interesterificação.

A interesterificação enzimática é um processo de modificação lipídica realizado por lipases, que são enzimas derivadas predominantemente de bactérias, leveduras e fungos (GUNSTONE, 1999; JAEGER *et al.*, 1994; MACRAE, 1983; OLIVEIRA; GIOIELLI; OLIVEIRA, 1999). A interesterificação enzimática tem a vantagem de permitir grande controle sob a distribuição posicional dos ácidos graxos do produto final, devido à seletividade e regioespecificidade das lipases (WILLIS; MARANGONI, 1999). A modificação por lipases deve ser executada em condições

de atividade de água controlada e em temperaturas ao redor de 70 °C (HAUMANN, 1994).

As aplicações atuais da interesterificação enzimática 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 (CHIU, 2006).

Ghosh e Bhattacharyya (1997) realizaram a interesterificação enzimática, utilizando lipase *sn*-1,3-específica de *Mucor miehei*, da estearina de palma com óleos de soja, girassol e arroz, em proporções que variaram de 70:30 até 40:60. Foram observadas modificações nas propriedades físicas de ponto de fusão e conteúdo de gordura sólida e também na composição em triacilgliceróis.

Lai, Ghazali e Chong (1998), na interesterificação enzimática de estearina de palma com óleo de girassol na proporção de 40:60, utilizando lipases de diferentes microorganismos, observaram alterações no ponto de fusão e conteúdo de gordura sólida, sendo obtido um produto com característica mais fluida.

Ming *et al.* (1998) interesterificaram estearina de palma e oleína de palmiste, na proporção de 40:60, com diferentes lipases *sn*-1-3 específicas. Observaram diminuição do ponto de fusão, com conseqüente aumento da fluidez do produto final, e alterações no perfil de triacilgliceróis.

Zainal e Yusoff (1999) observaram alterações no ponto de fusão e conteúdo de gordura sólida na interesterificação enzimática de estearina de palma com oleína de palmiste utilizando lipase de *Rhizomucor miehei* à temperatura de 60°C por 5 horas. Foi observada interação eutética a 20°C, em todas as proporções utilizadas.

Hayati *et al.* (2000) interesterificaram enzimaticamente gordura do leite com estearina de palma, em diferentes proporções. Foi observada interação eutética, modificações do ponto de fusão e do conteúdo de gordura sólida. O produto formado poderia ser um substituto de gordura, isento de ácidos graxos *trans* e com propriedades funcionais.

Chu *et al.* (2002a) interesterificaram a mistura de estearina de palma com oleína de palmiste, na proporção de 1:1, com lipase proveniente de *Rhizomucor miehei*. Verificaram que ocorreram alterações no ponto de fusão e conteúdo de gordura sólida. Os cristais formados apresentaram forma β -prima.

Long *et al.* (2003) interesterificaram por via enzimática estearina de palma e oleína de palma com óleo de linhaça, na razão de 10:90. Foi verificado aumento do ponto de fusão e do conteúdo de gordura sólida na mistura de estearina de palma com óleo de linhaça. Para a mistura de oleína de palma e óleo de linhaça ocorreu diminuição do ponto de fusão e do conteúdo de gordura sólida.

Farmani, Safári e Hamed (2006) concluíram que a utilização de oleína de palma interesterificada enzimaticamente com óleo de girassol, em diversas proporções, permitiu produzir alimentos livres de ácidos graxos *trans*. Observaram aumento no conteúdo de gordura sólida, no ponto de fusão e no teor de triacilgliceróis trissaturados e diminuição da cristalização.

A interesterificação enzimática com lipase *sn*-1,3-específica da estearina de palma com óleo de canola, em proporções que variaram de 40:60 a 60:40, alterou algumas propriedades físicas do produto final, como conteúdo de gordura sólida, ponto de fusão e formas polimórficas, assim como modificou a composição em triacilgliceróis (SIEW; CHEAH; TANG, 2007).

Segundo Lee, Akoh e Lee (2008) a interesterificação enzimática, utilizando 10% de lipase RM IM, de estearina de palma com óleo de soja hidrogenado e óleo de colza em diversas proporções provocou modificações nas propriedades físicas das gorduras obtidas.

Embora a produção brasileira de óleo de palma e suas frações seja pequena, não atendendo as necessidades do mercado nacional atual, a utilização do óleo de palma parece muito promissora em termos de se obter produtos isentos de ácidos graxos *trans*. Misturas de estearina e oleína de palma em diversas proporções podem propiciar a obtenção de gorduras com variados graus de plasticidade para atender as exigências do mercado.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo estudar o efeito da interesterificação química sobre as propriedades físico-químicas de misturas de estearina e oleína de palma.

3.2. Objetivos Específicos

- Realizar misturas de estearina e oleína de palma em diferentes proporções.
- Efetuar a interesterificação química das misturas, produzindo gorduras com baixos valores de isômeros *trans*.
- Analisar as interações produzidas pela mistura de estearina e oleína de palma, pela análise das propriedades físico-químicas das misturas e das gorduras interesterificadas.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Matérias-Primas

As matérias-primas utilizadas na elaboração das misturas e gorduras interesterificadas foram estearina de palma e oleína de palma PN1, ambas refinadas, gentilmente fornecidas pela empresa Agropalma S.A., Tailândia – PA.

4.2. Delineamento experimental

Para o estudo das interações em misturas binárias de estearina e oleína de palma foi realizado um planejamento de 6 experimentos (Tabela 7). A estearina e oleína de palma são representadas por x_1 e x_2 , respectivamente, sendo que $x_1 + x_2 = 1$ ou 100%. Duas amostras representam os componentes isoladamente e quatro foram formadas por misturas binárias. As amostras foram preparadas por mistura nas proporções mencionadas, após fusão completa à temperatura de 70°C e novamente solidificadas, sendo armazenadas sob refrigeração.

Tabela 7. Planejamento experimental das misturas.

Amostra (n°)	Proporção (p/p)	
	x_1	x_2
1	1,0	0,0
2	0,8	0,2
3	0,6	0,4
4	0,4	0,6
5	0,2	0,8
6	0,0	1,0

x_1 = estearina; x_2 = oleína

Foi também efetuada a mistura na proporção de 0,5:0,5 para validação dos modelos estatísticos obtidos. Foram evidenciadas as significâncias das interações entre os componentes e as alterações decorrentes dos rearranjos (GAMBOA; GIOIELLI, 2003a, 2003b).

4.3. Interesterificação química

As amostras foram submetidas à reação de interesterificação química conforme as condições descritas por Gamboa; Gioielli (2003a, 2003b) e Rodrigues; Gioielli (2003):

- 250 g de amostra;
- secagem, sob pressão reduzida, em balão de três bocas acoplado a um rotaevaporador, em banho de água a aproximadamente 95 °C;
- adição do catalisador metóxido de sódio a 0,5% (m/m) em relação ao peso de óleo (1,25 g / 250 g de óleo). O catalisador é disperso em parte da gordura a ser rearranjada e depois se adiciona a mistura ao restante da gordura;
- reação sob agitação constante, sob pressão reduzida, a 70 °C, em balão imerso em banho de água a 75 °C, por 1 hora;
- adição de água destilada para interromper a reação;
- adição de sílica em pó e sulfato de sódio anidro para minimizar o escurecimento decorrente da reação e para reter a umidade, respectivamente;
- filtragem a quente utilizando-se papel de filtro.

A Figura 4 representa o esquema de reator para interesterificação química em escala de laboratório.

Figura 4. Esquema de reator para interesterificação química em escala de laboratório (GAMBOA; GIOIELLI, 2003a, 2003b; RODRIGUES; GIOIELLI, 2003).

4.4. Métodos Analíticos

4.4.1. Acidez

A acidez das amostras foi determinada por via titulométrica, utilizando-se solução de NaOH 0,1 N, segundo normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008). A análise foi realizada em triplicata.

4.4.2. Composição em ácidos graxos

A obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada utilizando a metodologia de Hartman e Lago (1973).

A análise foi realizada em cromatógrafo a gás Varian Star 3400CX, utilizando coluna capilar de sílica fundida CP WAX 52 CB (Chrompack), com 30 metros de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e contendo 0,25 µm de polietilenoglicol dentro da coluna. As condições foram: injeção split, razão de 50:1; temperatura da coluna: 150 °C por 5 min, programada até 215 °C numa razão de 3 °C/min; gás de arraste: hélio, numa vazão de 1,5 mL/min; gás make up: hélio a 30 mL/min; temperatura do injetor 250 °C; temperatura do detector 280 °C; volume injetado de 1,0 µL (GAMBOA; GIOIELLI, 2003a). Os ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção com padrões Sigma. A composição quantitativa foi realizada por normalização de área, expressa em porcentagem de massa de acordo com a norma Ce 1-62 da AOCS (1997).

4.4.3. Índice de iodo

O índice de iodo foi calculado a partir da composição em ácidos graxos, segundo a norma Cd 1c-85 da AOCS (2004).

4.4.4. Composição em triacilgliceróis

A análise foi realizada em cromatógrafo a gás Agilent 6850, utilizando coluna capilar DB-17HT Agilent (50% fenil-metilpolisiloxano), com 15 m de comprimento, diâmetro 0,25 mm, 0,15 µm de filme. As condições foram: temperatura da coluna 250 – 350 °C (5 °C/min), 350 °C – 20 min, detector a 375 °C, injetor a 360 °C, gás de arraste: hélio; razão de split 1:30; fluxo de 1,0 mL/min; volume injetado de 1,0 µL. A composição quantitativa foi realizada por normalização de área expressa em porcentagem de massa de acordo com a norma Ce 5b-89 da AOCS (2004).

A composição em classes de triacilgliceróis quanto ao seu grau de saturação foi calculada a partir da composição em ácidos graxos obtida experimentalmente e da composição em ácidos graxos na posição *sn*-2 obtida na literatura (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007). A teoria 1,3-random 2-

random para gorduras naturais foi utilizada para calcular as porcentagens de triacilgliceróis triessaturados, dissaturados-monoinssaturados, monossaturados-diinsaturados e triinsaturados da estearina e oleína. A partir destes dados, fez-se a média ponderada para obter a composição das misturas. Para as amostras interesterificadas foi aplicada a teoria 1,2,3-random, para distribuição totalmente ao acaso (SHAHIDI, 2005).

4.4.5. Análise da distribuição regioespecífica dos ácidos graxos

Foi utilizado o método de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de alta resolução do ^{13}C das carbonilas das cadeias acil, a fim de verificar a distribuição regioespecífica dos ácidos graxos nas posições *sn*-2 e *sn*-1,3 dos triacilgliceróis. Foi analisada solução de 250 mg de óleo ou gordura dissolvidos em 0,5 mL de clorofórmio deuterado em Espectrômetro de RMN Bruker Advance DPX 300 MHz. A determinação de ^{13}C foi realizada na frequência de 75,8 MHz, com um *probe* multinuclear de 5 mm, operando a 30 °C, segundo metodologia descrita por Vlahov (1998; 2005).

São apresentados os resultados normalizados dos ácidos graxos saturados, ácido oléico e ácidos linoléico + linolênico nas posições *sn*-2 e *sn*-1,3.

4.4.6. Ponto de fusão

O ponto de fusão foi determinado pelo método do tubo capilar fechado segundo a norma Cc – 1-25 da AOCS (2004).

4.4.7. Ponto de amolecimento

O ponto de amolecimento foi determinado pelo método do tubo capilar aberto, segundo a norma Cc – 3-25 da AOCS (2004).

4.4.8. Conteúdo de gordura sólida

O conteúdo de gordura sólida foi realizado por ressonância nuclear magnética segundo a norma Cd 16b-93 da AOCS (2004), pelo método direto, condicionamento de temperatura para gorduras não estabilizadas (100 °C/15min, 60 °C/5min, 0 °C/60min), leitura das amostras em série, nas temperaturas de 10 °C a 55 °C, com intervalos de 5 °C e permanência de 30 min em cada temperatura.

4.4.9. Consistência

As amostras de gordura foram aquecidas à temperatura de 70 °C em forno de microondas para a completa fusão dos cristais, sendo acondicionadas em béqueres de 50 mL. O condicionamento foi efetuado por 24 horas em geladeira comum (5-8 °C) e em seguida por 24 horas em estufa com temperatura controlada, nas temperaturas de 10 a 55 °C, com intervalos de 5 °C.

A análise de consistência foi efetuada por teste de penetração com cone acrílico de ângulo 45°, em analisador de textura TA-XT2.

Os testes foram conduzidos nas seguintes condições (GAMBOA; GIOIELLI, 2003a, 2003b): Determinação da força em compressão; Distância: 10,0 mm; Velocidade: 2,0 mm/s; Tempo: 5 s; Triplicata.

Para realizar a conversão dos dados de penetração em um parâmetro independente do peso e do tipo de cone, foi utilizada a equação proposta por Haighton (1959), para o cálculo do “yield value”:

$$C = K.W/p^{1,6} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

C = “yield value”, em gf/cm²

K = fator que depende do ângulo do cone (para ângulo de 45°, K é igual a 4.700)

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

p = profundidade de penetração (mm/10)

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

$$C = 4700.W/p^{1,6} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

C= “yield value”, em gf/cm²

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

p= profundidade de penetração (mm/10)

4.4.10. Microscopia de luz polarizada

As análises por microscopia de luz polarizada foram realizadas nas seguintes condições (NORIZZAH *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2009):

Preparo das lâminas: As amostras foram fundidas à temperatura de 60 °C em estufa. Com a ajuda de um tubo capilar colocou-se uma gota de amostra sobre a lâmina de vidro pré-aquecida (60 °C) e cobriu-se com uma lamínula.

Cristalização: As lâminas prontas foram colocadas sobre o controlador de temperatura do microscópio (FP82 Microscope Hot Stage, Mettler-Toledo). Inicialmente a mostra foi submetida à temperatura de 70 °C por 10min, para garantir a fusão total dos cristais e posteriormente resfriada a 25 °C (1 °C/min). A amostra foi mantida então a 25 °C por 1 hora.

Tomada das imagens: O microscópio de luz polarizada (Olympus, modelo BX 50) é ligado a uma câmera de vídeo digital (Media Cybernetics). Foram capturadas imagens, com aumento de 40x, durante o resfriamento nas temperaturas de 40 °C, 35 °C, 30 °C e 25 °C. Após atingir 25 °C, foram capturadas imagens a cada 10 minutos, em período de 1 hora.

Determinações quantitativas: As imagens foram capturadas pelo aplicativo Image Pro-Plus versão 4.5.1.22 for Windows (Media Cybernetics). Foram determinados os diâmetros dos cristais, as áreas cristalizadas e o número de cristais por campo (GIOIELLI; SIMÕES; RODRIGUES, 2003; GAMBOA; GIOIELLI, 2006).

4.4.11. Análise Estatística

Os resultados referentes às misturas e às reações de interesterificação foram analisados estatisticamente por regressão múltipla, representada pela seguinte equação (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001):

$$y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

y = resposta

β = coeficientes gerados por regressão múltipla

x = proporção dos componentes (Tabela 7).

Foi utilizado o *software* Statistica 8.0 Statsoft (Tulsa, EUA), que permitiu a obtenção dos coeficientes para o modelo, além de apresentar seus níveis de significância e coeficientes de determinação. Os valores médios foram comparados usando o teste de Tukey, considerando o nível de significância $p \leq 0,05$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Acidez

Pelo fato de serem gorduras refinadas, todas as amostras deste estudo apresentaram acidez no valor de $0,03 \pm 0,00$ g ácido palmítico/100g.

Segundo Gee (2007) a quantidade de ácidos graxos livres é de no máximo 0,1 g ácido palmítico/100 g para a oleína e 0,2 g ácido palmítico/100 g para a estearina de palma. A legislação brasileira, através da Resolução-RDC nº. 270, de 22 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2005), estabelece que a acidez máxima em ácido oléico (% p/p) para óleos ou gorduras refinados, exceto azeite de dendê, deve ser de 0,3%. Na prática, os óleos e gorduras refinados apresentam normalmente acidez inferior a 0,1%. Portanto, os resultados obtidos para a acidez estiveram de acordo com a legislação e a literatura.

Os óleos e gorduras utilizados como matéria-prima para interesterificação devem apresentar baixa acidez, visto que os ácidos graxos livres, assim como a água e os peróxidos, atuam como veneno do catalisador metóxido de sódio (RIBEIRO *et al.*, 2009). As concentrações de ácidos graxos livres devem ser menores que 0,05% em ácido oléico, para a utilização de 0,1-0,2% de metóxido de sódio como catalisador. Se estes níveis forem excedidos, torna-se necessária maior quantidade de catalisador, pois ele é inicialmente utilizado para a neutralização dos ácidos graxos livres (ROZENAAL, 1992). Todas as amostras deste estudo apresentaram acidez adequada para que a reação de interesterificação pudesse ocorrer com 0,5% de catalisador.

5.2. Composição em ácidos graxos e índice de iodo

As composições da estearina e oleína de palma estão de acordo com os resultados publicados na literatura, sendo os principais ácidos graxos o palmítico e o oléico (AINI; MISKANDAR, 2007; DIAN; SUNDRAM; DRIS, 2007; FARMANI; SAFARI; HAMED, 2006; GEE, 2007; KELLEN; GIBON; HENDRIX; GRYT, 2007; LEE; AKOH; LEE, 2008; LONG *et al.*, 2005). As composições das matérias-primas e das misturas estão apresentadas na Tabela 8.

Lago e Hartman (1986) avaliaram a composição em ácidos graxos do óleo de palma e de suas frações, provenientes do estado da Bahia, e observaram algumas diferenças na composição, especialmente em relação aos ácidos palmítico, oléico e linoléico. A composição em ácidos graxos da estearina e oleína de palma pode variar em função da origem da matéria-prima, considerando a região e o continente, época do ano e das condições de processos empregados durante o fracionamento do óleo de palma. A amostra deste trabalho que apresenta composição em ácidos graxos mais semelhante ao óleo de palma é a mistura 20% de estearina com 80% de oleína (GEE, 2007).

Os ácidos graxos saturados da estearina de palma constituem cerca de 71%, sendo predominante o ácido palmítico. Por outro lado, a oleína de palma apresenta maior quantidade de ácidos graxos insaturados (cerca de 56%), sendo que os ácidos graxos monoinsaturados estão em maior proporção (45,4%) (Tabela 8).

A incorporação de 50% de oleína na estearina de palma reduz o nível de ácidos graxos saturados em 20% e aumenta em 48% e 50% os níveis de PUFA e MUFA, respectivamente. Contudo, do ponto de vista nutricional, as misturas que contêm mais de 50% de oleína de palma são mais interessantes, devido ao seu maior conteúdo de PUFA e MUFA (WHO/FAO, 2003). Entre os MUFAS, o ácido oléico é responsável pela diminuição dos níveis de LDL colesterol. Os PUFAS estão relacionados com os benefícios relativos as doenças crônicas, como regulação dos níveis de lipídios e cardiovasculares e funções imunológicas (KANDHRO *et al.*, 2008).

A plasticidade de gorduras é influenciada pela presença do ácido palmítico, também responsável pela cristalização na forma β' , essencial na produção de margarinas e *shortenings* (AINI; MISKANDAR, 2007; JEYARANI; REDDY, 2003), justificando a utilização do óleo de palma e suas frações na formulação de margarinas e *shortenings*.

O índice de iodo das amostras está apresentado na Tabela 8. O índice de iodo é um parâmetro de qualidade na análise de gorduras e está relacionado com o grau de insaturação dos ácidos graxos (SONNTAG, 2005). Os valores obtidos para o índice de iodo estão em conformidade com o grau de insaturação da estearina e oleína de palma, bem como de suas proporções nas misturas (GEE, 2007).

Aini *et al.* (1999) produziram vanaspati isento de gordura *trans* contendo mistura ternária de óleo de palma, estearina de palma e oleína de palma nas proporções de 80:10:10 e 40:30:30. Os autores encontraram valores para ácidos graxos saturados e índices de iodo semelhantes aos obtidos neste estudo.

Pavan (2008) avaliou a composição em ácidos graxos de 34 amostras de margarinas e cremes vegetais, que apresentaram ácidos graxos saturados na faixa de 20,8 a 35,7%, monoinsaturados de 17,9 a 37,4%, poliinsaturados de 27,0 a 51,4% e trans totais entre 0,7 a 20,0%. Observa-se que as misturas obtidas neste estudo apresentaram valores maiores de ácidos graxos saturados e monoinsaturados e menores para ácidos graxos polinsaturados (Tabela 8) que as margarinas e cremes vegetais comerciais. Para a utilização destas misturas para a fabricação de margarinas e *shortenings*, recomenda-se a adição de óleos vegetais, como azeite de oliva ou óleos de soja, milho, canola ou girassol.

Tabela 8. Composição em ácidos graxos (g/100g) da estearina e oleína de palma e suas misturas em várias proporções.

Amostras	Ácidos graxos ¹ (%)					IV ²	SFA ³ (%)	PUFA ⁴ (%)	MUFA ⁵ (%)
	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2				
Estearina	2,3±0,2 ^b	65,5±0,0 ^c	4,1±0,1 ^a	23,2±0,1 ^c	4,8±0,0 ^d	28,4±0,0 ^c	71,9±0,1 ^d	4,8±0,1 ^d	23,3±0,1 ^c
80:20	1,9±0,5 ^{ab}	59,3±0,1 ^{bc}	4,4±0,1 ^a	28,1±0,2 ^{bc}	6,3±0,1 ^{ad}	39,3±0,8 ^{ac}	65,6±0,2 ^{bd}	6,3±0,3 ^{ad}	28,1±0,1 ^{bc}
60:40	1,6±0,5 ^{ab}	54,9±0,5 ^{abc}	4,3±0,1 ^a	32,0±0,9 ^{ab}	7,1±0,6 ^{ab}	39,0±0,1 ^a	60,8±0,8 ^{ab}	7,1±0,7 ^{ab}	32,0±0,9 ^{ab}
50:50	1,5±0,1 ^{ab}	50,4±0,5 ^{ab}	5,7±0,1 ^a	35,1±0,5 ^{ab}	7,1±0,1 ^{abc}	42,5±0,6 ^{ab}	57,6±0,6 ^{ab}	7,1±0,9 ^{abc}	35,1±0,7 ^{ab}
40:60	1,2±0,4 ^a	48,7±0,9 ^a	5,3±0,7 ^a	36,6±0,9 ^a	8,3±0,8 ^{bc}	47,6±1,3 ^b	55,2±1,2 ^a	8,3±1,1 ^{bc}	36,6±1,1 ^a
20:80	1,1±0,3 ^a	45,7±0,9 ^{ad}	4,4±0,5 ^a	39,2±0,9 ^{ad}	8,5±0,5 ^{ce}	50,0±1,1 ^{bd}	52,6±1,6 ^{ac}	8,5±1,7 ^{ce}	38,1±1,3 ^{ad}
Oleína	0,8±0,1 ^a	38,0±0,1 ^d	5,0±0,1 ^a	45,4±0,1 ^d	10,2±0,1 ^e	56,7±0,0 ^d	43,8±0,2 ^c	10,2±0,2 ^e	45,4±0,1 ^d

Valores são as médias ± desvio-padrão de três replicatas; ¹14:0 ácido mirístico; 16:0, ácido palmítico; 18:0, ácido esteárico; 18:1, ácido oléico; 18:2, ácido linoléico; ²IV, índice de iodo (g iodo/100 g); ³SFA, ácidos graxos saturados; ⁴PUFA, ácidos graxos poliinsaturados; ⁵MUFA, ácidos graxos monoinsaturados.

Médias (n = 3) com letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes (p≤0,05).

5.3. Composição em triacilgliceróis

A composição em triacilgliceróis da gordura é responsável pela maior parte das propriedades físicas que afetam a aplicação do alimento, como fusão na boca e textura (BESSLER; ORTHOEFER, 1983). Por isso, as corretas identificação e quantificação dos triacilgliceróis são necessárias para o entendimento das propriedades físicas, como o ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida e consistência (NEFF *et al.*, 2002; SILVA *et al.*, 2009). Desta maneira, a identificação de triacilgliceróis torna-se um difícil processo, no qual o número de possíveis formas estruturais é muito grande comparado ao número de ácidos graxos presentes (RIBEIRO *et al.*, 2009). A composição em triacilgliceróis da estearina, oleína de palma e de suas misturas antes e após interesterificação, obtidas por cromatografia em fase gasosa, é apresentada nas Tabelas 9 a 15.

A estearina e oleína de palma apresentam triacilgliceróis que variam entre C46 a C54, considerando o número de átomos de carbono dos ácidos graxos componentes, principalmente C50 e C52 (Figura 5 (a) e 11 (a)). Os principais triacilgliceróis presentes na estearina de palma foram POP/PPO (31,8%), seguido em ordem decrescente por PPP (24,6%), POO/OPO (14,7%) e PPL/PLP (6,5%) (Tabela 9). A oleína de palma apresentou quantidades maiores dos triacilgliceróis POO/OPO (29,2%), PPO/POP (25,4%), POL/LPO/OLP (9,9%), PPL/PLP (8,2%) e OOO (5,1%) (Tabela 15). Os resultados da composição em triacilgliceróis da estearina e oleína de palma foram similares aos descritos na literatura (BRAIPSON-DANTHINE; GIBON, 2007).

As composições em triacilgliceróis das misturas de estearina e oleína de palma antes da interesterificação representam uma combinação linear dos componentes das misturas e foram calculadas pela proporção correspondente na mistura. Comparando a composição em triacilgliceróis das amostras com a do óleo de palma obtida por Chen *et al.* (2007), pode-se observar que as misturas que apresentam 40% de estearina com 60% de oleína e 20% de estearina com 80 % de oleína são semelhantes à relatada por estes autores.

A interesterificação química distribui igualmente os ácidos graxos nas três posições do glicerol (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007; RODRIGUES, GIOIELLI, 2003).

Tabela 9. Composição em triacilgliceróis (g/100g) da estearina de palma antes e depois da interesterificação.

TAGs (NC.DL)	NIE	IE	N° Carbonos	NIE	IE
MPP/PMP (46.0)	1,8	1,8	46	1,8	1,8
MMO/MOM (46.1)	----	----	48	26,0	25,8
PPP (48.0)	24,6	24,3	50	41,1	40,6
MPO/PMO/MOP (48.1)	1,4	1,4	52	25,5	26,0
MLP/LMP/LPM (48.2)	----	0,1	54	5,5	5,7
PPSt/PStP (50.0)	2,9	3,9			
PPO/POP (50.1)	31,8	30,4	Classe	NIE	IE
PPL/PLP (50.2)	6,5	6,4	S ₃	29,8	30,5
PStSt/StPSt (52.0)	0,5	0,5	S ₂ U	44,8	43,4
PStO/POSt (52.1)	4,7	4,7	U ₂ S	21,8	22,3
POO/OPO (52.2)	14,7	15,1	U ₃	3,6	3,8
POL/LPO/OLP (52.3)	4,8	4,9			
PLL/LPL (52.4)	0,8	0,8			
StOSt/StStO (54.1)	0,4	0,4			
StOO/OStO (54.2)	1,5	1,5			
OOO (54.3)	2,1	2,2			
LOO/OLO (54.4)	0,6	0,5			
LOL/LLO (54.5)	0,9	0,9			
LLL (54.6)	---	0,2			

--- não identificado; P, ácido palmítico; M, ácido mirístico; St, ácido esteárico; O, ácido oléico; L, ácido linoléico; S₃, trissaturados; S₂U, dissaturados-monoin saturados; U₂S, diinsaturados-monossaturados; U₃, triinsaturados; NIE, não interesterificada; IE, interesterificada, NC.DL, número de carbonos.número de duplas ligações.

Tabela 10. Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura 80% de estearina de palma e 20% de oleína de palma antes e depois da interesterificação.

