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

**Síntese de lipídios estruturados por interesterificação
de gordura de frango e triacilgliceróis de cadeia média**

Chiu Chih Ming

Tese para obtenção do grau de
DOUTOR

Orientador:
Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli
Co-Orientador:
Prof. Dr. Renato Grimaldi

São Paulo
2006

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

C543s Chiu, Ming Chih
 Síntese de lipídios estruturados por interesterificação de
 gordura de frango e triacilgliceróis de cadeia média. -- São
 Paulo, 2006.
 178p.

Tese (doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas
da Universidade de São Paulo. Departamento de Tecnologia
Bioquímico-Farmacêutica.

Orientador: Gioielli, Luiz Antonio
Co-Orientador: Grimaldi Renato

1. Lipídio : Tecnologia de alimentos 2. Gorduras : Tecnologia
de alimentos I. T. II. Gioielli, Luiz Antonio, orientador.

664L CDD

Chiu Chih Ming

Síntese de lipídios estruturados por interesterificação
de gordura de frango e triacilgliceróis de cadeia média

Comissão Julgadora
da
Tese para obtenção do grau de Doutor

Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli
orientador/presidente

Profa. Dra. Marisa Aparecida Bismara Regitano D'Arce

Profa. Dra. Carmen Cecília Tadini

Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

Prof. Dr. Renato Grimaldi

São Paulo, 07 de março de 2006.

*Quem conhece a sua ignorância revela a mais profunda
sapiência.
Quem ignora a sua ignorância vive na mais profunda ilusão.
(Lao-Tsé)*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me concedido o dom da vida e da esperança. Por meio Dele sempre adquiri luz e força para percorrer meus caminhos.

Aos meus pais e irmãos, pois sem eles não teria conseguido cursar uma faculdade, e tampouco ter realizado este Doutorado. Em especial à minha mãe pelo intenso apoio e incentivo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli, pela orientação, confiança, dedicação, amizade e principalmente por ter me ensinado o que é pesquisa e sua importância.

Ao Dr. Renato Grimaldi, pela co-orientação, pela amizade, pelos incentivos constantes, pelas sugestões e utilização dos equipamentos que possibilitaram este estudo, por ter cedido seu laboratório e pelas correções dos textos. Sinto-me grato por um dia ter te conhecido, meu querido amigo.

Aos Professores Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves e Daniel Barrera Arellano por terem emprestado as dependências de seus laboratórios na UNICAMP e por todo o apoio prestado.

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

A CAPES pela bolsa que me auxiliou na realização deste trabalho incentivando-me a continuá-la.

Aos professores do Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica (Dra. Susana Saad, Dr. Ronaldo Nogueira de Moraes Pitombo, Dr. Adalberto Pessoa Junior, Dr. Michele Vitolo, Dra. Thereza Christina Vessoni Penna, Dr. João Carlos Monteiro de Carvalho, Dr. Leoberto Costa Tavares, Dra. Maricê Nogueira de Oliveira, Dr. Orlando Zancanaro Junior) pela constante demonstração de carinho e amizade.

À Professora e amiga Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes por todo incentivo, carinho e amizade sempre presentes.

À minha amiga Adriana de Almeida Barreiros pela gentileza, amizade e auxílio.

À grande amiga Denise D'Agostini, pelo inestimável auxílio profissional, apoio e amizade sincera.

À grande amiga Suziley Ciampone, pelo inestimável ajuda, apoio, carinho e amizade sempre presentes.

Ao Professor Dr. José Abrahão Neto pelo apoio, encorajamento e amizade sincera.

Aos meus grandes amigos Cezar Vanzin, João Alegro, Ana Ayrosa e Professora Dra. Cristina Northfleet de Albuquerque, pelo carinho e amizade.

Aos funcionários Juarez, Mirian e Elza da secretaria do Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica pelas informações, paciência e eficiência nas informações solicitadas. Ao Nilton, Gledson, Fátima e Alexandre pela amizade e carinho. E especialmente à amiga Ivani que soube dar o melhor de si em todas as horas que precisei.

Aos secretários da pós-graduação Elaine Midori Ychico e Jorge Alves de Lima pela amizade, momentos compartilhados, apoio, incentivo e auxílio durante todo o transcorrer da pós-graduação.

Ao amigo Nilton Tatsuo Shimada pelo incentivo e companheirismo.

Aos meus colegas, alunos de pós-graduação (Flávia, Haissa, Juliana, Camila, Virgílio, Cinthia, Lucas, Keila, Roberta e Sabrina), pela amizade e apoio durante todo o tempo que passamos juntos. Em especial ao Mauricio Sérgio Esteller que contribuiu para o meu crescimento pessoal e profissional, à Magda Leite Medeiros e ao Elieste Silva Junior pela cumplicidade e amizade.

Às minhas colegas da UNICAMP Juliana Nóbrega e Ana Paula, pelo companheirismo e troca de idéias.

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

ÍNDICE

SUMÁRIO	Página
LISTA DE TABELAS	I
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE QUADROS	XII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XIII
APÊNDICE	XIV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ALIMENTOS FUNCIONAIS OU NUTRACÊUTICOS	4
1.1.1. Definição e Considerações Gerais	4
1.2. LIPÍDIOS ESTRUTURADOS	6
1.2.1. Definição, Aplicações, Síntese e Produtos Comerciais	6
1.2.2. Aplicações Clínicas	10
1.2.3. Síntese	13
1.3. MATÉRIAS PRIMAS	14
1.3.1. TRIACILGLICERÓIS DE CADEIA MÉDIA	14
1.3.2. GORDURA DE FRANGO	17
1.4. MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS	22
1.4.1. MISTURA DE ÓLEOS E GORDURAS	22

1.4.2. FRACIONAMENTO DE ÓLEOS E GORDURAS	23
1.4.3. INTERESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS	25
1.5. MÉTODOS INSTRUMENTAIS	29
1.5.1. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	29
1.5.2. TEXTURA	30
1.5.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	31
2. OBJETIVOS	34
3. MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1. Material	35
3.2. Parte Experimental	35
3.2.1. Fracionamento	35
3.2.1.1. Equipamento de Fracionamento	37
3.2.2. Mistura	38
3.2.3. Interesterificação Química	39
3.3. Métodos	40
3.3.1. Teor de Ácidos Graxos Livres (%)	40
3.3.2. Ponto de amolecimento	40
3.3.3. Conteúdo de gordura sólida	40
3.3.4. Preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos	40
3.3.5. Composição em ácidos graxos	40
3.3.6. Índice de iodo	41
3.3.7. Índice de saponificação	41
3.3.8. Composição em triacilgliceróis	41
3.3.9. Análise Térmica	42

3.3.10. Consistência e Textura	42
3.3.11. Análise estatística	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. Ácidos graxos livres	46
4.2. Fracionamento a seco	46
4.3. Composição em ácidos graxos das gorduras individuais e de suas misturas binárias e ternárias	48
4.4. Composição em triacilgliceróis	54
4.5. Pontos de amolecimento e fusão	65
4.5.1. Análise Estatística	69
4.6. Consistência	80
4.6.1. Análise Estatística	85
4.7. Propriedades de tensão, firmeza e energia de penetração	93
4.7.1. Análise Estatística	99
4.8. Conteúdo de gordura sólida	101
4.8.1. Análise Estatística	105
4.8.2. Relação entre conteúdo de gordura sólida e consistência	113
4.9. Estudo das curvas de fusão obtidas por DSC	115
4.9.1. Análise das temperaturas características	115
4.9.2. Comparação entre os métodos do capilar aberto e fechado e DSC na determinação da temperatura de fusão dos óleos e gorduras	118
4.9.3. Relação entre os métodos do capilar aberto e fechado da AOCS e DSC	120
4.9.4. Entalpia	121
4.9.5. Formas das curvas	122

4.9.5.1. Amostras Individuais	124
4.9.5.2. Amostras Binárias	131
4.9.5.3. Amostras Ternárias	137
4.9.6. Comparação entre os métodos de DSC e RNM para determinação do conteúdo de gordura sólida	143
4.9.7. Relação entre os métodos de DSC e RNM na determinação do conteúdo de gordura sólida	146
4.9.8. Análise Estatística	148
4.10. Análise Estatística Global	153
5. CONCLUSÕES	154
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
7. APÊNDICE	169

LISTA DE TABELAS

TABELA		Página
Tabela 1	Planejamento experimental das misturas.	38
Tabela 2	Valores médios de ácidos graxos livres das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias.	46
Tabela 3	Rendimentos (%) da gordura de frango e de suas frações estearina e oleína obtidas pelo fracionamento a 20°C.	47
Tabela 4	Composições em ácidos graxos (%), índices de iodo e saponificação e pontos de amolecimento (°C) da gordura de frango e de suas frações estearina e oleína obtidas pelo fracionamento a 20°C.	48
Tabela 5	Composição em ácidos graxos (%) e índices de iodo e saponificação das amostras individuais e das misturas binárias e ternárias antes da interesterificação química.	50
Tabela 6	Composição em ácidos graxos (%) e índices de iodo e saponificação das amostras individuais e das misturas binárias e ternárias após a interesterificação química.	52
Tabela 7	Composição em ácidos graxos (%) e índices de iodo e saponificação do lipídio estruturado formado por 1/3 de gordura de frango, 1/3 de estearina e 1/3 de TCM nas temperaturas de 70°C e 95°C antes e após a reação de interesterificação	53
Tabela 8	Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) da gordura de frango, sua estearina, dos triacilgliceróis de cadeia média e de suas misturas binárias e ternárias antes da interesterificação química.	55

Tabela 9	Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) da gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média interesterificados, e de seus lipídios estruturados.	56
Tabela 10	Composição de triacilgliceróis individuais e sua composição quanto ao número de carbonos (NC) da gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média, e de suas misturas binárias e ternárias antes da interesterificação química.	57
Tabela 11	Valores médios dos pontos de amolecimento e de fusão da gordura de frango, sua estearina, triacilgliceróis de cadeia média e das misturas binárias e ternárias, antes e após a interesterificação química.	66
Tabela 12	Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais dos pontos de amolecimento (PA) e fusão (PF) antes e após a reação de interesterificação química ($p < 0,05$).	70
Tabela 13	Análise de Variância (ANOVA) do modelo empírico para o ponto de amolecimento.	77
Tabela 14	Desvio percentual para as propriedades físico-químicas dos pontos de amolecimento e fusão entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo empírico obtido pela análise de regressão (equação 4.5.1.1 e 4.5.1.2).	78
Tabela 15	Valores médios da consistência em função da temperatura das amostras individuais e de suas misturas.	82
Tabela 16	Valores médios da consistência em função da temperatura das amostras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados.	83
Tabela 17	Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais da consistência antes e após a reação de interesterificação química ($p < 0,05$).	86

Tabela 18	Valores médios da firmeza das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias em função da temperatura antes e após a reação de interesterificação química.	94
Tabela 19	Valores médios da energia necessária para penetração, em função da temperatura, das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias antes e após a reação de interesterificação química.	95
Tabela 20	Valores médios da tensão das amostras à 10°C em diversas profundidades de penetração do cone antes (ai) e após (di) a reação de interesterificação química.	97
Tabela 21	Valores médios da tensão das amostras à 15°C em diversas profundidades de penetração do cone antes (ai) e após (di) a reação de interesterificação química.	98
Tabela 22	Valores médios da tensão das amostras à 20°C em diversas profundidades de penetração do cone antes (ai) e após (di) a reação de interesterificação química.	99
Tabela 23	Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais da firmeza e da energia de penetração das amostras antes e após a reação de interesterificação química ($p < 0,05$).	100
Tabela 24	Valores médios do conteúdo de gordura sólida (%) das amostras individuais e das misturas antes da reação de interesterificação química.	102
Tabela 25	Conteúdo de gordura sólida (%) das amostras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados.	103
Tabela 26	Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais do conteúdo de gordura sólida das amostras antes e após a reação de interesterificação química ($p < 0,10$).	106
Tabela 27	Relação entre consistência e conteúdo de gordura sólida, por regressão linear simples das amostras e das misturas antes da reação.	114

Tabela 28	Relação entre consistência e conteúdo de gordura sólida, por regressão linear simples das amostras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados	115
Tabela 29	Dados provenientes das curvas de fusão obtidas por DSC para as amostras individuais e suas misturas antes da interesterificação química.	117
Tabela 30	Dados provenientes das curvas de fusão obtidas por DSC para as amostras individuais interesterificadas e para os lipídios estruturados.	118
Tabela 31	Comparação entre os pontos de amolecimento e fusão (métodos da AOCS) e pontos de fusão (calorimetria de varredura diferencial - DSC) para as amostras individuais e suas misturas.	119
Tabela 32	Comparação entre os pontos de amolecimento e de fusão (métodos da AOCS) e pontos de fusão (calorimetria de varredura diferencial - DSC) das amostras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados.	120
Tabela 33	Valores de conteúdo de gordura sólida determinados pelos métodos do RMN e DSC das amostras individuais e suas misturas binárias e ternárias em função da temperatura, antes da reação de interesterificação.	144
Tabela 34	Valores de conteúdo de gordura sólida determinados pelos métodos de RMN e DSC das amostras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados em função da temperatura.	145
Tabela 35	Relação entre conteúdo de gordura sólida determinado por RNM e DSC, por regressão linear simples das amostras individuais e suas misturas binárias e ternárias antes da reação de interesterificação.	147

Tabela 36	Relação entre conteúdo de gordura sólida determinado por RNM e DSC, por regressão linear simples das amostras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados.	147
Tabela 37	Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais dos parâmetros ponto de fusão e entalpia determinados por DSC das amostras individuais de gordura de frango, estearina, TCM e suas misturas binárias e ternárias antes e após a reação ($p < 0,05$).	148

LISTA DE FIGURAS

FIGURA		Página
Figura 1	Fluxograma de fracionamento a seco da gordura abdominal de frango	36
Figura 2	Esquema de equipamento de fracionamento em escala piloto	37
Figura 3	Esquema de reator de interesterificação química em escala de laboratório.	39
Figura 4	Esquema representativo das diferentes regiões da curva de acordo com cada parâmetro da análise de textura.	44
Figura 5	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da gordura de frango e de sua estearina antes e após a interesterificação	60
Figura 6	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos dos triacilgliceróis de cadeia média (TCM) antes e após a interesterificação.	61
Figura 7	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura binária entre gordura de frango e estearina da gordura de frango antes e após a interesterificação.	61
Figura 8	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura binária entre gordura de frango e TCM antes e após a interesterificação	62
Figura 9	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura binária entre estearina da gordura de frango e TCM antes e após a interesterificação.	62
Figura 10	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura ternária entre gordura de frango (1/3), estearina (1/3) e TCM (1/3) antes e após a interesterificação.	63

Figura 11	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura ternária entre gordura de frango (2/3), estearina (1/6) e TCM (1/6) antes e após a interesterificação.	63
Figura 12	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura ternária entre gordura de frango (1/6), estearina (2/3) e TCM (1/6) antes e após a interesterificação.	64
Figura 13	Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura ternária entre gordura de frango (1/6), estearina (1/6) e TCM (2/3) antes e após a interesterificação.	64
Figura 14	Pontos de amolecimento das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias, antes e após a interesterificação química.	67
Figura 15	Pontos de fusão das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias, antes e após a interesterificação química.	67
Figura 16	Amostras à 20°C da gordura de frango (1), estearina (2) e TCM (3) antes (tampa cinza) e após (tampa vermelha) a reação de interesterificação.	68
Figura 17	Amostras à 20°C das misturas binárias de gordura de frango e sua estearina (4), gordura de frango e TCM (5), e estearina e TCM (6) antes (tampa cinza) e após (tampa vermelha) a reação de interesterificação.	68
Figura 18	Amostras à 20°C das misturas ternárias (1/3 de cada componente, amostra 7), (2/3, 1/6 e 1/6, amostra 8), (1/6, 2/3 e 1/6, amostra 9) e (1/6, 1/6 e 2/3, amostra 10) de gordura de frango, sua estearina e TCM antes (tampa cinza) e após (tampa vermelha) a reação de interesterificação.	69
Figura 19	Diagrama triangular do ponto de amolecimento das amostras individuais e para as misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).	72

Figura 20	Diagrama triangular do ponto de fusão das amostras individuais e para as misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).	73
Figura 21	Diagrama triangular do ponto de amolecimento para os lipídios estruturados.	74
Figura 22	Diagrama triangular do ponto de fusão para os lipídios estruturados.	75
Figura 23	Valores experimentais <i>versus</i> valores calculados para o ponto de amolecimento.	79
Figura 24	Valores experimentais <i>versus</i> valores calculados para o ponto de fusão.	79
Figura 25	Consistência em função da temperatura para as amostras 1 e 2 antes e após a reação de interesterificação.	84
Figura 26	Consistência em função da temperatura para as amostras 4, 5 e 6 antes da reação e para a amostra 4 após a reação de interesterificação.	84
Figura 27	Consistência em função da temperatura para as amostras 7, 8 e 9 antes e após a reação de interesterificação.	85
Figura 28	Diagrama triangular da consistência (gf/cm^2) a 10°C das amostras individuais e para as misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).	87
Figura 29	Diagrama triangular da consistência (gf/cm^2) a 15°C das amostras individuais e para as misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).	88
Figura 30	Diagrama triangular da consistência (gf/cm^2) a 20°C das amostras individuais e para as misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).	89