TAGs (NC.DL)	NIE	IE	N° Carbonos	NIE	IE
MPP/PMP (46.0)	1,4	1,3	46	1,4	1,5
MMO/MOM (46.1)	----	0,2	48	21,2	19,9
PPP (48.0)	19,7	18,2	50	40,4	40,7
MPO/PMO/MOP (48.1)	1,4	1,4	52	29,9	30,3
MLP/LMP/LPM (48.2)	0,1	0,3	54	7,1	7,6
PPSt/PSStP (50.0)	3,0	2,6			
PPO/POP (50.1)	30,5	31,6	Classe	NIE	IE
PPL/PLP (50.2)	6,8	6,5	S ₃	25,0	22,7
PStSt/StPSSt (52.0)	0,8	0,6	S ₂ U	43,9	45,6
PStO/POST (52.1)	4,5	5,0	U ₂ S	26,4	26,2
POO/OPO (52.2)	17,6	17,3	U ₃	4,7	5,5
POL/LPO/OLP (52.3)	5,8	6,3			
PLL/LPL (52.4)	1,1	1,1			
StOSt/StStO (54.1)	0,5	0,6			
StOO/OSTO (54.2)	1,9	1,5			
OOO (54.3)	2,7	2,8			
LOO/OLO (54.4)	0,7	0,7			
LOL/LLO (54.5)	1,2	1,6			
LLL (54.6)	0,1	0,4			

--- não identificado; P, ácido palmítico; M, ácido mirístico; St, ácido esteárico; O, ácido oléico; L, ácido linoléico; S₃, trissaturados; S₂U, dissaturados-monoinssaturados; U₂S, diinsaturados-monossaturados; U₃, triinsaturados; NIE, não interesterificada; IE, interesterificada, NC.DL, número de carbonos.número de duplas ligações.

Tabela 11. Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura 60% de estearina de palma e 40% de oleína de palma antes e depois da interesterificação.

TAGs (NC.DL)	NIE	IE	N° Carbonos	NIE	IE
MPP/PMP (46.0)	1,1	1,0	46	1,1	1,3
MMO/MOM (46.1)	----	0,3	48	16,4	16,4
PPP (48.0)	14,8	14,6	50	39,6	38,8
MPO/PMO/MOP (48.1)	1,4	1,5	52	34,2	33,7
MLP/LMP/LPM (48.2)	0,2	0,3	54	8,7	9,8
PPSt/PSSt (50.0)	3,1	4,1			
PPO/POP (50.1)	29,2	28,2	Classe	NIE	IE
PPL/PLP (50.2)	7,2	6,5	S ₃	20,1	20,4
PStSt/StPSSt (52.0)	1,1	0,7	S ₂ U	42,9	42,5
PStO/POST (52.1)	4,4	5,1	U ₂ S	31,1	29,6
POO/OPO (52.2)	20,5	19,1	U ₃	5,9	7,5
POL/LPO/OLP (52.3)	6,8	7,6			
PLL/LPL (52.4)	1,4	1,2			
StOSt/StStO (54.1)	0,6	0,6			
StOO/OSTO (54.2)	2,3	1,7			
OOO (54.3)	3,3	3,8			
LOO/OLO (54.4)	0,9	0,7			
LOL/LLO (54.5)	1,5	2,4			
LLL (54.6)	0,2	0,6			

--- não identificado; P, ácido palmítico; M, ácido mirístico; St, ácido esteárico; O, ácido oléico; L, ácido linoléico; S₃, trissaturados; S₂U, dissaturados-monoinssaturados; U₂S, diinsaturados-monossaturados; U₃, triinsaturados; NIE, não interesterificada; IE, interesterificada, NC.DL, número de carbonos.número de duplas ligações.

Tabela 12. Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura 50% de estearina de palma e 50% de oleína de palma antes e depois da interesterificação.

TAGs (NC.DL)	NIE	IE	N° Carbonos	NIE	IE
MPP/PMP (46.0)	0,9	1,0	46	0,9	1,3
MMO/MOM (46.1)	---	0,3	48	14,0	14,9
PPP (48.0)	12,4	13,3	50	39,2	38,1
MPO/PMO/MOP (48.1)	1,4	1,4	52	36,4	35,6
MLP/LMP/LPM (48.2)	0,2	0,2	54	9,6	10,1
PPSt/PSStP (50.0)	3,2	2,4			
PPO/POP (50.1)	28,6	29,3	Classe	NIE	IE
PPL/PLP (50.2)	7,4	6,4	S ₃	17,7	17,2
PStSt/StPSSt (52.0)	1,2	0,5	S ₂ U	42,5	43,1
PStO/POST (52.1)	4,3	5,0	U ₂ S	33,4	31,9
POO/OPO (52.2)	22,0	21,1	U ₃	6,5	7,8
POL/LPO/OLP (52.3)	7,4	8,0			
PLL/LPL (52.4)	1,6	1,0			
StOSt/StStO (54.1)	0,6	0,5			
StOO/OSTO (54.2)	2,5	1,8			
OOO (54.3)	3,6	4,2			
LOO/OLO (54.4)	1,0	0,8			
LOL/LLO (54.5)	1,6	2,4			
LLL (54.6)	0,3	0,4			

--- não identificado; P, ácido palmítico; M, ácido mirístico; St, ácido esteárico; O, ácido oléico; L, ácido linoléico; S₃, trissaturados; S₂U, dissaturados-monoinssaturados; U₂S, diinsaturados-monossaturados; U₃, triinsaturados; NIE, não interesterificada; IE, interesterificada, NC.DL, número de carbonos.número de duplas ligações.

Tabela 13. Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura 40% de estearina de palma e 60% de oleína de palma antes e depois da interesterificação.

TAGs (NC.DL)	NIE	IE	N° Carbonos	NIE	IE
MPP/PMP (46.0)	0,7	0,8	46	0,7	1,1
MMO/MOM (46.1)	---	0,3	48	11,6	13,1
PPP (48.0)	10,0	11,3	50	38,7	37,6
MPO/PMO/MOP (48.1)	1,4	1,4	52	38,6	36,7
MLP/LMP/LPM (48.2)	0,2	0,4	54	10,4	11,5
PPSt/PSStP (50.0)	3,3	1,5			
PPO/POP (50.1)	28,0	29,2	Classe	NIE	IE
PPL/PLP (50.2)	7,5	6,9	S ₃	15,3	13,9
PStSt/StPSSt (52.0)	1,3	0,3	S ₂ U	42,0	44,2
PStO/POST (52.1)	4,2	5,5	U ₂ S	35,7	32,9
POO/OPO (52.2)	23,4	21,2	U ₃	7,0	9,0
POL/LPO/OLP (52.3)	7,9	8,6			
PLL/LPL (52.4)	1,8	1,1			
StOSt/StStO (54.1)	0,6	0,5			
StOO/OSTO (54.2)	2,7	2,0			
OOO (54.3)	3,9	4,8			
LOO/OLO (54.4)	1,0	0,8			
LOL/LLO (54.5)	1,7	2,9			
LLL (54.6)	0,4	0,5			

--- não identificado; P, ácido palmítico; M, ácido mirístico; St, ácido esteárico; O, ácido oléico; L, ácido linoléico; S₃, trissaturados; S₂U, dissaturados-monoinssaturados; U₂S, diinsaturados-monossaturados; U₃, triinsaturados; NIE, não interesterificada; IE, interesterificada, NC.DL, número de carbonos.número de duplas ligações.

Tabela 14. Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura 20% de estearina de palma e 80% de oleína de palma antes e depois da interesterificação.

TAGs (NC.DL)	NIE	IE	N° Carbonos	NIE	IE
MPP/PMP (46.0)	0,4	0,7	46	0,4	1,1
MMO/MOM (46.1)	---	0,4	48	6,8	10,7
PPP (48.0)	5,1	9,0	50	37,9	33,9
MPO/PMO/MOP (48.1)	1,4	1,3	52	42,9	39
MLP/LMP/LPM (48.2)	0,3	0,4	54	12,0	15,3
PPSt/PSStP (50.0)	3,4	1,9			
PPO/POP (50.1)	26,7	25,8	Classe	NIE	IE
PPL/PLP (50.2)	7,9	6,2	S ₃	10,4	12,0
PStSt/StPSSt (52.0)	1,6	0,4	S ₂ U	41,0	40,0
PStO/POST (52.1)	4,1	5,3	U ₂ S	40,4	35,6
POO/OPO (52.2)	26,3	22,9	U ₃	8,2	12,4
POL/LPO/OLP (52.3)	8,9	9,4			
PLL/LPL (52.4)	2,1	1,0			
StOSt/StStO (54.1)	0,7	0,6			
StOO/OSTO (54.2)	3,1	2,3			
OOO (54.3)	4,5	6,5			
LOO/OLO (54.4)	1,2	1,0			
LOL/LLO (54.5)	2,0	4,1			
LLL (54.6)	0,5	0,8			

--- não identificado; P, ácido palmítico; M, ácido mirístico; St, ácido esteárico; O, ácido oléico; L, ácido linoléico; S₃, triinsaturados; S₂U, dissaturados-monoinssaturados; U₂S, diinsaturados-monossaturados; U₃, triinsaturados; NIE, não interesterificada; IE, interesterificada, NC.DL, número de carbonos.número de duplas ligações.

Tabela 15. Composição em triacilgliceróis (g/100g) da oleína de palma antes e depois da interesterificação.

TAGs (NC.DL)	NIE	IE	N° Carbonos	NIE	IE
MPP/PMP (46.0)	----	0,5	46	----	0,9
MMO/MOM (46.1)	----	0,4	48	2,0	8,5
PPP (48.0)	0,2	6,8	50	37,1	30,9
MPO/PMO/MOP (48.1)	1,4	1,2	52	47,3	40,8
MLP/LMP/LPM (48.2)	0,4	0,5	54	13,6	18,9
PPSt/PSStP (50.0)	3,5	1,5			
PPO/POP (50.1)	25,4	23,6	Classe	NIE	IE
PPL/PLP (50.2)	8,2	5,8	S ₃	5,6	9,1
PStSt/StPSSt (52.0)	1,9	0,3	S ₂ U	40,1	36,5
PStO/POSt (52.1)	3,9	4,4	U ₂ S	45,0	38,7
POO/OPO (52.2)	29,2	24,9	U ₃	9,3	15,7
POL/LPO/OLP (52.3)	9,9	10,2			
PLL/LPL (52.4)	2,4	1,0			
StOSt/StStO (54.1)	0,8	0,6			
StOO/OSTO (54.2)	3,5	2,6			
OOO (54.3)	5,1	8,3			
LOO/OLO (54.4)	1,3	1,1			
LOL/LLO (54.5)	2,3	5,2			
LLL (54.6)	0,6	1,1			

--- não identificado; P, ácido palmítico; M, ácido mirístico; St, ácido esteárico; O, ácido oléico; L, ácido linoléico; S₃, triinsaturados; S₂U, dissaturados-monoinssaturados; U₂S, diinsaturados-monossaturados; U₃, triinsaturados; NIE, não interesterificada; IE, interesterificada, NC.DL, número de carbonos.número de duplas ligações.

A estearina de palma apresentou pequena alteração nos conteúdos dos triacilgliceróis após a interesterificação (Tabela 9). Contudo, Mayamol *et al.* (2009) encontraram diferenças significativas na composição de triacilgliceróis da estearina de palma antes e depois da interesterificação para PLO/POL/POL, OOO, POP/PPO, PPP, StOO/OSTO e POST/PSStO. Estes autores avaliaram a interesterificação química de estearina de palma, óleo de palma e óleo de arroz.

Na oleína de palma foi possível observar que a reação de interesterificação química modificou consideravelmente o perfil de triacilgliceróis. Foram observados aumentos nos triacilgliceróis PPP de 0,2 para 6,8 g/100g, POL/LOP/OLP de 9,9 para 10,2 g/100g, OOO de 5,1 para 8,3 g/100g e LOL/LLO de 2,3 para 5,2 g/100g. Conseqüentemente, foi observada diminuição nas proporções de outros triacilgliceróis, como PPO/POP, PPL/PLP e POO/OPO (Tabela 15).

O mesmo foi observado por Ghazali, Hamidah e Man (1995) com relação à interesterificação de oleína de palma com enzimas específicas *sn*-1,3 de *Aspergillus niger*, *Mucor javanicus*, *Rhizomucor mieh*IE, *Rhizopus niveus* e não específicas de *Candida rugosa* e *Pseudomonas* sp. Antes das reações de interesterificação a oleína de palma apresentava altas porcentagens de PPO/POP, POO/OPO e PPL/PLP e após a interesterificação os níveis destes triacilgliceróis foram reduzidos, enquanto outros tiveram seus níveis aumentados, principalmente PPP, OOO e LOL/LLO.

As misturas com 40% ou mais de estearina não apresentaram mudanças consideráveis na composição em triacilgliceróis depois da interesterificação química (Tabelas 10 a 13). Norizzah e colaboradores (2004) observaram que a interesterificação química de estearina de palma com oleína de palmiste alterou o perfil de triacilgliceróis das misturas. Antes da reação a mistura na proporção 60:40 de estearina de palma e oleína de palmiste apresentava altas porcentagens de POP/PPO, PPP, PPSt/PStP, POST/PStO/OPSt. Após a interesterificação os níveis destes triacilgliceróis foram reduzidos, enquanto outros triacilgliceróis de menor ponto de fusão foram formados.

Dian, Sundram and Idris (2007) interesterificaram quimicamente estearina de palma com óleo de girassol em proporções respectivas de 75:25, 50:50 e 25:75. Observaram alterações na composição em triacilgliceróis das misturas 75:25 e 50:50 antes e depois da interesterificação. Ocorreram reduções de POP/PPO, OLL/LOL, LLL e PPP e aumento de PLP/PPL, PLL /LPL e PLO/LOP/LPO, além de novos triacilgliceróis que foram sintetizados. Estas alterações químicas refletiram em mudanças no perfil de sólidos.

Goli, Sahri, Kadivar (2008) produziram lipídios estruturados por interesterificação enzimática de cinco diferentes misturas (proporções 30:70, 40:60, 50:50, 60:40 e 70:30) entre estearina de palma e lipídio estruturado contendo CLA

(ácido linoléico conjugado). Estes autores observaram que misturas com mais de 40% de estearina de palma apresentaram reduções de PPP e POP/OPP. Por outro lado, os triacilgliceróis PPL/PLP, PLL/LPL e PLO/LOP/LPO não tiveram sua proporção alterada.

Nas misturas com mais de 60% de oleína ocorreram maiores alterações na composição em triacilgliceróis em decorrência da interesterificação química. Na mistura com 20% de estearina e 80% de oleína (Tabela 14) ocorreram aumentos de PPP de 5,1 para 9,0 g/100g, OOO de 4,5 para 6,5 g/100g, LOL/LLO de 2,0 para 4,1 g/100g e LLL de 0,5 para 0,8 g/100g. Conseqüentemente, ocorreram reduções de PPSt/PStP de 3,4 para 1,9 g/100g, PStSt/StPSt de 1,6 para 0,4 g/100g, POO/OPO de 26,3 para 22,9 g/100g, PLL/LPL de 2,1 para 1,0 g/100g e PPO/POP de 26,7 para 25,8 g/100g.

Yassin *et al.* (2003) interesterificaram enzimaticamente oleína de palma com ácido esteárico utilizando *Pseudomonas cepacia* imobilizada e observaram, na mistura 70% de oleína e 30% de ácido esteárico, que a composição em triacilgliceróis alterou progressivamente durante a reação de interesterificação, ocorrendo aumento de SOO/OSO, POS/PSO/OPS, LOL/LLO, OOO e SOS/OSS e diminuição de PLL/LPL, MLP/PML/LPM, POL/PLO/OPL, PLP/PPL, POO/OPO e POP/OPP.

As Figuras 5 a 11 representam os triacilgliceróis da estearina, oleína de palma e suas misturas antes e depois da interesterificação, considerando o número de carbonos e a classe dos triacilgliceróis quanto ao grau de saturação.

Figura 5. Perfil de TAGs da estearina de palma antes e depois da interesterificação quanto ao número de carbonos (a) e classes dos TAGs (b).

Figura 6. Perfil de TAGs da mistura de 80% estearina de palma e 20% de oleína de palma antes e depois da interesterificação quanto ao número de carbonos (a) e classes dos TAGs (b).

Figura 7. Perfil de TAGs da mistura de 60% estearina de palma e 40% de oleína de palma antes e depois da interesterificação quanto ao número de carbonos (a) e classes dos TAGs (b).

Figura 8. Perfil de TAGs da mistura de 50% estearina de palma e 50% de oleína de palma antes e depois da interesterificação quanto ao número de carbonos (a) e classes dos TAGs (b).

Figura 9. Perfil de TAGs da mistura de 40% estearina de palma e 60% de oleína de palma antes e depois da interesterificação quanto ao número de carbonos (a) e classes dos TAGs (b).

Figura 10. Perfil de TAGs da mistura de 20% estearina de palma e 80% de oleína de palma antes e depois da interesterificação quanto ao número de carbonos (a) e classes dos TAGs (b).

Figura 11. Perfil de TAGs da oleína de palma antes e depois da interesterificação quanto ao número de carbonos (a) e classes dos TAGs (b).

A estearina de palma e misturas com 40% ou mais deste componente não apresentaram alterações consideráveis na composição de triacilgliceróis com relação ao número de carbonos após a interesterificação química (Figura 5 (a) a Figura 9(a)). Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Dian, Sundram e Idris (2007) que estudaram os efeitos da interesterificação química em misturas binárias e ternárias contendo estearina de palma, óleo de girassol e oleína de palmiste em várias proporções, avaliando a composição em triacilgliceróis e perfil de gordura sólida. A interesterificação da amostra com 100% de estearina de palma também não alterou o perfil de triacilgliceróis com relação ao número de carbonos.

Ghosh e Bhattacharyya (1997) interesterificaram enzimaticamente estearina de palma de alto ponto de fusão com diversos óleos polinsaturados (óleos de soja, girassol e arroz) e encontraram diferenças significativas no perfil de triacilgliceróis quanto ao número de carbonos nas misturas com mais de 40% de estearina. Ocorreu diminuição de C48 e C54 e aumento de C50 e C52.

Chu *et al.* (2000) encontraram diferenças significativas na interesterificação enzimática com *Lipozyme IM60* de uma mistura 1:1 de estearina de palma com oleína de palmiste. Ocorreu redução de C32, C38, C48 e C50 e aumento de C40 e C46 após a reação. Estas alterações observadas são diferentes das obtidas neste estudo, mas deve ser considerado que a oleína de palmiste tem composição bastante diversa da oleína de palma.

Misturas com mais de 60% de oleína de palma, bem como a oleína pura, apresentaram alterações no perfil de triacilgliceróis quanto ao número de carbonos após a interesterificação (Figuras 10 (a) a 11 (a)). Nestas misturas ocorreram aumentos de C46, C48, C54 e redução de C50 e C52. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Farmani, Safari e Hamed (2006), que interesterificaram por via enzimática oleína de palma com óleos de girassol e arroz utilizando *Lipozyme TL*. Na mistura binária de oleína de palma com óleo de arroz na proporção de 80:20 e na oleína pura os autores observaram também aumento de C48 e C54 e reduções de C50 e C52.

Para formular produtos, as propriedades físicas de uma gordura são mais facilmente interpretadas quando triacilgliceróis são designados pelo seu grau de insaturação: triessaturados (S_3), dissaturados-monoinssaturados (S_2U), monossaturados-diinsaturados (SU_2) e triinsaturados (U_3), ao invés de considerar

cada espécie de triacilglicerol (NEFF, BYRDWELLI, LIST, 2001; PETRAUSKAITE *et al.*, 1998; RIBEIRO *et al.*, 2009).

Nos triacilgliceróis, os ácidos graxos insaturados foram representados pela letra U e os saturados pela letra S. A estearina de palma apresentou 29,8 g S₃/100g, sendo o principal triacilglicerol trissaturado o PPP, e 44,8 g S₂U/100g, sendo os principais dissaturados-monoin saturados o PPO/POP e PPL/PLP. A oleína de palma apresentou principalmente S₂U (40,1 g/100g), representado pelos triacilgliceróis PPO/POP e PPL/PLP, U₂S (45,0 g/100g), representado principalmente pelos triacilgliceróis POO/OPO e POL/LPO/OLP e U₃ (9,3 g/100g), sendo os principais triacilgliceróis OOO e LOL/LLO.

As misturas com 40% ou mais de estearina de palma, bem como a estearina pura, não apresentaram alterações consideráveis dos triacilgliceróis quanto ao grau de saturação depois da interesterificação química (Figuras 4b a 8b). Por outro lado, as misturas com 80% e 100% de oleína de palma apresentaram diferenças maiores após a reação de interesterificação. A mistura de 20% de estearina de palma e 80% de oleína de palma apresentou aumento de U₃ e S₃ e diminuição de U₂S. A oleína de palma pura apresentou alterações nas quantidades de SSS de 5,6 para 9,1 g/100g, de S₂U de 40,2 para 36,5 g/100g, de U₂S de 45,0 para 38,7 g/100g e de UUU de 9,3 para 15,7 g/100g (Figuras 9b a 10b).

Khatoon e Reddy (2005) interesterificaram quimicamente estearina de palma com óleo de *mahua* e manga e obtiveram redução dos trissaturados e aumento dos monossaturados-diinsaturados em todas as misturas após a interesterificação.

Os conteúdos de triacilgliceróis trissaturados (S₃), dissaturados-monoin saturados (S₂U), monossaturados-diinsaturados (SU₂) e triinsaturados (U₃) calculados pelas teorias de distribuição 1,2-random 3-random e 1,2,3-random para as misturas não-interesterificadas e interesterificadas, respectivamente, são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16. Composição calculada em classes de triacilgliceróis das misturas não-interesterificadas e interesterificadas.

Classe de triacilglicerol (%)	Estearina		80:20		60:40		50:50		40:60		20:80		Oleína	
	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE
^a S ₃	34,1	37,2	27,7	28,2	21,3	22,5	18,1	19,1	14,9	16,8	8,5	14,6	2,1	8,4
^b S ₂ U	40,7	43,6	42,2	44,4	43,7	43,5	44,5	42,2	45,3	41,0	46,8	39,3	48,3	32,3
^c U ₂ S	21,8	17,0	26,0	23,3	30,2	28,0	32,4	31,1	34,5	33,2	38,8	35,5	42,9	41,5
^d U ₃	3,4	2,2	4,1	4,1	4,7	6,0	5,1	7,6	5,4	9,0	6,0	10,6	6,7	17,8

^aS₃, triissaturados; ^bS₂U, dissaturados-monoinssaturados; ^cU₂S, diinsaturados-monossaturados; ^dU₃, triinsaturados; NIE, não interesterificada; IE, interesterificada.

Os resultados obtidos pelos cálculos e pela análise da composição de triacilgliceróis (Tabela 16) podem ser considerados próximos e apresentaram comportamentos semelhantes aos descritos anteriormente. Petrauskaite *et al.* (1998) encontraram resultados compatíveis aos deste estudo ao compararem o valor encontrado pela distribuição *random* e o obtido por cromatografia em amostras interesterificadas de estearina de palma e óleo de soja, usando metóxido de sódio como catalisador, em várias proporções dos componentes (10:90, 20:80, 30:70, 40:60 e 50:50). Resultados semelhantes aos obtidos por Soares *et al.* (2009) que interesterificaram quimicamente estearina e oleína de palma

As propriedades funcionais de margarinas podem ser relacionadas aos triacilgliceróis componentes da fase gordurosa, que são responsáveis pelas características relacionadas com a fusão na boca e textura. Os triissaturados, com pontos de fusão 54-65 °C, e alguns dissaturados-monoinssaturados, com pontos de fusão 27-42 °C, são os responsáveis pela estrutura do produto. Estes últimos também são importantes para as propriedades orais próximo à temperatura corporal. Os monossaturados-diinsaturados, com pontos de fusão 1-23 °C, são importantes para as propriedades orais e estão relacionados ao desempenho à temperatura ambiente. Os triinsaturados, com pontos de fusão -14 a 1 °C, são importantes para a maciez do produto, além de serem fatores nutricionais, contendo os ácidos graxos poliinsaturados (BESSLER; ORTHOEFER, 1983; RODRIGUES; GIOIELLI, 2003; WIEDERMANN, 1978).

Neste estudo, gorduras interesterificadas que continham mais de 50% de oleína de palma apresentaram boa relação entre triacilgliceróis trissaturados, dissaturados-monoin saturados, diinsaturados-monossaturados e triinsaturados, aumentando as possibilidades de uso dessas gorduras (Tabela 16).

Ribeiro et al. (2007) afirmaram que o aumento nos níveis de triacilgliceróis dissaturados-monoin saturados e trissaturados proporciona a obtenção de produtos plásticos com consistências características de *shortenings*.

Segundo Xu *et al.* (2006) triacilgliceróis diinsaturados-monossaturados, que apresentam na posição *sn-2* o ácido palmítico, são mais bem absorvidos pelos recém-nascidos, podendo ser utilizados em fórmulas infantis, como substitutos da gordura do leite materno.

Segundo Dijkstra (2007) não é recomendado um alto conteúdo de triacilgliceróis trissaturados, pois estes conferem sensação pegajosa na boca. Os trissaturados são importantes para agir como núcleos na cristalização. Os triacilgliceróis dissaturados-monoin saturados e trissaturados são importantes para a consistência das margarinas à temperatura ambiente. Os triinsaturados e diinsaturados-monossaturados contribuem somente com a consistência da margarina em baixas temperaturas.

5.4. Distribuição regioespecífica dos ácidos graxos

A distribuição regioespecífica tem implicações na qualidade nutricional e tecnológica de óleos e gorduras. A interesterificação produz gorduras com novas características, devido a randomização dos ácidos graxos nos triacilgliceróis. Com o aumento do uso de lipídios estruturados na elaboração de alimentos, produtos farmacêuticos e cosméticos, é importante o conhecimento da distribuição dos ácidos graxos nos triacilgliceróis (KALLIO *et al.*, 2001, KARUPAIAH; SUNDRAM, 2007).

Especificações como características sensoriais dos chocolates e sorvetes e leveza das massas de folhados são dependentes do ponto de fusão e das características de cristalização. O ponto de fusão do chocolate, um pouco abaixo da temperatura corporal, pode ser atribuído à presença de ácido palmítico e ácido esteárico nas posições *sn-1,3* e do ácido oléico na posição *sn-2* dos triacilgliceróis (KARUPAIAH; SUNDRAM, 2007).

A análise da distribuição regioespecífica dos ácidos graxos nos triacilgliceróis por RNM é conveniente, pois não necessita de hidrólise enzimática com lipase pancreática, posterior separação dos acilgliceróis parciais por cromatografia em camada delgada e finalmente análise dos ácidos graxos por cromatografia gasosa (D'AGOSTINI, GIOIELLI, 2002). Contudo, não permite a distinção entre os ácidos graxos saturados, assim como não permite a distinção entre os ácidos linoléico e linolênico, que são considerados em conjunto. Outro ponto que a técnica de RNM mostra é que a área dos espectros correspondente à posição *sn-2* é sempre equivalente a cerca de 33,3% (um grupo acil entre três), enquanto que a área correspondente às posições *sn-1,3* é sempre equivalente a cerca de 66,6% (dois grupos acil entre três).

No presente estudo a estearina de palma apresentou 77,8% de ácidos graxos saturados, 18,0% de ácido oléico e 4,3% de ácidos linoléico/linolênico nas posições *sn-1,3* dos triacilgliceróis (Figura 12 a), enquanto para a posição *sn-2* foram encontrados 39,6% de ácidos graxos saturados, 46,1% de ácido oléico e 14,3% de ácidos linoléico/linolênico (Figura 12 b).

Segundo Rossell, King e Downes (1985) a estearina de palma apresenta na posição *sn-2* de 10 a 59% de ácido palmítico. Este conteúdo é muito semelhante ao encontrado na gordura do leite humano (CHRISTIE; CLAPPERTON, 1982).