Figura 31	Diagrama triangular da consistência (gf/cm^2) a 10°C dos lipídios estruturados.	90
Figura 32	Diagrama triangular da consistência (gf/cm^2) a 15°C dos lipídios estruturados.	91
Figura 33	Diagrama triangular da consistência (gf/cm^2) a 20°C dos lipídios estruturados.	92
Figura 34	Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras 1 e 2 antes e após a reação de interesterificação química.	104
Figura 35	Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras 4, 5 e 6 antes e após a reação de interesterificação química.	104
Figura 36	Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras 7, 8, 9 e 10 antes e após a reação de interesterificação química.	105
Figura 37	Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 10°C das amostras individuais e para as misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).	107
Figura 38	Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 20°C das amostras individuais e para as misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).	108
Figura 39	Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 30°C das amostras individuais e para as misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).	109
Figura 40	Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 10°C dos lipídios estruturados.	110
Figura 41	Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 20°C dos lipídios estruturados.	111

Figura 42	Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 30°C dos lipídios estruturados.	112
Figura 43	Curvas de fusão de triacilgliceróis puros . P -ácido palmítico; S -ácido estearico; O - ácido oleico	123
Figura 44	Curvas de fusão (a) e (b) antes e após a reação de interesterificação de gordura de frango (Amostra 1) respectivamente.	126
Figura 45	Curvas de fusão (a) e (b) antes e após a reação de interesterificação de estearina de frango (Amostra 2) respectivamente.	128
Figura 46	Curvas de fusão (a) e (b) antes e após a reação de interesterificação de triacilgliceróis de cadeia média (TCM) (Amostra 3) respectivamente.	130
Figura 47	Curvas de fusão (a) e (b) antes e após a reação de interesterificação da mistura binária entre gordura de frango e sua estearina (Amostra 4) respectivamente	132
Figura 48	Curvas de fusão (a) e (b) antes e após a reação de interesterificação da mistura binária de gordura de frango e TCM (Amostra 5) respectivamente.	134
Figura 49	Curvas de fusão (a) e (b) antes e após a reação de interesterificação da mistura binária entre estearina de frango e TCM (Amostra 6) respectivamente	136
Figura 50	Curvas de fusão (a) e (b) antes e após a reação de interesterificação da mistura ternária de gordura de frango, sua estearina e TCM (1/3, 1/3, 1/3) (Amostra 7) respectivamente.	138
Figura 51	Curvas de fusão (a) e (b) antes e após a reação de interesterificação da mistura ternária de gordura de frango, sua estearina e TCM (2/3, 1/6, 1/6) (Amostra 8) respectivamente.	140

Figura 52	Curvas de fusão (a) e (b) antes e após a reação de interesterificação da mistura ternária de gordura de frango, sua estearina e TCM (1/6, 2/3, 1/6) (Amostra 9) respectivamente.	141
Figura 53	Curvas de fusão (a) e (b) antes e após a reação de interesterificação da mistura ternária de gordura de frango, sua estearina e TCM (1/6, 1/6, 2/3) (Amostra 10) respectivamente.	142
Figura 54	Diagrama triangular do ponto de fusão determinado por DSC das amostras individuais e para as misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).	149
Figura 55	Diagrama triangular do ponto de fusão determinado por DSC dos lipídios estruturados.	150
Figura 56	Diagrama triangular da entalpia de fusão determinada por do DSC das amostras individuais e para as misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).	151
Figura 57	Diagrama triangular da entalpia de fusão determinada por do DSC dos lipídios estruturados.	152

LISTA DE QUADROS

QUADROS		Página
Quadro 1	Classificação de produtos gordurosos segundo “yield value” (HAIGHTON, 1959).	31
Quadro 2	Pontos de fusão (°C) de triacilgliceróis	59

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ω -6	Omega 6
ω -3	Omega 3
TAG	Triacilglicerol
AGCC	Ácido graxo de cadeia curta
AGCM	Ácido graxo de cadeia média
AGCL	Ácido graxo de cadeia longa
DHA	Ácido docosahexaenóico
EPA	Ácido eicosapentaenóico
AA	Ácido araquidônico
LCPUFA	Ácido graxo poliinsaturado de cadeia longa
TCM	Triacilglicerol de cadeia média
TCL	Triacilglicerol de cadeia longa
DG	Diacilglicerol
AGE	Ácido graxo essencial
AGMI	Ácido graxo monoinsaturado
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Yield value	Tensão inicial
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
USDA	United States Department of Agriculture
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária

APÊNDICE

	Página
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da gordura de frango (amostra 1ai)	169
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da estearina da gordura de frango (amostra 2ai)	169
Cromatograma da composição de triacilgliceróis do triacilgliceróis de cadeia média (amostra 3ai)	170
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 4 ai	170
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 5 ai.	171
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 6 ai.	171
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 7 ai.	172
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 8 ai.	172
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 9 ai.	173
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 10 ai.	173
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da gordura de frango interesterificada (amostra 1di)	174
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da estearina da gordura de frango interesterificada (amostra 2di).	174
Cromatograma da composição de triacilgliceróis do triacilgliceróis de cadeia média interesterificada (amostra 3 di)	175
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 4 di.	175
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 5 di.	176
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 6 di.	176
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 7 di.	177

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 8 di.	177
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 9 di.	178
Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 10 di.	178

RESUMO

Os lipídios estruturados (LEs) constituem uma classe lipídica caracterizada pela presença de triacilgliceróis (TAGs) projetados de modo a apresentarem em sua estrutura química ácidos graxos (AGs) com características desejáveis. Na atualidade, estes compostos representam um desafio tecnológico e uma nova fronteira no desenvolvimento de produtos nutricionalmente superiores. Estes TAGs reestruturados são sintetizados através da mistura de óleos e gorduras e de posterior interesterificação química ou enzimática. O rearranjo de AGs nestas moléculas resulta em produtos com características físicas, químicas e nutricionais diferentes das dos lipídios originais. Devido à capacidade potencial para a redução do risco de doenças, também podem ser considerados alimentos funcionais por apresentarem vantagens clínicas que se encontram associadas aos seus AGs e à estrutura peculiar de sua molécula lipídica formada pela interesterificação. A incorporação de ácidos graxos de cadeia média (AGCM) aos TAGs, como o caprílico e cáprico, e de ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) como o oléico (ω -9), tem sido considerada de grande importância na elaboração de alimentos funcionais de origem lipídica, uma vez que proporcionam rápida fonte de energia e reduzem o risco de enfermidades cardiovasculares. Os objetivos do projeto foram analisar as interações produzidas em misturas binárias e ternárias de triacilgliceróis de cadeia média e longa pela análise das propriedades físicas e químicas das misturas e realizar a modificação das misturas por interesterificação química, visando a obtenção de LEs, com posterior análise química e física de suas propriedades. Foram utilizadas gordura abdominal de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média. Foi empregado um planejamento de dez experimentos. Para as respostas analíticas foi aplicado um modelo de regressão múltipla, do tipo cúbico especial. Os resultados foram representados em diagramas triangulares. Os LEs obtidos apresentaram 14,8 a 58,4% de AGCM, 15,7 a 37,2% de ácidos graxos saturados, 19,2 a 47,5% de AGMI e 6,7 a 15,2% de ácidos graxos essenciais. A estearina de frango teve influência sobre as propriedades de pontos de amolecimento e fusão, consistência e conteúdo de gordura sólida. Após a reação houve formação de grupos de TAGs não existentes nas amostras originais. A técnica de DSC possibilitou distinguir entre misturas de gorduras e LEs, além de permitir a visualização de modificações nas misturas decorrentes da interesterificação. A composição triacilglicerídica foi fundamental para compreender o comportamento das misturas interesterificadas, mesmo diante da dificuldade na identificação dos TAGs individuais.

Palavras-chave: Lipídios estruturados, interesterificação química, ácidos graxos de cadeia média, triacilgliceróis de cadeia média, ácidos graxos monoinsaturados (ω -9), gordura de frango, estearina.

ABSTRACT

Structured triacylglycerols are generally any fats that are modified or restructured from natural oils and fats, or fatty acids therefrom, having special functionality or nutritional properties for edible or pharmaceutical purposes. These restructured triacylglycerols are synthesized by blending and chemical or enzymatic interesterification reaction of oils and fats. The fatty acids rearrangement in these molecules results in products with physical, chemical and nutritional characteristics that are different from the original lipids. These compounds can be considered functional foods when they are able to reduce the risk of diseases. Their clinical advantages are associated with the peculiar structure of the lipid molecule formed by interesterification. The incorporation of medium chain and monounsaturated, is considered of great importance in the lipidic functional foods formulation. These kinds of lipids are a quick energy source and could prevent cardiovascular diseases. The purposes of this study were to analyze the interactions that occur in binary and ternary fat blends between medium and long chain triacylglycerols and their structured triacylglycerols obtained by chemical interesterification through the analysis of their physico-chemical properties. The raw material utilized in this research was abdominal chicken fat, its stearin and medium chain triacylglycerols. The experimental design presented 10 samples corresponding to 10 different blend proportions. A mathematical model of multiple regression of the special cubic type was used to obtain the analytical responses. The results were represented in triangular diagrams. The synthesized structured triacylglycerols presented from 14.8 to 58.4% of medium chain fatty acids, from 15.7 to 37.2% of saturated fatty acids, from 19.2 to 47.5% of monounsaturated fatty acids, and from 6.7 to 15.2% of essential fatty acids. The addition of stearin influenced the softening and melting points, consistency, and solid fat content of chicken fat. After interesterification new types of triacylglycerols groups were formed. The DSC method allowed distinguishing natural fat mixtures from structured triacylglycerols. The triacylglycerols composition had a great importance in understanding the interesterified blends behavior, even with the difficulty in the individual's triacylglycerols identification.

Key words: Structured lipids, chemical interesterification, medium chain triacylglycerols, abdominal chicken fat, stearin.

1. INTRODUÇÃO

A revolução industrial, iniciada há dois séculos, foi fator de grande influência na mudança da dieta e dos hábitos alimentares humanos. Foram inventadas as conservas, foi desenvolvido o processo de hidrogenação dos óleos para produção de margarinas e foi industrializada a preparação de óleos e gorduras animais e vegetais para fins comestíveis. Contudo, este progresso tecnológico veio acompanhado de novos desafios à saúde humana (VALENZUELA, UAUY, 1999).

O desenvolvimento tecnológico no último século tem contribuído para as mudanças no padrão de consumo dos óleos e gorduras. A ingestão de gorduras *trans*, por exemplo, encontradas principalmente em produtos contendo óleos vegetais parcialmente hidrogenados, e a ingestão de ácidos graxos da série ω -6, encontrados em óleos vegetais e produtos animais derivados de alimentação por grãos em granja, têm aumentado desde os avanços industriais ocorridos a partir da era industrial, causando desequilíbrios metabólicos e problemas nutricionais. Estes desequilíbrios têm levado os nutricionistas a recomendar o aumento da ingestão de ácidos graxos da série ω -3 (SIMOPOULOS, 2000). O interesse pela redução nos níveis de isômeros *trans* tem aumentado nos últimos anos no Brasil em virtude da Resolução-RDC N° 360, de 23 de dezembro de 2003, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2003). Esta resolução estabelece que os teores de isômeros nos produtos alimentícios sejam declarados, sendo que as empresas têm o prazo até 31 de julho de 2006 para se adequarem às exigências. A mídia teve grande contribuição na divulgação dos efeitos deletérios dos ácidos graxos *trans* para o organismo. Como consequência houve a tendência de rejeição de muitos produtos alimentícios contendo gorduras parcialmente hidrogenadas, ricas em ácidos graxos *trans* em sua composição, pelos consumidores em nível mundial (NEIVA, 2005).

A obesidade e o sobrepeso têm alcançado proporções epidêmicas e constituem sérios problemas de saúde em muitos países na atualidade, devido à sua elevada relação causal com graves complicações clínicas (RIEBE et al., 2003).

Nas duas últimas décadas foi dada muita atenção aos efeitos negativos causados à saúde, associados ao consumo excessivo de certos óleos e gorduras,

particularmente em adultos. Recentemente, contudo, tem sido verificado que o consumo de determinados óleos e gorduras causa efeitos positivos à saúde, porque eles contêm compostos que são essenciais para o crescimento, manutenção da saúde e redução do risco de doenças, em crianças e adultos (WILLIS, MARANGONI, 1999).

Várias pesquisas realizadas nos Estados Unidos demonstraram que a maior parte da população está se tornando cada vez mais consciente sobre a relação que existe entre dieta e saúde, e acreditando que os alimentos podem reduzir o risco de diversas enfermidades que acometem a civilização moderna (HOLLINGSWORTH, 1997).

Em 1992 o United States Department of Agriculture (USDA) apresentou o Guia Prático da Pirâmide Alimentar, com o intuito de auxiliar o público a fazer opções dietéticas que manteriam a saúde e diminuiriam o risco de doenças crônicas. As recomendações básicas eram que as gorduras fossem evitadas, mas que houvesse grande consumo de carboidratos. O objetivo era reduzir o consumo total de gorduras saturadas, responsáveis pela elevação dos níveis de colesterol sanguíneo. Entretanto, pesquisadores da área de saúde e nutrição constataram que o consumo elevado de carboidratos refinados, como o pão branco, o arroz branco e as massas, podem desequilibrar gravemente os níveis de glicose e insulina do organismo, aumentando as taxas de obesidade e os índices de mortalidade por doenças cardiovasculares e outras enfermidades crônico-degenerativas (WILLET, STAMPFER, 2003).

Em decorrência destas constatações, estes pesquisadores propuseram uma nova pirâmide alimentar que substituísse os carboidratos refinados por cereais integrais e gorduras saudáveis, mono ou poliinsaturadas, reduzindo, desta forma, o risco de doenças cardiovasculares, que são a principal causa de mortalidade em nível mundial, seguida pelo câncer. Houve incentivo para o consumo de óleos vegetais como de canola, soja, milho, girassol, amendoim e azeite de oliva; e recomendações para que fossem evitados os carboidratos refinados, as gorduras saturadas de origem animal como a manteiga, as gorduras parcialmente hidrogenadas e as carnes vermelhas. As frutas, verduras e legumes continuaram sendo recomendados em abundância. A nova pirâmide alimentar proposta faz uma

distinção entre tipos saudáveis e prejudiciais de lipídios e carboidratos (WILLET, STAMPFER, 2003).

Tradicionalmente os nutricionistas têm recomendado o consumo de certos tipos de alimentos e alertado para a restrição de outros. As recomendações nutricionais básicas apontam para dietas com baixos teores de gorduras, uma vez que o reduzido valor calórico implica em maior probabilidade de evitar doenças crônicas relacionadas à alimentação (SAHER et al., 2004).

Nas populações ocidentais, o consumo diário de lipídios corresponde à cerca de 40 a 50% do valor calórico total da dieta. Os componentes lipídicos mais importantes quantitativamente são os triacilgliceróis, com consumo de 100g por dia, ou mais, no caso de atividade física intensa. Além disso, a dieta contém outros lipídios que estão presentes em menores quantidades, como os fosfolipídios que correspondem a 5g por dia e quantidades menores de glicolipídios, esteróis (como o colesterol e seus ésteres), ácidos graxos livres e vitaminas lipossolúveis como a A, D, E e K. De acordo com os órgãos mundiais de saúde, as recomendações dietéticas para o total de calorias ingeridas diariamente indicam que 50 a 55% deve ser proveniente dos carboidratos, até no máximo 30% dos lipídios e apenas 15% das proteínas (MU, HOY, 2004).

A utilização de lipídios em nutrição clínica é de grande importância, visto que a gordura é a maior reserva energética corporal e cada grama oxidada fornece cerca de 9,0 kcal, tendo, portanto alta densidade calórica. Dos lipídios disponíveis como fonte calórica, os triacilgliceróis (TAG) são o maior exemplo e se diferenciam de acordo com o tamanho de suas cadeias. Os ácidos graxos de cadeia longa (AGCL) são os mais encontrados na alimentação normal, enquanto que os de cadeia média (AGCM), apesar de suas vantagens clínicas, compõem cerca de 3% da constituição lipídica de uma refeição (D'AGOSTINI, 2001).

1.1. ALIMENTOS FUNCIONAIS OU NUTRACÊUTICOS

1.1.1. Definição e Considerações Gerais

O termo “nutracêutico” foi registrado em 1989 pela Fundação para Inovação da Medicina, em Nova York, nos Estados Unidos, para denominar a área de pesquisa biomédica associada aos alimentos que estava crescendo de forma acelerada (ANDLAUER, FÜRST, 2002).

A portaria nº 398 de 30/04/1999 (BRASIL, 1999) da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) do Ministério da Saúde do Brasil apresenta a definição legal de alimento funcional: "alimento funcional é todo aquele alimento ou ingrediente alimentício que, além das funções nutricionais básicas, quando consumido como parte da dieta usual, produz efeitos metabólicos e/ou fisiológicos e/ou efeitos benéficos à saúde, devendo ser seguro para consumo sem supervisão médica”.

A Resolução ANVISA/MS nº 18, de 30/04/1999 (BRASIL, 1999) (republicada em 03/12/1999) aprovou o regulamento técnico que estabelece as diretrizes básicas para análise e comprovação de propriedades funcionais e/ou de saúde alegadas em rotulagem de alimentos.

A Resolução ANVISA/MS nº 19, de 30/04/1999 (BRASIL, 1999) (republicada em 10/12/1999) aprovou o regulamento técnico de procedimentos para registro de alimento com alegação de propriedades funcionais e/ou de saúde em sua rotulagem.

Alimentos funcionais ou nutracêuticos são termos que foram incluídos ao vocabulário da área de nutrição durante os últimos vinte anos. São alimentos ou ingredientes de alimentos que podem proporcionar efeitos metabólicos e/ou fisiológicos benéficos à saúde, incluindo a redução do risco de doenças, além de satisfazer os requerimentos nutricionais básicos (LOSSO, 2003).

Os alimentos funcionais apresentaram um novo tipo de apelo à saúde pela promessa de efeitos específicos proporcionados por determinados produtos ou componentes alimentares. Estes alimentos prometem benefícios relativamente rápidos, normalmente traduzidos por mudanças em aspectos fisiológicos como nos níveis de colesterol sanguíneo ou redução da pressão arterial quando esta estiver elevada (SAHER et al., 2004).

Um alimento pode ser considerado como funcional se for satisfatoriamente demonstrado que ele pode afetar benéficamente uma ou mais funções no organismo, além de apresentar efeitos nutricionais adequados. Os alimentos funcionais têm permitido aos consumidores aumentar as opções de escolha dos produtos alimentícios, possibilitando atender melhor às suas necessidades metabólicas individuais (URALA, LÄHTEENMÄKI, 2004; DIPLOCK et al., 1999).

Os alimentos funcionais são novos produtos que requerem tecnologias sofisticadas para a sua produção. A maioria das pesquisas realizadas tem se concentrado nos seus possíveis efeitos sobre a saúde. Contudo, muito pouco é ainda conhecido sobre as reações dos consumidores a este tipo de alimentos ou sobre a identificação dos segmentos da população que se interessam pelos nutracêuticos (SAHER et al., 2004).

A indústria alimentícia mundial fatura cerca de US\$ 2,2 trilhões/ano. Nos Estados Unidos, o mercado de alimentos funcionais movimenta até 32 US\$ bilhões/ano, enquanto no Japão atinge US\$ 4 bilhões/ano (URALA, LÄHTEENMÄKI, 2004; URALA, LÄHTEENMÄKI, 2003).

Mais importante, entretanto, é o potencial que apresentam os alimentos funcionais de reduzirem o risco de doenças, promoverem a saúde e diminuir os custos dos cuidados com a saúde (HASLER, 1998).

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

O crescente interesse científico nos alimentos funcionais representa grande desafio para os nutricionistas, médicos, tecnólogos e engenheiros de alimentos. As autoridades em saúde pública consideram a redução do risco de doenças com nutracêuticos um instrumento poderoso na manutenção da saúde, qualidade de vida e longevidade humana (ANDLAUER, FÜRST, 2002).

As margarinas contendo ésteres de fitosteróis constituem um exemplo de alimento funcional lipídico. Diversas pesquisas têm demonstrado o efeito clínico da diminuição dos níveis de colesterol pelo uso de margarinas contendo ésteres de

fitosteróis (90% de sitostanol e 6% de campestanol). Foi constatado que o uso regular e em longo prazo destas margarinas pode reduzir os níveis totais de colesterol em até 10%. Os fitostanóis são obtidos pela hidrogenação de fitosteróis de “tall oil”, posteriormente esterificados com ácidos graxos do óleo de colza. Os fitosteróis contêm 28 (campesterol - grupo metila na cadeia lateral) e 29 (sitosterol - grupo etila na cadeia lateral) carbonos, enquanto o colesterol contém 27 carbonos, o que os tornam mais hidrofóbicos que o colesterol. O sitostanol é mais efetivo do que os outros fitosteróis ao evitar a absorção do colesterol e apresenta a vantagem de não ser absorvido, o que evita alguns efeitos colaterais dos altos níveis de fitosteróis no sangue. Estima-se que 10% de redução no nível de colesterol plasmático resulta em 50% de redução das doenças cardíacas na idade de 50 anos, diminuindo para 20% de redução na idade de 70 anos (MOREAU, NORTON, HICKS, 1999).

1.2. LIPÍDIOS ESTRUTURADOS

1.2.1. Definição, Aplicações, Síntese e Produtos Comerciais

O consumo de lipídios e seus efeitos sobre a saúde humana têm sido na atualidade um dos principais pontos de interesse da pesquisa em nutrição. A partir da revolução industrial e, particularmente, nos últimos 150 anos, maiores mudanças ocorreram tanto na quantidade como no tipo de gordura consumida (LICHENSTEIN, 1999).

Os primeiros estudos relacionando modificações na estrutura molecular dos lipídios com alterações nos seus efeitos biológicos e conseqüentemente sobre a saúde dos indivíduos foram realizados por SPRITZ, MISHKEL (1969).

Apesar disso, o papel dos diferentes ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados no metabolismo humano ainda não está completamente estabelecido (MANCINI-FILHO, 2001).

Lipídios estruturados são definidos como triacilgliceróis reestruturados ou modificados obtidos através de interesterificação química ou enzimática, ou ainda por engenharia genética, com a finalidade de alterar a composição em ácidos graxos e/ou sua distribuição posicional na molécula de glicerol. São sintetizados com o

objetivo de obter lipídios nutracêuticos ou funcionais, que podem proporcionar benefícios específicos para a saúde, bem como melhorar ou modificar as características físicas e químicas dos triacilgliceróis, além de alterar ou incrementar as propriedades nutricionais dos alimentos (D'AGOSTINI, GIOIELLI, 2002; GIOIELLI, 2002).

Eles podem ser sintetizados com o propósito de melhorar ou modificar as características físicas (polimorfismo natural, pontos de amolecimento e de fusão, conteúdo de gordura sólida, viscosidade e consistência) e/ou químicas (estabilidade oxidativa) dos triacilgliceróis, bem como para modificar uma ou mais propriedades nutricionais (presença ou ausência de ácidos graxos saturados ou ácidos graxos insaturados de fácil absorção e digestão). Com o aumento do conhecimento sobre os efeitos dos ácidos graxos relacionados ao comprimento de cadeia carbônica, grau de insaturação e distribuição estereoespecífica dos ácidos graxos na molécula do glicerol, no metabolismo e saúde, há crescente interesse em usar óleos e gorduras para a redução do risco de doenças, bem como para a melhoria da saúde (WILLIS, LENCKI, MARANGONI, 1998; GIOIELLI, 2002).

Lipídios estruturados são normalmente misturas de triacilgliceróis modificadas para apresentar composição particular em ácidos graxos ou triacilgliceróis, a fim de obter alguma propriedade desejável, como valor calórico reduzido ou comportamento de fusão alterado. Alguns destes efeitos são obtidos por produtos que não apresentam estrutura de triacilgliceróis, como o Olestra (poliéster de sacarose com 6 a 8 grupos acil por sacarose; não é metabolizado e tem valor calórico zero) e Sorbestrin (poliéster de sorbitol que contém ácidos graxos de cadeia longa; é um óleo que apresenta estabilidade térmica sendo adequado para substituição de óleos vegetais em molhos, alimentos cozidos e fritos) (GUNSTONE, 1998; GIOIELLI, 2002).

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

As propriedades nutricionais são importantes em lipídios estruturados, alimentos funcionais, fórmulas infantis, suplementos alimentares e em nutracêuticos para prevenção e manutenção da saúde (HAUMANN, 1997).

O valor nutricional de um triacilglicerol depende tanto da composição em ácidos graxos como da distribuição posicional dos grupos acil na molécula (MU, XU, HOY, 1998). A composição molecular dos triacilgliceróis é importante porque a biodisponibilidade depende deste fator, uma vez que apenas a composição em ácidos graxos pode não ser suficiente para definir o valor nutricional (GUNSTONE, 1998).

Lipídios estruturados específicos, tais como os obtidos através de misturas físicas de óleos vegetais convencionais e posterior interesterificação, têm sido utilizados em estudos de absorção e empregados em nutrição clínica, justamente devido às propriedades desejáveis de seus ácidos graxos sobre a saúde (D'AGOSTINI et al., 2001a,b; GIOIELLI, 2002). Além disso, estes lipídios apresentam a vantagem de não possuírem ácidos graxos *trans* em sua estrutura molecular, ao contrário do que ocorre com as gorduras parcialmente hidrogenadas (PADOVESE, MANCINI-FILHO, 2002).

Muitos esforços tem sido realizados na produção de lipídios estruturados utilizando ácidos graxos de cadeia média (AGCMs) e ácidos graxos poliinsaturados (PUFAs). Os ácidos graxos de cadeia curta (AGCCs) e os AGCMs são metabolizados de forma diferente dos ácidos graxos de cadeia longa (AGCLs) e têm sido utilizados como rápida fonte de energia para bebês prematuros e pacientes com anorexia, desnutrição, ou com doenças relacionadas à má absorção lipídica. Os PUFAs, especificamente os ácidos docosahexaenóico (DHA), eicosapentaenóico (EPA) e araquidônico (AA) são importantes no crescimento e desenvolvimento infantis, bem como têm sido associados à redução dos riscos de doenças cardiovasculares em adultos. Com base nos requerimentos nutricionais dos componentes individuais lipídicos pelos diferentes segmentos da população, incluindo crianças, adultos, idosos e enfermos, lipídios especiais podem ser formulados para atender a todas estas necessidades. Pelo uso de novas fontes especiais de lipídios e técnicas de modificação de óleos e gorduras, as concentrações de AGCCs, AGCMs, AGCLs saturados e ácidos graxos

poliinsaturados de cadeia longa (LCPUFAs), assim como de colesterol, podem ser variadas a fim de atender às necessidades nutricionais individuais para cada um destes grupos (WILLIS, LENCKI, MARANGONI, 1998).

É benéfico incorporar ácidos graxos de cadeias longas (AGCLs) monoinsaturados e poliinsaturados na posição sn-2 devido à baixa atividade da lipase pancreática com relação a estes ácidos graxos quando eles estão presentes nas posições sn-1 e sn-3 dos triacilgliceróis. Na posição sn-2 o ácido graxo está mais biodisponível devido à ação das lipases, sendo mais facilmente absorvido como 2-monoacilglicerol (D'AGOSTINI, GIOIELLI, 2002; GIOIELLI, 2002).

Lipídios estruturados contendo ácidos graxos de cadeia média nas posições sn-1,3 e um ácido graxo monoinsaturado, como o ácido oléico (ω -9), na posição sn-2 dos triacilgliceróis apresentam as vantagens de proporcionar rápida fonte de energia e auxiliar na redução do risco de enfermidades cardiovasculares. Contudo, este tipo de lipídio modificado não apresenta ácidos graxos essenciais (AGEs) em sua estrutura molecular, sendo necessária à suplementação da dieta com ácidos graxos das séries ω -3 e ω -6 (KAPLAN, GREENWOOD, 1998).

Evidências no metabolismo lipídico apontam para o fato de que os ácidos graxos saturados de cadeia longa, como o esteárico e palmítico, são pouco absorvidos pelo trato digestivo quando comparados aos ácidos graxos insaturados ou saturados de menor cadeia carbônica (KOSMARK, 1996).

A concentração do colesterol sanguíneo aumenta duas vezes quando o consumo de ácidos graxos saturados é maior do que o consumo de ácidos graxos poliinsaturados. Já os ácidos graxos monoinsaturados têm efeito hipocolesterolêmico intermediário (KRIS-ETHERTON, YU, 1997). Contudo, tem sido demonstrado que o ácido esteárico apresenta efeito neutro sobre os níveis séricos de colesterol, ao contrário dos ácidos mirístico, láurico e palmítico (COWLES et al., 2002).

1.2.2. Aplicações Clínicas

As vantagens clínicas dos lipídios estruturados são a melhora na função imunológica, a diminuição dos riscos de câncer, a redução no risco de trombose, a diminuição dos níveis de colesterol sanguíneo e a melhora no balanço de nitrogênio (MU, PORSGAARD, 2005; KENNEDY, 1991).

Os lipídios estruturados melhoram a função imunológica, pois o excesso de ácido araquidônico leva a um excesso de eicosanóides, que podem suprimir funções imunológicas como a produção de anticorpos; diminuem o risco de câncer, pois dietas usadas para diminuir os níveis de colesterol plasmático, como aquelas ricas em ácidos graxos poliinsaturados, colocam os pacientes em maior risco para certos tipos de câncer que parecem estar associados à supressão da função imunológica; ajudam a prevenir a trombose, que é a formação de coágulos de sangue que podem bloquear as artérias cardíacas, cerebrais ou em outras partes do corpo. O excesso de ácido araquidônico pode levar a níveis excessivos de tromboxano TXA₂, que causa os coágulos; melhoram o balanço de nitrogênio, pois os lipídios estruturados levam a maior ganho de peso e à melhora de pacientes em estado crítico de saúde (MU, PORSGAARD, 2005; KENNEDY, 1991).

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

A composição e a posição dos ácidos graxos nos triacilgliceróis podem afetar intensamente a biodisponibilidade e a digestibilidade das gorduras, tanto em crianças como em adultos, uma vez que estes fatores determinam a suscetibilidade para a hidrólise pela lipase pancreática no intestino (WILLIS, LENCKI, MARANGONI, 1998).

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

Após hidrólise pela lipase pancreática, bem como pelas lipases lingual e gástrica, os AGCMs são transportados principalmente via veia porta para o fígado, ao invés da via do sistema linfático. Os ácidos graxos n-3 ou ω -3, tais como EPA (C20:5), DHA (C22:6), α -linolênico (C18:3) e monoinsaturados como o oléico (ω -9) apresentam vários efeitos benéficos no combate às doenças cardiovasculares, desordens imunológicas e renais, inflamações, alergias, diabetes e câncer. Têm sido demonstrado que o ácido palmítico é menos hipercolesterolêmico e hiperlipidêmico do que os ácidos láurico e mirístico, enquanto que o ácido esteárico parece ser neutro (LEE, AKOH, 1998).

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

Uma classe atual de nutracêuticos está representada pelos lipídios estruturados que contém ácidos graxos poliinsaturados (PUFAs), especialmente os das séries ω -3 e ω -6. Há grande interesse nos óleos de peixes que contém elevadas proporções dos ácidos eicosapentaenóico (EPA) e docosahexaenóico (DHA). É sabido que estes ácidos graxos exercem efeito protetor sobre o desenvolvimento de doenças cardiovasculares e inflamatórias, além de efeitos benéficos sobre outras

doenças crônicas. Muitas observações recentes sugerem um papel potencial dos óleos de peixe no tratamento de dermatite atópica e psoríase (ANDLAUER, FÜRST, 2002).

Muitos óleos vegetais modificados têm sido desenvolvidos e testados na nutrição e saúde humana. Contudo, nem todos podem tornar-se disponíveis para o mercado. O primeiro óleo modificado com sucesso e apresentado no mercado foi o óleo de colza com baixo teor de ácido erúcico. O ácido erúcico foi substituído pelo ácido oléico devido a preocupações de segurança alimentar. Os óleos de girassol e de açafoa alto oléico foram desenvolvidos posteriormente. Óleos e gorduras obtidos por interesterificação química ou enzimática são fortes competidores de óleos modificados obtidos pelo manejo de cultivo. Os óleos modificados foram desenvolvidos com vários propósitos, tais como para obter altos teores de ácido esteárico ou de ácidos graxos de cadeia média (AGCMs) ou ainda ácidos graxos da série ω -3 (SAKURAI, POKORNÝ, 2003).

Os primeiros lipídios estruturados foram sintetizados pela mistura de triacilgliceróis de cadeias médias (TCMs) e triacilgliceróis de cadeias longas (TCLs), com hidrólise e liberação de ácidos graxos livres, seguida pela transesterificação randômica dos ácidos nas moléculas de triacilgliceróis mistos. Isso resulta em triacilgliceróis contendo combinações de ácidos graxos de cadeias médias e longas esterificados em uma mesma molécula de glicerol. Este lipídio reestruturado apresenta propriedades químicas, físicas e fisiológicas únicas e que se diferenciam daquelas obtidas a partir da simples mistura das gorduras originais. Em nível metabólico, eles são rapidamente absorvidos e metabolizados, proporcionando rápida fonte energética, uma vez que não são transportados pelos quilomicrons, mas sim pela veia porta até o fígado, onde irão fornecer energia. A incorporação dos ácidos linoléico, araquidônico, α -linolênico ou EPA na posição sn-2 dos triacilgliceróis através de lipases sn-1,3 ou sn-2 específicas está sendo avaliada para propósitos específicos como a absorção de ácidos graxos essenciais em casos de câncer, queimaduras e disfunção imune (STEIN, 1999).

TSO et al. (1995); TSO, LEE, DeMICHELE (1999); TSO, LEE, DeMICHELE (2001) e PHAN, TSO (2001) em estudos com modelos animais (ratos) demonstraram que a digestão, absorção e transporte linfático de lipídios e ácidos

graxos essenciais provenientes de triacilgliceróis estruturados obtidos a partir de óleo de peixe e TCMs foram significativamente maiores que para a mistura física equivalente. Estes autores também concluíram que os triacilgliceróis estruturados proporcionam aumento potencial da absorção linfática de vitaminas lipossolúveis como o tocoferol e o retinol em estados clínicos normais ou de má absorção de gordura. Além disso, constataram que triacilgliceróis estruturados contendo C8:0 nas posições sn-1,3, e C18:2 na posição sn-2 podem apresentar desvantagens para uso como fonte lipídica exclusiva na dieta, devendo ser suplementados com triacilgliceróis de cadeia longa poliinsaturados como os que fornecem ácidos graxos da série ω -3.