A oleína de palma apresentou 66,3% de ácidos graxos saturados, 27,7% de ácido oléico e 6,0% de ácidos linoléico/linolênico nas posições *sn-1,3* (Figura 12 a), ao passo que na posição *sn-2* foram encontrados 6,7% de ácidos graxos saturados, 70,5% de ácido oléico e 22,8% de ácidos linoléico/linolênico (Figura 12 b).

Segundo Hayes e Khosla (2007), a oleína de palma apresenta na posição *sn-2* 85% de ácido oléico e 10% de ácido palmítico. Estes autores também afirmam que o ácido linoléico encontra-se em maior proporção nas posições *sn-1-3* na oleína de palma. Contudo, neste estudo o ácido linoléico foi encontrado em maior proporção na posição *sn-2*.

Sundram, Karupaiah e Hayes (2007) afirmaram que a oleína de palma apresenta 9 % de ácidos graxos saturados na posição *sn-2*, sendo o principal o ácido palmítico, 87 % de ácido oléico e 1 % de ácido linoléico. Nas posições *sn-1,3* a oleína de palma apresentou 20% de ácido linoléico.

Figura 12. Distribuição regioespecífica dos ácidos graxos nas posições *sn*-1,3 (a) e *sn*-2 (b) dos triacilgliceróis das amostras não-interesterificadas (NIE) e interesterificadas (IE) da estearina de palma, oleína de palma e suas misturas.

Pode-se perceber que os ácidos graxos insaturados, ácidos oléico e linoléico/linolênico, encontram-se em maior proporção na posição *sn*-2 nas amostras analisadas (Figura 12 (a) e (b)). Isto também foi observado por Kallio *et al.* (2007) ao analisar óleo de palma e suas frações estearina e oleína. Por outro lado, os ácidos graxos saturados encontram-se em maior proporção nas posições *sn*-1,3 (Figura 12 a e b), quadro característico de óleos e gorduras vegetais.

Segundo Karabulut, Turan e Ergin (2004) na interesterificação química os ácidos graxos são trocados dentro e entre os triacilgliceróis, até um equilíbrio

termodinâmico ser atingido, produzindo gorduras com propriedades físico-químicas diferentes das originais.

É importante ressaltar que após a interesterificação química as composições em ácidos graxos saturados, oléico e linoléico/linolênico devem ser semelhantes para as posições *sn*-2 e *sn*-1,3, e por sua vez, próximas da composição total em ácidos graxos, confirmando ser um rearranjo totalmente ao acaso.

Neste estudo, após a interesterificação química a estearina de palma apresentou pequenas alterações na distribuição dos ácidos graxos nas três posições dos triacilgliceróis, indicando que não deve ter sido atingido o equilíbrio da reação. Acredita-se que a temperatura utilizada para a realização da reação de interesterificação não foi suficiente para a total fusão dos triacilgliceróis trissaturados, que apresentam alto ponto de fusão, e com isso, a reação não alcançou o equilíbrio termodinâmico.

Por outro lado, à medida que aumenta a incorporação de oleína de palma nas misturas, o equilíbrio da reação foi sendo estabelecido e o rearranjo ao acaso dos ácidos graxos nos triacilgliceróis foi observado. Isto pode ser confirmado pela semelhança entre as composições dos ácidos graxos saturados, oléico e linoléico/linolênico nas posições *sn*-2 e *sn*-1,3 da oleína interesterificada e das misturas interesterificadas com predomínio da oleína.

5.5. Pontos de amolecimento e de fusão

As alterações na composição dos triacilgliceróis das gorduras interesterificadas também se refletiram nos pontos de amolecimento e de fusão das misturas.

Os pontos de amolecimento e de fusão da estearina de palma, oleína de palma e das misturas antes e depois da interesterificação são mostrados na Tabela 17 e na Figura 13 (a) e (b).

Estas gorduras apresentaram pontos de amolecimentos que variaram de 16,7 a 53,6 °C e pontos de fusão que variaram de 17,4 a 54,5 °C. Na comparação

entre as amostras, de modo geral, os pontos de fusão e de amolecimento foram diferentes significativamente ($p \leq 0,05$) (Tabela 17).

Os pontos de amolecimento e fusão das misturas binárias antes da reação de interesterificação variaram de acordo com as interações ocorridas entre os componentes das amostras. Isso demonstra que o processo de mistura é um método físico de pequena modificação de óleos e gorduras e que não provoca implicações metabólicas de grande impacto quando comparado ao efeito causado pela interesterificação (CHIU; GIOIELLI; GRIMALDI, 2008).

A adição de 50% de oleína de palma à mistura causou pequena mudança nos pontos de amolecimento e fusão, diminuindo apenas cerca de 6 °C (Tabela 17). Isto ocorre porque o ponto de amolecimento depende da passagem para o estado líquido dos triacilgliceróis de maior ponto de fusão, que ainda estão presentes em maior proporção, quando a mistura contém até 50% de estearina de palma. A partir de 60% de oleína de palma na mistura, a queda nos pontos de amolecimento e fusão é mais acentuada (Figura 11 (a e b)).

A tendência observada é coerente com as constatações feitas por outras pesquisas, ao mostrarem que quando a porcentagem de óleo em uma mistura aumenta, ocorre a diluição e solubilização dos triacilgliceróis de maiores pontos de fusão (FARMANI; SAFARI; HAMED, 2006; NORIZZAH *et al.*, 2004; SOARES *et al.*, 2009)

Segundo Gee (2007) o óleo de palma apresenta ponto de fusão de 36 °C e ponto de amolecimento de 33 °C. A mistura que apresenta valores mais próximos destes pontos é a que contém em sua composição 20% de estearina com 80% de oleína.

Tabela 17. Pontos de amolecimento e de fusão da estearina de palma, oleína de palma e de suas misturas antes e depois da interesterificação química.

Amostras	Ponto de amolecimento (°C)		Ponto de fusão (°C)	
	NIE	IE	NIE	IE
Estearina	53,6±0,2 ^{Aa}	51,6±0,0 ^{Ba}	54,5±0,1 ^{Aa}	53,7±0,0 ^{Ba}
80:20	50,8±0,4 ^{Ab}	48,2±0,2 ^{Bb}	53,0±0,1 ^{Ab}	51,0±0,1 ^{Bb}
60:40	48,0±1,4 ^{Ac}	46,4±0,4 ^{Bc}	51,0±0,2 ^{Ac}	49,0±0,2 ^{Bc}
50:50	47,0±0,2 ^{Ac}	46,1±0,1 ^{Bc}	49,0±0,3 ^{Ad}	47,8±0,0 ^{Bd}
40:60	42,0±0,1 ^{Ad}	43,9±0,4 ^{Bd}	44,0±0,5 ^{Ae}	46,3±0,1 ^{Be}
20:80	33,5±2,6 ^{Ae}	41,1±0,1 ^{Be}	35,5±0,2 ^{Af}	44,5±0,0 ^{Bf}
Oleína	16,7±0,3 ^{Af}	37,8±0,2 ^{Bf}	17,4±0,1 ^{Ag}	41,8±0,1 ^{Bg}

Médias (n = 5) com letras minúsculas diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes para o teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

Médias (n = 5) com letras maiúsculas diferentes na mesma linha são significativamente diferentes para o teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

Resultados semelhantes ao deste estudo foram relatados por Kheiri(1985) na interesterificação de estearina e oleína de palma puras. O autor obteve diminuição do ponto de fusão da estearina, de 49,6 para 48,3 °C, e aumento do ponto de fusão da oleína, de 20,8 para 40,6 °C, após a reação de interesterificação.

Farmani, Safari e Hamed (2008) também encontraram resultados semelhantes ao deste estudo para o ponto de fusão da oleína pura após interesterificação enzimática com a enzima *Lipozyme TL*. Foi observado aumento do ponto de fusão de 17,9 para 38,1 °C. Este comportamento foi justificado como sendo decorrente do aumento de triacilgliceróis do grupo C48.

Não ocorreram mudanças consideráveis nos pontos de fusão e amolecimento das misturas com 40% ou mais de estearina de palma em decorrência da interesterificação química (Figura 13 (b)). Petrauskaite *et al.* (1998) afirmaram que a interesterificação de misturas com altas proporções de gorduras duras, como a estearina de palma, provoca pequenas alterações no ponto de fusão.

Figura 13. Ponto de amolecimento (a) e ponto de fusão (b) das amostras em função do conteúdo de estearina de palma.

Os dados deste estudo são diferentes aos descritos por alguns pesquisadores que trabalharam com a interesterificação de estearina de palma com outros óleos e gorduras como arroz, canola e oleína de palmiste. Eles obtiveram a diminuição do ponto de fusão e amolecimento após a interesterificação.

Mayamol e colaboradores (2009) interesterificaram quimicamente estearina de palma com óleo de arroz, em várias proporções (50:50, 60:40 e 65:35).

Obtiveram redução do ponto de fusão de todas as amostras após a interesterificação.

Siew, Cheah e Tang (2007) obtiveram redução do ponto de fusão após a interesterificação enzimática de estearina de palma de alto ponto de fusão com óleo de canola nas proporções de 20 : 80, 30 : 70, 40 : 60, 50 : 50, 60 : 40 e 70.

Norizzah *et. al.* (2004), ao estudarem misturas de estearina de palma com oleína de palmiste interesterificadas quimicamente, observaram que a reação alterou o perfil de fusão das misturas, ocorrendo reduções dos valores após a reação.

Contudo, as amostras com mais de 60% de oleína de palma sofreram aumento considerável do ponto de amolecimento após a reação, como mostrado na Figura 13 (a). Este comportamento é devido à distribuição aleatória dos ácidos graxos nos triacilgliceróis depois da interesterificação, causando aumento dos triacilgliceróis trissaturados (LAGO; HARTMAN, 1986).

Farmani, Safari e Hamed (2008) afirmaram que a interesterificação química da oleína de palma pura e de misturas de oleína com óleos de arroz e girassol em várias proporções aumenta o ponto de amolecimento. Os pesquisadores atribuíram este comportamento ao aumento dos triacilgliceróis trissaturados após a reação.

A Figura 14 apresenta os pontos de fusão das misturas em função do conteúdo de triacilgliceróis trissaturados.

Para as misturas não interesterificadas foi observado grande aumento no ponto de fusão quando o conteúdo de S_3 aumentou para cerca de 15%. Por outro lado, para misturas interesterificadas, foi obtida uma relação linear entre S_3 e o ponto de fusão (Figura 14).

Figura 14. Ponto de fusão das misturas antes e depois da interesterificação em função do teor de triacilgliceróis trissaturados (SSS).

O mesmo comportamento foi obtido quando foram relacionados os pontos de amolecimento e fusão com o teor de estearina nas misturas. Estes pontos das misturas antes da interesterificação cresceram com a adição de estearina de palma numa relação não-linear. Por outro lado, após a interesterificação a relação foi linear (Figura 13 (a e b)).

Este comportamento pode ser explicado pelo fato que os pontos de amolecimento e de fusão das misturas de oleína e estearina de palma obedecem a um modelo de regressão múltipla do tipo quadrático, enquanto que para as misturas interesterificadas o modelo é linear. Os coeficientes da regressão e os coeficientes de determinação são mostrados na Tabela 18 ($p \leq 0,05$).

Tabela 18. Coeficientes calculados por regressão múltipla para os pontos de amolecimento e fusão, antes e depois da interesterificação ($p < 0,05$).

Ponto de	Coeficientes			
	^a β_1	^b β_2	^c β_{12}	^d r^2
Amolecimento (NIE)	52,5	17,9	41,4	0,99
Amolecimento (IE)	51,2	38,2	0,0	0,99
Fusão (NIE)	53,6	18,6	48,6	0,99
Fusão (IE)	53,6	41,9	0,0	0,99

^a β_1 , estearina de palma; ^b β_2 , oleína de palma; ^c β_{12} , interação estearina e oleína de palma; ^d r^2 , coeficiente de determinação.

Segundo o modelo aplicado, os pontos de amolecimentos e fusão das misturas apresentaram valores diferentes dos esperados por interpolação linear, o que revela que houve algum tipo de interação entre os componentes. Os pontos de amolecimento e fusão foram dependentes da estearina, da oleína e das interações positivas entre elas. Por outro lado, depois da interesterificação foram dependentes somente da estearina e oleína, como consequência do rearranjo aleatório, que aumenta a compatibilidade entre as gorduras (Tabela 18).

A mistura 50% de estearina e 50% de oleína foi utilizada para validação dos modelos obtidos pela regressão múltipla. As diferenças entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo para os pontos de amolecimento e fusão foram inferiores a 3,5%, o que evidencia que o modelo estatístico pode ser considerado significativo e preditivo.

5.6. Conteúdo de gordura sólida

O conteúdo de gordura sólida é responsável por muitas características de produtos como margarinas e *shortenings*, incluindo sua aparência geral, facilidade de embalar, espalhabilidade, exsudação de óleo e propriedades organolépticas (DIAN; SUNDRAM; IDRIS, 2007; LEE; AKOH; LEE, 2008). Mudanças na composição dos triacilgliceróis da estearina e oleína de palma, bem como de suas

misturas, após a interesterificação foram acompanhadas por alterações dos valores de conteúdo de gordura sólida.

As Tabelas 19 e 20 e a Figura 15 (a e b) apresentam os perfis de conteúdo de gordura sólida em função da temperatura das misturas não interesterificadas e interesterificadas, representando a média de duas determinações. Com o aumento da temperatura, os valores do conteúdo de gordura sólida tenderam a diminuir pela aproximação das gorduras ao estado líquido.

De acordo com Lida e 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 desempenho ideal de espalhabilidade à temperatura de refrigeração. Segundo estes mesmos autores, o teor de sólidos a 20 e 25 °C permite determinar a estabilidade do produto e sua resistência contra o efeito de exsudação dos óleos. Desta forma, o teor ideal nesta faixa de temperatura 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.

A oleína de palma e, principalmente, a estearina de palma, apresentaram conteúdo de gordura sólida à temperatura de 10 °C bastante superior a 32%, indicando que não possuem espalhabilidade ideal à temperatura de refrigeração, o mesmo ocorrendo com as misturas de estearina e oleína de palma nas diversas proporções. A oleína de palma é dura à temperatura de refrigeração, embora possua baixo ponto de fusão (em torno de 17 °C). Desta forma, uma alternativa segura para tornar estas frações espalháveis seria misturá-las com outros óleos vegetais, tais como de soja, canola ou arroz.

As amostras apresentaram conteúdo de gordura sólida com perfis semelhantes, que aumentaram com o aumento da proporção de estearina de palma nas misturas. Na comparação entre antes e após a interesterificação química, de modo geral, os valores de conteúdo de gordura sólida foram diferentes significativamente ($p \leq 0,05$).

Tabela 19. Conteúdo de gordura sólida da estearina e oleína de palma e suas misturas antes da interesterificação química.

Amostra	Conteúdo de gordura sólida $\pm$ DP (%)									
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C
Estearina NIE	78,6 $\pm$ 0,2 ^g	74,0 $\pm$ 0,2 ^g	64,2 $\pm$ 0,0 ^g	55,6 $\pm$ 0,0 ^g	40,0 $\pm$ 0,0 ^g	31,8 $\pm$ 0,1 ^f	24,2 $\pm$ 0,2 ^f	18,0 $\pm$ 0,1 ^f	9,9 $\pm$ 0,1 ^d	1,2 $\pm$ 0,2 ^b
80:20 NIE	72,3 $\pm$ 0,1 ^f	66,0 $\pm$ 0,0 ^f	58,2 $\pm$ 0,2 ^f	45,0 $\pm$ 0,1 ^f	33,4 $\pm$ 0,1 ^f	23,4 $\pm$ 0,1 ^e	18,5 $\pm$ 0,1 ^e	12,4 $\pm$ 0,0 ^d	5,3 $\pm$ 0,1 ^c	0,3 $\pm$ 0,1 ^a
60:40 NIE	66,0 $\pm$ 0,0 ^e	57,9 $\pm$ 0,1 ^e	49,1 $\pm$ 0,0 ^e	35,1 $\pm$ 0,1 ^e	24,7 $\pm$ 0,1 ^e	16,1 $\pm$ 0,1 ^d	11,9 $\pm$ 0,3 ^d	7,3 $\pm$ 0,1 ^c	2,3 $\pm$ 0,1 ^b	-----
50:50 NIE	62,5 $\pm$ 0,0 ^d	53,2 $\pm$ 0,1 ^d	43,8 $\pm$ 0,1 ^d	29,8 $\pm$ 0,2 ^d	20,3 $\pm$ 0,0 ^d	12,7 $\pm$ 0,1 ^c	8,5 $\pm$ 0,0 ^c	5,0 $\pm$ 0,1 ^b	0,7 $\pm$ 0,3 ^a	-----
40:60 NIE	58,9 $\pm$ 0,1 ^c	48,1 $\pm$ 0,2 ^c	38,4 $\pm$ 0,1 ^c	24,5 $\pm$ 0,2 ^c	15,7 $\pm$ 0,3 ^c	9,4 $\pm$ 0,1 ^b	5,6 $\pm$ 0,4 ^b	3,0 $\pm$ 0,2 ^a	-----	-----
20:80 NIE	45,6 $\pm$ 0,2 ^b	34,6 $\pm$ 0,1 ^b	23,3 $\pm$ 0,0 ^b	12,4 $\pm$ 0,1 ^b	7,0 $\pm$ 0,0 ^b	2,7 $\pm$ 0,0 ^a	0,6 $\pm$ 0,0 ^a	-----	-----	-----
Oleína NIE	34,2 $\pm$ 0,4 ^a	15,2 $\pm$ 0,4 ^a	4,6 $\pm$ 0,2 ^a	0,3 $\pm$ 0,1 ^a	0,0 $\pm$ 0,0 ^a	-----	-----	-----	-----	-----

Valores são as médias $\pm$ DP de duas replicatas; Proporções das misturas (estearina de palma:oleína de palma)

Médias (n = 2) com letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$)

Tabela 20. Conteúdo de gordura sólida da estearina e oleína de palma e suas misturas depois da interesterificação química.

Amostra	Conteúdo de gordura sólida $\pm$ DP (%)									
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C
Estearina IE	76,5 $\pm$ 0,1 ^g	71,3 $\pm$ 0,1 ^g	64,5 $\pm$ 0,0 ^g	52,0 $\pm$ 0,2 ^g	40,2 $\pm$ 0,1 ^g	28,6 $\pm$ 0,2 ^g	22,6 $\pm$ 0,2 ^g	15,6 $\pm$ 0,1 ^f	8,1 $\pm$ 0,0 ^d	1,0 $\pm$ 0,0 ^b
80:20 IE	73,4 $\pm$ 0,0 ^f	66,9 $\pm$ 0,1 ^f	57,4 $\pm$ 0,1 ^f	43,4 $\pm$ 0,2 ^f	32,8 $\pm$ 0,1 ^f	22,3 $\pm$ 0,4 ^f	16,9 $\pm$ 0,1 ^f	10,3 $\pm$ 0,4 ^e	3,5 $\pm$ 0,1 ^c	0,2 $\pm$ 0,1 ^a
60:40 IE	68,8 $\pm$ 0,1 ^e	62,3 $\pm$ 0,1 ^e	52,0 $\pm$ 0,1 ^e	37,6 $\pm$ 0,1 ^e	27,0 $\pm$ 0,3 ^e	17,2 $\pm$ 0,1 ^e	12,5 $\pm$ 0,2 ^e	7,3 $\pm$ 0,2 ^d	1,1 $\pm$ 0,1 ^b	-----
50:50 IE	65,4 $\pm$ 0,0 ^d	57,7 $\pm$ 0,1 ^d	46,5 $\pm$ 0,1 ^d	33,0 $\pm$ 0,1 ^d	23,5 $\pm$ 0,1 ^d	15,9 $\pm$ 0,0 ^d	10,9 $\pm$ 0,0 ^d	6,0 $\pm$ 0,1 ^c	0,6 $\pm$ 0,3 ^a	-----
40:60 IE	59,4 $\pm$ 0,1 ^c	52,1 $\pm$ 0,1 ^c	40,8 $\pm$ 0,1 ^c	29,5 $\pm$ 0,0 ^c	21,3 $\pm$ 0,2 ^c	12,9 $\pm$ 0,2 ^c	9,3 $\pm$ 0,1 ^c	4,6 $\pm$ 0,0 ^b	-----	-----
20:80 IE	53,2 $\pm$ 0,1 ^b	45,5 $\pm$ 0,3 ^b	33,4 $\pm$ 0,0 ^b	23,2 $\pm$ 0,0 ^b	16,1 $\pm$ 0,1 ^b	10 $\pm$ 0,3 ^b	6,6 $\pm$ 0,0 ^b	2,1 $\pm$ 0,3 ^a	-----	-----
Oleína IE	45,8 $\pm$ 0,2 ^a	37,5 $\pm$ 0,1 ^a	26,0 $\pm$ 0,2 ^a	17,1 $\pm$ 0,1 ^a	11,8 $\pm$ 0,0 ^a	6,8 $\pm$ 0,3 ^a	4,5 $\pm$ 0,1 ^a	-----	-----	-----

Valores são as médias $\pm$ DP de duas replicatas; Proporções das misturas (estearina de palma:oleína de palma)

Médias (n = 2) com letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$)

Figura 15. Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura da estearina e oleína de palma e suas misturas não interesterificadas (a) e interesterificadas (b).

A estearina de palma apresentou pequeno decréscimo dos valores de conteúdo de gordura sólida depois da interesterificação química (Figura 15 (b)). Este comportamento foi diferente ao relatado por Dian, Sundram e Idris (2007) na interesterificação química da estearina de palma pura, que mostraram aumento no conteúdo de gordura sólida. Estes autores afirmaram que isto ocorreu devido ao aumento dos triacilgliceróis PPP e PPSt depois da interesterificação. Contudo, neste estudo não ocorreram alterações consideráveis no perfil de triacilgliceróis como decorrência da interesterificação (Tabela 9).

A oleína de palma e a mistura com 80% de oleína de palma apresentaram aumento significativo no conteúdo de gordura sólida depois da interesterificação (Figura 15 (b)), em função do aumento dos triacilgliceróis trissaturados (Tabelas 14 e 15).

Kheiri (1985) relatou que após a interesterificação da oleína de palma pura ocorreu aumento do conteúdo de gordura sólida. A 20 °C o teor de sólidos obtido após a interesterificação foi de 24,0%, valor semelhante ao encontrado neste estudo.

Farmani, Hamedí e Safári (2008), ao produzirem vanaspati zero *trans* por interesterificação química de oleína de palma com óleos de girassol e colza, também encontraram aumento do conteúdo de gordura sólida após a reação de interesterificação. Estes autores afirmaram que o aumento ocorreu devido à alteração na composição em triacilgliceróis, com a formação de trissaturados.

Misturas com maior proporção de estearina de palma tiveram pequenas mudanças no conteúdo de gordura sólida após a interesterificação, como consequência de leves mudanças na composição em triacilgliceróis (Tabelas 10 a 13).

A maior queda do conteúdo de gordura sólida da estearina de palma ocorreu entre 15 e 35 °C, enquanto para a oleína de palma ocorreu entre 10 e 25 °C (Tabela 20 e 21), e foi devida à grande proporção de triacilgliceróis que se tornaram líquidos e solúveis nestas temperaturas (Dian, Sundram & Idris, 2007).

Quando óleos e gorduras com diferentes composições são misturados, diversos comportamentos podem ser observados: compatibilidade entre as gorduras, com formação de solução sólida, ou incompatibilidade, levando a comportamento monotético ou eutético (Timms, 1984).

As Figuras 16 (a e b) representam o conteúdo de gordura sólida em função do teor de estearina de palma das amostras não interesterificadas e interesterificadas, respectivamente.

Figura 16. Conteúdo de gordura sólida em função do teor de estearina de palma das amostras não interesterificadas (a) e interesterificadas (b).

A Figura 16 (a) mostra ligeira interação eutética nas misturas não interesterificadas a 35-50°C. A Figura 16 (b) mostra leve interação eutética nas misturas interesterificadas a 25-50 °C.

O comportamento eutético ocorre devido às diferenças no tamanho molecular dos triacilgliceróis e na forma polimórfica dos cristais de gordura (NORIZZAH *et. al.*, 2004). O sistema eutético é o mais comumente encontrado em misturas de gorduras, sendo exemplos misturas PPP/StStSt, POST/POP, StOSt/StStO, 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 (D'AGOSTINI, 2001).

Isto mostra que a estearina e a oleína de palma são incompatíveis uma com a outra em altas temperaturas, embora tenham sido fracionadas do óleo de palma. O efeito eutético é desejável se estas misturas forem usadas para a produção de margarina e *shortenings* (TIMMS, 1984).

Por outro lado, a Figura 16 (a) mostra que a interação entre a oleína e a estearina de palma a 10-25 °C é caracterizada por um empacotamento favorável, que aumenta o conteúdo de gordura sólida. Resultado semelhante ao obtido por Soares *et al.* (2009), que interesterificaram quimicamente estearina e oleína de palma

A Tabela 21 apresenta os coeficientes de regressão múltipla para o conteúdo de gordura sólida das misturas não interesterificadas e interesterificadas.

Para as misturas não interesterificadas, o conteúdo de gordura sólida foi dependente da estearina de palma em todas as temperaturas, da oleína de palma entre 10 e 20 °C e das interações positivas entre elas (entre 10 e 25 °C) e interações negativas entre 35 e 55 °C ($p \leq 0,05$) (Tabela 21).

Para as misturas interesterificadas, o conteúdo de gordura sólida foi dependente da estearina de palma em todas as temperaturas, da oleína de palma entre 10 e 40 °C e das interações negativas, características de interações eutéticas, entre 30 e 55 °C ($p \leq 0,05$) (Tabela 21) (RODRIGUES, GIOIELLI, 2003; RODRIGUES, GIOIELLI, ANTON, 2003; GAMBOA, GIOIELLI, 2003a,b; CHIU, GIOIELLI, 2002a,b).

A mistura 50% de estearina e 50% de oleína foi utilizada para validação dos modelos obtidos pela regressão múltipla. As diferenças entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo para o conteúdo de gordura sólida, antes e após a interesterificação, foi inferior a 7,0% na faixa de temperatura de 10 a 30 °C, o que evidencia que o modelo estatístico pode ser considerado significativo e preditivo. Acima de 30 °C não foi realizada a validação da equação, pois a amostra de 50% estearina de palma e 50% oleína de palma apresenta conteúdo de gordura sólida próximo a 0,0.

Tabela 21. Coeficientes de regressão múltipla para o conteúdo de gordura sólida das misturas de estearina e oleína de palma não interesterificadas e interesterificadas ($p < 0,05$).

Temperatura (°C)	Coeficientes							
	^a β_1		^b β_2		^c β_{12}		^d r^2	
	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE
10	78,2	77,1	34,0	45,2	23,9	0,0	0,99	0,98
15	73,0	71,8	16,2	37,0	35,1	0,0	0,99	0,98
20	63,9	64,8	4,9	25,4	39,1	0,0	0,99	0,99
25	55,3	51,8	0,0	17,0	7,3	0,0	0,99	0,99
30	40,6	40,1	0,0	11,8	0,0	-8,00	0,99	0,99
35	32,0	28,5	0,0	7,0	-13,2	-10,9	0,99	0,99
40	25,0	22,4	0,0	4,6	0,0	-11,1	0,98	0,99
45	18,3	15,2	0,0	0,0	-16,2	-8,0	0,99	0,99
50	9,8	7,8	0,0	0,0	-15,2	-14,5	0,99	0,98
55	1,1	0,9	0,0	0,0	-2,5	-2,1	0,92	0,90

^a β_1 , estearina de palma; ^b β_2 , oleína de palma; ^c β_{12} , interação estearina e oleína de palma; ^d r^2 , coeficiente de determinação.