1.2.3. Síntese

Enquanto que a modificação genética de sementes oleaginosas e outras novas fontes de componentes lipídicos específicos ainda estão sendo pesquisadas e desenvolvidas, as reações de interesterificação química e catalisada por enzimas têm estado na dianteira da tecnologia de modificação lipídica. O fracionamento de óleos e gorduras realizado para obter frações com diferentes propriedades nutricionais tem grande potencial, contudo poucos esforços têm sido realizados na tentativa de melhor entender as aplicações nutricionais advindas deste método. A escolha das tecnologias de modificação lipídica adequadas irá depender da estrutura lipídica alvo, dos custos da produção e da demanda de consumo. Uma combinação de algumas ou de todas as técnicas atuais de modificação lipídica pode ser necessária para atingir este propósito (WILLIS, LENCKI, MARANGONI, 1998).

Os lipídios estruturados podem ser produzidos a partir de triacilgliceróis de cadeias curta, média ou longa, de gorduras vegetais ou animais. Dependendo do tipo de substrato disponível, podem ser usados os seguintes métodos de obtenção, segundo LEE, AKOH (1998):

• Esterificação Direta:

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

• Acidólise:

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

• Interesterificação Química ou Enzimática:

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

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

1.3. MATÉRIAS PRIMAS

1.3.1. TRIACILGLICERÓIS DE CADEIA MÉDIA

Os TCMs são formados por ésteres de glicerol contendo ácidos graxos com 6 a 12 átomos de carbono (LOPEZ-HERNANDES, GARCIA, HILL, 2005; COLLEONE, 2002). Estes compostos foram sintetizados em 1940 pelo pesquisador V. K. Babayan da Companhia Drew Chemical dos Estados Unidos como tentativa para encontrar usos para as frações de ácidos graxos do óleo de coco, que contêm principalmente C8:0 (ácido caprílico) e C10:0 (ácido cáprico). Os TCM tornaram-se disponíveis comercialmente em 1955 (AUERBACH et al., 2001).

Os triacilgliceróis de cadeia longa são os mais encontrados numa alimentação normal, enquanto que os de cadeia média compõem cerca de 3% da constituição lipídica de uma refeição. O processo de absorção e de digestão dos triacilgliceróis de cadeia longa depende de uma série de fatores que obrigam a existência de total integridade do aparelho digestivo dos pacientes. Basicamente este processo está subordinado aos seguintes itens (COLLEONE, 2002; D'AGOSTINI, 2001; WILLIS, LENCKI, MARANGONI, 1998):

- ✿ Emulsificação dos triacilgliceróis de cadeia longa com a bile;
- ✿ Ação da lipase pancreática;
- ✿ Desdobramento dos triacilgliceróis de cadeia longa (TCL) em ácidos graxos de cadeia longa (AGCL) e em diacilgliceróis (DG);
- ✿ Reesterificação no interior da célula da mucosa intestinal;
- ✿ Transporte através dos quilomicrons no sistema linfático;
- ✿ Entrada no hepatócito.

Os triacilgliceróis de cadeia média (TCMs) percorrem uma via metabólica mais simples, o que, em última análise, irá proporcionar benefícios ao paciente, já que sua absorção e digestão não dependem dos fatores descritos. Estas diferenças conferem aos TCMs as seguintes vantagens (MU, PORSGAARD, 2005; COLLEONE, 2002; AUERBACH et al., 2001; D'AGOSTINI, 2001; YANKAH, AKOH, 2000; WILLIS, LENCKI, MARANGONI, 1998; CARNIELLI et al., 1994):

- ✿ São hidrolisados mais rápida e completamente na luz intestinal;
- ✿ A presença de bile na luz intestinal não é necessária para que ocorra a sua absorção;
- ✿ Podem ser absorvidos na sua forma intacta pelo intestino delgado e são completamente hidrolisados nas células da mucosa intestinal;
- ✿ São mais facilmente absorvidos pelo intestino delgado, quando comparados aos TCL;

- ✦ Os ácidos graxos de cadeia média (AGCMs) derivados são transportados pela veia porta diretamente até o fígado e não pelo sistema linfático intestinal;
- ✦ Sua absorção não envolve a formação de quilomicrons;
- ✦ São mais rapidamente oxidados para obtenção de energia do que os AGCLs;
- ✦ Não tendem a se acumular no organismo sob a forma de tecido adiposo, ao contrário dos TCLs.

Os AGCMs são absorvidos através da parede intestinal sem re-síntese do triacilglicerol nas células intestinais. Os TCM sofrem, predominantemente, β -oxidação e não são estocados nas células adiposas. Conseqüentemente, os TCM constituem boa fonte de energia para pacientes com insuficiência pancreática e má absorção de gordura (TSUJI et. al., 2001; JENNINGS, AKOH, 2001).

Além das características absorptivas e digestivas superiores dos TCM, a oxidação que ocorre na mitocôndria é mais rápida e é menos provável seu depósito nos adipócitos. Após a oxidação dos TCM há produção de cetona de forma mais pronunciada do que em relação aos TCL. Desta maneira a musculatura esquelética pode utilizar cetona como fonte energética mais facilmente e, portanto, poupar a oxidação de aminoácidos de cadeia ramificada, reduzindo conseqüentemente o catabolismo protéico (D'AGOSTINI, 2001; BACH, INGENBLEEK, FREY, 1996).

Os TCM proporcionam menos calorias por grama que os TCL (8,3 kcal/g versus 9,0 kcal/g). Contudo, a quantidade de energia utilizada ou depositada por animais alimentados com dietas contendo TCM é menor que a quantidade citada devido a termogênese ou à perda de energia na forma de calor. Com base em cálculos provenientes de estudos nutricionais, tem sido proposto que o valor energético assimilável dos TCM é de 6,8 kcal/g (AUERBACH et al., 2001).

Apesar dos TCM serem gorduras saturadas, eles apresentam pequeno efeito sobre os níveis de colesterol sob circunstâncias normais. Estes compostos não causam supressão do sistema imune, como ocorre com determinados TCL. O efeito dos TCM sobre a absorção de cálcio, magnésio, fósforo e vitamina E tem sido investigada (AUERBACH et al., 2001).

Os TCM podem ser administrados por via oral, através de sondas ou misturados a outros alimentos (dietas enterais, sucos e saladas). São indicados nos casos clínicos de (D'AGOSTINI, 2001):

- ✦ Deficiência de sais biliares (insuficiência ou ausência);
- ✦ Deficiência de enzimas ou secreções pancreáticas (insuficiência ou ausência);
- ✦ Aporte energético nos estados agudos ou crônicos de desnutrição;
- ✦ Diminuição ou redução da superfície absorptiva intestinal;
- ✦ Alterações no transporte pela via linfática;
- ✦ Insuficiência ou ausência de secreções pancreáticas;
- ✦ Deficiência de lipoproteínas;
- ✦ Necessidade de maior rapidez de utilização de energia lipídica.

Os ácidos graxos essenciais são assim denominados porque o organismo humano não é capaz de sintetizá-los, sendo necessária a sua ingestão através da dieta. Os ácidos graxos essenciais (AGEs) são importantes no crescimento, manutenção e funcionamento de numerosos processos fisiológicos. O acréscimo de ácidos graxos essenciais (AGEs) aos triacilgliceróis de cadeia média (TCMs) na dieta evita que ocorra carência, pois se forem ingeridos unicamente os TCMs como apoio lipídico, surgem transtornos no organismo, exatamente devido à essencialidade dos AGE (D'AGOSTINI, GIOIELLI, 2002; STEIN, 1999; CARNIELLI et al., 1995).

1.3.2. GORDURA DE FRANGO

O setor avícola continua a crescer em nível mundial. O Brasil produziu 8,5 milhões de toneladas de carne de frango em 2004. Deste total, 6,1 milhões de toneladas foram destinadas ao abastecimento interno. O consumo per capita anual foi de 33,9 kg. Nas exportações, o Brasil ultrapassou os Estados Unidos e hoje é o maior exportador mundial de frangos. Os números em 2004 atingiram 2,5 milhões de toneladas de carnes in natura (frangos inteiros e cortes), além de 45,2 mil toneladas de produtos processados de frango, somando uma receita cambial de US\$ 2,6

bilhões. Atualmente, 124 países consomem a carne de frango produzida no Brasil (ABEF, 2005; APA, 2005).

O Brasil assumiu em 2004 a posição de maior exportador de frangos do planeta. O setor exportador de frangos consolidou-se como segundo maior no ranking da exportação do agronegócio brasileiro. As condições de clima e meio-ambiente no Brasil são ideais para a criação de frangos. Toda matéria prima necessária à produção de aves é produzida em solo brasileiro (milho e soja) (ABEF, 2005).

O crescimento na produção de carne de aves é acompanhado por maior diversificação de produtos, com maior elaboração de itens de conveniência, praticidade e valor agregado, em detrimento da comercialização de carcaças inteiras e/ou cortes. Esta tendência ocorre em razão da mudança de hábitos da população, já que a praticidade, conveniência, qualidade nutritiva e segurança alimentar, com preços acessíveis, são condições básicas para os negócios na área de alimentação. Sob este aspecto, a carne de frango tem vantagens, pois além de apresentar as referidas características, não sofre restrições religiosas ou culturais (OLIVO, 2004).

Além disso, o aumento na produção de frango foi resultado, entre outros fatores, da redistribuição de renda decorrente do programa de estabilização econômica implantado em 1994, que permitiu maior acesso da população a alimentos mais ricos em proteínas, situando o país como sexto maior consumidor per capita de frangos do mundo e o terceiro maior consumidor de frango do mundo (ANÔNIMO, 2004).

A tendência é que o mercado consumidor externo compre mais partes do frango, aumentando desta forma a geração de resíduos orgânicos, como a gordura abdominal. Em muitos países da América Latina ainda não existe um procedimento definido sobre o reaproveitamento dos resíduos orgânicos, como por exemplo os dejetos de origem animal gerados nos matadouros municipais e particulares. O manejo e aproveitamento destes dejetos poderiam constituir um fator de ingresso econômico adicional para a população com acesso a este tipo de material, e ainda a sua reutilização diminui os efeitos contaminantes decorrentes de sua acumulação.

Nos países latino-americanos, onde a administração municipal é responsável pelos matadouros, e os recursos técnicos e econômicos não são suficientes, gera-se

um serviço inadequado de dejetos como vísceras, sangue, gordura e conteúdo ruminal. A presença destes matadouros nas pequenas e grandes cidades constitui um dos principais focos de contaminação dos recursos naturais como água, ar e solo (CHIU, GIOIELLI, SOTERO SOLIS, 2002).

O manejo apropriado destes resíduos não compreende exclusivamente a coleta e distribuição, mas também sua redução, reutilização, recuperação e reciclagem. Estas atividades permitem transformar estes produtos, normalmente considerados como dejetos ou descartes, em um recurso econômico que pode ser muito bem aproveitado. A matéria orgânica, em especial as gorduras, pode ser adequadamente aproveitada como ingrediente na elaboração e formulação de alimentos balanceados para animais como suínos, coelhos, cavalos, gado e aves, bem como na formulação de alimentos para trutas, tilápias e camarões. Além disso, pode ser útil para a produção de alimentos industrializados, como por exemplo, embutidos cárneos, e, também, na indústria cosmética.

O frango em cortes consiste em peito, coxa, sobrecoxa e asa, que são as partes mais exportadas. No Japão, a preferência dos consumidores é por coxas de frango, enquanto na Espanha é por peitos de frango. As sobras dos cortes deste processo, como o dorso, são utilizadas como matéria-prima para produção de carne de frango mecanicamente separada. É comum a retirada, ainda na linha de processamento, da gordura abdominal, da glândula de óleo da sambiquira e da pele do pescoço. Em 100 kg de dorso são retirados aproximadamente 30 kg de gordura abdominal, enquanto que no frango abatido, na faixa de peso entre 1,5 a 1,8 kg, há cerca de 2 a 2,5% de gordura abdominal (CHIU, GIOIELLI, SOTERO SOLIS, 2002; CHIU, 2001).

Segundo CHIU, GIOIELLI (2002a, b), a gordura de frango apresenta-se líquida ou semi-líquida à temperatura ambiente, podendo ser utilizada para diversos fins culinários, tais como condimentos, bolos e frituras. Além disso, também pode ser utilizada para melhorar a consistência de cremes cosméticos. Na elaboração de massas, seu comportamento é superior ao óleo de algodão e à gordura suína.

De acordo com ARNAUD et al. (2004) existe um mercado crescente para 100% dos produtos avícolas, especialmente porque estes produtos não são proibidos por nenhuma religião. A gordura de frango pode ser incorporada em

produtos de “delicatessen” como carnes. Ela apresenta substancial valor nutritivo devido ao seu alto conteúdo em ácidos graxos insaturados.

GROMPONE et al. (1994) afirmaram que a gordura de frango, sendo rica nos ácidos palmítico e palmitoléico, favorece a sua possibilidade de emprego na fabricação de margarinas. O baixo teor de triacilgliceróis trissaturados (3%) explica a baixa proporção de gordura sólida à temperatura ambiente em gorduras de frangos e patos (3 e 10% à temperatura de 20°C, respectivamente) (CHIU, GIOIELLI, SOTERO SOLIS, 2002; VIAU, GANDEMER, 1991). GROMPONE et al (1994) constataram que a gordura de frango do Uruguai apresenta grandes quantidades de ácidos graxos poliinsaturados (29,6%), sendo principalmente representados pelos ácidos linoléico (26,9%) e linolênico (2,7%). O processo de fracionamento térmico foi estudado pelos autores, que empregaram temperaturas de 9°C e de 13°C. A estas temperaturas foram obtidas frações de oleína e de estearina ricas em ácidos graxos poliinsaturados, sendo que estes estiveram em maior proporção quando comparados às mesmas frações obtidas pelo fracionamento a temperaturas mais elevadas.

De acordo com CHIU, GIOIELLI, SOTERO SOLIS (2002), para algumas matérias-primas, em especial a gordura de frango, torna-se conveniente modificar o conteúdo em frações de baixos pontos de fusão, de modo a melhorar seu comportamento térmico. Para isso, o fracionamento térmico controlado ou uma hidrogenação adicional podem ser utilizados a fim de obter frações mais duras que permitam manter as características organolépticas sem influenciar negativamente a estabilidade frente à variação de temperatura.

CHIU, GIOIELLI (2001) determinaram a influência da temperatura nas propriedades de “stress”, firmeza e energia de penetração das misturas binárias da gordura abdominal de frango com gordura de toucinho, em diversas temperaturas. Também foram verificadas as interações entre estas gorduras. O aumento da temperatura de análise causou diminuição dos valores de firmeza e de energia necessária para a penetração, em função da redução do conteúdo de gordura sólida e alterações na rede cristalina. CHIU, GIOIELLI (2002a,b) analisaram as interações que ocorrem em misturas binárias de gorduras de frango e toucinho quanto a sua propriedade de consistência em diferentes temperaturas. Os resultados

demonstraram que ocorreu efeito eutético entre as estearinas obtidas no fracionamento da gordura de frango e a gordura de toucinho. Por outro lado, nas misturas entre gordura de frango e gordura de toucinho ocorreu a formação de compostos.

De acordo com LEE, FOGLIA (2000a) a gordura de frango contém cerca de 60% de ácidos graxos insaturados, sendo, portanto, altamente insaturada quando comparada ao sebo bovino. Entre os ácidos graxos insaturados, os monoinsaturados (AGMI), tais como o ácido oléico, são considerados desejáveis no que tange à redução do risco de doenças da artéria coronária, pois reduzem os níveis de colesterol no sangue em indivíduos não-hipertrigliceridêmicos. Devido à importância destes ácidos graxos na dieta, tem sido recomendado que sua ingestão seja correspondente à metade do total de calorias ingeridas a partir das gorduras totais. A gordura de frango é considerada uma fonte de AGMI, uma vez que apresenta teores em torno de 45% a 50%, enquanto que o sebo bovino apresenta somente 30% a 40% destes ácidos graxos. LEE, FOGLIA, (2000b) pesquisaram a modificação da gordura de frango através da incorporação do ácido caprílico aos seus triacilgliceróis a fim de produzir lipídios estruturados, obtidos por interesterificação. Estes lipídios funcionais apresentaram em sua composição ácidos graxos monoinsaturados e ácidos graxos de cadeia média. Os ácidos graxos saturados na gordura de frango estão principalmente localizados nas posições sn-1 e sn-3 dos triacilgliceróis, podendo ser seletivamente substituídos por ácidos graxos mais nutricionalmente desejáveis através da acidólise enzimática, utilizando-se uma lipase sn-1,3-regioseletiva.

A gordura abdominal de aves é um subproduto com utilização pouco explorada pelas indústrias de alimentos, mas com grande potencial por apresentar baixo custo e propriedades físico-químicas adequadas. WEBER et al. (2005) relataram a aplicação de gordura abdominal de frangos em mortadela. Estes autores avaliaram parâmetros sensoriais, microbiológicos e físico-químicos. Os resultados dos referidos parâmetros encontraram-se dentro dos valores estabelecidos pela legislação vigente. Os autores concluíram que a gordura abdominal de frangos pode ser utilizada para a produção de mortadelas, pois não causa alterações sensoriais e físico-químicas em mortadelas de frango.

1.4. MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

Para atender às diversas aplicações comerciais, os óleos e gorduras devem respeitar exigências específicas para cada caso. Estas, nem sempre podem ser satisfeitas por produtos obtidos da natureza ou por aqueles cujas fontes naturais são mal aproveitadas ou existem em pequenas quantidades, sendo exemplos típicos a gordura de cacau e a manteiga derivada do leite. Para suprir essas necessidades do mercado e para fornecer produtos uniformes a partir de matérias-primas variáveis, técnicas de modificação de óleos e gorduras permitem maior flexibilidade de escolha da matéria-prima e ajudam a equilibrar as tendências entre a disponibilidade local e demanda. Esta tecnologia traz também vantagens aos consumidores, pois permite a fabricação de produtos de qualidade constante a preços razoáveis (HOFFMANN, 1989).

No estágio atual, esses métodos estão tão firmemente estabelecidos, e são aplicados em escala tão grande, que seria praticamente impossível atender aos padrões de mercado sem o uso de técnicas de modificação, como mistura, fracionamento, interesterificação e hidrogenação.

1.4.1. MISTURA DE ÓLEOS E GORDURAS

Na formulação de produtos gordurosos, é comum a mistura de óleos e gorduras, para se alcançar as especificações do produto final (SMALLWOOD, 1989). 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.

A interação dos triacilgliceróis é um dos principais fatores que influenciam o comportamento das matérias graxas e seus comportamentos de fusão e cristalização. No caso de sistemas com dois componentes, TIMMS (1984), GIOIELLI (1996); GRIMALDI (1999) e D'AGOSTINI (2001) citaram 3 casos de sistemas binários de acilgliceróis que podem ser observados:

Soluções sólidas contínuas – formadas por triacilgliceróis muito similares com compatibilidade total entre os componentes. A similaridade é em relação ao ponto de fusão, volume molecular e forma polimórfica. Como exemplo, pode ser citado o sistema POS/SOS. Os termos solução sólida ou cristais mistos referem-se a uma mistura íntima, no estado molecular, de dois ou mais componentes. Devido 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. O termo eutético, de origem grega “eu tektos” significa fusão fácil e é a mistura de componentes que possui a menor temperatura de cristalização no sistema.

Formação de compostos – neste caso de sistema binário, os componentes empacotam-se formando compostos de maior ponto de fusão.

1.4.2. FRACIONAMENTO DE ÓLEOS E GORDURAS

Fracionamento é um processo de modificação completamente reversível que envolve uma cristalização parcial seguida da separação por filtração das frações sólidas e líquidas (CHIU, GIOIELLI, SOTERO SOLIS 2002; PARMENTIER, 2000; DEFFENSE, 2000).

As técnicas de fracionamento de óleos e gorduras animais e vegetais têm evoluído, alcançando níveis importantes de aperfeiçoamento tecnológico. As diferenças resultantes nas frações dependem das características e dos parâmetros de ajuste do processo, enquanto que a eficiência da separação do líquido (oleína) da fase cristalina (estearina) influencia a qualidade da fração sólida (BREITSCHUH, WINDHAB, 1998; BREITSCHUH, WINDHAB, 1996,).

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. O êxito de tal processamento depende, em grande parte, do programa de resfriamento a que o sistema é submetido. A curva de resfriamento regula a velocidade de resfriamento e o tempo de permanência do óleo no

cristalizador em cada etapa, com os propósitos de obter cristais mais facilmente filtráveis e com baixo nível de retenção de líquido (GROMPONE et al., 1994).

As diferenças resultantes nas frações dependem das características e dos parâmetros de ajuste do processo, enquanto que a eficiência da separação do líquido (oleína) da fase cristalina (estearina) influencia a qualidade da fração sólida (BREITSCHUH, WINDHAB, 1998).

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

- ✦ Remoção de pequenas quantidades de compostos de alto ponto de fusão, que são triacilgliceróis ou compostos não-triglicéridicos de um óleo, de modo que o mesmo se torne límpido, evitando a solidificação de alguns componentes à 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 mais aproximada e propriedades de fusão rápida. Apropriados para uso em chocolates e produtos de confeitaria, assim como em gorduras de cobertura.

BREITSCHUH, WINDHAB (1998) citaram que a etapa de cristalização geralmente pode ser dividida em três processos característicos: supersaturação, nucleação e crescimento. Segundo DEFFENSE (1987), os fatores que afetam a formação e o crescimento dos cristais são: composição do óleo, polimorfismo, velocidade de resfriamento, velocidade de agitação, gradiente de temperatura e a intersolubilidade.

O fracionamento a seco é apenas uma da série de técnicas de separação que estão baseadas principalmente na propriedade dos óleos e gorduras de formar cristais. Este tipo de fracionamento é o processo mais simples e barato de cristalização fracionada que é conhecido como tecnologia “natural” (aquela que não utiliza produtos químicos, não produz efluentes e não tem perdas). Ao contrário de processos tais como a hidrogenação, a interesterificação, o fracionamento por

solvente ou detergente, o fracionamento a seco não utiliza nenhum composto químico adicional. Ele consiste simplesmente de cristalização controlada da gordura fundida, conduzida de acordo com um resfriamento específico controlado. A gordura cristalizada é, então, filtrada, dando origem às frações denominadas estearinas e oleínas (ARNAUD et al., 2004; GIBON, TIRTIAUX, 2002).

1.4.3. INTERESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

Interesterificação é um método de modificação de óleos e gorduras em nível intermediário de intensidade das alterações produzidas, pois os ácidos graxos permanecem inalterados, mas são redistribuídos nas ligações éster, criando novas estruturas. A interesterificação compreende três processos (SONNTAG, 1982):

- ✦ Acidólise: intercâmbio entre uma gordura e ácidos graxos livres. Como exemplo, introdução de ácidos graxos de baixo peso molecular em gordura com ácidos graxos maiores.
- ✦ Alcoólise: intercâmbio entre uma gordura e um álcool. Como exemplo, com glicerol, para produzir mono e diacilgliceróis (emulsificantes) ou com metanol, para produzir ésteres metílicos (combustível).
- ✦ Transesterificação: rearranjo dos ácidos graxos em triacilgliceróis, ao acaso, até a obtenção do equilíbrio (randomização), alterando as propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras, com aplicações em margarinas e substitutos da manteiga de cacau.

Transesterificação, também chamada indistintamente como interesterificação, pode ser entendida como a quebra de um triacilglicerol específico com remoção de um ácido graxo ao acaso, embaralhamento deste com o restante dos ácidos graxos, e sua substituição ao acaso por outro ácido graxo. Pode ser intra ou inter-moléculas de triacilgliceróis (GUNSTONE, 2001, O'BRIEN, 1998).

Como a interesterificação ao acaso provoca modificações nas propriedades dos óleos e gorduras naturais, isto significa que a distribuição original dos ácidos graxos nos triacilgliceróis não é ao acaso. Em óleos e gorduras naturais,

normalmente os ácidos graxos obedecem a certas tendências de distribuição entre as hidroxilas do glicerol (BROCKERHOFF, 1971).

A interesterificação pode ocorrer a altas temperaturas (300°C ou mais), mas é muito demorada e normalmente acompanhada de decomposição e polimerização. O uso de catalisadores acelera a reação e permite diminuir a temperatura do processo. Os mais usados são os alquilatos metálicos (metóxido ou etóxido de sódio), seguidos dos metais sódio, liga sódio-potássio e dos hidróxidos de sódio ou potássio em combinação com glicerol (BOCKISCH, 1998; O'BRIEN, 1998; HUSTEDT, 1976).

A legislação brasileira, através da Resolução RDC nº 248, de 13 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2005), estabelece o emprego do metilato de sódio como agente de interesterificação.

O óleo a ser modificado deve estar seco e bem refinado (baixos índices de acidez e de peróxido), visto que a água, os ácidos graxos livres e os peróxidos atuam como veneno dos catalisadores. O metilato de sódio é normalmente usado na proporção de 0,2-0,4% em relação ao óleo e apresenta as seguintes vantagens: fácil manuseio, baixo preço, inicia a reação em temperaturas baixas como 50-70°C e pode ser facilmente removido após a reação por lavagem com água (SREENIVASAN, 1978).

Os métodos utilizados para comprovar a ocorrência da reação e detectar o ponto final são os seguintes (GIOIELLI, BARUFFALDI, 1988):

- ✦ Alteração na cor;
- ✦ Ponto de fusão;
- ✦ Conteúdo de gordura sólida;
- ✦ Análise da composição em acilgliceróis.

A interesterificação envolve três etapas importantes: pré-tratamento do óleo, reação com o catalisador e inativação do catalisador. Pode ser realizada em lotes ou de modo contínuo. O processo descontínuo consiste na secagem do óleo ou gordura sob pressão reduzida à temperatura de 120-150°C, resfriamento à temperatura de processo (50-80°C) e introdução do catalisador. Após o período de reação, o catalisador é inativado por adição de água ou ácido no sistema. O restante do

tratamento é similar a uma refinação normal (BOCKISCH, 1998; O'BRIEN, 1998; HUSTEDT, 1976).

Como a interesterificação altera as características de fusão e cristalização, ela encontra aplicação no campo dos “*shortenings*”, margarinas e substitutos da manteiga de cacau, onde estas propriedades são importantes.

De acordo com GRIMALDI, GONÇALVES, ANDO (2005), a reação de interesterificação química, apesar de bastante divulgada em termos de parâmetros de processo, deve ser sempre otimizada sob as condições de trabalho. Fatores como qualidade da matéria prima e catalisador, agitação, temperatura e tempo de reação são passíveis de interferências na qualidade do óleo final. No referido trabalho, utilizando-se como matérias-primas os óleos de palma e de palmiste, a condição escolhida como ótima foi com 0,4% de catalisador (metóxido de sódio), tempo de 20 minutos de reação e temperatura de 100°C. Estas condições foram baseadas na maior variação em triacilgliceróis quando comparado ao controle. Os valores de triacilgliceróis trissaturados variaram de 6,2 a 9,9%, mostrando que a consistência do óleo foi melhorada para a utilização em margarinas sem a formação de isômeros *trans*. Os autores concluíram que a interesterificação é uma ferramenta fundamental para o desenvolvimento de produtos gordurosos, de alta plasticidade e sem a presença de ácidos graxos *trans*.

Podem ser usadas lipases microbianas extracelulares como catalisadores para interesterificação de óleos e gorduras (BOCKISCH, 1998; O'BRIEN, 1998). A importância da biotecnologia aplicada a óleos e gorduras é fundamentada na especificidade enzimática. As enzimas podem ser não-específicas (quando hidrolisam igualmente os três ácidos graxos nos acilgliceróis), sn-1-3 específicas (quando hidrolisam os ácidos graxos ligados às posições sn-1 e sn-3 do glicerol) ou específicas em relação a determinados ácidos graxos (quando hidrolisam ácidos graxos com duplas ligações em posições definidas) (KRISHNAMURTHY, 1992).

O uso de lipases específicas propicia a formação de produtos que não podem ser obtidos pelos métodos de interesterificação química. Um exemplo de modificação enzimática é a produção de equivalentes da manteiga de cacau. Óleos e gorduras naturais contendo ácido oléico na posição sn-2 do glicerol, como uma

fração intermediária do óleo de palma, são interesterificados com ácidos palmítico ou esteárico na presença de enzima sn-1-3 estereoespecífica (KAWAHARA, 1993).

Lipídios estruturados também podem ser sintetizados por via enzimática, o que pode permitir a incorporação de ácidos graxos em posições específicas do lipídio, melhorando a funcionalidade, absorção, metabolismo e aspectos nutricionais. As possibilidades envolvem reações de esterificação, transesterificação ou acidólise (HUANG, AKOH, 1996).

Os catalisadores para o processo enzimático são preparados recobrimo materiais inorgânicos (suportes) com as lipases. Para obter alta atividade catalítica, é necessário que se hidratem as partículas com cerca de 10% de água antes do uso, pois são quase inativas na forma desidratada. Nestas condições, em que a quantidade de água no sistema é limitada, a hidrólise é minimizada e a interesterificação é a reação dominante (GIOIELLI et al., 1995). Podem ser utilizados sistemas de reação em lotes ou contínuos; estes últimos empregando leito de catalisador ativo imobilizado.

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

O interesse crescente em lipases pode também ser constatado pelo aumento no número de artigos científicos e de revisão cobrindo aspectos referentes à biologia molecular, às propriedades bioquímicas e, em particular, à sua aplicação na indústria de óleos e gorduras. Embora atualmente as aplicações industriais das lipases estejam concentradas nas indústrias de detergentes, novas aplicações vêm se estabelecendo nos mais diversos campos, tais como nas indústrias farmacêuticas, química fina, cosméticos, oleoquímica, couros, polpa de celulose e papel e nos tratamentos de resíduos industriais. As lipases vêm, deste modo, conquistando uma faixa crescente do mercado de enzimas industriais (CASTRO et al., 2004)

1.5. MÉTODOS INSTRUMENTAIS

1.5.1. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os métodos mais usados para determinação da curva de sólidos são: conteúdo de gordura sólida, através da técnica do RMN, e índice de gordura sólida, determinada pela dilatométrica ou por calorimetria diferencial de varredura (GRIMALDI, 1999).

O conteúdo de gordura sólida indica o percentual de gordura que se encontra no estado sólido a uma determinada temperatura. A espectrometria de ressonância magnética nuclear é atualmente o método de escolha na determinação desta propriedade. O método se baseia nas diferenças entre os decaimentos de energia das fases sólida e líquida de uma gordura quando exposta a um intenso pulso de radiofrequência. A medida da intensidade de energia em vários pontos do decaimento permite a determinação da quantidade de prótons presentes nas fases sólida e líquida. O método de ressonância nuclear magnética é mais rápido, mais preciso e fornece resultados mais próximos ao teor absoluto de gordura sólida em relação a técnicas como dilatométrica e análise térmica diferencial (CHIU, GIOIELLI 2002b). O conteúdo de gordura sólida é uma das propriedades determinantes da consistência, sendo o parâmetro que confere maior ou menor grau de dureza a uma determinada temperatura (GRIMALDI et al., 1998).

A proporção de gordura sólida e líquida em um *shortening*, margarina ou produto especial a uma dada temperatura apresenta uma relação importante para a performance do produto. Esta proporção não pode ser determinada pela análise de ponto de fusão ou outra análise das propriedades físicas. O procedimento de dilatométrica foi muito utilizado no passado (O'BRIEN, 1998).

O teor de gordura sólida entre 4 e 10°C determina a facilidade da espalhabilidade do produto na temperatura de refrigeração. Um teor de sólidos não superior a 32% à temperatura de 10°C, é essencial para garantir bom desempenho de espalhabilidade na temperatura de refrigeração (GRIMALDI et al., 2001a; LIDA, ALI, 1998).

De acordo com GRIMALDI (1999), o teor de sólidos a 20 e 22°C determina a espalhabilidade do produto e sua resistência contra o efeito de exsudação do óleo. Neste caso, o teor ideal não deve ser inferior a 10%. O conteúdo de gordura sólida entre 35 e 37°C determina as propriedades de aroma e maciez do produto na boca (GRIMALDI et al., 2001a).

1.5.2. TEXTURA

A textura é definida como a manifestação sensorial da estrutura de um alimento e a maneira pela qual esta reage à aplicação de uma força (CHIU, GIOIELLI, 2002a; MEULLENET et al., 1997). Alguns dos atributos sensoriais identificados como descritivos da textura de alimentos sólidos são: consistência, dureza, elasticidade, coesividade, fraturabilidade e mastigabilidade (CHIU, GIOIELLI, 2002a; MEULLENET, GROSS, 1999).

A textura de alimentos contendo lipídios, tais como chocolates, margarinas, manteigas, sorvetes e manteiga de amendoim é fortemente influenciada pela estrutura e pelas propriedades mecânicas de suas redes cristalinas lipídicas. 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 dos cristais, forma e distribuição espacial da massa cristalina (MARANGONI, 2002).

Textura e espalhamento de margarinas dependem de dois fatores dominantes, incluindo o conteúdo de gordura sólida da base gordurosa e das condições de processamento durante o resfriamento e cristalização da emulsão (GRIMALDI et al., 2001a,b; LIST et al., 1995). Devido à dificuldade em realizar comparações de medidas de dureza em margarinas, gorduras e produtos gordurosos, obtidas por penetrômetros de cone e outros instrumentos reológicos, HAIGHTON (1959) descreveu o parâmetro denominado “yield value”, considerado independente do equipamento usado.

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

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 da gordura. As gorduras comportam-se como sólidos rígidos até que a tensão de deformação exceda o “yield value”, quando começam a fluir como um líquido viscoso (CHIU, GIOIELLI, 2002a,b; D’AGOSTINI, FERRAZ, GIOIELLI, 2002b; DEMAN, BEERS, 1988).

No Quadro 1 abaixo são relacionadas as faixas de “yield value”, de acordo sua classificação.

Quadro 1. Classificação de produtos gordurosos segundo “yield value” (HAIGHTON, 1959).