5.7. Consistência

A textura é um fator crítico na determinação da funcionalidade de margarinas e *shortenings*, pois estes produtos precisam ter boas propriedades de espalhabilidade sob refrigeração e não liberar óleo quando expostos à temperatura ambiente (CHIU; GIOIELLI, 2002a,b; DEMAN; DEMAN; BLACKMAN, 1995; RODRIGUES; GIOIELLI, 2003; WRIGHT *et al.*, 2001).

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 (CHIU, 2006; DEMAN, 1983).

As Tabelas 22 e 23 e as Figuras 17 (a e b) apresentam os perfis de consistência das amostras em função da temperatura das misturas não interesterificadas e interesterificadas.

A consistência das misturas diminuiu em função da temperatura, sendo que as amostras foram estatisticamente diferentes ($p \leq 0,05$) (Tabela 22 e 23). Esta diminuição ocorre devido à fusão gradual dos cristais, levando a uma rede cristalina mais fraca, que é, em parte, responsável pela plasticidade das gorduras (GAMBOA; GIOIELLI, 2003 a,b; RODRIGUES *et al.*, 2007; ROUSSEAU, HILL; MARANGONI, 1996b).

Nenhuma das misturas interesterificadas exibiu consistência a 40 °C (Tabela 23). O valor zero de consistência representa fisicamente um produto com consistência muito baixa, de modo que o equipamento não é capaz de medir a força para a deformação. Estes produtos geralmente se apresentam como um fluido viscoso.

A estearina de palma apresentou consistência até 45 °C antes da interesterificação e até 40 °C depois da interesterificação (Tabelas 23 e 24 e Figura 17 (a) e (b)), em virtude de seu elevado teor em ácidos graxos saturados (CHIU, GIOIELLI, 2002a; MING, GIOIELLI, SOLIS 2002). Os ácidos graxos saturados de cadeia longa influenciam fortemente o conteúdo de gordura sólida e a consistência dos lipídios, devido ao seu elevado ponto de fusão, que varia de 63 a 70 °C (CHIU, GIOIELLI, 2002a,b).

A interesterificação provocou aumento na consistência da oleína de palma e das misturas que apresentaram mais de 60% de oleína de palma na composição (Tabelas 22 e 23 e Figuras 17 (a e b)). Este comportamento pode ser explicado em função de alterações ocorridas na composição de triacilgliceróis nestas amostras após a interesterificação química, visto que ocorreram aumentos de triessaturados, dissaturados-monoinsaturados e triinsaturados (Tabelas 14 e 15 de triacilgliceróis).

Tabela 22. Consistência da estearina e oleína de palma e suas misturas antes da interesterificação química.

Amostra	Consistência (kgf/cm ²)								
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C
Estearina NIE	28,2±5,7 ^e	20,1±0,7 ^e	13,3±1,3 ^e	4,6±1,6 ^b	3,8±0,2 ^e	2,0±0,4 ^c	0,7±0,0 ^c	0,4±0,0 ^b	0,0±0,0 ^a
80:20 NIE	19,5±0,9 ^{de}	14,3±1,6 ^d	8,9±0,9 ^d	3,3±0,6 ^b	2,4±0,4 ^d	0,7±0,1 ^b	0,3±0,0 ^b	0,0±0,0 ^a	-----
60:40 NIE	14,2±1,5 ^{cd}	9,3±0,1 ^c	5,1±0,8 ^c	1,3±0,2 ^a	1,2±0,1 ^c	0,2±0,0 ^a	0,0±0,0 ^a	-----	-----
50:50 NIE	11,6±0,6 ^{bc}	7,0±0,7 ^b	3,8±0,2 ^{bc}	0,9±0,2 ^a	0,7±0,1 ^b	0,0±0,0 ^a	-----	-----	-----
40:60 NIE	10,0±0,2 ^{ab}	5,4±0,2 ^b	2,8±0,2 ^b	0,6±0,1 ^a	0,0±0,0 ^a	-----	-----	-----	-----
20:80 NIE	7,7±0,1 ^{ab}	2,7±0,1 ^a	0,9±0,0 ^a	0,0±0,0 ^a	-----	-----	-----	-----	-----
Oleína NIE	6,9±0,4 ^a	1,1±0,0 ^a	0,0±0,0 ^a	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Valores são as médias de triplicatas ± SD; Proporções das misturas (estearina de palma:oleína de palma)

Médias (n = 3) com letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes (p ≤ 0,05)

Tabela 23. Consistência da estearina e oleína de palma e suas misturas depois da interesterificação química.

Amostra	Consistência (kgf/cm ²)							
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C
Estearina IE	22,6±3,1 ^c	13,9±0,4 ^c	10,3±2,5 ^d	6,5±1,2 ^d	3,6±0,1 ^e	1,2±0,0 ^c	0,9±0,0 ^b	0,0±0,0 ^a
80:20 IE	14,3±0,7 ^b	13,0±0,5 ^c	8,3±0,8 ^{cd}	4,3±1,1 ^c	1,3±0,0 ^d	0,7±0,0 ^b	0,0±0,0 ^a	-----
60:40 IE	11,5±3,5 ^{ab}	7,8±0,5 ^a	5,5±1,0 ^a	2,7±0,3 ^{bc}	0,8±0,1 ^c	0,0±0,0 ^a	-----	-----
50:50 IE	10,1±0,1 ^{ab}	7,3±0,3 ^a	5,4±0,2 ^a	2,1±0,1 ^b	0,5±0,0 ^b	0,0±0,0 ^a	-----	-----
40:60 IE	13,7±0,8 ^b	7,2±0,2 ^a	5,7±0,4 ^{ac}	1,7±0,2 ^{ab}	0,0±0,0 ^a	-----	-----	-----
20:80 IE	8,1±0,1 ^a	3,4±0,4 ^b	1,9±0,1 ^b	0,0±0,0 ^a	-----	-----	-----	-----
Oleína IE	7,9±0,9 ^a	2,4±0,1 ^b	1,4±0,1 ^b	0,0±0,0 ^a	-----	-----	-----	-----

Valores são as médias de triplicatas ± SD; Proporções das misturas (estearina de palma:oleína de palma)

Médias (n = 3) com letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes (p ≤ 0,05)

Figura 17. Consistência em função da temperatura da estearina e oleína de palma e suas misturas não interesterificadas (a) e interesterificadas (b).

As gorduras podem ser classificadas por sua espalhabilidade em função de seus "yield values", de acordo com Haighton (1959). A gordura pode ser considerada plástica e espalhável na faixa entre 0,1-1,0 kgf/cm², mas seus "yield

values" ideais estão incluídos na faixa de 0,2-0,8 kgf/cm² (Tabela 6) (SIMÕES; GIOIELLI; OLIVIERA, 1997).

Assim, as gorduras interesterificadas com 80 e 100% de oleína de palma são plásticas à temperatura ambiente. No entanto, há outros fatores que influenciam a consistência das amostras, como o processo de cristalização, incluindo a taxa de resfriamento, trabalho mecânico, temperatura, conteúdo de gordura sólida da gordura utilizada e a presença de materiais não gordurosos (MARANGONI; ROUSSEAU, 1998, RODRIGUES *et al.*, 2007).

D'Agostini, Ferraz e Gioielli (2000) determinaram a consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. Os autores afirmaram que a gordura de palma nas temperaturas de 5, 10 e 15 °C é considerada muito dura. A 25 °C é mais espalhável, e a 30 °C já se encontra muito macia, com fluidez. Nenhuma das misturas deste estudo apresentou consistência semelhante à gordura de palma, conforme os resultados descritos por D'Agostini, Ferraz e Gioielli (2000).

A Figura 17 (a e b) representa as consistências das misturas em função da temperatura, antes e depois da interesterificação química. A Tabela 24 apresenta os coeficientes de regressão múltipla para a consistência das amostras não interesterificadas e interesterificadas.

As curvas apresentam consistência menor que a esperada por interpolação linear, o que indica interação eutética entre a estearina e oleína de palma. Este tipo de interação é confirmado pelos coeficientes negativos de regressão múltipla para a interação β_{12} , apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Coeficientes de regressão múltipla para a consistência das amostras não interesterificadas e interesterificadas ($p < 0,05$).

Temperatura (°C)	Coeficientes							
	^a β_1		^b β_2		^c β_{12}		^d r^2	
	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE
10	29,1	26,0	6,6	7,4	0,0	0,0	0,96	0,95
15	20,2	14,4	1,1	0,0	-13,5	0,0	0,99	0,94
20	13,3	10,4	0,0	0,0	-11,3	0,0	0,99	0,94
25	4,8	6,5	0,0	0,0	-5,5	-4,7	0,99	0,98
30	3,8	3,4	0,0	0,0	-5,5	-6,1	0,99	0,94
35	1,9	1,2	0,0	0,0	-3,9	-2,4	0,96	0,97
40	0,7	-	0,0	-	-1,4	-	0,96	-
45	0,3	-	0,0	-	0,0	-	0,95	-

^a β_1 , estearina de palma; ^b β_2 , oleína de palma; ^c β_{12} , interação estearina e oleína de palma; ^d r^2 , coeficiente de determinação.

Para as misturas não interesterificadas, a consistência foi dependente da estearina de palma em todas as temperaturas, da oleína de palma entre 10 °C e 15 °C e da interação negativa entre elas entre 15 °C e 40 °C ($p \leq 0,05$). Para as misturas interesterificadas, a consistência foi dependente da estearina de palma entre 10 e 35 °C, da oleína a 10 °C e da interação negativa entre elas entre 25 e 35 °C ($p < 0,05$). As interações negativas indicam interação eutética entre estearina e oleína de palma, o que corresponde a incompatibilidade entre as gorduras no estado sólido, mesmo sendo as duas gorduras provenientes do óleo de palma.

A mistura 50% de estearina e 50% de oleína foi utilizada para validação dos modelos obtidos pela regressão múltipla. As diferenças entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo para a consistência, antes e após a interesterificação, foram inferiores a 5,0%, na faixa de 15 a 30 °C, o que evidencia que o modelo estatístico pode ser considerado significativo e preditivo. Acima de 30 °C não foi realizada a validação da equação, pois a amostra de 50% estearina de palma e 50% oleína de palma apresentou consistência próxima a zero.

5.8. Relação entre conteúdo de gordura sólida e consistência

Como a consistência de gorduras é influenciada pelo conteúdo de gordura sólida do material (CHIU, GIOIELLI, 2002b; GIOIELLI, SIMÕES, RODRIGUES, 2003; RODRIGUES, GIOIELLI, ANTON, 2003), foi efetuada uma relação entre essas propriedades à temperatura de 25 °C, por regressão linear simples, apresentada na Figura 18. A equação da reta correspondente é a seguinte:

$$y = a + b \cdot x \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

y = conteúdo de gordura sólida (%)

a = coeficiente linear

b = coeficiente angular

x = consistência (kgf/cm²)

Os resultados mostraram que houve relação linear significativa a $p \leq 0,05$ entre as propriedades à temperatura de 25 °C, tanto antes quanto após a interesterificação química (Figura 18). A amostra de oleína de palma antes da interesterificação não apresentou valor de consistência suficiente para estabelecer uma correlação nesta temperatura.

O coeficiente linear representa o conteúdo de gordura sólida quando a consistência é igual a zero. Os valores são de 19,0% antes da interesterificação e de 21,3% para as correspondentes misturas interesterificadas. Isto mostra que, quando o teor de sólidos na gordura é 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 20%, o óleo líquido é imobilizado pela matriz cristalina, tornando a gordura plástica (CHIU, GIOIELLI, 2002b; D'AGOSTINI *et al.*, 2001; GIOIELLI, SIMÕES, RODRIGUES, 2003; RODRIGUES, GIOIELLI, ANTON, 2003).

Figura 18. Conteúdo de gordura sólida em função da consistência a 25 °C das misturas de estearina e oleína de palma não interesterificadas e interesterificadas.

5.9. Relação entre conteúdo de gordura sólida e composição em ácidos graxos

As Figuras 19 e 20 apresentam as correlações entre os percentuais de ácidos palmítico e oléico e o conteúdo de gordura sólida à temperatura de 25 °C da estearina e oleína de palma e suas misturas.

Observou-se que houve relação linear entre o aumento dos teores de ácido palmítico e o aumento no conteúdo de gordura sólida, antes e após a interesterificação química (Figura 19).

Figura 19. Correlação entre o percentual de ácido palmítico e o conteúdo de gordura sólida a 25 °C.

Por outro lado, observou-se relação linear entre o aumento dos teores de ácido oléico e a diminuição do conteúdo de gordura sólida (Figura 20).

Figura 20. Correlação entre o percentual de ácido oléico e o conteúdo de gordura sólida a 25 °C.

Silva e Gioielli (2006) também encontraram a mesma relação entre conteúdo de gordura sólida e a composição em ácidos graxos esteárico e linoléico para misturas de óleo de soja e banha interesterificadas quimicamente.

5.10. Microscopia de luz polarizada

O comportamento de cristalização de lipídios tem implicações no processamento industrial de produtos cujas características físicas dependem em grande parte de cristais de gorduras, como chocolates, margarinas e *shortenings* (SILVA, ESCOBEDO, GIOIELLI, 2008).

As técnicas de análise microscópica são freqüentemente as mais apropriadas para avaliar a estrutura de alimentos, visto que fornecem resultados tanto na forma de imagens como em dados numéricos. O sucesso nas medidas exige vários estágios, incluindo obter uma imagem representativa do material, analisar a imagem adequadamente e interpretar os dados resultantes (GAMBOA, GIOIELLI, 2006, STANLEY *et al.*, 1998).

Quando a temperatura de cristalização está distante do ponto de fusão da gordura, ocorre formação de cristais menores e em maior número. Próximo ao ponto de fusão, a amostra apresenta 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 (SILVA, ESCOBEDO, GIOIELLI, 2008).

As Figuras 21 a 33 apresentam a estrutura cristalina da estearina e oleína de palma e de suas misturas antes e após a interesterificação química, por cristalização controlada na faixa de temperatura de 40 a 25 °C. Estas temperaturas foram selecionadas com bases na temperatura de fusão das amostras, de modo que os cristais presentes nas lâminas pudessem ser observados adequadamente. Nenhuma amostra apresentou formação de cristais às temperaturas de 40 e 35 °C.

A partir da análise destas imagens foram elaboradas as Tabelas 25 e 26 e as Figuras 34 a 36, que mostram o número total de cristais, os valores médios dos

diâmetros dos cristais e seus desvios padrões e a razão entre a área cristalizada e a área total da imagem.

Nas Tabelas 25 e 26 os altos valores do desvio-padrão em relação à média do diâmetro, ou seja, altos coeficientes de variação, são característicos de gorduras cristalizadas quando observadas sob luz polarizada, principalmente quando a formação dos cristais ocorre de forma esporádica, ou seja, são observados cristais em diferentes estágios de crescimento (GAMBOA, GIOIELLI, 2006; ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996a).

Em relação à estearina de palma pura, antes da interesterificação, a Figura 18 mostra cristais pequenos e arredondados, característicos de esferulitos tipo B, formando uma densa rede. Os cristais se formaram entre 35 e 30 °C, mostrando estrutura cristalina estável a partir desta temperatura. Isto pode ser comprovado nas Figuras 34 (a) e 36 (a), com relação aos parâmetros de diâmetro médio e número de cristais, que ficaram praticamente constantes em função do tempo à temperatura de 25 °C.

Lee, Akoh e Lee (2008) realizaram a microscopia de luz polarizada da estearina de palma à temperatura de 24 °C, por 18 horas. Os autores afirmaram que a estearina de palma apresentava cristais redondos na forma de esferulitos, do mesmo modo que ocorreu neste trabalho.

Lee *et al.* (2008) realizaram a microscopia de luz polarizada da estearina de palma à temperatura de 5 °C, por 16 horas. Os autores também afirmaram que a estearina de palma apresentava cristais redondos na forma de esferulitos.

Norizzah *et al.* (2004) realizaram a microscopia de luz polarizada da estearina de palma, de 70 a 20 °C com resfriamento ultra-rápido, obtendo imagens após 30 minutos de temperagem. Neste caso, os autores observaram uma densa rede de cristais semelhantes a lâminas.

A oleína de palma, antes da interesterificação, não apresentou estrutura cristalina à temperatura de 25 °C (Tabela 25). Contudo, após a interesterificação química ocorreu cristalização nesta temperatura também na forma de esferulitos, como decorrência do ponto de fusão ter-se elevado para 41,8 °C após o rearranjo ao acaso. A oleína de palma, embora seja mais insaturada, apresenta 43,5% de ácidos saturados, principalmente representados pelos ácidos palmítico e esteárico. Em

função da interesterificação química, estes ácidos graxos são combinados aleatoriamente entre os triacilgliceróis, ocorrendo a formação de 9,4% de triacilgliceróis trissaturados (S_3) e de 36,1% de triacilgliceróis dissaturados-monoin saturados (S_2U), que seriam os responsáveis pela grande elevação no ponto de fusão (Tabela 15).

Todas as amostras, tanto antes quanto após a interesterificação, apresentaram cristais na forma de esferulitos B, embora de diferentes tamanhos (Figuras 21 a 33).

Gold e Ukhun (2008) obtiveram imagens de microscopia de luz polarizada de oleína de palma antes da interesterificação química, à temperatura de 0 °C, após resfriamento lento. Os autores afirmaram que a oleína de palma cristalizada apresentava cristais pequenos uniformes, sem espaços entre as partículas.

Segundo Kloek, Walstra e van Vliet (2000) uma dispersão de cristais de gordura com grande número de cristais pequenos pode apresentar propriedades desejáveis, como boa espalhabilidade. O número, tamanho e tipo de cristais influenciam a propriedade de consistência de gorduras (LARSSON, 1994; D'AGOSTINI, FERRAZ, GIOIELLI, 2000). A presença de grande número 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 (GAMBOA, GIOIELLI, 2006).

O resultado da cristalização das amostras pode ser analisado sob os pontos de vista da influência da mistura de oleína com a estearina de palma, da interesterificação química na formação da rede cristalina e do tempo de cristalização à temperatura de 25 °C.

Em relação ao efeito da mistura de oleína com estearina de palma na formação da rede cristalina, os resultados indicam que a tendência de cristalização a 25 °C da estearina se mantém nas misturas, porém a cristalização é dificultada pelo efeito da diluição com a oleína (Figuras 20 a 24). Assim, houve tendência a diminuir a área cristalizada e o número de cristais à medida que aumentava a participação da oleína de palma na mistura. Para o diâmetro, a diluição com oleína provocou

diminuição no início da cristalização, até 20 min. Após 30 min a amostra contendo 20% de estearina e 80% de oleína passou a apresentar os maiores diâmetros, em função de sua lenta cristalização (Tabela 25).

Figura 21. Imagens da cristalização da estearina de palma não-interesterificada. A barra representa 200 µm.

Figura 22. Imagens da cristalização da mistura 80% de estearina de palma e 20% de oleína de palma não-interesterificada. A barra representa 200 µm.

Figura 23. Imagens da cristalização da mistura 60% de estearina de palma e 40% de oleína de palma não-interesterificada. A barra representa 200 μm.

Figura 24. Imagens da cristalização da mistura 50% de estearina de palma e 50% de oleína de palma não-interesterificada. A barra representa 200 µm.

Figura 25. Imagens da cristalização da mistura 40% de estearina de palma e 60% de oleína de palma não-interesterificada. A barra representa 200 μm.

Figura 26. Imagens da cristalização da mistura 20% de estearina de palma e 80% de oleína de palma não-interesterificada. A barra representa 200 µm.

Figura 27. Imagens da cristalização de estearina de palma interesterificada. A barra representa 200 μm .

Figura 28. Imagens da cristalização da mistura 80% de estearina de palma e 20% de oleína de palma interesterificada. A barra representa 200 μm.

Figura 29. Imagens da cristalização da mistura 60% de estearina de palma e 40% de oleína de palma interesterificada. A barra representa 200 μm.

Figura 30. Imagens da cristalização da mistura 50% de estearina de palma e 50% de oleína de palma interesterificada. A barra representa 200 µm.

Figura 31. Imagens da cristalização da mistura 40% de estearina de palma e 60% de oleína de palma interesterificada. A barra representa 200 µm.

Figura 32. Imagens da cristalização da mistura 20% de estearina de palma e 80% de oleína de palma interesterificada. A barra representa 200 µm.

Figura 33. Imagens da cristalização de oleína de palma interesterificada. A barra representa 200 μm.

Tabela 25. Diâmetro, área cristalizada e número de cristais da estearina, oleína de palma e suas misturas antes da interesterificação química, por cristalização com programação de temperatura.

Amostra	30 °C			25 °C			25 °C 10 min			25 °C 20 min		
	Diâmetro ± DP (µm)	Área (%)	Cristais (nº)	Diâmetro ± DP (µm)	Área (%)	Cristais (nº)	Diâmetro ± DP (µm)	Área (%)	Cristais (nº)	Diâmetro ± DP (µm)	Área (%)	Cristais (nº)
Estearina NIE	18,7 ± 6,5	9,0	902	21,5 ± 7,9	10,6	915	21,5 ± 8,0	11,3	928	21,6 ± 8,1	12,4	928
80:20 NIE	16,3 ± 4,0	4,6	517	17,3 ± 5,5	8,5	838	18,0 ± 5,9	8,8	890	18,5 ± 6,0	10,9	898
60:40 NIE	_____	_____	_____	14,7 ± 3,3	6,7	746	17,9 ± 7,0	8,7	758	18,1 ± 7,2	9,7	780
50:50 NIE	_____	_____	_____	14,3 ± 3,0	4,3	391	15,3 ± 3,7	5,8	573	15,5 ± 4,0	7,5	611
40:60 NIE	_____	_____	_____	12,1 ± 1,3	0,8	81	13,5 ± 2,4	2,5	184	13,9 ± 2,9	2,8	280
20:80 NIE	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	8,9 ± 3,7	0,2	33
Oleína NIE	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____

continuação

Amostra	25°C 30 min			25°C 40 min			25°C 50 min			25°C 60 min		
	Diâmetro ±DP (µm)	Área (%)	Cristais (n ^o)	Diâmetro ±DP (µm)	Área (%)	Cristais (n ^o)	Diâmetro ±DP (µm)	Área (%)	Cristais (n ^o)	Diâmetro ±DP (µm)	Área (%)	Cristais (n ^o)
Estearina NIE	22,1 ± 8,2	15,6	928	22,8 ± 8,4	16,3	930	22,8 ± 8,4	17,5	940	23,1 ± 8,6	18,0	940
80:20 NIE	18,6 ± 6,1	11,3	919	18,6 ± 6,2	11,8	939	18,7 ± 6,3	12,2	914	19,0 ± 6,4	12,6	947
60:40 NIE	18,6 ± 7,3	10,8	789	19,3 ± 7,8	11,4	800	19,3 ± 7,8	11,5	815	19,6 ± 8,0	12,1	817
50:50 NIE	15,7 ± 4,1	7,8	720	16,1 ± 4,3	8,8	837	16,0 ± 4,3	8,9	847	16,2 ± 4,4	9,0	854
40:60 NIE	14,5 ± 3,3	3,2	384	16,2 ± 4,0	3,5	568	16,2 ± 4,4	3,8	606	16,3 ± 4,4	4,4	648
20:80 NIE	25,5 ± 9,3	1,6	110	29,6 ± 11,7	2,9	116	39,5 ± 19,0	3,4	164	39,5 ± 20,5	3,5	177
Oleína NIE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Número de cristais = número total de cristais em uma imagem

Diâmetro ± DP (µm) = média ± desvio-padrão dos diâmetros dos cristais

Área (%) = razão entre a soma das áreas de todos os cristais e a área total da imagem, multiplicada por 100

Tabela 26. Diâmetro, área cristalizada e número de cristais da estearina, oleína de palma e suas misturas depois da interesterificação química, por cristalização com programação de temperatura.

Amostra	30 °C			25 °C			25 °C 10 min			25 °C 20 min		
	Diâmetro ± DP (µm)	Área (%)	Cristais (nº)	Diâmetro ± DP (µm)	Área (%)	Cristais (nº)	Diâmetro ± DP (µm)	Área (%)	Cristais (nº)	Diâmetro ± DP (µm)	Área (%)	Cristais (nº)
Estearina IE	16,1 ± 6,3	12,8	740	17,6 ± 7,1	22,4	1141	18,6 ± 8,1	25,5	1152	18,3 ± 8,3	25,7	1172
80:20 IE	17,8 ± 4,0	17,8	1057	21,2 ± 8,0	26,5	1138	22,0 ± 8,2	27,0	1138	22,0 ± 7,2	27,1	1138
60:40 IE	_____	_____	_____	20,4 ± 9,3	14,3	451	19,5 ± 9,6	18,3	599	19,6 ± 9,6	20,5	623
50:50 IE	_____	_____	_____	18,5 ± 8,1	13,5	616	17,9 ± 8,0	17,7	811	18,0 ± 8,1	18,3	825
40:60 IE	_____	_____	_____	18,0 ± 4,2	6,6	440	18,1 ± 5,0	8,7	480	19,3 ± 5,5	12,1	534
20:80 IE	_____	_____	_____	9,9 ± 5,0	0,1	11	18,1 ± 6,7	4,8	247	24,3 ± 9,9	11,6	343
Oleína IE	_____	_____	_____	_____	_____	_____	23,9 ± 8,2	10,8	356	30,1 ± 13,1	21,5	359

continuação

Amostra	25°C 30 min			25°C 40 min			25°C 50 min			25°C 60 min		
	Diâmetro ±DP (µm)	Área (%)	Cristais (n ^º)	Diâmetro ±DP (µm)	Área (%)	Cristais (n ^º)	Diâmetro ±DP (µm)	Área (%)	Cristais (n ^º)	Diâmetro ±DP (µm)	Área (%)	Cristais (n ^º)
Estearina IE	17,2 ± 7,5	26,3	1255	16,8 ± 7,3	28,2	1292	16,2 ± 8,1	29,5	1322	15,9 ± 7,4	29,6	1433
80:20 IE	22,0 ± 7,2	27,2	1142	22,5 ± 8,0	28,7	1151	22,8 ± 8,4	29,6	1152	23,1 ± 9,0	31,5	1155
60:40 IE	19,5 ± 9,5	22,2	659	19,9 ± 9,6	24,0	674	20,0 ± 9,8	24,9	677	20,3 ± 10,3	24,9	687
50:50 IE	18,3 ± 8,6	21,6	951	18,5 ± 8,6	22,6	965	18,6 ± 8,6	23,2	973	18,9 ± 8,8	23,9	977
40:60 IE	19,9 ± 6,1	13,7	579	20,4 ± 6,5	14,3	623	20,5 ± 6,7	15,0	643	20,7 ± 7,2	16,4	691
20:80 IE	24,7 ± 10,0	13,2	351	24,4 ± 10,0	13,3	352	24,5 ± 10,0	13,5	365	24,5 ± 10,0	13,7	371
Oleína IE	31,2 ± 18,6	26,2	384	32,1 ± 17,8	26,5	389	33,4 ± 20,1	27,7	389	33,4 ± 20,1	27,7	402

Número de cristais = número total de cristais em uma imagem

Diâmetro ± DP (µm) = média ± desvio-padrão dos diâmetros dos cristais

Área (%) = razão entre a soma das áreas de todos os cristais e a área total da imagem, multiplicada por 100

Figura 34. Diâmetro médio dos cristais em função do tempo de cristalização à temperatura de 25°C da estearina, oleína de palma e suas misturas não interesterificadas (a) e interesterificadas (b).

Figura 35. Área cristalizada em função do tempo de cristalização à temperatura de 25°C da estearina, oleína de palma e suas misturas não interesterificadas (a) e interesterificadas (b).

Figura 36. Número de cristais em função do tempo de cristalização à temperatura de 25°C da estearina, oleína de palma e suas misturas não interesterificadas (a) e interesterificadas (b).

Em relação ao efeito da interesterificação química, após 60 min a 25 °C houve aumento na área cristalizada e, geralmente, no número de cristais formados. Em relação ao diâmetro, as diferenças antes e após a interesterificação não podem ser consideradas significativas, com exceção da oleína interesterificada, que apresentou os maiores diâmetros em função de sua lenta cristalização (Figuras 25 a 31).