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

1.5.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Nas duas décadas passadas, a calorimetria diferencial de varredura (DSC) tem sido utilizada em escala cada vez maior para a caracterização termodinâmica de óleos e gorduras comestíveis (DOLLIMORE, 1996).

O rápido crescimento em popularidade pode ser atribuído em parte à disponibilidade de instrumentos de maior sensibilidade e fácil manuseio, bem como ao “software” que proporciona análise rigorosa de dados experimentais (MA, HARWALKAR, MAURICE, 1990).

A técnica de DSC também tem sido usada para monitorar o grau de oxidação e a determinação quantitativa do total de componentes polares em óleos aquecidos (TAN, CHE MAN, 1999a, b).

De maneira geral, óleos e gorduras comestíveis são compostos de cadeias longas que apresentam propriedades particulares importantes no processamento e uso final. Para pesquisas de óleos e gorduras comestíveis à temperaturas entre – 100°C e 80°C, vários comportamentos térmicos diferentes podem ser observados (TAN, CHE MAN, 2000). O aspecto mais importante das propriedades físicas de óleos e gorduras está relacionado às mudanças de fase sólido-líquido e líquido-sólido; em outras palavras, fusão e cristalização. A cristalização de um óleo líquido resulta em contração do volume e efeito de aquecimento positivo (exotérmico). A fusão de uma gordura resulta em expansão do volume e efeito de aquecimento negativo (endotérmico).

É sabido que os comportamentos de fusão e cristalização de óleos e gorduras comestíveis são duas das importantes propriedades para a funcionalidade em vários produtos alimentícios. Estas propriedades térmicas são dependentes dos perfis de triacilgliceróis (TAG) nos óleos e gorduras comestíveis (BREITSCHUH, WINDHAB, 1996).

Em geral, óleos e gorduras podem exibir um comportamento térmico extremamente complexo, o qual será altamente dependente da composição química e do protocolo para o experimento do DSC. A princípio, o perfil térmico de óleos e gorduras comestíveis contém grande quantidade de informações referentes à natureza da transição de fase e pode servir como uma ferramenta útil para identificar um óleo ou gordura (TAN, CHE MAN, 2000).

Muitos trabalhos sistemáticos têm sido publicados sobre TAG puros como sistemas modelo (SATO, 1999). Desde que os trabalhos pioneiros na análise térmica moderna foram publicados, tem sido elucidado que o grau (índice) de varredura tem forte efeito sobre o perfil térmico de uma dada substância (HERRERA et al. 1992).

Termogramas de fusão, através de calorimetria diferencial de varredura, fornecem valiosas informações sobre como os produtos derretem na boca durante a mastigação. Os valores de área parcial, identificados sob o pico de fusão

(endotérmico), são equivalentes ao percentual de sólidos remanescentes à temperatura selecionada e este valor é mais elevado que os determinados através da ressonância magnética nuclear (ALI, DIMICK, 1994).

CEBULA, SMITH (1991) utilizaram DSC na pesquisa da influência de mudanças progressivas sobre a formulação de substitutos da manteiga de cacau e compostos com triacilgliceróis saturados e outros compostos polares, normalmente presentes em gorduras para panificação. A DSC foi considerada uma técnica sensível e mudanças no perfil térmico são atribuídas às diferenças nas composições em triacilgliceróis dos produtos.

DEMAN, DEMAN, BLACKMAN (1989) utilizaram DSC para determinação da temperatura de pico, entalpia e verificação da temperatura de cristalização de shortenings e margarinas. Em outro estudo de DEMAN, DEMAN, BLACKMAN (1991), muitos shortenings foram caracterizados obtendo-se diferentes curvas de fusão.

De acordo com GRIMALDI et al. (2001 a,b), várias técnicas instrumentais são utilizadas para o monitoramento da reação de interesterificação. Entre elas está a de DSC, que atua como importante ferramenta na investigação da transição das formas cristalinas durante a fusão das gorduras.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

♣ Sintetizar lipídios estruturados a partir de gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média através de interesterificação química, e caracterizá-los pela análise de suas propriedades físico-químicas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ♣ Analisar as interações produzidas em misturas binárias e ternárias de triacilgliceróis de cadeia média e longa pela análise das propriedades físicas e químicas das misturas;
- ♣ Realizar a modificação da gordura obtida por interesterificação química, obtendo-se lipídios estruturados, com posterior análise química e física de suas propriedades;
- ♣ Obter lipídios funcionais com características desejáveis para aplicação na formulação de alimentos e em nutrição clínica.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Foram utilizadas gordura de frango (obtida da Avícola Koka Ltda), sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média (Trigliceril®). Para a reação de interesterificação química foi utilizado metóxido de sódio (Merck) como catalisador.

3.2. Parte Experimental

3.2.1. Fracionamento

A gordura de frango (20 kg) foi submetida a um processo de fusão à temperatura de 90°C em um tacho de aço inox encamisado com capacidade de 40 L por um tempo de aproximadamente 60 minutos sob agitação constante. A seguir, a gordura foi filtrada em papel de filtro comum para a retirada de tecidos que acompanhavam o material. Foi obtido um rendimento de 80% da gordura de frango purificada. Posteriormente, foi realizado o processo de fracionamento a seco desta gordura (Figura 1).

Figura 1. Fluxograma de fracionamento a seco da gordura abdominal de frango.

O fracionamento foi realizado dentro de um tanque encamisado provido de agitação. Os parâmetros para esta curva foram: fusão da gordura a 70°C e sua permanência a esta temperatura durante 15 minutos para garantir a completa fusão de qualquer núcleo cristalino. A amostra foi resfriada a uma taxa de 3°C/h até atingir a temperatura de 20°C. O tempo de permanência neste processo foi de 16 horas até atingir 20°C e a amostra permaneceu 8 horas nesta mesma temperatura. Nesta fase ocorreu a formação dos núcleos cristalinos e a permanência da gordura nesta temperatura (20°C) proporcionou o crescimento dos cristais. A agitação foi realizada com agitador/raspador pneumático a velocidade de 10 a 20 rpm. Finalmente, numa terceira etapa, depois de concluído o processo de fracionamento, a oleína foi

separada da estearina por filtração sob pressão reduzida. Em seguida, a oleína e a estearina foram pesadas para avaliação do rendimento.

3.2.1.1. Equipamento de Fracionamento

O equipamento utilizado no processo de fracionamento apresentou as seguintes especificações (Figura 2):

- Reator de vidro encamisado com capacidade de 2,0 L;
- Agitação pneumática;
- Agitador revestido de teflon;
- Banho termostático Lauda modelo RC6;
- Programador de temperatura Lauda Modelo PM351;
- Unidade de filtração sob pressão reduzida.

Figura 2. Esquema de equipamento de fracionamento em escala piloto.

3.2.2. Mistura

As misturas foram preparadas nas proporções mencionadas na Tabela 1 após fusão completa dos cristais à temperatura de 60-70°C, sendo posteriormente armazenadas sob resfriamento. Para estudar as interações que ocorrem em misturas binárias e ternárias de gorduras foi utilizado um planejamento experimental centróide simplex de sete experimentos (amostras 1 a 7) e outros três experimentos adicionais (amostras 8 a 10) para validação do modelo (D'AGOSTINI, GIOIELLI, FERRAZ, 2002a; CORNELL, 2002; BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2001). A gordura abdominal de frango, sua estearina e os triacilgliceróis de cadeia média foram representados por x_1 , x_2 e x_3 , respectivamente. Dessa forma, tem-se que $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ (ou 100%). As três primeiras amostras representam os componentes isoladamente, as outras três amostras são misturas binárias e as quatro amostras restantes são constituídas por misturas ternárias.

Tabela 1. Planejamento experimental centróide simplex de misturas.

Amostra (nº)	Componentes (proporção p/p)		
	x_1	x_2	x_3
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	1/2	1/2	0
5	1/2	0	1/2
6	0	1/2	1/2
7	1/3	1/3	1/3
8	2/3	1/6	1/6
9	1/6	2/3	1/6
10	1/6	1/6	2/3

x_1 = gordura abdominal de frango (GF)

x_2 = estearina de gordura de frango (EGF)

x_3 = triacilgliceróis de cadeia média (TCM)

3.2.3. Interesterificação Química

As amostras (320g) foram previamente fundidas em forno de microondas até a completa fusão dos cristais (60-70°C) e homogeneizadas. Posteriormente, foi adicionado 0,4% de catalisador (metóxido de sódio). A reação de interesterificação química foi efetuada sob pressão reduzida (56mm de Hg), à temperatura entre 95 a 100°C durante 20 min, sob agitação constante (GRIMALDI, GONÇALVES, ANDO, 2005; GRIMALDI, 1999) (Figura 3). Ao final da reação, foram adicionados 3 mL de água destilada com o propósito de inativar o catalisador. Após adição de kieselgur (terra diatomácea) e sulfato de sódio, as amostras foram filtradas à quente com papel de filtro com a finalidade de retirar a umidade, sabões e compostos escuros formados. Não foi realizado o refino das amostras após a reação de interesterificação química, ou seja, os produtos obtidos foram analisados sob a forma bruta.

Figura 3. Esquema de reator de interesterificação química em escala de laboratório.

3.3. Métodos

3.3.1. Teor de Ácidos Graxos Livres (%)

O teor de ácidos graxos livres foi determinado segundo as normas da "American Oil Chemists' Society" (1998), método Ca 5a-40.

3.3.2. Ponto de amolecimento

O ponto de amolecimento, utilizando tubo capilar aberto, foi determinado segundo as normas da "American Oil Chemists' Society" (1998), método Cc 3-25.

3.3.3. Conteúdo de gordura sólida

O conteúdo de gordura sólida, analisado por ressonância nuclear magnética, utilizando aparelho Maran Ultra Bench Top NMR, foi determinado segundo as normas da "American Oil Chemists' Society" (1998), método Cd 16b-93.

3.3.4. Preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos

Visando a análise por cromatografia em fase gasosa, os ácidos graxos das amostras foram transformados em ésteres metílicos, segundo os procedimentos de HARTMAN, LAGO (1973).

3.3.5. Composição em ácidos graxos

A análise da composição em ácidos graxos foi realizada em cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 3400 CX, equipado com detector de ionização de chama e "Workstation Star Chromatography". Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida CP WAX 52CB (Chrompack), com 30 metros de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e contendo 0,25µm de polietilenoglicol. As condições foram: injeção *split*, razão de 50:1; temperatura da coluna: 150°C por 5 minutos, programada até 215°C numa razão de 3°C por minuto; gás de arraste: hélio, numa vazão de 1,5 mL por minuto; gás make-up: hélio a 30mL por minuto; temperatura do injetor: 250°C;

temperatura do detector: 280°C. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos. A composição quantitativa foi realizada por normalização de área, sendo expressa como porcentagem em massa.

3.3.6. Índice de iodo

O índice de iodo foi calculado a partir da composição em ácidos graxos, segundo as normas da "American Oil Chemists' Society" (1998), método Cd 1c-85. A equação utilizada foi a seguinte:

Índice de iodo = (% ácido palmitoléico x 0,95) + (ácido oléico x 0,860) + (% ácido linoléico x 1,732) + (% ácido linolênico x 2,616).

3.3.7. Índice de saponificação

O índice de saponificação foi calculado a partir da composição em ácidos graxos, em função da definição, que corresponde ao número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1g de óleo ou gordura. A equação utilizada foi a seguinte (American Oil Chemists' Society, 1998, método Cd 3a-94):

$$IS = \frac{56000}{MM_{média}} + 12,67$$

Onde:

IS= Índice de saponificação

MM média = Massa molar média dos ácidos graxos

3.3.8. Composição em triacilgliceróis

A análise da composição em triacilgliceróis foi realizada em cromatógrafo gasoso capilar "CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM". Foi utilizada coluna capilar DB-17HT AGILENT (50%-Phenyl)-methylpolysiloxane, com 15 metros de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e contendo 0,15µm de filme. As condições foram: injeção *split*, razão de 1:30; temperatura da coluna: 250°C, programada até 350°C numa razão de 5°C por minuto; gás de arraste: hélio, numa

vazão de 1,0 mL por minuto; temperatura do injetor: 360°C; temperatura do detector: 375°C; volume injetado: 1,0 µL.

3.3.9. Análise Térmica

As análises térmicas das amostras foram feitas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) conforme o método AOCS Cj 1-94 (1998). O equipamento utilizado foi o analisador térmico DSC 7 da Perkin Elmer acoplado ao *Thermal Analysis Controller Cooler TAC 7 /DX*. O sistema de manuseio de dados utilizado foi o Software *Pyris Series Thermal Analysis System*. As condições de análise foram:

- Peso da amostra: ~ 10 mg;
- Curvas de cristalização e fusão: 10 min (80°C), 80°C a -60°C (10°C/min); 30min a -60°C; 1min (-60°C), -60°C a 80°C (5°C/min).

3.3.10. Consistência e Textura

As amostras de gorduras foram aquecidas à temperatura de 60-70°C em forno de microondas para 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 incubadora com temperatura controlada (temperatura de análise $\pm 0,5^\circ\text{C}$).

A análise de consistência foi efetuada através de teste de penetração com cone de acrílico de ângulo 45° (45° Cone Perspex, código P45C), em analisador de textura *TA-XT2 (Stable Micro Systems)*, controlado por microcomputador. Os testes foram conduzidos nas seguintes condições:

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

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

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

Onde:

C = "yield value", em gf/cm²

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

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

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

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

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

Onde:

C = "yield value", em g/cm²

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

Foram determinadas as seguintes propriedades de textura: firmeza, energia de penetração e "stress".

A firmeza, expressa pela unidade N/mm, é representada pela inclinação da curva força-deformação, que é obtida através do analisador de textura, por meio do parâmetro denominado de gradiente (Figura 4). A energia necessária para penetração do cone nas amostras foi calculada como a área sob a curva força-deformação (Figura 4) (CHIU, GIOIELLI, 2001; SIMÕES, GIOIELLI, 2000a; SIMÕES, GIOIELLI, 1999; SOTERO SOLIS, GIOIELLI, 2000).

Para o cálculo do “stress” foi aplicada a equação descrita por LUCISANO, CASIRAGHI, POMPEI (1989):

$$S = \frac{F'}{A'} = \frac{F \times \cos\left(\frac{\beta}{2}\right)}{h^2 \times \pi \times \tan\left(\frac{\beta}{2}\right)}$$

Onde:

S = “stress” aplicado à amostra (N/ cm²);

F'= força real exercida (N);

A'= contato real entre a superfície do cone e a amostra (cm²);

F = força exercida para penetração na amostra (N);

β = ângulo do cone (°);

h = profundidade de penetração do cone (cm).

Figura 4. Esquema representativo das diferentes regiões da curva de análise de textura.

3.3.11. Análise Estatística

Para as respostas analíticas foi aplicado um modelo de regressão múltipla, do tipo cúbico especial (HARE, 1974), representado pela seguinte equação:

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

Onde:

y = resposta

β = coeficientes gerados por regressão múltipla

x = proporção dos componentes (Tabela 1).

Foi utilizado o aplicativo Statistica 2002, que permitiu a obtenção dos coeficientes para o modelo, além de apresentar seus níveis de significância, coeficientes de determinação e análise de variância.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Ácidos Graxos Livres

A Tabela 2 apresenta os resultados dos ácidos graxos livres das amostras. A legislação brasileira, através da Resolução-RDC nº.270, de 22 de setembro de 2005, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 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%. Os resultados obtidos estiveram de acordo com a legislação.

Tabela 2. Valores médios de ácidos graxos livres das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias.

Amostra (nº)	(ácido oléico %)
1	0,54
2	0,49
3	0,15
4	0,58
5	0,36
6	0,29
7	0,43
8	0,51
9	0,46
10	0,29

4.2. Fracionamento a Seco

A gordura de frango apresenta tendência natural para formar cristais de tamanho grande, facilitando o processo de separação através da membrana de filtro (GIBON, TIRTIAUX, 2002).

A Tabela 3 apresenta os rendimentos da estearina e oleína obtidas a partir da gordura de frango, por meio do processo de fracionamento a seco com programação de temperatura de resfriamento. Os resultados obtidos para o rendimento da fração estearina foram duas vezes superiores aos encontrados por CHIU, GIOIELLI, SOTERO SOLIS (2002) para a mesma gordura (9,6% de rendimento para a estearina a 20°C). Estes autores obtiveram valores menores para a estearina devido ao fato de parte da oleína estar retida na rede cristalina da estearina.

Desta forma, observa-se que o método de fracionamento com programação de temperatura e agitação mostrou-se mais eficaz que o método de fracionamento isotérmico e estático. ARNAUD et al. (2004) pesquisaram o método de fracionamento a seco da gordura de frango com programação de temperatura, com temperatura final de 13,5°C. Estes autores obtiveram valores de rendimento de 18% para a estearina e 82% para a oleína.

Tabela 3. Rendimentos das frações estearina e oleína obtidas pelo fracionamento da gordura de frango a 20°C.

Amostras	Rendimento (%) *
Estearina	16,5
Oleína	83,5

* Valores médios de processamento

A Tabela 4 apresenta a composição em ácidos graxos da gordura de frango e das frações estearina e oleína obtidas a partir da gordura de frango, por meio do processo de fracionamento a seco com programação de temperatura de resfriamento. Verifica-se que o ácido oléico é o principal ácido graxo presente na gordura de frango, representando 43,4% do conteúdo total, característica comum às gorduras de origem animal. O ácido palmítico é o principal ácido graxo saturado presente nesta gordura (24,7%). Ela apresenta baixo teor de ácido esteárico quando comparada a outras gorduras animais (6% contra 10,8% do toucinho e 28,3% do sebo bovino) (CHIU, GIOIELLI, 2002a; MARIKKAR et al., 2003).

A gordura de frango apresenta elevado potencial em termos nutricionais em relação às outras gorduras animais, em vista da proporção recomendável de ácidos

graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados, normalmente da ordem de 32/45/23, e razão entre os ácidos α -linolênico e linoléico próxima da recomendação de 0,166 (GRAILLE, PINA, 1999).

Tabela 4. Composições em ácidos graxos, índices de iodo e saponificação e pontos de amolecimento (°C) da gordura de frango e de suas frações estearina e oleína obtidas pelo fracionamento a 20°C.

Ácidos Graxos (%)	Gordura de frango	Estearina	Oleína
14:0 mirístico	0,6	0,8	0,8
16:0 palmítico	24,7	34,2	24,5
16:1 palmitoléico	7,1	6,3	7,8
18:0 esteárico	6,0	9,1	3,5
18:1 oléico	43,4	38,6	43,8
18:2 linoléico	17,2	10,8	18,6
18:3 linolênico	1,0	0,2	1,0
Σ Saturados	31,3	44,1	28,8
Σ Monoinsaturados	50,5	44,9	51,6
Σ Poliinsaturados	18,2	11,0	19,6
Índice de Iodo (g iodo/100g)	76	59	80
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	196	198	197
Ponto de amolecimento (°C)	31,8	44,1	17,0

4.3. Composição em ácidos graxos das gorduras individuais e de suas misturas binárias e ternárias

A Tabela 5 apresenta a composição em ácidos graxos e os índices de iodo e saponificação da gordura de frango (amostra 1), de sua estearina (amostra 2), dos triacilgliceróis de cadeia média (TCM) (amostra 3) e das respectivas misturas binárias (amostras 4, 5 e 6) e ternárias (amostras 7, 8, 9 e 10).

Estes resultados exprimem a média de duas determinações. De modo geral, os resultados das amostras 1 a 3 estão de acordo com os limites encontrados na literatura e dentro das especificações comerciais dos fabricantes (MARIKKAR et al.,

2003; ARNAUD et al., 2004; LEE, FOGLIA, 2000a,b; CHIU, GIOIELLI, 2002a,b; D'AGOSTINI, GIOIELLI, FERRAZ, 2000a; D'AGOSTINI, FERRAZ, GIOIELLI, 2000b; CHIU, GIOIELLI, SOTERO SOLIS, 2002).

As pequenas diferenças existentes provavelmente são devidas a fatores intrínsecos às aves, tais como idade, sexo, raça, clima, tipo de alimentação e de tecido adiposo analisado (CHIU, GIOIELLI, SOTERO SOLIS, 2002; CHIU, GIOIELLI, 2002b; VIZCARRONDO, PADILLA, 1998; STAUFFER, 1996).

Os resultados mostraram que a gordura de frango apresenta em sua composição principalmente os ácidos oléico (43,4%), palmítico (24,7%) e linoléico (17,2%). Esta gordura é semi-líquida à temperatura ambiente devido ao alto teor de ácidos graxos insaturados como o oléico e o linoléico. Para a estearina da gordura de frango, os teores dos ácidos oléico e palmítico estiveram relativamente próximos, sendo respectivamente de 38,6 e 34,2%. Por apresentar altas concentrações de ácidos graxos saturados, como palmítico (34,2%) e esteárico (9,1%), a estearina é sólida à temperatura ambiente. Esta fração apresentou menor índice de iodo em relação à gordura de frango devido ao seu maior teor de ácidos graxos saturados. Os índices de saponificação obtidos para a gordura de frango e sua estearina foram próximos (196,4 e 197,9, respectivamente), porque a massa molar média dos ácidos graxos nestas duas gorduras é praticamente a mesma (CHIU, GIOIELLI, 2002a; CHIU, GIOIELLI, 2002b).

Os resultados das amostras de 4 a 6 (misturas binárias de gordura de frango e estearina, gordura de frango e TCM e estearina e TCM, respectivamente) apresentaram faixas de ácidos graxos de cadeias médias de 27,5 a 45,2%, de ácidos graxos saturados de 17,5 a 36,9%, de ácidos graxos monoinsaturados de 25,0 a 46,7% e de ácidos graxos poliinsaturados de 8,1 a 16,4%. Os índices de iodo e saponificação variaram de 36,3 a 69,9, e de 197,1 a 242,9, respectivamente.

As amostras ternárias de 7 a 10 (misturas ternárias de gordura de frango, estearina e TCM nas proporções 1/3,1/3,1/3; 2/3,1/6,1/6; 1/6,2/3,1/6; 1/6,1/6,2/3, respectivamente) apresentaram variações em faixas compreendidas de 13,1 a 64,7%, 13,2 a 34,0%, 16,4 a 42,4% e 5,7 a 15,1% para os ácidos graxos de cadeias médias, saturados, monoinsaturados e poliinsaturados, respectivamente. Os índices de iodo e saponificação variaram de 24,4 a 63,8 e 208,1 a 271,7, respectivamente.

Tabela 5. Composição em ácidos graxos e índices de iodo e saponificação das amostras individuais e das misturas binárias e ternárias antes da interesterificação química.

Ácidos Graxos (%)	Amostras									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6:0 capróico	-	-	0,7	-	0,4	0,4	0,4	-	-	1,1
8:0 caprílico	-	-	65,3	-	30,0	28,8	17,7	8,6	9,4	44,7
10:0 cáprico	-	-	33,2	-	14,8	13,6	9,5	4,5	4,7	18,9
12:0 láurico	-	-	0,8	-	0,4	-	-	-	-	0,4
14:0 mirístico	0,6	0,8	-	0,7	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,3
16:0 palmítico	24,7	34,2	-	28,9	13,5	18,6	21,4	23,1	26,5	10,0
16:1 palmitoléico	7,1	6,3	-	6,7	4,2	3,5	5,1	6,2	5,6	2,5
18:0 esteárico	6,0	9,1	-	7,3	3,2	5,0	5,4	5,7	6,9	2,5
18:1 oléico	43,4	38,6	-	40,0	23,2	21,5	29,6	36,2	33,0	13,9
18:2 linoléico	17,2	10,8	-	15,5	9,3	7,7	9,9	14,3	12,5	5,4
18:3 linolênico	1,0	0,2	-	0,9	0,5	0,4	0,5	0,8	0,8	0,3
I.I*	76	59	-	70	42	36	49	64	57	24
I.S*	196	198	338	197	243	241	223	208	210	272
Σ Cadeias médias	-	-	99,2	-	45,2	42,8	27,6	13,1	14,1	64,7
Σ Saturados	31,3	44,1	0,8	36,9	17,6	24,1	27,3	29,4	34,0	13,2
Σ Monoinsaturados	50,5	44,9	-	46,7	27,4	25,0	34,7	42,4	38,6	16,4
Σ Poliinsaturados	18,2	11,0	-	16,4	9,8	8,1	10,4	15,1	13,3	5,7

I.I*= Índice de iodo (g iodo/100g)

I.S*= Índice de saponificação (mg KOH/g)

A Tabela 6 apresenta a composição em ácidos graxos e os índices de iodo e saponificação da gordura de frango, sua estearina, triacilgliceróis de cadeia média interesterificados e dos lipídios estruturados. Estes resultados exprimem a média de duas determinações. Foram obtidos lipídios estruturados contendo de 14,8 a 58,4% de ácidos graxos de cadeia média, de 15,7 a 37,2% de ácidos graxos saturados, de 19,2 a 47,5% de ácidos graxos monoinsaturados e de 6,7 a 15,2% de ácidos graxos essenciais (linoléico e α -linolênico), que apresentaram composição equilibrada entre os ácidos graxos presentes. Estes lipídios estruturados apresentaram características plásticas adequadas para aplicação em produtos alimentícios.

De modo geral, não houve mudanças significativas na composição em ácidos graxos das amostras 1 a 10 após a interesterificação, confirmando o princípio de que este método de modificação altera apenas a posição dos ácidos graxos nas moléculas dos triacilgliceróis (D'AGOSTINI, GIOIELLI, 2002; D'AGOSTINI, et al., 2001a). Contudo, as misturas binárias e ternárias (amostras de 5 a 10) que possuíam TCM em sua composição, apresentaram redução nos ácidos graxos de cadeia média após a reação. Isso pode ser explicado pelas condições de reação, uma vez que a interesterificação química foi realizada à temperatura elevada (95°C) e sob pressão reduzida, provavelmente tendo havido volatilização de triacilgliceróis que continham estes ácidos graxos. Como consequência da perda dos triacilgliceróis de cadeia média houve acréscimo da proporção dos demais ácidos graxos que compõem as misturas.

Não houve mudanças nos índices de iodo e saponificação dos componentes individuais (amostras de 1 a 3) e da mistura binária (amostra 4) após a reação. Estes resultados estiveram de acordo com os obtidos por D'AGOSTINI, GIOIELLI (2002). A mudança no índice de saponificação para as misturas binárias e ternárias (amostras de 5 a 10) após a reação pode ser devida às perdas de ácidos graxos saturados de cadeia média, causando aumento da proporção dos demais ácidos graxos que compõem as misturas.

Tabela 6. Composição em ácidos graxos e índices de iodo e saponificação das amostras individuais e das misturas binárias e ternárias após a interesterificação química.

Ácidos Graxos (%)	Amostras									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6:0 capríco	-	-	1,6	-	0,2	0,3	-	-	-	0,6
8:0 caprílico	-	-	67,2	-	25,5	24,0	9,9	10,8	9,9	36,5
10:0 cáprico	-	-	30,5	-	13,6	14,4	8,3	4,9	4,9	21,3
12:0 láurico	-	-	0,7	-	0,4	0,4	0,1	-	-	0,5
14:0 mirístico	0,7	0,8	-	0,8	0,4	0,5	0,6	0,6	0,6	0,3
16:0 palmítico	24,8	34,9	-	29,1	15,1	19,9	23,5	22,3	26,0	11,9
16:1 palmitoléico	7,2	6,7	-	6,7	4,6	4,0	5,4	5,9	5,5	2,8
18:0 esteárico	6,0	9,3	-	7,4	3,6	5,2	5,9	5,5	6,8	3,0
18:1 oléico	43,2	38,9	-	40,8	25,8	22,4	32,8	35,3	33,0	16,4
18:2 linoléico	17,2	9,1	-	14,5	10,2	8,4	12,8	13,9	12,6	6,4
18:3 linolênico	0,9	0,3	-	0,7	0,6	0,5	0,7	0,8	0,7	0,3
I.I*	76	56	-	69	46	39	57	62	57	29
I.S*	196	198	340	197	235	236	213	211	210	260
Σ Cadeias médias	-	-	99,3	-	39,3	38,7	18,2	15,7	14,8	58,4
Σ Saturado	31,5	45,0	0,7	37,3	19,5	26,0	30,1	28,4	33,4	15,7
Σ Monoinsaturado	50,4	45,6	-	47,5	30,4	26,4	38,2	41,2	38,5	19,2
Σ Polinsaturado	18,1	9,4	-	15,2	10,8	8,9	13,5	14,7	13,3	6,7

I.I*= Índice de iodo (g iodo/100g).

I.S*= Índice de saponificação (mg KOH/g).

Como exemplo, a Tabela 7 apresenta o resultado da interesterificação da amostra 7 (mistura ternária contendo 1/3 de cada componente) à temperatura de 70°C durante 1 hora. Verifica-se que, nesta temperatura, não houve mudança significativa em relação aos ácidos graxos que compunham esta mistura. Estes resultados estiveram de acordo com os obtidos por D'AGOSTINI, GIOIELLI (2002).

Tabela 7. Composição em ácidos graxos e índices de iodo e saponificação dos lipídios estruturados formados por 1/3 de gordura de frango, 1/3 de estearina e 1/3 de TCM interesterificados às temperaturas de 70°C e 95°C.

Ácidos Graxos (%)	Antes	Após (70°C)	Após (95°C)
6:0 capróico	0,4	0,4	-
8:0 caprílico	17,7	18,8	9,9
10:0 cáprico	9,5	9,0	8,3
12:0 láurico	-	-	0,1
14:0 mirístico	0,5	0,5	0,6
16:0 palmítico	21,4	21,2	23,5
16:1 palmitoléico	5,1	5,2	5,4
18:0 esteárico	5,4	5,4	5,9
18:1 oléico	29,6	29,4	32,8
18:2 linoléico	9,9	9,6	12,8
18:3 linolênico	0,5	0,5	0,7
I.I*	49	48	57
I.S*	223	224	213
Σ Cadeias médias saturadas	27,6	28,2	18,2
Σ Saturados	27,3	27,1	30,1
Σ Monoinsaturados	34,7	34,6	38,2
Σ Poliinsaturados	10,4	10,1	13,5

4.4. Composição em triacilgliceróis

A confirmação da ocorrência da reação de interesterificação é freqüentemente realizada pelo monitoramento da cor, ponto de fusão e perfil de sólidos. Segundo vários autores, o desenvolvimento da cor marrom é insuficiente para confirmar o rearranjo completo dos ácidos graxos nas moléculas de glicerol. Os fatores predominantes para que a reação seja efetiva são a qualidade e o teor do catalisador, a temperatura de reação e a qualidade do óleo (GRIMALDI, 1999).

As Tabelas 8 e 9 mostram as variações na composição em triacilgliceróis das amostras originais e dos lipídios estruturados. Para a gordura de frango (amostra 1) e sua estearina (amostra 2) os triacilgliceróis apresentaram de 48 a 54 átomos de carbono, enquanto que os TCM (amostra 3) apresentaram triacilgliceróis contendo de 22 a 30 átomos de carbono (Tabela 8).

As misturas binárias (amostras de 4 a 6) e ternárias (amostras de 7 a 10) apresentaram dois grupos distintos de triacilgliceróis que continham 22 a 30 átomos de carbono e 48 a 54 átomos de carbono. 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 comparada ao efeito causado pelas gorduras interesterificadas (Tabela 8).

Tabela 8. Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) da gordura de frango, sua estearina, dos triacilgliceróis de cadeia média e de suas misturas binárias e ternárias antes da interesterificação química.

NC	Amostras									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
22	-	-	4,8	-	3,4	3,7	2,5	1,4	1,6	4,2
24	-	-	39,9	-	27,8	30,5	20,7	11,7	12,9	34,7
26	-	-	38,7	-	26,9	29,5	19,9	11,3	12,2	33,7
28	-	-	14,1	-	9,8	10,7	7,2	4,0	4,4	12,2
30	-	-	2,5	-	1,6	1,9	1,4	0,8	0,5	1,8
32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
48	7,3	16,0	-	10,9	2,3	4,5	5,4	6,2	9,9	1,8
50	32,2	38,4	-	33,9	10,1	10,3	17,2	22,9	26,7	5,6
52	46,2	37,7	-	42,7	14,4	8,0	19,7	31,2	25,7	5,4
54	14,3	7,9	-	12,4	3,8	0,8	6,1	10,5	6,1	0,6

A Tabela 9 mostra que os lipídios estruturados apresentaram triacilgliceróis compreendidos em faixas de moléculas com 22 a 54 átomos de carbono, mostrando a combinação dos ácidos graxos de cadeia média e longa ocorrida na interesterificação. Foram formados novos triacilgliceróis com número intermediário de carbonos (de 32 a 46), inexistentes nas amostras originais.

Para os lipídios estruturados, as espécies de triacilgliceróis foram separadas em três grupos distintos com número de átomos de carbono na faixa de 22 a 30, 32 a 46 e 48 a 54 átomos de carbono. Quando os TCM foram incorporados aos lipídios estruturados houve a formação do grupo com 32 a 46 átomos de carbono, caracterizando um lipídio estruturado composto por ácidos graxos de cadeia média e

por um ácido graxo de cadeia longa proveniente da gordura de frango. Este tipo de triacilglicerol pode ser designado como MML (M = ácido graxo de cadeia média, L = ácido graxo de cadeia longa). Os grupos de triacilgliceróis que continham de 22 a 30 átomos de carbono foram formados por TCM e os que apresentaram de 48 a 54 átomos de carbono foram provenientes da gordura de frango.

Tabela 9. Composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos (NC) da gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média interesterificados, e de seus lipídios estruturados.