Considerando o tempo de cristalização a 25 °C das amostras não interesterificadas, a variação do diâmetro dos cristais das amostras estearina e misturas estearina:oleína nas proporções 80:20, 60:40 e 50:50 foi mínima, indicando que a cristalização estava quase completa ao atingir a temperatura de 25 °C (Figura 32 (a)). A mistura 40:60 mostrou ligeiro crescimento, enquanto que a mistura 20:80 apresentou crescimento considerável, passando de 8,9 µm após 20 min a 39,5 µm após 60 min (Tabela 25). Em relação ao número de cristais, houve aumento considerável para as misturas 20:80, 40:60 e 50:50 e pequena variação para a estearina e as misturas 80:20 e 60:40 (Figura 34 (a)). A combinação da variação do diâmetro com o aumento no número de cristais provocou crescimento de área cristalizada para todas as amostras.

Para as amostras interesterificadas, os diâmetros dos cristais da estearina e das misturas estearina:oleína 80:20, 60:40, 50:50 e 40:60 apresentaram pequenas variações em função do tempo. Por outro lado, a mistura 20:80 e a oleína mostraram grande crescimento (Figura 32 (b)). De modo geral, o número de cristais apresentou crescimento no início, com tendência à estabilização (Figura 34 (b)). Dessa forma, o efeito combinado da variação do diâmetro com o aumento no número de cristais também provocou crescimento da área cristalizada para todas as amostras interesterificadas.

6. CONCLUSÕES

- Os principais triacilgliceróis presentes nas misturas de estearina e oleína de palma foram PPP, PPO e POO. Antes da interesterificação os ácidos graxos saturados foram encontrados principalmente nas posições *sn*-1,3. Mudanças significativas na composição dos ácidos graxos na posição *sn*-2 após a interesterificação química foram encontradas em misturas com mais de 50% de oleína de palma.
- Após a interesterificação química os pontos de fusão e amolecimento, a consistência e o conteúdo de gordura sólida aumentaram nas misturas que apresentavam maior proporção de oleína, em função do aumento no teor de triacilgliceróis trissaturados. Por outro lado, estas propriedades não se modificaram nas misturas com maior proporção de estearina.
- As misturas de estearina e oleína de palma, tanto antes quanto após a interesterificação química, apresentaram leve interação eutética. Isto demonstra que a estearina e oleína de palma apresentam certo grau de incompatibilidade no estado sólido, embora sejam provenientes do fracionamento do óleo de palma.
- Todas as amostras, tanto antes quanto após a interesterificação, apresentaram cristais na forma de esferulitos, embora de diferentes tamanhos. As amostras interesterificadas apresentaram tendência à formação de cristais com maior número e maior área cristalizada. A cristalização da estearina de palma foi dificultada pela diluição e interesterificação com a oleína de palma.
- Este estudo demonstrou que a mistura e interesterificação química são um meio eficaz para modificar as propriedades físicas e químicas da estearina e oleína de palma, bem como de suas misturas, permitindo obter gorduras com diferentes graus de plasticidade, aumentando as possibilidades de uso destas frações.

8. REFERÊNCIAS

ADA-AMERICAN DIETETIC ASSOCIATION- Position of ADA: Fat Replacers. *Journal of American Dietetic Association*, v. 105, n. 2, p. 266-275, 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Legislação VisaLegis. *Resolução n.360 de 23 de setembro de 2003*. Aprova o regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. Disponível em: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/search.php>. Acesso em: 20 agosto 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Legislação. VisaLegis. *Resolução n.266 de 22 de setembro de 2005*. Aprova o regulamento técnico sobre gelados comestíveis e preparado para gelados comestíveis. Disponível em: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/search.php>. Acesso em: 18 novembro 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Legislação. VisaLegis. *Resolução n.270 de 22 de setembro de 2005*. Aprova regulamento técnico sobre óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Disponível em: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/search.php>. Acesso em: 18 setembro 2009.

AINI, I.N.; MAIMON, C.H.C.; HANIRAH, H.; ZAWIAH, S.; MAN, Y.B.C. *Trans-free vanaspati containing ternary blends of palm oil–palm stearin–palm olein and palm oil–palm stearin–palm kernel olein*. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 76, n. 5, p. 643-648, 1999.

AINI, I.N.; MISKANDAR, M.S. Utilization of palm oil and palm products in shortenings and margarines. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, n. 4, p. 422-432, 2007.

AKOH, C.C. Fat replacers. *Food Technology*. v. 52, n. 3, p. 47-53, 1998.

ANGELO, J.F. *Aplicação de um projeto experimental ótimo a reação de interesterificação de estearina de palma com óleo de linhaça*. São Paulo, 2007. 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*, Champaign: AOCS, 1997. [Method Ce 1-62: fatty acid composition by gas chromatography, in Official Methods and Recommended Practices of the AOCS].

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*, Champaign: AOCS, 2004. [Method Cd 1c-85: iodine value, in Official Methods and Recommended Practices of the AOCS].

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*, Champaign: AOCS, 2004. [Method Ce 5b-89: triglycerides, in Official Methods and Recommended Practices of the AOCS].

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*, Champaign: AOCS, 2004. [Method Cc-1-25: capillary melting point, in Official Methods and Recommended Practices of the AOCS].

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*, Champaign: AOCS, 2004. [Method Cc-3-25: softening point, in Official Methods and Recommended Practices of the AOCS].

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*, Champaign: AOCS, 2004. [Method Cd-16b-93: solid fat content, in Official Methods and Recommended Practices of the AOCS].

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA QUÍMICA. *Empresa começa a produzir biodiesel com óleo de palma*. Disponível em: <http://www.abeq.org.br>. Acesso em 14 de agosto de 2007.

AZADMARD-DAMIRCHI, S.; DUTTA, P. C. Stability of minor lipid components with emphasis on phytosterols during chemical interesterification of a blend of refined olive oil and palm stearin. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 85, n. 1, p. 13-21, 2008.

BALCÃO, V. M., KEMPPINEM, A., MALCATA, F. X., KALO, P. J. Modification of butterfat by selective hydrolysis and interesterification by lipase: Process and product characterization. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 75, n. 10, p. 1347-1358, 1998.

BARROS NETTO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. *Como fazer experimentos; pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001. 401p.

BASIRON, Y. Palm oil production through sustainable plantations. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, n. 4, p. 289–295, 2007.

BAYORH, M.A.; ABUKHALAF, I.K.; GANAFA, A.A. Effect of palm oil on blood pressure, endothelial function and oxidative stress. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, v. 14, n. 4, p. 325-339.

BECKER-ALMEIDA, D.F.S. *Desenvolvimento e aplicação de gorduras low trans em margarina e bolo tipo inglês*. Campinas, 2008. 179p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

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.

BERGER, K. Palm oil and food fats. *Global Oils & Fats Business Magazine*, v. 5, n. 2, p. 51-55, 2008.

BESSLER, T. R.; ORTHOEFER, F. T. Providing lubricity in food fat systems. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 60, n. 10, p. 1765-1768, 1983.

BOCKISCH, M. *Fats and oils handbook*. Champaign: AOCS Press, 1998. p. 296; p. 446-612.

BRAIPSON-DANTHINE, S.; GIBON, V. Comparative analysis of triacylglycerol composition, melting properties and polymorphic behavior of palm oil and fractions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, n. 4, p. 359-372, 2007.

BREITSCHUH, B.; WINDHAB, E.J. Parameters influencing crystallization and polymorphism in milk fat. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 75, n. 8, p. 897-904, 1998.

BUCHALLA, A.P. A troca do ruim pelo menos ruim. *Revista Veja*, São Paulo, ed 2026, p.116-118, 2007. Disponível em: <http://veja.abril.uol.com.br/190907/p_116.shtml>. Acesso em 17 setembro 2007.

CARTER, C.; FINLEY, W.; FRY, J.; JACKSON, D.; WILLIS, L. Palm oil markets and future supply. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, n. 4, p. 307-314, 2007.

CHANG, S.J.; CHOW, C.K. Consumption of Fatty Acids. In: CHOW, C.K. *Fat acids in foods and their health implications*. Boca Raton: CRC Press, 2008. p.545-558.

CHEN, C.W.; CHONG, C.L.; GHAZALI, H.M.; LAI, O.M. Interpretation of triacylglycerol profiles of palm oil, palm kernel oil and their binary blends. *Food Chemistry*, v. 100, n. 1, p. 178–191, 2007.

CHIU, M.C. *Sínteses de lipídeos estruturados por interesterificação de gorduras de frango com e triacilgliceróis de cadeia média*. São Paulo, 2006. 176p. [Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo]

CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A. Conteúdo de gordura sólida da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 22, n. 2, p. 151-157, 2002a.

CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A. Consistência da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. *Revista Brasileira de Ciência.Farmacêutica*, v.38, n.1, p.95-105, 2002b

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

CHONG, C.L.; KAMARUDIN, Z.; LESIEUR, P.; MARANGONI, A.; BOURGAUX, C.; OLLIVON, M. Thermal and structural behaviour of crude palm oil: Crystallisation at very slow cooling rate. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, n.4, p. 410-427, 2007.

CHU, B.S.; GHAZALI, H.M.; LAI, O.M.; MAN, Y.B.C.; YUSOF, S.; YUSOF, M.S.A. Oxidative stability of a lipase-catalyzed transesterified palm stearin and palm kernel olein blend. *Journal of Food Lipids*. v. 7, n.3, p. 207-215, 2000.

CHU, B.S.; GHAZALI, H.M.; LAI, O.M.; MAN, Y.B.C.; YUSOF, S. Physical and chemical properties of a lipase-*transesterified* palm stearin/palm kernel olein blend and its isopropanol-solid and high melting triacylglycerol fractions. *Food Chemistry*, v. 76, n.2, p. 155-164, 2002a.

CHU, B.S.; TAN, C.P.; GHAZALI, H.M.; LAI, O.M. Determination of iodine value of palm olein mixtures using differential scanning calorimetry. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 104, n.8, p. 472-482, 2002b.

CLARK, D. Fat replacers and fat substitutes. *Food Technology*, v. 48, n. 12, p. 86, 1994

COSTALES-RODRIGUEZ, R.; GIBON, V. ; VERHE, R.; DE GREYT, W. Chemical and Enzymatic Interesterification of a Blend of Palm Stearin: Soybean Oil for Low trans-Margarine Formulation. *Journal of the American Oil Chemists. Society*, v. 86, n. 7, p. 681-697, 2009.

CHRISTIE, W.W; CLAPPERTON, J.L. Structures of the triglycerides of cows milk, fortified milks (including infant formulas), and human-milk. *Journal of the Society of Dairy Technology*, v. 35, n. 1, p. 22-24, 1982.

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. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 36, n. 1, p. 147-155, 2000.

D'AGOSTINI, D. *Obtenção de lipídios estruturados por interesterificação de triacilgliceróis de cadeia média e longa*. São Paulo, 2001. 167p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2001.

D'AGOSTINI, D., FERRAZ, R. C., SOTERO SOLIS, V. E., GIOIELLI, L. A. Contenido de grasa sólida de las mezclas binarias y ternarias de aceite de palma, aceite de semilla de palma y triacilgliceroles de cadena media. *Alimentaria*, v. 38, n. 324, p.47-53, 2001.

D'AGOSTINI, D.; GIOIELLI, L.A. Distribuição estereoespecífica de lipídios estruturados a partir de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. *Revista Brasileira Ciências Farmacêuticas*, v.38, n.3, p.345-354, 2002.

de SOTERO, D.G.; Del AQUILA, J.S.; RAMIREZ, R.S.; de REATEQUI, G.C.; RIOS, J.A.S.; SOLIS, V.S.; TORRES, R.P.; MANCINI FILHO, J. Fractionation and interesterification of palm (*Elaeis guineensis*) oil from Peruvian Amazon. *Grasas Y Aceites*, v. 59, n. 2, p. 104-109, 2008

DEFFENSE, E. Dry fractionation technology in 2000. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 102, n. 3, p. 234-236, 2000.

DEMAN, J.M. Consistency of fats: a review. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 60, n. 1, p. 82-87, 1983.

deMAN, J.M. Functionality of palm oil in foods. *Journal of Food Lipids*, v. 5, n.2, p. 159-170, 1998.

DEMAN, L.; DEMAN, J.M.; BLACKMAN, B. Physical and textural evaluation of some shortening and margarines. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 66, n.12, p. 128-131, 1989.

DEMAN, J. M., DEMAN, L., BLACKMAN, B. Melting point determination of fat products. *Fett Wissenschaft Technologie-Fat Science Technology*, v.97, n.2, p.55-60, 1995.

DIAN, N.L.H.M.; KALYANA, S.; IDRIS, N.A. Effect of chemical interesterification on triacylglycerol and solid fat contents of palm stearin, sunflower oil and palm kernel olein blends. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, n. 2, p. 147-156, 2007.

DIJKSTRA, A.J. Modification processes and food uses. In: GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A.J. *The lipid handbook*. Londres: Chapman and Hall, 2007. p.263-353.

DOGAN, I. S.; JAVIDIPOUR, I; AKAN, T. Effects of interesterified palm and cottonseed oil blends on cake quality. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 42, n. 2, p. 157-164, 2007.

DUBOIS, V., BRETON, S., LINDER, M., FANNI, J., PARMENTIER, M. Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, n. 7, p. 710-732, 2007.

EDEM, D.O. Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological, and toxicological aspects: A review. *Plant Foods for Human Nutrition*, v. 57, n. 3-4, p. 319–341, 2002.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Embrapa discute viabilidade do dendê no Brasil. Disponível em: < <http://www.embrapa.br>>. Acesso em 14 de agosto de 2007.

ERICKSON, M. D., ERICKSON, M. D. Hydrogenation and base stock formulation procedures. In: ERICKSON, D. R. *Practical handbook of soybean processing and utilization*. AOCS, 1995. p.277-296.

ESTELLER, M.S; LANNES, S.C.S. Parâmetros complementares para fixação de identidade e qualidade de produtos panificados. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 25, n. 4, p. 802-806, 2005.

FARMANI, J.; SAFARI, M.; HAMED, M. Application of palm olein in the production of zero-*trans* Iranian vanaspati through enzymatic interesterification. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 108, n.8, p. 636-643, 2006.

FARMANI, J.; HAMED, M; SAFARI, M. Production of zero *trans* Iranian vanaspati using chemical *transesterification* and blending techniques from palm olein, rapeseed and sunflower oils. *International Journal of Food Science Technology*, v. 43, n.3, p. 393–399, 2008.

GAMBOA, O.W.D., GIOIELLI, L.A. Consistencia de lípidos estructurados a partir de aceite de pescado y grasa de palmiste. *Grasas y Aceites*, v. 54, n. 2, p. 122-129, 2003a.

GAMBOA, O.W.D., GIOIELLI, L.A. Lípidos estructurados obtenidos por interesterificación química y enzimática a partir de aceite de pescado y grasa de semilla de palma. *Grasas y Aceites*, v. 54, n. 2, p. 161-168, 2003b.

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

GEE, P.T. Analytical characteristics of crude and refined palm oil and fractions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, n. 4, p. 373-379, 2007.

GHAFOORUNISSA. Role of trans fatty acids in health and challenges to their reduction in Indian foods. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, v. 17, s. 1, p. 212-215, 2008.

GHAZALI, H.M; HAMIDAH, S.; MAN, Y.B.C. Enzymatic transesterification of palm olein with nonspecific and 1,3-specific lipases. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 72, n. 6, p. 633-639, 1995.

GHOSH, S.; BHATTACHARYYA, D.K. Utilization of high-melting palm stearin in lipase-catalyzed interesterification with liquid oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 74, n. 5, p. 589-592, 1997.

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

GIBON, V.; DE GREYT, W.; KELLENS, M. Palm oil refining. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, n.4, p. 315–335, 2007.

GIOIELLI, L.A. Interesterificação de óleos e gorduras. *Revista Engenharia de Alimentos*, v. 4, n. 21, p. 22-24, 1998.

GIOIELLI, L.A. Lipídios estruturados. In: CURI, R., POMPÉIA, C., MIYASAKA, C.K. PROCOPIO, J., eds. *Entendendo a gordura: os ácidos graxos*. São Paulo: Manole, 2002. cap. 33, p. 457-465.

GIOIELLI, L.A., SIMÕES, I.S., RODRIGUES, J.N. Crystal morphology and interactions of binary and ternary mixtures of hydrogenated fats. *Journal of Food Engineering*, v. 57, n. 4, p. 347-355, 2003.

GOLI, S.A.H; SAHRI, M.M; KADIVAR, M. Enzymatic interesterification of structured lipids containing conjugated linoleic acid with palm stearin for possible margarine production. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 110, n.12, p. 1102-1108, 2008.

GOLD, I.L.; UKHUN, M. Microstructure and polymorphism of blended and restructured palm olein and palm kernel oil. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*. v. 85, n. 1, p. 44-52, 2008.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G.; ANDO, M.Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. *Química Nova*. v. 28, n. 4, p. 633-636, 2005.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A.J. *The lipid handbook*. Londres: Chapman and Hall, 2007. 896p.

GUNSTONE, F.D. Enzymes as biocatalysts in the modification of natural lipids. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 79, n. 12, p. 1535-1549, 1999.

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

HAMM, W. Trends in edible oil fractionation. *Trends Food Science Technology*, v.6, n. 4, p.121-126, 1995.

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, v. 22, p. 475-476, 1993.

HARYATI, T.; MAN, Y.B.C.; SWE, P.Z. Effect of repeated heating on thermal behavior of crude palm oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 74, n. 4, p. 393-396, 1997.

HASMADI, M.; AINI, I.N.; MAMOT, S. YUSOF, M.S.A. The effect of different types of stirrer and fractionation temperatures during fractionation on the yield, characteristics and quality of oleins. *Journal of Food Lipids*, v. 9, n. 4, p. 295-307, 2002.

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

- HAYATI, I.N.; AMINAH, A.; MAMOT, S; AINI, I.N; LIDA, H.M.N; SABARIAH, S. Melting characteristic and solid fat content of milk fat and palm stearin blends before and after enzymatic interesterification. *Journal of Food Lipids*, v. 7, n. 3, p. 175-193, 2000.
- HAYES, K.; KHOSLA, P. The complex interplay of palm oil fatty acids on blood lipids. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, n. 4, p. 453-464, 2007.
- HERRERA, M. L., FALABELLA, C., MELGAREJO, M., AÑÓN, M. C. Isothermal crystallization of hydrogenated sunflower oil. 1. Nucleation. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 75, n. 10, p. 1273-1280, 1998.
- HUMPHREY, K.L.; NARINE, S.S. A comparison of lipid shortening functionality as a function of molecular ensemble and shear: crystallization and melting. *Food Research International*, v. 37, n. 1, p. 11-27, 2004.
- IDRIS, N.A.; DIAN, N.L.H.M. Interesterified palm products as alternatives to hydrogenation. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, v. 14, n. 4, p. 396-401, 2005.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos de análise de alimentos*. 4^a. ed., 1^a. ed. digital, São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 2008, 1020p.
- JAEGER, K.E., RANSAC, S., DIJKSTRA, B.W., COLSON, C.; VANHEUVEL, M., MISSET, O. Bacterial lipases. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 15, n. 1, p. 29-63, 1994.
- JEYARANI, T.; REDDY, S.Y. Preparation of plastic fats with zero trans fat from palm oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 80, n. 11, p. 1107-1113, 2003.
- KALLIO, H.; YLI-JOKIPII, K.; KURVINEN, J.P.; SJÖVALL, O.; TAHVONEN, R. Regioisomerism of triacylglycerols in lard, tallow, yolk, chicken skin, palm oil, palm olein, palm stearin, and a transesterified blend of palm stearin and coconut oil analyzed by tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, v. 49, n. 7, p. 336-369, 2001.

KANDHRO, A, SHERAZI, S.T.H; MAHESAR, S.A; BHANGER, M.I; TAPUR, M.Y; RAUF, A. GC-MS quantification of fatty acid profile including trans FA in the locally manufactured margarines of Pakistan. *Food Chemistry*, v.109, n. 1, p. 207-211, 2008.

KARABULUT, I.; TURAN, S.; ERGIN, G. Effects of chemical interesterification on solid fat content and silp melting point of fat/oil blends. *European Food Research and Technology*, v. 218, p. 224-229,2004.

KARUPAIAH, T., SUNDRAM, K. Effects of stereospecific positioning of fatty acids in triacylglycerol structures in native and randomized fats: a review of their nutritional implications. *Nutrition & Metabolism*, v. 4, n. 16, p. 1-17, 2007.

KHATOON, S.; REDDY, S.R.Y. Plastic fats with zero trans fatty acids by interesterification of mango, mahua and palm oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 107, n. 11 p. 786-791, 2005.

KELLENS, M; GIBON, V; HENDRIX, M; DE GRYT, W. Palm oil fractionation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, n. 4, p. 336–349, 2007.

KHEIRI, M.S.A. Palm Oil Products in Cooking Fats. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 62, n. 2, p. 410-416, 1985.

KLOEK, W; WALSTRA, P; van VLIET, T. Nucleation kinetics of emulsified triglyceride mixtures. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 77, n. 6, p. 643-652, 2000.

KOSMARK, R. Salatrim: properties and applications. *Food Technology*, v. 50, n. 4, p. 98-101, 1996.

LADEIA, A.M.; COSTAS-MATOS, E.; BARATA-PASSOS, R.; GUIMARÃES, A.C. A palm oil-rich diet may reduce serum lipids in healthy young individuals. *Nutrition*, v. 24, p. 11-15, 2008.

LAGO, R.C.A; HARTMAN, L. Directed interesterification of a Brazilian palm oil and analysis of the original and interesterified oil and its fractions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 37, n. 7, p. 689-693, 1986.

LAI, O.M.; GHAZALI, H.M.; CHONG, C.L. Effect of enzymatic transesterification on the melting points of palm stearin–sunflower oil mixtures. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 75, n. 7, p. 881-886, 1998.

LAI, O.M.; GHAZALI, H.M.; CHO, F.; CHONG, C.L.. Enzymatic transesterification of palm stearin: anhydrous milk fat mixtures using 1,3-specific and non-specific lipases. *Food Chemistry*, v. 70, n. 2, p. 221-225, 2000.

LANNES, S.C.S. *Estudos das propriedades físico-químicas e de texturas de chocolates*. São Paulo, 1997. 175p. [Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo].

LARSSON, K. *Lipids: Molecular organization, physical functions and technical applications*. The Oil Press; Dundee, 1994, 7p.

LEE, K.T., AKOH, C.C. Characterization of enzymatically synthesized structured lipids containing eicosapentaenoic, docosahexanoic and caprylic acids, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.75, n. 4, p. 495-499, 1998.

LEE, J.H; AKOH, C.C; HIMMELSBACH, DS; LEE, KT. Preparation of interesterified plastic fats from fats and oils free of *trans* fatty acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 56, n. 11, p.4039–4046, 2008.

LEE, J.H; AKOH, C.C; LEE, KT. Physical properties of trans-free bakery shortening produced by lipase-catalyzed interesterification. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 85, n. 1, p. 1–11, 2008.

LIDA, A.M.D.N.; ALI, A.R. Physico-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 75, n. 11, p. 1625-1631, 1998.

LONG, K.; ZUBIR, I.; HUSSIN, A.B.; IDRIS, N.; GHAZALI, H.M.; LAI, O.M. Effect of enzymatic transesterification with flaxseed oil on the high-melting glycerides of palm stearin and palm olein. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 80, n. 2, p. 133-137, 2003.

LONG, K.; JAMARI, M.A.; ISHAK, A.; YEOK, L.J.; ABD LATIT, R.; AHMADILFITRI; LAI, O.M. Physico-chemical properties of palm olein fractions as a function of diglyceride content in the starting material. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 107, n. 10, p. 754-761, 2005.

LUMOR, S.E.; JONES, K.C.; ASHBY, R.; STRAHAN, G.D.; KIM, B.H.; LEE, G.C.; SHAW, J.F.; KAYS, S.E.; CHANG, S.W.; FOGLIA, T.A.; AKOH, C.C. Synthesis and characterization of canola oil-stearic acid-based trans-free structured lipids for possible margarine application. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 55, n. 26, p. 10692–10702, 2007.

MACRAE, A.R. Lipase-catalysed interesterification of oils and fats. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 60, n. 2, p. 243-246, 1983.

MAN, Y.B.C.; HARYATI, T.; GHAZALI, H.M.; BUANA, L. Randomness test of fatty acids distribution in triacylglycerol molecules of palm oil. *Journal of Food Lipids*, v. 5, n. 2, p. 113-123, 1998.

MAN, Y.B.C.; HARYATI, T.; GHAZALI, H.M.; ASBI, B.A. Composition and thermal profile of crude palm oil and its products. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 76, n. 2, p. 237-242, 1999.

MAMAT, H.; AINI, I.N.; SAID, M.; JAMALUDIN, R. Physicochemical characteristics of palm oil and sunflower oil blends fractionated at different temperatures. *Food Chemistry*, v. 91, n. 4, p. 731-736, 2005.

MARANGONI, A.G. Special issue of FRI-crystallization, structure and functionality of fats. *Food Research International*, v. 35, n. 10, p. 907-908, 2002.

MARANGONI, A.G. *Fat Crystal Networks*. Boca Raton: CRC Press, 2005.

MARANGONI, A.G., ROUSSEAU, D. Engineering triacylglycerols: the role of interesterification. *Trends Food Science Technology*, v.6, n. 10, p.329-335, 1995.

MARANGONI, A.G., ROUSSEAU, D. Is plastic fat rheology governed by the fractal nature of the fat crystal network? *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 73, n. 8, p. 991-993, 1996.

MARANGONI, A.G., ROUSSEAU, D. The influence of chemical interesterification on the physicochemical properties of complex fat systems. Melting and crystallization. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 75, n. 10, p. 1265-1271, 1998.

MARSHALL, R.T.; ARBUCKLE, W.S. *Ice cream*. 5 ed. Chapman ; Hall, New York, 1996, 349p.

MAY, C.Y.; LIANG, Y.C.; FOON, C.S; NGAN, M.A.; HOOK, C.C.; BASIRON, Y. Key fuel properties of palm oil alkyl esters. *Fuel*, v. 84, n. 12/13, p. 1717–1720, 2005.

MAYAMOL, P.N.; BALACHANDRAN, C.; SAMUEL, T. SUNDARESAN, A.; RUMUGHAN, C. Zero trans shortening using rice bran oil, palm oil and palm stearin through interesterification at pilot scale. *International Journal of Food Science and Technology*, v.44, n. 1, p. 18–28, 2009.

MING, L.O.; GHAZALI, H.M.; LET, C.C. Effect of enzymatic transesterification on the fluidity of palm stearin-palm kernel olein mixtures. *Food Chemistry*, v. 63, n. 2, p. 155-159, 1998.

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

MISKANDAR, M.S.; MAN, Y.C; YUSOFF, M.S.A.; ABD RAHMAN, R. Quality of margarine: fats selection and processing parameters. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, v.14, n.4, p 387-395, 2005.

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

NARINE, S. S., MARANGONI, A. G. Relating structure of fat crystal networks to mechanical properties: a review. *Food Research International*, v. 32, n. 4, p. 227-248, 1999b.

NAZARUDDIN, R.; SYALIZA, A.S.; ROSNANI, A.I.W. The effect of vegetable fat on the physicochemical characteristics of dates ice cream. *International Journal of Dairy Technology*. v. 61, n. 3, p. 265-269, 2008.

NEFF, W. E.; BYRDWELL, W. C.; LIST, G. R. Triacylglycerol structures of food fats high in saturated acids by HPLC and mass spectrometry. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 24, 6, 837–854, 2001.

NEFF, W.E.; BYRDWELL, W.C.;STEIDLEY, K.R.; LIST, G.R.; SNOWDER, G. Triacylglycerol structure of animal tallows, potential food formulation fats, by high performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 25, 6, 985-988, 2002.

NORBERG, S. Chocolate and confectionery fats In: *GUSTONE, F.D., ed. Modifying lipids for use in food*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, p.488-516, 2006.

NORAINI, I.; EMBONG, A.; AMINAH, A.; MdALI, A.R; CheMAINON, C.H. Physical characteristics of shortenings based on modified palm oil, milk fat and low melting milk fat fraction. *Fat Science Technology*, v. 97, n 7/8, p. 253-260, 1995.

NORIZZAH, A.R.; CHONG,C.L.; CHEOW, C.S.; ZALIHA, O. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of palm stearin and palm kernel olein blends. *Food Chemistry*, v. 86, n. 2, p. 229-235, 2004.

O'BRIEN, R.D. *Fats and oils: formulating and processing for applications*. Boca Raton: CRC Press LLC, cap.6, 2004.

OIL WORLD. Statistic world production of 7 oilseeds, production of vegetable oils. Disponível em:<<http://www.oilworld.de>>. Acesso em 02 de outubro de 2008.

OLIVEIRA, A.L.A., GIOIELLI, L.A., OLIVEIRA, M.N. Hidrólise parcial enzimática de gordura de babaçu. *Ciência Tecnologia de Alimentos*, v. 19, n. 2, p. 270-276, 1999.

PADOVESE, R.; MANCINI FILHO, J. Ácidos graxos trans. In: CURI, R., POMPEIA, C., MIYASAKA, C.K. PROCOPIO, J., eds. *Entendendo a gordura: os ácidos graxos*. São Paulo: Manole, 2002. cap. 36, p. 509-521.

PARMENTIER, M. Fractionation of fats – dossier. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 102, n. 3, p. 233-236, 2000.

PAVAN, R. Avaliação dos teores de ácidos graxos trans em margarinas e cremes vegetais após a resolução RDC 360 (ANVISA). São Paulo, 2008. 83p. Dissertação (Mestrado em Bromatologia) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PETRAUSKAITE, V.; DE GREYT, W.; KELLENS, M.; HUYGHEBAERT, A. Physical and chemical properties of trans-free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil blends. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 75, 4, 489–493, 1998.

PEDERSEN, J.I.; MULLER, H.; SELJEFLOT, I.; KIRKHUS, B. Palm oil versus hydrogenated soybean oil: effects on serum lipids and plasma haemostatic variables. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, v 14, n 4, p. 348-357, 2005.

REMEDIOS, C.M.R; NUNES, E.C.B; CABRAL, A.J.F; DEL NERO, J; ALCANTARA, P; MOREIRA, S.G.C. *Estudo Espectroscópico de Óleos Derivados de Frutos da Palma*. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17.,2006, Anais..., Foz de Iguaçu, 2006. p. 3158-3165.

RIBEIRO, A,P,B.; MOURA, J.M.L.N.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G. Interesterificação química: alternativa para obtenção de gordura trans. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1295-1300, 2007.

RIBEIRO, A.P.B.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L.A.; GONÇALVES, L.A.G. Zero trans fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Physico-chemical properties and food applications. *Food Research International*, v. 42, n. 3, p. 401-410, 2009.

RIBEIRO, A.P.B.; MASUCHI, M.H.; GRIMALDI, R.; GONCALVES, L.A.G. Interesterificação química de óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado: influência do tempo de reação. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 939-945, 2009.

RICHTER, M.; LANNES, S.C.S. Bombom para dietas especiais: avaliação química e sensorial. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 27, n. 1, p. 193-200, 2007.

RITTNER, H. *Óleo de palma: processamento e utilização*. São Paulo, 1 ed, 1996. 302p.

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

RODRIGUES, J. N., GIOIELLI, L. A., ANTON, C. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos de misturas de gordura do leite e óleo de milho. *Ciência e Tecnologia Alimento*, v.23, n.2, p.226 - 233, 2003.

RODRIGUES, J.N.; TORRES, R.P; MANCINI, J; GIOIELLI, L.A. Physical and chemical properties of milkfat and phytosterol esters blends. *Food Research International*, v. 40, n. 6, p. 748-755, 2007.

ROSSELL, J.B; KING, B; DOWNES, M.J. Composition of Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 62, n. 2, p. 221-230, 1985.

ROUSSEAU, D.; FORESTIERE, K.; HILL, A. R.; MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 1. Melting behavior and triacylglycerol modifications. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 73, n. 8, p. 963-972, 1996.

ROUSSEAU, D.; HILL, A. R.; MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 2. Microstructure and polymorphism. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 73, n. 8, p. 973-981, 1996a.

ROUSSEAU, D.; HILL, A. R.; MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 3. Rheology. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 73, n. 8, p. 983-989, 1996b.

ROUSSEAU, D., MARANGONI, A.G. Tailoring the textural attributes of butterfa/canola oil blends via *Rhizopus arrhizus* lipase-catalyzed interesterification. 1. Compositional modifications. *Journal of Agricultura Food Chemistry*, v.46, n.6, p.2368-2374, 1998.

ROUSSEAU, D., MARANGONI, A.G. The effects of interesterification on physical and sensory attributes of butterfat and butterfat-canola oil spreads. *Food Research International*, v. 31, n. 5, p. 381-388, 1999.

ROZENAAL, A. Interesterification of oils and fats. *INFORM*, v. 3, n. 11, p. 1232-1237, 1992.

SAMBANTHAMURTHI, R; SUNDRAM, K; TAN, Y.A. Chemistry and biochemistry of palm oil. *Progress in Lipid Research*, v. 39, n. 6, p. 507-558, 2000.

SATO, K. Crystallization behaviour of fats and lipids - a review. *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 7, p. 2255-2265, 2001.

SHAHIDI, F ed. *Bailey's industrial oil and fat products*. 6^a. ed., New York: Wiley, v.2: p.603-654, v.3: p.1-63, 2005.

SIEW, W.L.; CHEAH, K.Y.; TANG, W.L. Physical properties of lipase-catalyzed interesterification of palm stearin with canola oil blends. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, n. 2, p. 97-106, 2007.

SILVA, A.P.; NASCIMENTO, L.; OSSO, F.; MIZURINI, D.; CAMPOS, D.; MARTINEZ, A.M.B.; CARMO, M.G.T. Ácidos graxos plasmáticos, metabolismo lipídico e lipoproteínas de ratos alimentados com óleo de palma e óleo de soja parcialmente hidrogenado. *Revista Nutrição*, v. 18, n. 2, p. 229-237, 2005.

SILVA, R.C.; COTTING, L.N.; POLTRONIERI, T.P.; BALCAO, V.M.; ALMEIDA, D.B; GONÇALVES, L.A.G; GRIMALDI, R; GIOIELLI, L.A. Enzymatic interesterification of lard with soybean oil for production of human milk fat analog. *LWT Food Science and Technologic*, v. 42, n. 7, p. 1275-1282, 2009.

SILVA, R.C.; GIOIELLI, L.A. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir da banha e óleo de soja. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v.42, n.2, p.223-235, 2006.

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

SILVA JUNIOR, E. ; MELLO, K. G. P. C. ; POLAKIEWICZ, B. ; LANNES, S. C. S. . Palm fat and n-succinil chitosan - effect on texture and melting rate of ice creams. In: Congresso Latino-americano de Óleos e Gorduras, 12., 2007, Florianópolis. *Resumo...* Florianópolis: Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, 2007.

SILVA JUNIOR, E. ; LANNES, S. C. S. . Efeitos da composição na estrutura de emulsões alimentícias. In: Congressos Brasileiros de Ciências e Tecnologia de Alimentos, 21., Seminário Latino Americano e do Caribe de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 15., 2008, Belo Horizonte. *Resumo...* Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2008.

SIMÕES, I. S.; GIOIELLI, L. A.; OLIVEIRA, M.N. Misturas binárias e ternárias de gorduras hidrogenadas e óleo de soja. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 17, n. 3, p. 330-336, 1997.

SOARES, F.A.S.D.M; da SILVA, R.C.; da SILVA, K.C.G; LOURENÇO, M.B; SOARES, D.F.; GIOIELLI, L.A. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of blends of palm stearin and palm olein. *Food Research International*. v. 42, n. 9, p. 1287-1294, 2009.

SONNTAG, N.O.V. Reactions of fats and fatty acids. In: SHAHIDI, F. *Bailey's industrial oil and fat products*. 6.ed. New York: Wiley-Interscience, 2005. v.1, p.115.

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

STANLEY, D. W.; AGUILERA, J. M.; BAKER, K. W.; JACKMAN, R. L. Structure/property relationship of food as effected by processing and storage. In: Rao, M. A.; Hartel, R. W., eds. *Phase/State transitions foods*; Marcel Dekker: New York, p. 1-56, 1998.

STATISTICA, 2009. STATISTICA, v.8.0. for window Vol. IV. , Statsoft Inc, Tulsa-OK, USA (2009) (software).

SUNDRAM, K.; KARUPAIAH, T.; HAYES, K. C. Stearic acid-rich interesterified fat and trans-rich fat raise the LDL/HDL ratio and plasma glucose relative to palm olein in humans. *Nutrition & Metabolism*, v.4, n..3 p.1-12, 2007.

SWE, P.Z; MAN, Y.B.C.; GHAZALI, H.M. Improved narp-hplc method for separating triglycerides of palm olein and its solid fractions obtained at low temperature storage. *Food Chemistry*, v.56, n.2, p.181-186, 1996.

TIMMS, R. E. Phase behaviour of fats and their mixtures. *Progress Lipid Research*, v.23, n.1, p.1-38, 1984.

United States Department of Agriculture. Palm Oil: World Supply and Distribution. Disponível em <<http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/Current.asp>>. Acesso em 02 de outubro de 2008.

VLAHOV, G. Regiospecific analysis of natural mixtures of triglycerides using quantitative ^{13}C nuclear magnetic resonance of acyl chain carbonyl carbons. *Magnetic Resonance Chemistry*, v. 36, p. 359-362, 1998.

VLAHOV, G. ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy to check 1,3-random, 2-random pattern of fatty acid distribution in olive oil triacylglycerols. *Spectroscopy*, v. 19, p. 109-117, 2005.

WASSELL, P.; YUONG, N.W.G. Food applications of trans fatty acid substitutes. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 42, n. 5, p. 503-517, 2007.

WHO/FAO. *Diet, nutrition and prevention of chronic diseases. Report of the joint WHO/FAO expert consultation*. Technical Report Series, 916, 2003.

WIEDERMANN, L. H. Margarine and margarine oil, formulation and control. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 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. *Critical Reviews in Food Science Nutrition*, v. 38, n. 8, p. 639-674, 1998.

WILLIS, W.M.; MARANGONI, A.G. Assessment of lipase and chemically catalysed lipid modification strategies for the production of structured lipids. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 76, n. 4, p. 443-450, 1999.

WRIGHT, A.J.; SCANLON, M.G.; HARTEL, R.W.; MARANGONI, A.G. Rheological properties of milkfat and butter. *Journal of Food Science*, v. 66, n. 8, p. 1056-1071, 2001.

YASSIN, A.A.A; MOHAMED, I.O; IBRAHIM, M.N; YUSOFF, M.S.A. Effect of enzymatic interesterification on melting point of palm olein. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 110, n. 1, p. 45-52, 2003.

XU, X.; ZHANG, H.; VIKBJERG, F.; DAMSTRUP, L. Chemical and enzymatic interesterification of lipids for use in food. In: GUNSTONE, F.D. *Modifying lipids for use in food*. Boca Raton: CRC Press, 2006. p.234-272.

ZALIHA, O; CHONG, C.L; CHEOW, C.S; NORIZZAH, A.R; KELLENS, M.J. Crystallization properties of palm oil by dry fractionation. *Food Chemistry*, v. 86, n. 2, p. 245–250, 2004.

ZAINAL, Z.; YUSOFF, M.S.A. Enzymatic interesterification of palm stearin and palm kernel olein. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 76, n. 9, p. 1003-1008, 1999.

ZHANG, H.; SMITH, P.; ADLER-NISSEN, J. Effects of degree of enzymatic interesterification on the physical properties of margarine fats: Solid fat content, crystallization behavior, crystal morphology, and crystal network. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Easton, v. 52, n. 14, p. 4423-4431, 2004.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Secretaria de Pós-Graduação

Informações para os Membros de Bancas Julgadoras de Mestrado/Doutorado

1. O candidato fará uma apresentação oral do seu trabalho, com duração máxima de trinta minutos.

2. Os membros da banca farão a arguição oral. Cada examinador disporá, no máximo, de trinta minutos para arguir o candidato, exclusivamente sobre o tema do trabalho apresentado, e o candidato disporá de trinta minutos para sua resposta.

2.1 Com a devida anuência das partes (examinador e candidato), é facultada a arguição na forma de diálogo em até sessenta minutos por examinador.

3. A sessão de defesa será aberta ao público.

4. Terminada a arguição por todos os membros da banca, a mesma se reunirá reservadamente e expressará na ata (relatório de defesa) a aprovação ou reprovação do candidato, baseando-se no trabalho escrito e na arguição.

4.1 Caso algum membro da banca reprove o candidato, a Comissão Julgadora deverá emitir um parecer a ser escrito em campo exclusivamente indicado na ata.

4.2 Será considerado aprovado o aluno que obtiver aprovação por unanimidade ou pela maioria da banca.

5. Dúvidas poderão ser esclarecidas junto à Secretaria de Pós-Graduação: pgfarma@usp.br, (11) 3091 3621.

São Paulo, 18 de março de 2005.

Profa. Dra. Bernadette D. G. M. Franco
Presidente da CPG/FCF/USP

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Secretaria de Pós-Graduação

Declaramos para os devidos fins que o presente trabalho dispensou análise do Comitê de Ética em Pesquisa e/ou Comitê de Ética em Experimentação Animal.

São Paulo, 08 de dezembro de 2009.

Fabiana Andreia Schäfer De Martini Soares

Orientador: Profº. Drº. Luiz Antonio Gioielli

This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>

Contents lists available at ScienceDirect

Food Research International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodres

Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of blends of palm stearin and palm olein

Fabiana Andreia Schäfer De Martini Soares, Roberta Claro da Silva, Kelly Caroline Guimarães da Silva, Maira Bertolessi Lourenço, Daniela Ferreira Soares, Luiz Antonio Gioielli *

Department of Biochemical and Pharmaceutical Technology, Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes n. 580, B16, CEP 05508-900, São Paulo, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 December 2008

Accepted 30 March 2009

Keywords:

Palm stearin

Palm olein

Chemical interesterification

Physicochemical properties

ABSTRACT

Chemical interesterification is an important technological option for the production of fats targeting commercial applications. Fat blends, formulated by binary blends of palm stearin and palm olein in different ratios, were subjected to chemical interesterification. The following determinations, before and after the interesterification reactions, were done: fatty acid composition, softening point, melting point, solid fat content and consistency. For the analytical responses a multiple regression statistical model was applied. This study has shown that blending and chemical interesterifications are an effective way to modify the physical and chemical properties of palm stearin, palm olein and their blends. The mixture and chemical interesterification allowed obtaining fats with various degrees of plasticity, increasing the possibilities for the commercial use of palm stearin and palm olein.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The challenge of the food industries for the replacement of *trans* fat in various products lies in the development of formulations and processes which have equivalent functionality and economic viability. Chemical interesterification is an important technological option for the production of fats targeting various commercial applications, without the formation of *trans* fatty acids.

The palm stearin and palm olein, for their versatile composition in fatty acids and triacylglycerols, are raw material for interesterification, producing a variety of products such as margarine, shortenings, cookies, ice cream, chocolates, cakes and others (Aini & Miskandar, 2007).

Palm stearin is the solid fraction and palm olein is the liquid fraction obtained by fractionation of palm oil after crystallization at a controlled temperature. Palm stearin is not used directly for edible purposes due to its high melting point ranging from 44 to 56 °C, giving the product low plasticity and uncomplete melting at body temperature (Aini & Miskandar, 2007; Dian, Sundram, & Idris, 2007; Lai, Ghazali, Cho, & Chong, 2000; Norizzah, Chong, Chow, & Zaliha, 2004). Palm olein contains a high proportion of saturated fatty acids that contribute to oxidative stability. Because its low iodine value and melting point (max. 24 °C), pure palm olein cannot be used in shortenings. However, can be used after some modification by interesterification with others fats or oils (Aini & Miskandar, 2007; Farmani, Safari, & Hamed, 2006).

The production of edible fats requires fat blends that are able to impart plasticity to products such as margarine and shortening. To achieve these properties, fat blends may be modified. Chemical or enzymatic interesterification causes modifications in the properties of natural fats. This means that fatty acids are not randomly distributed in triacylglycerols of natural fats (Rodrigues & Gioielli, 2003; Rozenaal, 1992; Sreenivasan, 1978). Chemical interesterification is less expensive and leads to a random distribution of fatty acids on the triacylglycerols (Marangoni & Rousseau, 1998). Enzymatic interesterification has certain advantages over chemical interesterification such as milder reaction conditions and regio-specificity, which may be less harmful to the flavor of the product (Rousseau & Marangoni, 1998).

The aim of this study was to modify the physicochemical properties of palm stearin and palm olein blends by chemical interesterification, in order to produce oils suitable for use in edible products.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Palm stearin (IV 28.0 g iodine/100 g, SFC 76.0% at 10 °C) and palm olein (IV 56.4 g iodine/100 g, SFC 30.2% at 10 °C) were obtained from Agropalma S/A, Pará, Brazil. The fats were stored at 0 °C prior to use. All chemicals used were either of analytical or chromatographical grades.

* Corresponding author. Tel.: +55 11 30912384; fax: +55 11 3815 6386.

E-mail address: lagio@usp.br (L. Antonio Gioielli).

2.2. Blend preparation

Binary blends of palm stearin and palm olein were designed according to Table 1. Palm stearin is represented by x_1 and palm olein by x_2 , where $x_1 + x_2 = 1$ or 100%. Two blends represent the original components and four are binary blends. The blends were prepared after complete melting of the fats at 70 °C and the blends were stored under refrigeration. The 50:50 blend was used to validate the statistical model.

2.3. Chemical interesterification

Portions of 350 mL of the samples were previously dried in a flask, under reduced pressure, fitted with a rotary evaporator in a waterbath at 95 °C. The portions were mixed with 0.4% (w/w) of sodium methoxide (Merck Co.). Interesterification reaction was performed under reduced pressure at 70 °C in a 500 mL stoppered flask in a waterbath with constant agitation for one hour. To terminate the reaction, 5 mL of distilled water were added. The presence of water inactivates the catalyst by converting it to methanol (Sreenivasan, 1978). Kieselhur and anhydrous sodium sulfate were added to minimize the darkening caused by the presence of a diacylglycerol metal derivative—the active catalyst—and to remove residual water, respectively. The reagents were removed through filtering the samples. Non-interesterified oil is abbreviated to NIE and interesterified oil to IE.

2.4. Fatty acid composition

Fatty acid composition was determined after conversion of fatty acids into their corresponding methyl esters (FAMES) by the method described by Hartman and Lago (1973). Analyses of FAMES were carried out on a Varian gas chromatograph (model 3400CX, Varian Ind. Com. Ltda., São Paulo, Brazil), equipped with split-injection port, flame-ionization detector and a software package for system control and data acquisition (model Star Chromatography Workstation, version 5.5). Injections were performed in a 30 m fused silica capillary column (ID = 0.25 mm) coated with 0.25 µm of CP-Wax 52CB (Chrompack, Chromtech, Minnesota MN, USA) using helium as carrier gas at flow rate of 1.5 mL/min at a split ratio of 1:50. The injector temperature was set at 250 °C and the detector temperature was set at 280 °C. The oven temperature initially was set at 150 °C for 5 min, then programmed to increase to 215 °C at a rate of 3 °C/min. After drawing up air into the filled syringe (sample volume 1 µL) and inserting the needle into the heated injector, samples were injected manually after a dwell-time of ca. 2 s. The qualitative fatty acid composition was determined by comparing the retention times of the peaks with the respective standards of fatty acids. The quantitative composition was obtained by area normalization and expressed as mass percentage, according to the AOCS official method Ce 1-62 (AOCS, 1997). All samples were analyzed in triplicate and the reported values are averaged of there runs.

Table 1
Compositional design of the blends.

	Components (w/w)	
	x_1	x_2
100% of palm stearin	1.0	0.0
80% of palm stearin: 20% palm olein	0.8	0.2
60% of palm stearin: 40% palm olein	0.6	0.4
50% of palm stearin: 50% palm olein	0.5	0.5
40% of palm stearin: 60% palm olein	0.4	0.6
20% of palm stearin: 80% palm olein	0.2	0.8
100% of palm olein	0.0	1.0

x_1 , palm stearin; x_2 , palm olein.

2.5. Iodine value

Iodine value was calculated from the fatty acid composition, according to the procedure described in the AOCS official method Cd 1c-85 (AOCS, 1990).

2.6. Triacylglycerol composition

Triacylglycerol compositions of palm stearin and palm olein (blends 1 and 7) were obtained from the literature (Kellens, Gibon, Hendrix, & Gryt, 2007) and were used for the calculation of the blends. For interesterified blends, the 1,2,3-random theory, for random interesterification, was applied. Trisaturated, disaturated–monounsaturated and monosaturated–diunsaturated triacylglycerols percentages were calculated (Chrysam, 1985).

2.7. Softening point

Softening point was determined by the open tube melting point method, according to the AOCS official method Cc 3-25 (AOCS, 1997). Three replicates of this analysis were performed.

2.8. Melting point

Melting point was determined by the closed tube melting point method, according to the AOCS official method Cc 1-25 (AOCS, 1997). Three replicates of this analysis were performed.

2.9. Solid fat content

Solid fat content was determined by nuclear magnetic resonance, using a Minispec PC 120 (Brucker, Germany), according to the AOCS official method Cd 16b-93 (AOCS, 1999). Solid fat content was measured in the temperature range 10–50 °C. Two replicates of this analysis were performed by every blend, and the reported value is the average of the two values.

2.10. Consistency

The analysis of consistency was determined via penetration test using a 45° acrylic cone fitted to a constant speed Texture Analyzer (model TA-XT2, Stable Micro Systems, UK), controlled by microcomputer (Díaz Gamboa & Gioielli, 2003a, 2003b).

Samples of fat were heated to a temperature of 70 °C in a microwave oven for the complete melting of the crystals, and conditioned in 50 mL glass beakers (Pyrex, USA). Tempering was allowed to occur for 24 h in common refrigerator (5–8 °C) and then for 24 h in an oven with controlled temperature (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 and 50 °C ± 0.5 °C). The tests were conducted under the following conditions: determination of force in compression; distance, 10.0 mm; speed, 2.0 mm/s and time, 5s. Measurements were performed in duplicate and the report values are the simple average of the two values.

The consistency was calculated as a “yield value” (gf/cm²), according to the equation proposed by Haighton (1959).

$$C = \frac{KxW}{p^{1.6}}$$

where C is the yield value (gf/cm²), K is a constant depending on the cone angle (4700–undimensional), W is the compression force (gf), and p is the penetration depth (mm/10).

2.11. Statistical analysis

A multiple regression model was applied to the analytical responses (softening point, melting point, consistency and solid fat

content) (Barros Netto, Scarminio, & Bruns, 2001; Hare, 1974), represented by the following equation:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 2x_1 x_2 \quad (1)$$

where y is the variable and β are the coefficients generated by multiple regression; and x is the proportion of the components. Statistica 8.0 software (StatSoft, Inc.) was used to generate the coefficients for the model, to present their significance levels, determination coefficients, and variance analysis. Significance was evaluated at 5% ($p \leq 0.05$).

3. Results and discussion

3.1. Fatty acid composition

The fatty acid composition of the blends is shown in Table 2. Composition of palm stearin and palm olein are in agreement with the results published in the literature (Aini & Miskandar, 2007; Farmani et al., 2006; Gee, 2007; Kellens et al., 2007; Dian et al., 2007; Lee, Akoh, & Lee, 2008; Long et al., 2005).

Incorporation of 50% of palm olein to palm stearin reduced the level of saturated fatty acids in 20% and increased in 48% and 50% the levels of PUFA and MUFA, respectively. But, from a nutritional point of view, blends containing more than 50% of palm olein proved to be interesting to make healthy food and this is due to the content of PUFA and MUFA of these blends (WHO/FAO, 2003).

3.2. Triacylglycerol composition

The trisaturated (S_3), disaturated–monounsaturated (S_2U), monosaturated–diunsaturated (SU_2) and triunsaturated (U_3) con-

tents of triacylglycerols for the non-interesterified (NIE) and interesterified (IE) blends are shown in Table 3.

Chemical interesterification distributes fatty acids equally through in the three positions of the glycerol backbone (Gunstone, Harwood, & Padley, 1986; Rodrigues & Gioielli, 2003). In palm stearin, palm olein and their blends, chemical interesterification increased trisaturated and decreased monosaturated–diunsaturated triacylglycerols, due to the probabilistic distribution of fatty acids. Palm olein showed an increase in trisaturated and triunsaturated triacylglycerols and decrease in disaturated–monounsaturated and monosaturated–diunsaturated triacylglycerols, accompanied by considerable changes in physical characteristics.

The triacylglycerol fraction of a fat is responsible for most of its physical properties that affect lubricity (pourability, holding together at room temperature or melting in the mouth to give a pleasant cooling effect). Lubricity is dependent on melting temperature, solid fat content and texture. Fats that have composition with TAGs predominantly SUU, melt in temperatures between 6 and 23 °C. These products provide appropriate lubricity at 25 °C and are easy to handle and pour over temperatures ranging from 5 to 25 °C. The functional properties of margarine oils, such as holding together at room temperature and mouth melting characteristics, are all influenced by disaturated and trisaturated TAGs. These TAGs melt between 27–42 °C and 56–65 °C, respectively. Research has been directed towards improvement of both TAG composition and structure of vegetable oils (Liu & White, 1992; Mounts et al., 1988; Slabas, Simon, & Elborough, 1995; Wilson, 1993), which may then be used as base-stocks or components of base-stocks (List, Mounts, Orthoefer, & Neff, 1997; Rodrigues & Gioielli, 2003; Zeiton, Neff, List, & Mounts, 1993).

In this study, interesterified fats that have more than 50% of palm olein presented a good relation between trisaturated, disatu-

Table 2

Fatty acid composition of palm stearin, palm olein and their blends in various ratios.

PS ^a /PO ^b ratio	Fatty acids ^c (%)					IV ^d	SFA ^e (%)	PUFA ^f (%)	MUFA ^g (%)
	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2				
100/0	2.4 ± 0.3	64.4 ± 0.1	4.5 ± 0.1	23.8 ± 0.1	4.9 ± 0.0	28.5 ± 0.1	71.3 ± 0.4	4.9 ± 0.1	23.8 ± 0.1
80/20	2.0 ± 0.5	59.5 ± 0.1	4.3 ± 0.2	27.6 ± 0.3	6.6 ± 0.1	38.0 ± 0.7	66.6 ± 0.1	6.6 ± 0.2	27.6 ± 0.3
60/40	1.6 ± 0.4	54.3 ± 0.4	4.2 ± 0.5	32.9 ± 0.8	7.0 ± 0.6	39.2 ± 0.9	60.1 ± 0.5	7.0 ± 0.6	32.9 ± 0.8
50/50	1.5 ± 0.1	50.9 ± 0.5	5.7 ± 0.1	34.6 ± 0.5	7.3 ± 0.1	42.5 ± 0.6	58.1 ± 0.6	7.3 ± 0.1	34.6 ± 0.5
40/60	1.3 ± 0.4	48.9 ± 0.7	5.0 ± 0.5	36.4 ± 0.9	8.4 ± 0.7	47.7 ± 0.9	55.2 ± 0.9	8.4 ± 0.7	36.4 ± 0.9
20/80	1.1 ± 0.2	44.9 ± 0.7	4.6 ± 0.4	40.1 ± 0.5	9.4 ± 0.9	50.0 ± 1.1	51.2 ± 0.8	9.4 ± 0.9	40.1 ± 0.5
0/100	0.8 ± 0.4	38.0 ± 0.2	5.0 ± 0.8	45.4 ± 0.2	10.2 ± 0.1	56.7 ± 0.1	43.8 ± 0.4	10.2 ± 0.1	45.4 ± 0.2

Values are shown as means ± SD of there replications.

^a PS, palm stearin.

^b PO, palm olein.

^c 14:0, myristic acid; 16:0, palmitic acid; 18:0, stearic acid; 18:1, oleic acid and 18:2, linoleic acid.

^d IV, iodine value (g iodine/100 g).

^e SFA, saturated fatty acids.

^f PUFA, polyunsaturated fatty acids.

^g MUFA, monounsaturated fatty acids.

Table 3

Triacylglycerol composition of non-interesterified and interesterified blends.

Type of triacylglycerol(%)	Palm stearin		80:20		60:40		50:50		40:60		20:80		Palm olein	
	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE
^a S ₃	34.1	37.2	27.7	28.2	21.3	22.5	18.1	19.1	14.9	16.8	8.5	14.6	2.1	8.4
^b S ₂ U	40.7	43.6	42.2	44.4	43.7	43.5	44.5	42.2	45.3	41.0	46.8	39.3	48.3	32.3
^c U ₂ S	21.8	17.0	26.0	23.3	30.2	28.0	32.4	31.1	34.5	33.2	38.8	35.5	42.9	41.5
^d U ₃	3.4	2.2	4.1	4.1	4.7	6.0	5.1	7.6	5.4	9.0	6.0	10.6	6.7	17.8

^a S₃, trisaturated.

^b S₂U, disaturated–monounsaturated (SSU/USS + SUS).

^c U₂S, monosaturated–diunsaturated (UUS/SUU + USU).

rated, diunsaturated and triunsaturated TAGs, increasing the possibilities of use of these fats.

3.3. Softening and melting points

The softening points of the blends before and after interesterification are shown in Fig. 1. The softening point of the blends before interesterification increased with the addition of palm stearin in a nonlinear relationship. On the other hand, after the interesterification the relationship was linear. The coefficients relative to the responses for multiple regressions applied to the experimental data are shown in Table 4. The softening and melting points before interesterification were dependent on palm stearin, on palm olein and on the positive interactions between them ($p \leq 0.05$). After interesterification the softening and melting points were dependent only on palm stearin and palm olein, as a consequence of the random rearrangement, that increased the compatibility between the fats.

There were no significant changes in softening and melting points caused by chemical interesterification for fats with up to 60% of palm olein. The largest increases were observed for fats with 80 and 100% of palm olein. This behavior is due to the random distribution of fatty acids in triacylglycerols after interesterification, causing increase in trisaturated triacylglycerols (Lago & Hartman, 1986).

Fig. 1 shows that the addition over 50% of palm stearin to the blends caused a small change in softening point, which increased only 5 °C. This is due to the fact that the softening point depends on the solid-to-liquid phase transition of the triacylglycerols with higher melting points that are already present in greater amounts when the blend contains over 50% of palm stearin. In blends up to 60% of palm olein the difference was greater. The observed trend is consistent with the findings made by other researches which reported that as the percentage of liquid oil in a blend increases, occurs the dilution and solubilization of the triacylglycerols with higher melting points (Farmani et al., 2006; Norizzah et al., 2004).

Fig. 1. Softening point of the blends as a function of palm stearin.

Table 4

Coefficients calculated by multiple regression from the experimental results for softening and melting points, before and after the chemical interesterification ($p < 0.05$).

Result	Coefficients			
	^a β_1	^b β_2	^c β_{12}	^d r^2
Softening point (NIE)	52.5	17.9	41.4	0.99
Softening point (IE)	51.2	38.2	0.0	0.99
Melting point (NIE)	53.6	18.6	48.6	0.99
Melting point (IE)	53.6	41.9	0.0	0.99

^a β_1 , palm stearin.

^b β_2 , palm olein.

^c β_{12} , interactions between palm stearin and palm olein.

^d r^2 , coefficient of determination.

Lago and Hartman (1986) studied the directed interesterification of palm oil, using sodium–potassium as a catalyst. After fractionation, the softening point varied from –8.0 °C for palm olein to 55.0 °C for palm stearin. In this work, interesterified palm stearin showed softening point of 51.6 °C, while rearranged palm olein showed softening point of 37.8 °C.

Fig. 2 shows the melting points of the blends as a function of the trisaturated triacylglycerol content. For non-interesterified blends, a great increase in melting point was observed when the S_3 content goes to 15%. On the other side, for interesterified blends, a linear relationship between S_3 and melting point was obtained.

3.4. Solid fat content

Solid fat content, the quantity of fat crystals in a fat or fat blend, has a great influence on the suitability of the fat or fat blend for a particular application. The solid fat content is responsible for many product characteristics in margarines, shortenings and fat spreads, including their general appearance, ease of packing, spreadability, oil exudation and organoleptic properties (Dian et al., 2007).

Changes in the triacylglycerols composition of the fats after interesterification were accompanied by changes in their solid fat content values.

Fig. 3 shows the solid fat content profiles of the non-interesterified and interesterified blends as a function of temperature.

The samples had similar solid fat content profiles and their solid fat content increased with increasing amounts of palm stearin in the blends. Palm olein and the blend with 80% of palm olein showed a great increase on solid fat content after interesterification, as a function of the trisaturated triacylglycerols increase. Blends of higher proportion of palm stearin had slight changes on solid fat content following interesterification, due to small changes in the triacylglycerols composition (Table 3). A great range of solid fat content was obtained by blending and interesterification, what can be useful when formulating commercial products. The largest drop in solid fat content of palm stearin occurred from 15 to 35 °C, and that of palm olein occurred from 10 to 25 °C, which was due to the large proportion of triacylglycerols that liquefies and solubilizes in these temperature ranges (Dian et al., 2007).

Table 5 shows multiple regression coefficients for solid fat content of non-interesterified and interesterified blends. For non-interesterified blends, solid fat content was dependent on palm stearin at all temperatures, on palm olein from 10 to 20 °C and on positive interactions between them (10–25 °C), and on negative interactions between them (35–55 °C) ($p \leq 0.05$). For interesterified blends, solid fat content was dependent on palm stearin at all temperatures, on palm olein from 10 to 40 °C and on negative interactions, characteristics of eutectic interactions, between them from 30 to 55 °C ($p \leq 0.05$).

Fig. 2. Melting point of the blends as a function of trisaturated content.

Fig. 3. Solid fat content of interesterified and non-interesterified blends as a function of temperature.

Table 5

Multiple regression coefficients for solid fat content of non-interesterified and interesterified blends ($p < 0.05$).

Temperature (°C)	Coefficients							
	^a β_1		^b β_2		^c β_{12}		^d r^2	
	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE
10	78.2	77.1	34.0	45.2	23.9	0.0	0.99	0.98
15	73.0	71.8	16.2	37.0	35.1	0.0	0.99	0.98
20	63.9	64.8	4.9	25.4	39.1	0.0	0.99	0.99
25	55.3	51.8	0.0	17.0	7.3	0.0	0.99	0.99
30	40.6	40.1	0.0	11.8	0.0	-8.00	0.99	0.99
35	32.0	28.5	0.0	7.0	-13.2	-10.9	0.99	0.99
40	25.0	22.4	0.0	4.6	0.0	-11.1	0.98	0.99
45	18.3	15.2	0.0	0.0	-16.2	-8.0	0.99	0.99
50	9.8	7.8	0.0	0.0	-15.2	-14.5	0.99	0.98
55	1.1	0.9	0.0	0.0	-2.5	-2.1	0.92	0.90

^a β_1 , palm stearin.

^b β_2 , palm olein.

^c β_{12} , interactions between palm stearin and palm olein.

^d r^2 , coefficient of determination.

Fig. 4 presents the solid fat content as a function of palm stearin content of the non-interesterified and interesterified blends. Eutectic behavior occurs due to the differences in the molecular size of the TGs and the shape and polymorph of the crystals between fats (Nor-izzah et al., 2004). Fig. 4a displays the eutectic effect at 30–50 °C, showing that palm stearin and palm olein are incompatible with each other at high temperatures, although being fractions of palm oil. The eutectic effect is desirable if these blends are going to be used for the production of margarine and shortening (Timms, 1984). Fig. 4b displays the eutectic effect at 25–50 °C for the interesterified blends. On the other hand, Fig. 4a shows that the interaction between palm olein and palm stearin at 10–25 °C is characterized by a favorable packing that increases the solid fat content.

3.5. Consistency

Texture is a critical factor in determining the functionality and consumer acceptance of table spreads (Rodrigues & Gioielli, 2003; Wright, Scanlon, Hartel, & Marangoni, 2001). Fig. 5 shows the consistency profiles of the non-interesterified and interesterified blends as a function of temperature.

The consistency of the blends decreased as a function of temperature, all values being statistically different from each other ($p \leq 0.05$), from 10 to 50 °C. This decrease can be due to the gradual melting of the crystals, leading to a structurally weaker network, which is, in turn, responsible for the plasticity of fats (Díaz Gamboa & Gioielli, 2003a, 2003b; Rodrigues, Torres, Mancini-Filho, & Gioielli, 2007; Rousseau, Hill, & Marangoni, 1996). None of the interesterified blends exhibited measurable consistency at 40 °C. The zero value for consistency physically represents a product with very low consistency, in a way that the equipment is not capable to detect it. These products generally showed themselves as a high viscosity fluid.

The fats can be classified as to their spreadability due to their “yield values”, according to Haighton (1959). A fat can be considered plastic and spreadable in the range between 100 and 1000 gf/cm², but the ideal “yield values” are included in the range of 200–800 gf/cm² (Simões, Gioielli, & Oliveira, 1997). Thus, the interesterified fats with 80% and 100% of palm olein are plastic at room temperature. However, there are other factors influencing the texture of a spread, like crystallization procedure including cooling rate, degree of supercooling, mechanical working, tempering, the solid fat content of the fat used, and the presence of nonfat materials (Marangoni & Rousseau, 1998; Rodrigues et al., 2007).

Table 6 shows the multiple regression coefficients for consistency of non-interesterified and interesterified blends. For non-interesterified blends, consistency was dependent on palm stearin content at all temperatures, on palm olein at 10 and 15 °C and on negative interactions between them at 15 °C and from 25 to 45 °C ($p \leq 0.05$). For interesterified fats, consistency was dependent on palm stearin at 10–35 °C, on palm olein at 10 °C and on negative interactions between them at 25–35 °C ($p \leq 0.05$). For all blends the interactions were negative, showing a eutectic interaction between palm stearin and palm olein.

As the consistency is influenced by the solid fat content (Deman & Beers, 1988) a relationship between these properties was done, by linear regression. There was a direct relationship between consistency and solid fat content, but not linear. According Haighton (1976) there is always a direct relationship between consistency and solid fat content, but this relationship is not necessarily linear. On the other hand, in other studies a linear relationship between consistency and solid fat content was found (Rodrigues et al., 2007; Silva & Gioielli, 2006).

Fig. 4. Solid fat content as a function of palm stearin content of the non-interesterified (a) and interesterified blends (b).

Fig. 5. Consistency of interesterified and non-interesterified blends as a function of temperature.

3.6. Validation

The blend with 50% of palm olein and 50% of palm stearin was used to validate the models obtained by multiple regressions for the parameters melting point, softening point, consistency and so-

lid fat content. The error found for the softening and melting points, before and after interesterification, is below 3.5%. The error found for solid fat content, before and after interesterification, is below 7.0% at temperatures 10–30 °C. On the other hand, the error found for the consistency, before and after interesterification, was

Table 6Multiple regression coefficients for consistency of non-interesterified and interesterified blends ($p < 0.05$).

Temperature (°C)	Coefficients							
	^a β_1		^b β_2		^c β_{12}		d_r^2	
	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE	NIE	IE
10	22503.5	26000.9	6353.3	7478.9	0.0	0.0	0.95	0.95
15	18974.2	14450.0	1298.2	0.0	−11583.3	0.0	0.99	0.95
20	10578.5	10367.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.98	0.95
25	5933.9	6441.5	0.0	0.0	−5640.8	−5144.5	0.99	0.99
30	5306.1	3330.4	0.0	0.0	−7385.0	−5420.0	0.99	0.95
35	1139.9	956.2	0.0	0.0	−2184.2	−1177.0	0.96	0.97
40	779.8	–	0.0	–	−1739.4	–	0.95	–
45	387.1	–	0.0	–	−748.1	–	0.95	–

^a β_1 , palm stearin.^b β_2 , palm olein.^c β_{12} , interactions between palm stearin and palm olein.^d r^2 , coefficient of determination.

greater than 10% in some temperatures. These percentages justify the predictability of the multiple regression models obtained.

4. Conclusions

This study has shown that blending and chemical interesterification are an effective way to modify the physical and chemical properties of palm stearin, palm olein and their blends. The chemical interesterification allow to obtain fats with various degrees of plasticity, increasing the possibilities for the commercial use of palm stearin and palm olein.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the generous support from the Brazilian agencies, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

References

- Aini, I. N., & Miskandar, M. S. (2007). Utilization of palm oil and palm products in shortenings and margarines. *European Journal Lipid Science Technology*, 109(4), 422–432.
- AOCS (1990). Official method Cd 1c-85. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*.
- AOCS (1997). Official methods Cc 1-25, Cc 3-25 and Ce 1-62. *Ibid*.
- AOCS (1999). Official method Cd 16b-93. *Ibid*.
- Barros Netto, B., Scarminio, I. S., & Bruns, R. E. (2001). *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas: Editora da UNICAMP.
- Chrysam, M. M. (1985). Table spreads and shortenings. In T. H. Applewhite (Ed.). *Bailey's industrial oil and fat products* (4th ed., Vol. 3, pp. 41–126). New York: Wiley Interscience.
- Díaz Gamboa, O. W., & Gioielli, L. A. (2003a). Consistencia de lípidos estructurados a partir de aceite de pescado y grasa de palmiste. *Grasas Aceites*, 54(2), 122–129.
- Díaz Gamboa, O. W., & Gioielli, L. A. (2003b). Lípidos estructurados obtenidos por interesterificación química y enzimática a partir de aceite de pescado y grasa de semilla de palma. *Grasas Aceites*, 54(2), 161–168.
- Demian, J. M., & Beers, A. M. (1988). Fat crystal networks: structure and rheological properties. *Journal Texture Studies*, 18(4), 303–318.
- Dian, N. L. H. M., Sundram, K., & Idris, N. A. (2007). Effect of chemical interesterification on triacylglycerol and solid fat contents of palm stearin, sunflower oil and palm kernel olein blends. *European Journal Lipid Science Technology*, 109(2), 147–156.
- Farmani, J., Safari, M., & Hamed, M. (2006). Application of palm olein in the production of zero-trans Iranian vanaspati through enzymatic interesterification. *European Journal Lipid Science Technology*, 108(8), 636–643.
- Gee, P. T. (2007). Analytical characteristics of crude and refined palm oil and fractions. *European Journal Lipid Science Technology*, 109(4), 373–379.
- Gunstone, F. D., Harwood, J. L., & Padley, F. B. (1986). *The lipid handbook*. London: Chapman and Hall.
- Haighton, A. J. (1959). The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 36(8), 345–348.
- Haighton, A. J. (1976). Blending, chilling and tempering of margarines and shortenings. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 53(6), 397–399.
- Hare, L. B. (1974). Mixture designs applied to food formulation. *Food Technology*, 28(3), 50–56.
- Hartman, L., & Lago, R. C. A. (1973). Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, 22, 475–476. 494.
- Kellens, M., Gibon, V., Hendrix, M., & Gryt, W. D. (2007). Palm oil fractionation. *European Journal Lipid Science Technology*, 109(4), 336–349.
- Lago, R. C. A., & Hartman, L. (1986). Directed interesterification of a Brazilian palm oil and analysis of the original and interesterified oil and its fractions. *Journal Science Food Agriculture*, 37(7), 689–693.
- Lai, O. M., Ghazali, H. M., Cho, F., & Chong, C. L. (2000). Enzymatic transesterification of palm stearin: anhydrous milk fat mixtures using 1,3-specific and non-specific lipases. *Food Chemistry*, 70(2), 221–225.
- Lee, J. H., Akoh, C. C., & Lee, K. T. (2008). Physical properties of trans-free bakery shortening produced by lipase-catalyzed interesterification. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(1), 1–11.
- List, G. R., Mounts, T. L., Orthoefer, F., & Neff, W. E. (1997). Effect of interesterification on the structure and physical properties of high-stearic acid soybean oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, 327–329.
- Liu, H. R., & White, P. J. (1992). Oxidative stability of soybean oils with altered fatty acid compositions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69, 528–532.
- Long, K., Jamary, M. A., Ishak, A., Yeok, L. J., Abd Latif, R. A., Ahmadiifitri, et al. (2005). Physicochemical properties of palm olein fractions as a function of diglyceride content in the starting material. *European Journal Lipid Science Technology*, 107(10), 754–761.
- Marangoni, A. G., & Rousseau, D. (1998). Chemical and enzymatic modification of butterfat and butterfat-canola oil blends. *Food Research International*, 31(8), 595–599.
- Mounts, T. L., Warner, K., List, G. R., Kleiman, R., Fehr, W. R., Hammond, E. G., et al. (1988). Effect of altered fatty acid composition on soybean oil stability. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 65, 624–628.
- Norizzah, A. R., Chong, C. L., Cheow, C. S., & Zaliha, O. (2004). Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of palm stearin and palm kernel olein blends. *Food Chemistry*, 86(2), 229–235.
- Rodrigues, J. N., & Gioielli, L. A. (2003). Chemical interesterification of milkfat-corn oil blends. *Food Research International*, 36(2), 149–159.
- Rodrigues, J. N., Torres, R., Mancini-Filho, J., & Gioielli, L. A. (2007). Physical and chemical properties of milkfat and phytosterol esters blends. *Food Research International*, 40(6), 748–755.
- Rousseau, D., Hill, A. R., & Marangoni, A. G. (1996). Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification 3. *Rheology Ibid*, 73(8), 983–989.
- Rousseau, D., & Marangoni, A. G. (1998). Tailoring the textural attributes of butter fat/canola oil blends via *Rhizopus arrhizus* lipase-catalyzed interesterification 1. Compositional modifications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(6), 2368–2374.
- Rozenaal, A. (1992). Interesterification of oils and fats. *INFORM*, 3(11), 1232–1237.
- Slabas, A. R., Simon, J. W., & Elborough, K. M. (1995). Information needed to create new oil crops. *INFORM*, 6, 159–166.
- Silva, R. C., & Gioielli, L. A. (2006). Propriedades físicas de lípidos estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 42(2), 223–235.
- Simões, I. S., Gioielli, L. A., & Oliveira, M. N. (1997). Misturas binárias e ternárias de gorduras hidrogenadas e óleo de soja. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 17(3), 330–336.
- Sreenivasan, B. (1978). Interesterification of fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55(11), 796–805.

- Timms, R. E. (1984). Phase behaviour of fats and their mixtures. *Progress in Lipid Research*, 23(1), 1–38.
- WHO/FAO (2003). *Diet, nutrition and prevention of chronic diseases. Report of the joint WHO/FAO expert consultation*. Technical Report Series, 916.
- Wilson, R. F. (1993). Practical biotechnological strategies for improving the quality and value of soybeans. *INFORM*, 6, 193–200.
- Wright, A. J., Scanlon, M. G., Hartel, R. W., & Marangoni, A. G. (2001). Rheological properties of milkfat and butter. *Journal of Food Science*, 66(8), 1056–1071.
- Zeiton, M. A. M., Neff, W. E., List, G. R., & Mounts, T. L. (1993). Physical properties of interesterified fat blends. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70, 467–471.

Contents lists available at ScienceDirect

LWT - Food Science and Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/lwt

Structured lipids obtained by chemical interesterification of olive oil and palm stearin

Roberta C. da Silva^a, Daniela F. Soares^a, Máira B. Lourenço^a, Fabiana A.S.M. Soares^a, Kelly G. da Silva^a, Maria Inês A. Gonçalves^b, Luiz A. Gioielli^{a,*}

^a Department of Biochemical and Pharmaceutical Technology, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Brasil

^b Department of Pharmacy, Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes n. 580, B16, CEP 05508-900, São Paulo, SP, Brasil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 March 2009

Received in revised form

18 December 2009

Accepted 21 December 2009

Keywords:

Palm stearin

Olive oil

Shortenings

Physicochemical properties

Zero trans fat

ABSTRACT

Interesterification of palm stearin (PS) with liquid vegetable oils could yield a good solid fat stock that may impart desirable physical properties, because PS is a useful source of vegetable hard fat, providing β' stable solid fats. Dietary ingestion of olive oil (OO) has been reported to have physiological benefits such as lowering serum cholesterol levels. Fat blends, formulated by binary blends of palm stearin and olive oil in different ratios, were subjected to chemical interesterification with sodium methoxide. The original and interesterified blends were examined for fatty acid and triacylglycerol composition, melting point, solid fat content (SFC) and consistency. Interesterification caused rearrangement of triacylglycerol species, reduction of trisaturated and triunsaturated triacylglycerols content and increase in diunsaturated–monosaturated triacylglycerols of all blends, resulting in lowering of melting point and solid fat content. The incorporation of OO to PS reduced consistency, producing more plastic blends. The mixture and chemical interesterification allowed obtaining fats with various degrees of plasticity, increasing the possibilities for the commercial use of palm stearin and olive oil.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The physical characteristics of oils and fats are determined by their chemical compositions [chain length and degree of unsaturation of fatty acid (FA) residues, as well as the distribution of FA residues on the glycerol backbone]. To date, hydrogenation has been the method most commonly employed for modification of edible fats. Hydrogenated fats with variable physicochemical properties such as melting point and consistency can be obtained by varying the degree of unsaturation and isomerization of the native FA residues. However, partial hydrogenation produces fats with *trans* FA residues. Recently, chemical and enzymatic interesterification of edible fats and oils has been considered as an alternative method for improving the physical properties of fats (Criado, Hernández-Martins, López-Hernández, & Otero, 2007; Soares, Silva, Silva, Lourenço, Soares, & Gioielli, 2009). Chemical interesterification is less expensive and leads to a random distribution of fatty acids on the triacylglycerols (Marangoni & Rousseau, 1998). Enzymatic interesterification has certain advantages over chemical interesterification such as milder reaction conditions and

regiospecificity, which may be less harmful to the flavor of the product (Rousseau & Marangoni, 1998; Soares et al., 2009).

Chemical and physical properties are fundamental factors in determining the application of oils and fats (Díaz Gamboa & Gioielli, 2003a). Chemical characteristics such as length of the fatty acids chain, number and position of unsaturations influence the physical properties.

Structured lipids (SLs) are defined as triacylglycerols (TAGs) that have been modified by the incorporation of new fatty acids, restructured to change the positions of FA, or synthesized to yield novel TAGs (Akoh, 2002), aimed at obtaining some desirable properties, such as reduced caloric value (Lee, Jones, Foglia, Lee, Akoh, & Lee, 2008) or modified melting point. This process is expected to produce improvement in the desirable characteristics of the mixture of lipids. Thus, it is possible to produce fats with suitable plasticity and melting point, in addition to a predictable fatty acids composition. The interesterification reactions between a solid fat and liquid oil permit one to produce semi-solid fats that contain no *trans* FA residues (List et al., 1995; Kowalski, Tamowka, Gruczynska, & Bekas, 2004).

The olive oil (OO) composition constitutes of 71 g/100 g of monounsaturated fatty acids, which are beneficial to health. The main active components of olive oil are phenolic acids and monounsaturated fatty acids. Dietary ingestion of OO has been

* Corresponding author. Tel.: +55 11 3091 2384; fax: +55 11 3815 6386.

E-mail address: lagio@usp.br (L.A. Gioielli).

reported to have physiological benefits such as lowering serum cholesterol levels, suppressing certain types of cancer, enhancing liver function, and reducing the effects of aging and heart disease. In addition, the consumption of OO is related to the fall of LDL-cholesterol and blood pressure which are associated with the reduction of coronary diseases and age effects (Carluccio, Massaro, Scoditti, & Caterina, 2007; Alárcon de Lastra, Barranco, Motilva, & Herrerías, 2001).

Palm stearin (PS), the cheaper high-melting fraction from palm oil, can be used as a source of fully natural hard component in the manufacture of solid fat products such as shortenings, margarines and fat spreads. PS is available in a wide range of melting points and iodine values (IV). However, because of its high melting point (44–56 °C), PS poses problems in the manufacture of the solid fat products as it confers low plasticity to the products and does not completely melt at body temperature (Pantzaris, 2000). To improve its melting properties, PS may be blended and/or interesterified with fats that have a good melting profile (Noor Lida, Sundram, & Idris, 2007; Zhang, Xu, Nilson, Mu, Adler Nielsen, & Hoy, 2001; Ming, Ghazali, & Let, 1999).

The aim of this study was to investigate the effect of blending and chemical interesterification on the physical properties of binary mixtures between palm stearin and olive oil. These structured lipids could be used as a shortening by the food industry.

2. Materials and methods

2.1. Materials

PS was kindly supplied by Agropalma S/A (Pará, Brazil), and extra virgin OO (Gallo, Portugal) was obtained in local commerce (São Paulo, Brazil). The chemical catalyst used was sodium methoxide (Merck). All other reagents and solvents were of analytical or chromatographical grade.

2.2. Blend preparation

Binary blends of PS and OO were designed according to Table 1. PS is represented by x_1 and OO by x_2 , where $x_1 + x_2 = 100$. Two samples represent the original components and four samples are binary blends. The samples were prepared after complete melting of PS at 60–70 °C and homogenized for 10 min. The blends were stored under refrigeration (ca. 4 °C).

2.3. Chemical interesterification

Portions of 250 mL of the samples were previously dried in a flask, under reduced pressure, fitted with a rotary evaporator in a waterbath at approximately 95 °C. The portions were mixed with 0.5 g/100 g sodium methoxide. Interesterification reaction was performed under reduced pressure at 70 °C in a 500-mL stoppered flask in a waterbath with constant agitation for one hour. To terminate the reaction, 5 mL of distilled water were added. The

presence of water inactivates the catalyst by converting it to methanol (Sreenivasan, 1978). Kieselghur and anhydrous sodium sulfate were added to minimize the darkening caused by the presence of a diacylglycerol metal derivative – the active catalyst – and to remove residual water, respectively and filtered through a Whatman filter paper n° 2.

2.4. Consistency

Consistency of samples withdrawn from the reaction mixture was determined via penetration tests using a 45° acrylic cone fitted to a constant speed Texture Analyzer (model TA-XT2, from Stable Micro Systems, Surrey, UK). The consistency was calculated as a “yield value” (kPa), according to the equation proposed by Haighton (1959) (see Eq. (1)).

$$C = \frac{KW}{p^{1.6}} \quad (1)$$

Where C is the yield value (kPa), K is a constant depending on the cone angle (4700 –adimensional), W is the compression force (N), and p is the penetration depth (cm). Test parameters were as follows: penetration depth: 0.010 m; speed: 0.002 m/s; time: 5 s. Samples were heated at 70–80 °C in a microwave oven, for complete melting of the crystals, and conditioned in 50 mL glass beakers (Pyrex, USA). Tempering was allowed to occur for 24 h in a common refrigerator (5–8 °C) and then for 24 h in an oven with controlled temperature (5, 10, 15, 20, 25, and 30 °C ± 0.5 °C). Measurements were performed in triplicate, and the reported values are the simple average of the three values.

2.5. Fatty acid (FA) composition

Fatty acids (FA) in the TAGs of the interesterified blends were converted into fatty acid methyl esters (FAMES), according to the procedure described by Hartman and Lago (1973). Analyses of FAMES were carried out in a Varian GC gas chromatograph (model 3400CX, from Varian Ind. Com. Ltda., Brazil), equipped with a split-injection port, a flame-ionization detector and a software package for system control and data acquisition (model Star Chromatography Workstation version 5.5). Injections were performed in a 30-m fused silica capillary column (ID = 0.25 mm) coated with 0.25 µm of CP-Wax 52CB (Chrompack, Chromtech, Minnesota MN, USA) using helium as carrier gas at a flow rate of 1.5 mL/min and a split ratio of 1:50. The injector temperature was set at 250 °C and the detector temperature was set at 280 °C. The oven temperature was initially set at 150 °C for 5 min, then programmed to increase to 215 °C at a rate of 3 °C/min. After drawing up air into the filled syringe (sample volume 1 µL) and inserting the needle into the heated injector, samples were injected manually after a dwell-time of ca. 2 s. Qualitative FA composition of the samples was determined by comparing the retention times of the peaks produced after injecting the methylated samples with those of the respective standards of fatty acids. The quantitative composition was obtained by area normalization and expressed as mass percentage, according to the AOCS Official Method Ce 1-62 (1997). All samples were analyzed in duplicate and the reported values are the average of the two runs.

2.6. TAGs

TAGs compositions were calculated from the means of the experimentally determined FA compositions and from the *sn*-2 positional distribution obtained by regiospecific analysis. The 1,2-random,3-random theory was used to calculate the TAG

Table 1
Compositional design of the blends.

Sample (n°)	Components (g/100 g)	
	Palm stearin	Olive oil
1	100	0
2	60	40
3	50	50
4	40	60
5	30	70
6	0	100

Table 2

Fatty acid compositions of palm stearin, olive oil and their binary blends before interesterification.

Palm stearin /Olive oil (g/100 g)						
Fatty acids*	Palm stearin	60:40	50:50	40:60	30:70	Olive oil
14:0	1.13 ± 0.03	–	–	–	–	–
16:0	53.74 ± 0.29	37.78 ± 0.42	35.38 ± 2.33	29.84 ± 0.07	25.12 ± 0.01	13.80 ± 0.04
16:1	–	–	–	0.71 ± 0.05	0.77 ± 0.08	1.04 ± 0.07
18:0	5.39 ± 0.07	4.78 ± 0.14	4.88 ± 0.20	4.20 ± 0.15	3.92 ± 0.05	3.78 ± 0.12
18:1	33.35 ± 0.17	49.11 ± 0.67	51.52 ± 1.95	56.17 ± 0.05	60.77 ± 0.18	71.07 ± 0.28
18:2	6.36 ± 0.07	8.32 ± 0.10	8.21 ± 0.57	9.08 ± 0.03	9.44 ± 0.04	10.28 ± 0.03
Saturated	60.26 ± 0.25	42.56 ± 0.40	40.26 ± 1.51	34.04 ± 0.23	29.04 ± 0.06	17.58 ± 0.22
Monounsaturated	33.35 ± 0.17	49.11 ± 0.67	51.52 ± 1.96	56.88 ± 0.01	61.54 ± 0.11	72.11 ± 1.02
Polyunsaturated	6.36 ± 0.07	8.32 ± 0.09	8.21 ± 0.47	9.08 ± 0.02	9.44 ± 0.02	10.28 ± 0.02

“–” Below detection.

* All samples were analyzed in duplicate and the reported values are the average of the two runs.

compositions of PS and OO (samples 1 and 6). These data were used to calculate the composition of the blends (samples 2–5). For interesterified samples the 1,2,3-random theory, for random interesterification, was applied. Trisaturated, triunsaturated, disaturated–monounsaturated and monosaturated–diunsaturated triacylglycerols percentages were calculated.

2.7. Melting point

The melting point was determined using the open tube melting point method, according to the [AOCS Official Method Cc 3-25 \(1999\)](#). These analyses were performed in triplicate.

2.8. Solid fat content

SFC was determined by nuclear magnetic resonance, using a 20 MHz Minispec NMR (Bruker Instruments, England), according to the [AOCS Official Method Cd 16b-93 \(1997\)](#). Two replicate analyses were performed for every sample, and the reported value is the average of the two measurements.

2.9. Regiospecific distribution

High-resolution ^{13}C NMR spectroscopy of the carbonyl carbons of triacylglycerols acyl chains was used as a quantitative method for the regiospecific analysis of non-interesterified and interesterified samples, in order to verify the occurrence of the chemical interesterification. This analysis was performed in NMR Spectrometer Bruker Advance DPX 300. The determination of ^{13}C was performed at a frequency of 75.8 MHz with a multinuclear probe of 5 mm, operating at 30 °C, using the methodology described by [Vlahov \(1998\)](#). These analyses were performed in triplicate.

2.10. Statistical analysis

A multiple (non-linear) regression model was applied to the analytical responses ([Hare, 1974](#)), represented by Eq. (2):

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (2)$$

where y = variable; β = parameters generated by multiple regression; and x = proportion of the components.

Statistics v.7.0 software (StatSoft, Tulsa, USA) was used to generate the parameters for the model, to present their significance levels, determination coefficients, and variance analysis. Significance was evaluated at $p = 0.05$.

3. Results and discussion

3.1. FA composition

According to gas chromatographic (CG) analysis, no *trans* fatty acids were detected in the blends. As interesterification does not affect the degree of saturation or chain length of the fatty acids present ([Ahmadi, Wright, & Marangoni, 2008](#); [Silva, Cotting, Poltronieri, Balcão, Almeida, Gonçalves, Grimaldi, & Gioielli, 2009](#)), only the fatty acid composition of the blends before interesterification is shown in [Table 2](#). The results are in accordance with those found in the literature ([Codex Alimentarius, 2003](#); [Noor Lida et al., 2007](#)). Palmitic (16:0) and oleic (18:1) acids are the main FA in PS and blends with OO. The addition of OO to PS increased the monounsaturated and polyunsaturated FAs contents. Thus, the saturation degree of PS was lowered from 60 to 29 g/100 g with the addition of 70 g/100 g of OO.

3.2. TAGs

For food product formulation, the physical properties of a fat are more easily interpreted when triacylglycerols are designated by their degree of unsaturation: S_3 (trisaturated), S_2U (disaturated–monounsaturated), U_2S (monosaturated–diunsaturated) and U_3 (triunsaturated), instead of by the individual triacylglycerol species ([Neff, Byrdwell, & List, 2001](#); [Petrauskaite, De Greyt, Kellens, & Huyghebaert, 1998](#); [Ribeiro, Grimaldi, Gioielli, & Gonçalves, 2009](#)).

Table 3

Triacylglycerol composition (g/100 g) of palm stearin and olive oil and their noninteresterified blends (NIE) and after chemical interesterification (IE).

	Triacylglycerol (g/100 g)							
	U_3 (NIE)	U_3 (IE)	U_2S (NIE)	U_2S (IE)	S_2U (NIE)	S_2U (IE)	S_3 (NIE)	S_3 (IE)
PS	4.8 ± 0.1	6.3 ± 0.1	28.2 ± 0.3	28.5 ± 0.2	48.4 ± 0.2	43.3 ± 0.3	18.5 ± 0.2	21.9 ± 0.3
60:40	24.5 ± 0.1	18.7 ± 0.1	32.5 ± 0.2	42.0 ± 0.9	31.8 ± 0.1	31.4 ± 0.6	11.1 ± 0.1	7.8 ± 0.2
50:50	29.5 ± 0.1	21.4 ± 2.4	33.5 ± 0.2	43.1 ± 1.1	27.8 ± 0.1	29.0 ± 2.7	9.3 ± 0.1	6.5 ± 1.2
40:60	34.4 ± 0.0	29.6 ± 0.0	35.0 ± 0.5	44.4 ± 0.3	23.5 ± 0.1	22.2 ± 0.3	7.4 ± 0.1	3.7 ± 0.1
30:70	39.4 ± 0.0	35.6 ± 0.2	35.6 ± 0.1	43.9 ± 0.1	20.1 ± 0.1	18.0 ± 0.1	5.5 ± 0.1	2.5 ± 0.0
OO	54.2 ± 0.0	54.9 ± 2.1	38.8 ± 0.0	36.4 ± 1.4	7.0 ± 0.0	8.0 ± 0.3	0.0 ± 0.00	0.6 ± 0.0

* All samples were analyzed in duplicate.

 U_3 – triunsaturated, U_2S – diunsaturated–monosaturated, S_2U – disaturated–monounsaturated, S_3 – trisaturated.

Table 4

Melting point of the binary blends of palm stearin with olive oil, before and after interesterification.

PS:OO	Melting point (°C)	
	Before	After
Palm stearin	53.3 ± 0.0	–
60:40	50.5 ± 0.0	44.6 ± 0.0
50:50	49.1 ± 0.1	41.6 ± 0.0
40:60	47.8 ± 0.2	38.8 ± 0.1
30:70	46.6 ± 0.0	35.3 ± 0.1
Olive oil	0.9 ± 0.1	–

* All samples were analyzed in triplicate.

“–” not determined.

The trisaturated (S_3), disaturated–monounsaturated ($S_2U = SSU/USS + SUS$), monosaturated–diunsaturated ($SU_2 = SUU/UUS + USU$) and triunsaturated (U_3) contents of TAGs for the interesterified (IE) and noninteresterified (NIE) samples are shown in Table 3. PS has in its composition 33.0 g/100 g of $SU_2 + U_3$, while OO has 93.0 g/100 g of these TAGs.

Chemical interesterification distributes FAs equally through the three positions of the glycerol backbone (Dijkstra, 2007). The blends showed a decrease in S_3 and U_3 TAGs after interesterification due to the probabilistic distribution of fatty acids in TAGs. Furthermore, interesterification increased the formation of U_2S in all blends. The same behavior was observed by Petrauskaite et al. (1998) after chemical interesterification of blends with palm stearin and soybean oil. The functional properties of fats can be related to the TAGs composition. The S_3 TAGs, with melting points from 54 to 65 °C, and some S_2U TAGs, with melting points from 27 to 42 °C, are responsible for the solid-like structure of the product. The latter are also important for the oral properties at body temperature. The U_2S TAGs, with melting points from 1 to 23 °C, are also important for the oral properties and are related to the product functionality at ambient temperatures. The U_3 TAGs, with melting points from –14 to 1 °C, are important for the softness of the product and offer the nutritional benefits of polyunsaturated FAs (Bessler & Orthoefer, 1983; Hoffmann, 1989; Wiedermann, 1978).

3.3. Melting point

The altered TAG composition of the interesterified fat blends also reflected changes on the melting point. The melting point of the PS is 53.2 °C, a value that is in close agreement with the results published by Lee, Akoh, and Lee (2008). Addition of OO promoted a decrease in the melting point, and this was most probably caused by the incorporation of monounsaturated and polyunsaturated FAs present in OO. Table 4 shows that the addition of up to 40 g/100 g of OO to PS caused a small change in melting point, which decreased only 3 °C. This is due to the fact that the melting point depends on the solid-to-liquid phase transition of the TAGs with higher melting points that are still present in greater amounts when the sample contains up to 40 g/100 g of OO. The melting points of samples with OO contents of more than 60 g/100 g decreased more due to dilution and solubilization of the higher melting points TAGs.

Intesterification reduced the melting point of all blends. This was related to the reduction of the sum of the amounts of $S_3 + S_2U$ TAGs after the interesterification, caused by the incorporation of unsaturated fatty acids of olive oil to palm stearin.

Commercial shortenings usually show melting points in the range 37.0–41.0 °C (Petrauskaite et al., 1998). Interesterified blends with 50 g/100 g palm stearin: 50 g/100 g olive oil and 40 g/100 g palm stearin: 60 g/100 g olive oil presented melting points of 41.6 and 38.8 °C, respectively (Table 4). They could be suitable for use as confectionary fats and are especially rich in monounsaturated fatty acids (51.5 and 56.9 g/100 g, respectively) (Table 2).

The melting points before interesterification were dependent on PS, and on the positive interactions between PS and OO ($p \leq 0.05$). After interesterification the melting points were dependent only on PS, as a consequence of the random rearrangement, that increased the compatibility between the fats.

3.4. Consistency

Texture is a critical factor in determining the functionality and consumer acceptance of table spreads (Wright, Hartel, Narine, &

Fig. 1. Consistency of binary blends of palm stearin with olive oil before and after interesterification (– ■ – 60–40 before; – □ – 60–40 interesterified; – ▲ – 50–50 before; – △ – 50–50 interesterified; – ◆ – 40–60 before; – ◇ – 40–60 interesterified; – ● – 30–70 before; – ○ – 30–70 interesterified).

Fig. 2. Solid fat content of binary blends of palm stearin with olive oil before and after interesterification (- ■ - 60–40 before; - □ - 60–40 interesterified; - ▲ - 50–50 before; - △ - 50–50 interesterified; - ◆ - 40–60 before; - ◇ - 40–60 interesterified; - ● - 30–70 before; - ○ - 30–70 interesterified).

Marangoni, 2000). Fig. 1 displays the results obtained for the consistency of the samples at temperatures ranging from 5 °C to 35 °C.

The consistency clearly decreased as a function of temperature. This decrease can be due to the gradual melting of the crystals, leading to a structurally weaker network (Rousseau, Hill, & Marangoni, 1996; Díaz Gamboa & Gioielli, 2003a, 2003b) which is, in turn, responsible for the plasticity of fats.

As occurred for melting point, interesterification reduced the consistency of many blends. A significant linear relationship was obtained between consistency and the sum of $S_3 + S_2U$ TAGs, before and after the interesterification.

The statistical analysis performed to the data revealed that consistency was not dependent on OO content ($p > 0.05$). The consistency before interesterification was dependent on PS, and on the interactions between PS and OO ($p \leq 0.05$). The interaction coefficients β_{12} were negative, showing a monotectic interaction between PS and OO. Interesterified samples showed the same behavior.

3.5. Solid fat content

SFC, the quantity of fat crystals in a fat or fat blend has a great influence on the suitability of the fat or fat blend for a particular application. The SFC is responsible for many product characteristics in margarine, shortenings and fat spreads, including their

general appearance, ease of packing, spreadability, oil exudation and organoleptic properties. This profile also influences the melting properties of a specific fat and the plasticity or physical consistency of an edible product. The variation of the SFC with the temperature and the sharpness of the melting range, together with other factors such as the crystal morphology, determine the range within a fat can be considered plastic (Rao, Sankar, Sambiah, & Lokesh, 2001).

The solid fat content (SFC) of both original and interesterified fat blends is displayed in Fig. 2. The altered composition of TAGs in interesterified blends of palm stearin with olive oil were also reflected in the SFC over the temperature range 10–55 °C. It can be observed that the addition of olive oil to palm stearin caused a marked decrease in the value of SFC, since olive oil is a liquid. (Criado et al., 2007). The SFC values at temperatures between 4 and 10 °C determine the spreadability of the product at refrigeration temperatures, and SFC values of less than 32 g/100 g at 10 °C are essential for good spreadability. At temperatures between 33 and 38 °C, the SFC values influence “mouth feel” or waxy sensations that will be exhibited by the fat. The SFC at 35 °C is particularly important for table margarines, because this property is related to the extent of melting that takes places in the mouth (Rao et al., 2001). Inspection of Fig. 2 indicates that the harder fat, characterized by high SFC values, was obtained from the starting blend with 60 g/100 g of palm stearin: 40 g/100 g of olive oil, which contains high contents of saturated fatty acids. Thus, as observed by Criado, Hernández-Martins, López-Hernández, and Otero (2008), the interesterified blends with 40 g/100 g palm stearin: 60 g/100 g olive oil and 30 g/100 g palm stearin: 70 g/100 g olive oil could be used in the formulation of margarines. The blend with 30 g/100 g of palm stearin: 70 g/100 g olive oil also shows properties that suggest potential application of the final products like coatings, fillings and frying fats.

As occurred for melting point and consistency, interesterification reduced the solid fat content of all blends. A significant linear relationship was also obtained between solid fat content and the sum of $S_3 + S_2U$ TAGs, before and after the interesterification. This result is consistent with the report of chemical interesterification of vegetable oil blends (Petrauskaitė et al., 1998).

Table 5

Simple linear regression coefficients and determination coefficients between solid fat content and consistency of blends before and after interesterification.

Palm stearin:olive oil	b	a	R ²
60:40	0.009	20.3	0.75
50:50	0.025	12.9	0.76
40:60	0.036	11.3	0.81
Interesterified palm stearin:olive oil	b	a	R ²
60:40	0.009	14.9	0.72
50:50	0.012	9.8	0.82
40:60	0.024	7.7	0.85

^a Linear coefficient.

^b Angular coefficient.

Fig. 3. Distribution of fatty acids in the *sn*-2 position of triacylglycerols in blends of palm stearin and olive oil before and after chemical interesterification (□ saturated ■ oleic ▒ linoleic/linolenic).

As an attempt to resolve fats' rheological properties in more meaningful ways, a linear relationship between solid fat content and consistency was stated (Table 5). The mixture containing 70 g/100 g of olive oil has not presented sufficient values of consistency to establish a significant correlation. The relationship shows the effect of solid fat content on the blends' consistency, and was significant at $p < 0.05$. The linear coefficient (a) represents the solid fat content when consistency is zero, and varied from 11.3 to 20.3 g/100 g for noninteresterified blends and from 7.7 to 14.9 g/100 g for interesterified blends. This shows that, when the solid fat content is low, the fat remains like a viscous liquid, not like a plastic fat. When the solid fat content is higher than 15–20 g/100 g, the physical interaction among the crystals produces a plastic fat, immobilizing the liquid oil in the crystalline network (Criado et al., 2008).

The statistical analysis performed to the data revealed that solid fat content was not dependent on OO content ($p > 0.05$), but was in

fact dependent on PS content and on the interaction between the two fats ($p < 0.05$). The interaction coefficients β_{12} were negative, showing a monotectic interaction between PS and OO. Interesterified samples showed the same behavior.

3.6. Regiospecific distribution

The regiospecific distribution of triacylglycerols has implications for the nutritional quality and technology of oils and fats (Kallio et al., 2001). In olive oil the *sn*-2 position is occupied mainly by oleic acid and polyunsaturated C18 acids, while saturated acids are mainly in the *sn*-1,3 positions (Dourtoglou et al., 2003). The dominant fatty acids at the *sn*-2 position of palm stearin tend to be palmitic and oleic acids (Kallio et al., 2001). The profiles of fatty acids in *sn*-2 position of fats before and after interesterification are shown in Fig. 3, while the profile in the *sn*-1,3 positions are shown in Fig. 4.

Fig. 4. Distribution of fatty acids in the *sn*-1,3 positions of triacylglycerols in blends of palm stearin and olive oil before and after chemical interesterification (□ saturated ■ oleic ▒ linoleic/linolenic).

The *sn*-2 position of blends of PS and OO are composed predominantly of unsaturated fatty acids, mainly oleic acid, and this distribution is characteristic of olive oil (Gunstone & Harwood, 2007). On the other hand, saturated fatty acids are distributed mainly in the *sn*-1,3 positions of blends, as usual in vegetable oils.

Chemical interesterification results in a random distribution of fatty acids (Akoh, 2002), and this effect can be observed by the similarity of the *sn*-2 and *sn*-1,3 positions after the rearrangement. As a consequence, after interesterification the blends presented an increase on the amount of saturated fatty acids and a decrease of unsaturated fatty acids in the *sn*-2 position (Fig. 3).

4. Conclusions

This study has shown that blending and chemical interesterification with olive oil is an effective way to modify the physical and chemical properties of palm stearin. Chemical interesterification can be used to improve the physical properties of fat blends of palm stearin with olive oil. The interesterified blends with 40 g/100 g of palm stearin: 60 g/100 g of olive oil and 30 g/100 g of palm stearin: 70 g/100 g of olive oil proved to be viable alternatives for the production of shortenings due to their plasticity and good spreadability. These blends present reasonable amount of unsaturated fatty acids derived from the olive oil, and are free of *trans* fatty acids.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the generous support from the Brazilian agencies, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

References

- Akoh, C. C. (2002). Structured lipids. In C. C. Akoh, & D. B. Min (Eds.), *Food lipids chemistry, nutrition, and biology* (2nd ed.). (pp. 877–908) New York: Dekker.
- Ahmadi, L., Wright, A. J., & Marangoni, A. G. (2008). Chemical and enzymatic interesterification of tristearin/triolein-rich blends: chemical composition, solid fat content and thermal properties. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, 1014–1024.
- Alárcon de Lastra, C., Barranco, M. D., Motilva, V., & Herreras, J. M. (2001). Mediterranean diet and health: biological importance of olive oil. *Current Pharmaceutical Design*, 7, 933–950.
- AOCS (1997a). *Official method Ce 1–62: fatty acid composition by gas chromatography*. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society.
- AOCS (1997b). *Official method Cc 3–25: softening point*. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society.
- AOCS (1999). *Official method Cd 16b–93: solid fat content*. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society.
- Bessler, T. R., & Orthoefer, F. T. (1983). Providing lubricity in food fat systems. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 60, 1765–1768.
- Carluccio, M. A., Massaro, M., Scoditti, E., & De Caterina, R. (2007). Vasculoprotective potential of olive oil components. *Molecular Nutrition & Food Research*, 51, 1225–1234.
- CODEX Alimentarius Commission. (2003). *Codex Standards for olive oils, and olive pomace oils*. CODEX STAN 33, 1981, Codex Alimentarius. Rome: FAO/WHO. rev.2.
- Criado, M., Hernández-Martins, E. O., Lopéz-Hernández, A., & Otero, C. (2007). Enzymatic interesterification of extra virgin olive oil with a fully hydrogenated fat: characterization of the reaction and its products. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84, 717–726.
- Criado, M., Hernández-Martins, E. O., Lopéz-Hernández, A., & Otero, C. (2008). Enzymatic interesterification of extra virgin olive oil with a fully hydrogenated palm oil: characterization of fats. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, 714–724.
- Díaz Gamboa, O. W., & Gioielli, L. A. (2003a). Consistência de lipídios estruturados a partir de aceite de pescado y grasa de palmiste. *Grasas Aceites*, 54, 122–129.
- Díaz Gamboa, O. W., & Gioielli, L. A. (2003b). Lípidos estructurados obtenidos por interterificación química y enzimática a partir de aceite de pescado y grasa de semilla de palma. *Grasas Aceites*, 54, 161–168.
- Dijkstra, A. J. (2007). Modification process and food uses. In F. D. Gunstone, J. L. Harwood, & A. J. Dijkstra (Eds.), *The lipid handbook* (pp. 263–333). London: Chapman and Hall.
- Dourtoglou, V. G., Dourtoglou, T. H., Antonopoulos, A., Stefanou, E., Lalas, S., & Poulos, C. (2003). Detection of olive oil adulteration using principal component analysis applied on total and region FA content. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80, 203–208.
- Gunstone, F. D., & Harwood, J. L. (2007). Occurrence and characterization of oils and fats. In F. D. Gunstone, J. L. Harwood, & A. J. Dijkstra (Eds.), *The lipid handbook* (pp. 37–141). London: Chapman and Hall.
- Haighton, A. J. (1959). The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 36, 345–348.
- Hare, L. B. (1974). Mixture designs applied to food formulation. *Food Technology*, 28, 50–62.
- Hartman, L., & Lago, R. C. A. (1973). Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, 22, 475–494.
- Hoffmann, G. (1989). *The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products*. London: Academic Press. pp. 384.
- Kallio, H., Jokipii, K. Y., Kurvinen, J. P., Sjövall, O., & Tahvonen, R. (2001). Regioisomerism of triacylglycerols in lard, tallow, yolk, chicken skin, palm oil, palm olein, palm stearin, and a transesterified blend of palm stearin and coconut oil analyzed by tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 49, 3363–3369.
- Kowalski, B., Tarnowska, K., Gruczynska, E., & Bekas, W. (2004). Chemical and enzymatic interesterification of a beef tallow and rapeseed oil equal-weight blend. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107, 655–664.
- Lee, J. H., Akoh, C. C., & Lee, K. T. (2008). Physical properties of *trans*-free bakery shortening produced by lipase-catalyzed interesterification. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85, 1–11.
- Lee, J. H., Jones, K. C., Foglia, T. A., Lee, C. R., Akoh, C. C., & Lee, K. T. (2008). High performance liquid chromatographic separation of interesterified palm oil with tributyrin. *LWT Food Science and Technology*, 41, 1446–1451.
- List, G. R., Mounts, T. L., Orthoefer, F., & Neff, W. E. (1995). Margarine and shortenings oils by interesterification of liquid and trisaturated triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72, 379–382.
- Marangoni, A. G., & Rousseau, D. (1998). Chemical and enzymatic modification of butterfat and butterfat-canola oil blends. *Food Research International*, 31(8), 595–599.
- Ming, L. O. O., Ghazali, H. M., & Let, C. C. (1999). Use of enzymatic transesterified palm stearin-sunflower oil blends in the preparation of table margarine formulation. *Food Chemistry*, 64, 83–88.
- Neff, W. E., Byrdwell, W. C., & List, G. R. (2001). Triacylglycerol structures of food fats high in saturated acids by HPLC and mass spectrometry. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 24, 837–854.
- Noor Lida, H. M. D., Sundram, K., & Idris, N. A. (2007). Effect of chemical interesterification on triacylglycerol and solid fat contents of palm stearin, sunflower oil and palm kernel olein blends. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109, 147–156.
- Pantzaris, T. P. (2000). *Pocketbook of palm oil uses* (5th ed.). Kuala Lumpur: Malaysian Palm Oil Board.
- Petruskaite, V., De Greyt, W., Kellens, M., & Huyghebaert, A. (1998). Physical and chemical properties of *trans*-free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil blends. *European Food Research and Technology*, 75, 489–493.
- Rao, R., Sankar, K. U., Sambaiah, K., & Lokesh, B. R. (2001). Differential scanning calorimetric studies on structured lipids from coconut oil triglycerides containing stearic acid. *European Food Research and Technology*, 212(3), 334–343.
- Ribeiro, A. P. B., Grimaldi, R., Gioielli, L. A., & Gonçalves, L. A. G. (2009). Zero *trans* fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: physico-chemical properties and food applications. *Food Research International*, 42(3), 401–410.
- Rousseau, D., & Marangoni, A. G. (1998). Tailoring the textural attributes of butter fat/canola oil blends via *Rhizopus arrhizus* lipase-catalyzed interesterification. 1. Compositional modifications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(6), 2368–2374.
- Rousseau, D., Hill, A. R., & Marangoni, A. G. (1996). Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 3. Rheology. *Journal of American Oil Chemists Society*, 73, 983–989.
- Silva, R. C., Cotting, L. N., Poltronieri, T. P., Balcão, V. M., Almeida, D. B., Gonçalves, L. A., Grimaldi, R., & Gioielli, L. A. (2009). The effects of enzymatic interesterification on the physical-chemical properties of blends of lard and soybean oil. *LWT Food Science and Technology*, 42(7), 1275–1282.
- Soares, F. A. S. D. M., Silva, R. C., Silva, K. C. G., Lourenço, M. B., Soares, D. F., & Gioielli, L. A. (2009). Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of blends of palm stearin and palm olein. *Food Research International*, 42(9), 1287–1294.
- Sreenivasan, B. (1978). Interesterification of fats. *Journal of American Oil Chemists Society*, 55, 796–805.
- Vlahov, G. (1998). Regiospecific analysis of natural mixtures of triglycerides using quantitative ¹³C nuclear magnetic resonance of acyl chain carbonyl carbons. *Magnetic Resonance Chemistry*, 36, 359–362.
- Wiedermann, L. H. (1978). Margarine and margarine oil, formulation and control. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55, 823–829.
- Wright, A. J., Hartel, R. W., Narine, S. S., & Marangoni, A. G. (2000). The effect of minor components on milk fat crystallization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, 463–475.
- Zhang, H., Xu, X., Nilsson, J., Mu, H., Adler-Nissen, J. O., & Hoy, C. E. (2001). Production of margarine fats by enzymatic interesterification with silica-granulated *Thermomyces lanuginosa* lipase in a large-scale study. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78, 57–64.