NC	Amostras									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
22	-	-	4,8	-	1,1	1,1	-	-	0,3	2,1
24	-	-	39,8	-	8,9	9,0	3,6	0,7	5,8	17,1
26	-	-	39,0	-	8,6	8,8	3,5	0,6	5,8	16,7
28	-	-	14,2	-	3,2	3,2	1,3	-	2,2	6,1
30	-	-	2,2	-	1,8	1,9	1,1	0,2	-	2,4
32	-	-	-	-	10,5	12,3	9,3	3,2	2,5	10,8
34	-	-	-	-	23,1	22,8	18,6	8,3	6,3	21,3
36	-	-	-	-	12,0	11,6	9,4	3,6	1,5	10,9
38	-	-	-	-	2,1	1,6	1,6	0,6	0,0	1,5
40	-	-	-	-	3,0	4,0	5,4	5,6	1,9	1,4
42	-	-	-	-	10,3	11,6	18,3	19,0	6,3	4,3
44	-	-	-	-	11,5	9,9	17,9	20,9	5,9	4,7
46	-	-	-	-	2,1	2,0	3,6	5,8	0,4	0,7
48	9,0	14,8	-	15,4	-	0,4	0,5	2,5	7,2	-
50	33,8	36,8	-	42,4	0,9	-	2,9	10,5	21,7	-
52	43,6	37,5	-	36,3	0,9	-	3,0	14,3	25,7	-
54	13,6	11,0	-	5,9	-	-	-	4,1	6,4	-

LEE, FOGLIA (2000) sintetizaram, purificaram e caracterizaram lipídios estruturados produzidos a partir de gordura de frango através de acidólise catalisada por enzimas e da incorporação de ácido caprílico aos triacilgliceróis da gordura de frango. Estes autores concluíram que houve incorporação de 62% de ácido caprílico

aos triacilgliceróis da gordura de frango, tendo este ácido graxo preferência pelas posições sn-1,3.

A Tabela 10 apresenta o resultado das médias dos tipos de triacilgliceróis e sua composição quanto ao número de átomos de carbono das amostras individuais e das misturas. Estes resultados foram obtidos através da cromatografia gasosa à temperatura elevada, com identificação dos picos individuais.

Tabela 10. Composição em triacilgliceróis individuais e quanto ao número de carbonos (NC) da gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média, e de suas misturas binárias e ternárias antes da interesterificação química.

NC	Triacilgliceróis	Amostras									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
22	CaCiCi	-	-	4,8	-	3,4	3,7	2,5	1,4	1,6	4,2
24	CiCiCi	-	-	39,9	-	27,8	30,5	20,7	11,7	12,9	34,7
26	CiCiC	-	-	38,7	-	26,9	29,5	19,9	11,3	12,2	33,7
28	CiCC	-	-	14,1	-	9,8	10,7	7,2	4,0	4,4	12,2
30	CiCLa-CCC	-	-	2,5	-	1,6	1,9	1,4	0,8	0,5	1,8
48	PPP	2,3	10,9	-	6,2	0,8	3,4	3,1	2,9	6,9	1,1
	MPO	3,0	3,6	-	3,2	1,1	1,1	1,6	2,3	2,5	0,5
	PPP _O	2,0	1,5	-	1,5	0,5	-	0,7	1,0	0,4	0,1
50	PPS	2,0	8,0	-	4,4	0,5	2,4	2,2	1,9	5,0	0,8
	PPO	13,4	17,6	-	14,8	4,4	5,3	7,5	10,2	12,4	2,7
	P _O OP	12,2	10,7	-	11,3	4,0	2,6	5,7	8,4	7,7	1,9
	LPP	4,6	2,1	-	3,4	1,2	-	1,8	2,3	1,6	0,3
52	PSO	5,1	7,2	-	5,8	1,4	2,1	2,6	3,7	4,8	0,8
	POO	19,9	17,6	-	18,7	6,3	4,3	8,4	14,3	12,4	2,5
	POL	16,4	9,5	-	13,5	5,1	1,1	6,7	10,4	6,3	2,0
	P _O OO	4,9	1,7	-	3,7	1,6	-	2,0	2,8	1,1	-
	Outros	-	1,7	-	1,0	-	0,5	-	-	1,0	-
54	SOO	2,6	2,0	-	2,3	0,7	-	1,1	2,0	1,7	-
	OOO	5,6	3,4	-	4,5	1,4	0,8	2,0	3,8	3,2	0,3
	LOS	0,9	0,4	-	1,5	0,2	-	0,7	1,5	-	-
	LOO-LLO	5,1	2,0	-	3,6	1,4	-	2,2	3,1	1,3	0,3
	Outros	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-

Ca= Ácido Capróico; Ci= Ácido Caprílico; C= Ácido Cáprico; La= Ácido Láurico M= Ácido Mirístico; P= Ácido Palmítico; P_O= Ácido Palmitoléico; S= Ácido Esteárico; O= Ácido Oléico; L= Ácido Linoléico.

O Quadro 2 apresenta os pontos de fusão dos triacilgliceróis comumente encontrados em óleos e gorduras (DEMAN, DEMAN, 2002; O'BRIEN, 1998; BOCKISCH, 1998). Verifica-se que os triacilgliceróis compostos por ácidos graxos saturados de cadeia longa apresentam pontos de fusão cerca de 20°C acima dos triacilgliceróis que contêm ácidos graxos saturados de cadeia média.

Quadro 2. Pontos de fusão de triacilgliceróis (DEMAN, DEMAN, 2002; O'BRIEN, 1998; BOCKISCH, 1998)

Triacilgliceróis	Ponto de fusão (°C)
Trissaturados de cadeia longa	
SSS	73,5
SPS	68,7
PSS	65,2
PPS	62,9
PPP	66,2
Trissaturados de cadeia longa e média	
SCS	60,7
PSM	58,3
PCP	51,5
PCiP	47,9
Trissaturados de cadeia média	
MMLa	43,5
LaLaLa	46,5
CCLa	35,5
CCC	31,5
Dissaturados-monoinsaturados	
SSO	39,8
SPO	40,2
SOS	41,2
PSO	40,4
PPO	40,4
POP	35,3
Dissaturados-monopolinsaturados	
PLS	24,9
PPL	18,6
Monossaturados-diinsaturados	
SOO	23,7
POO	19,2
SOL	6,1
SLL	1,1
PLO	-2,8
PLL	-5,6
Triinsaturados	
OOO	5,1
OOL	-1,1
OLL	-6,7
LLL	-13,3

Ci= Ácido Caprílico; C= Ácido Cáprico; La= Ácido Láurico M= Ácido Mirístico; P= Ácido Palmítico; S= Ácido Esteárico; O= Ácido Oléico; L= Ácido Linoléico

As Figuras 5 a 13 mostram a composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos dos componentes individuais e das misturas binárias e ternárias antes e após a interesterificação.

Figura 5. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da gordura de frango e de sua estearina antes e após a interesterificação.

Figura 6. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos dos triacilgliceróis de cadeia média (TCM) antes e após a interesterificação.

Figura 7. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura binária entre gordura de frango e estearina da gordura de frango antes e após a interesterificação.

Figura 8. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura binária entre gordura de frango e TCM antes e após a interesterificação.

Figura 9. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura binária entre estearina da gordura de frango e TCM antes e após a interesterificação.

Figura 10. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura ternária entre gordura de frango (1/3), estearina (1/3) e TCM (1/3) antes e após a interesterificação.

Figura 11. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura ternária entre gordura de frango (2/3), estearina (1/6) e TCM (1/6) antes e após a interesterificação.

Figura 12. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura ternária entre gordura de frango (1/6), estearina (2/3) e TCM (1/6) antes e após a interesterificação.

Figura 13. Composição percentual em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da mistura ternária entre gordura de frango (1/6), estearina (1/6) e TCM (2/3) antes e após a interesterificação.

4.5. Pontos de amolecimento e fusão

A Tabela 11 mostra os pontos de amolecimento e fusão para as amostras individuais e para as misturas binárias e ternárias da gordura abdominal de frango, sua estearina e TCM antes e após a interesterificação química. Os resultados indicam a existência de ampla faixa de variação de pontos de amolecimento e fusão nas amostras estudadas. Estes parâmetros não foram determinados para o TCM pelo método do tubo capilar, pois este não se aplica a esta amostra, devido ao seu baixo ponto de fusão. A análise do ponto de fusão do TCM foi obtida pelo método de DSC. O ponto de fusão dos ácidos graxos de cadeia média (AGCM) é muito mais baixo (C6:0: -3,2°C; C8:0: 6,5°C; C10:0: 31,3°C) que o dos ácidos graxos de cadeia longa (AGCL) (C16:0: 63,1°C; C18:0: 72,0°C). Portanto, os AGCM e os TCM são líquidos à temperatura ambiente (D'AGOSTINI, GIOIELLI, FERRAZ, 2000a).

Os pontos de amolecimento e fusão das misturas binárias e ternárias (amostras 4 a 10 antes da reação de interesterificação) variaram de acordo com as interações ocorridas entre os componentes das amostras. As gorduras e óleos naturais de origem vegetal ou animal são misturas de triacilgliceróis e outras substâncias e consistem em grande número de componentes que passam por estágios graduais de amolecimento antes de se tornarem completamente líquidas (D'AGOSTINI, GIOIELLI, FERRAZ, 2000a).

Os valores dos pontos de fusão e amolecimento das amostras 1 (gordura de frango) e 2 (estearina) antes da reação estão de acordo com os encontrados por CHIU, GIOIELLI, SOTERO SOLIS (2002) para os mesmos materiais analisados.

Não houve mudanças significativas nos pontos de amolecimento e fusão após a interesterificação química para as amostras 1, 2 e 3 (Tabela 11). Contudo, para os lipídios estruturados (amostras 4 a 10) os pontos de amolecimento e fusão sofreram queda acentuada após a reação, como pode ser observado na Tabela 11 e nas Figuras 14 e 15. Esta diminuição é decorrente do rearranjo com triacilgliceróis de baixo ponto de fusão (com 32 a 46 átomos de carbono), como os que constituem os TCM. O ponto de fusão variou conforme o comprimento da cadeia carbônica dos ácidos graxos saturados, sendo maior para cadeias carbônicas mais longas.

Tabela 11. Valores médios dos pontos de amolecimento e de fusão da gordura de frango, sua estearina, triacilgliceróis de cadeia média e das misturas binárias e ternárias, antes e após a interesterificação química.

Amostras	P.A. Antes (°C)*	P.A. Após (°C)*	P.F. Antes (°C)*	P.F. Após (°C)*
1	31,8	30,3	34,2	33,0
2	44,1	43,1	47,0	46,3
3	1,3**	1,1**	1,3**	1,1**
4	41,2	35,5	43,9	38,3
5	20,0	8,7	25,3	10,8
6	38,5	12,3	41,6	14,7
7	36,2	17,0	38,6	18,0
8	35,2	19,5	37,1	21,1
9	42,0	38,5	44,7	41,2
10	28,0	-2,1**	32,2	-2,1**

* Valores médios

** Valores determinados por DSC

Figura 14. Pontos de amolecimento das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias, antes e após a interesterificação química.

Figura 15. Pontos de fusão das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias, antes e após a interesterificação química.

As Figuras 16, 17 e 18 mostram as alterações visíveis provocadas nas amostras de gorduras pelas mudanças de seus pontos de fusão após a reação de interesterificação química.

Figura 16. Amostras à 20°C da gordura de frango (1), estearina (2) e TCM (3) antes (tampa cinza) e após (tampa vermelha) a reação de interesterificação.

Figura 17. Amostras à 20°C das misturas binárias de gordura de frango e sua estearina (4), gordura de frango e TCM (5), e estearina e TCM (6) antes (tampa cinza) e após (tampa vermelha) a reação de interesterificação.

Figura 18. Amostras à 20°C das misturas ternárias (1/3 de cada componente, amostra 7), (2/3, 1/6 e 1/6, amostra 8), (1/6, 2/3 e 1/6, amostra 9) e (1/6, 1/6 e 2/3, amostra 10) de gordura de frango, sua estearina e TCM antes (tampa cinza) e após (tampa vermelha) a reação de interesterificação.

4.5.1. Análise Estatística

A Tabela 12 apresenta os coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais dos pontos de amolecimento e fusão antes e após a reação de interesterificação. Os coeficientes não-significativos ($p > 0,05$) foram eliminados.

A análise de regressão demonstrou que o melhor ajuste para as misturas e para os lipídios estruturados foi obtido com o modelo quadrático, que apresentou interação entre as variáveis. As respostas analisadas não dependeram das interações ternárias para nenhuma das propriedades analisadas antes e após a reação. No caso das interações binárias entre gordura de frango e sua estearina, com exceção do ponto de amolecimento antes da interesterificação, os coeficientes β_{12} não foram significativos nem antes e nem após a reação.

Os pontos de amolecimento e fusão antes e após a reação dependeram da gordura de frango, de sua estearina, e da interação binária entre estearina e TCM, e entre a gordura de frango e TCM. Observa-se que a amostra 3 (TCM), sendo o componente líquido, não contribuiu estatisticamente para os pontos de amolecimento e fusão antes e após a reação. As interações entre a estearina e o TCM, e a gordura de frango e TCM apresentaram coeficientes positivos para os pontos de amolecimento e fusão antes da reação, porque estas propriedades

dependem da passagem dos triacilgliceróis de maior ponto de fusão do estado sólido para o estado líquido. Estes triacilgliceróis continuaram influenciando as referidas propriedades mesmo quando o teor de TCM chegou até a 50% (amostra 6). Por outro lado, estas mesmas interações, após a reação, apresentaram coeficientes negativos que podem ser explicados devido ao efeito eutético, que representa incompatibilidade no estado sólido entre os triacilgliceróis componentes (CHIU, GIOIELLI, 2002a,b; D'AGOSTINI, GIOIELLI, FERRAZ, 2000a,b; SOTERO SOLIS, GIOIELLI, POLAKIEWICZ, 2000; GAMBOA, GIOIELLI, 2003a,b).

Tabela 12. Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais dos pontos de amolecimento (PA) e fusão (PF) antes e após a reação de interesterificação química ($p < 0,05$).

Resultado	Coeficientes							R^2
	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}	
PA antes	31,75	44,07	1,25	14,08	14,88	64,28	0	0,999
PA após	29,97	42,77	0	0	-40,05	-37,65	0	0,998
PF antes	35,15	47,85	0	0	28,22	66,42	0	0,995
PF após	32,47	45,77	0	0	-26,76	-37,63	0	0,997

Os modelos estatísticos para os pontos de amolecimento e fusão das misturas e dos lipídios estruturados estão representados nas Figuras 19 a 22 em diagramas triangulares, onde foram indicadas as curvas de nível (linhas ligando pontos de resposta de igual valor). Os três vértices correspondem às respostas das gorduras de frango, sua estearina e dos triacilgliceróis de cadeia média originais. Os pontos sobre os lados do triângulo equilátero representam os resultados das misturas binárias. Na região interna, encontram-se as respostas referentes às misturas ternárias. Para a determinação da proporção dos componentes de qualquer ponto interno, devem ser traçadas retas paralelas aos três lados do triângulo, no cruzamento das respectivas paralelas opostas a cada vértice (D'AGOSTINI et. al., 2001a,b; D'AGOSTINI, GIOIELLI, FERRAZ, 2000a,b).

Os diagramas triangulares permitem encontrar uma mistura ótima ou escolher entre misturas alternativas, dependendo de considerações econômicas ou de outra

ordem, como disponibilidade das matérias-primas (D'AGOSTINI et. al., 2001a,b; SOTERO SOLIS, GIOIELLI, POLAKIEWICZ, 2001; SOTERO SOLIS, GIOIELLI, POLAKIEWICZ, 2000, HARE, 1974).

Quando a propriedade tomada como resposta define um modelo perfeito de mistura, as linhas nos diagramas triangulares são retas paralelas e eqüidistantes para os mesmos intervalos de variação (Figura 22). Isto significa que a propriedade é proporcional à quantidade de cada componente da mistura. Conforme pode ser verificado pelos diagramas das Figuras 19 a 21, não houve um modelo perfeito de mistura definido pelo ponto de amolecimento antes e após a reação e pelo ponto de fusão antes da reação. O efeito eutético pode ser nitidamente visualizado pelas depressões nas curvas do diagrama representado na Figura 20. Onde há depressão mais acentuada, maior o efeito eutético e, conseqüentemente, menor será o ponto de fusão, pois a incompatibilidade entre as gorduras no estado sólido dificulta a cristalização (D'AGOSTINI et. al., 2001a,b; SOTERO SOLIS, GIOIELLI, POLAKIEWICZ, 2001; SOTERO SOLIS, GIOIELLI, POLAKIEWICZ, 2000).

Figura 19. Diagrama triangular do ponto de amolecimento das amostras individuais e para as misturas binárias e ternárias da gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).

Figura 20. Diagrama triangular do ponto de fusão das amostras individuais e para as misturas binárias e ternárias da gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).

Figura 21. Diagrama triangular do ponto de amolecimento para os lipídios estruturados.

Figura 22. Diagrama triangular do ponto de fusão para os lipídios estruturados.

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar se o modelo proposto expressa adequadamente as respostas dos pontos de amolecimento e fusão das misturas e também dos lipídios estruturados. A consistência global do modelo foi verificada pelo teste F, teste de Fischer ($\alpha < 0,05$), comparando-se o valor de $F_{\text{calculado}}$ com o valor de F_{tabelado} . A análise de variância do ponto de amolecimento para as misturas está apresentada na Tabela 13, onde pode-se verificar as fontes de variação em regressão e resíduo. Esta mesma tabela inclui as somas quadráticas de cada fonte de variação, os respectivos graus de liberdade e as médias quadráticas (soma quadrática/grau de liberdade de cada fonte de variação), o $F_{\text{calculado}}$ (média quadrática da regressão/média quadrática do resíduo), o F_{tabelado} (fontes de variação: regressão e resíduo, 5 e 3 graus de liberdade, respectivamente, obtidos a partir da tabela de distribuição F para um $p < 0,05$).

Como $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, pode-se concluir que o modelo empírico encontrado é estatisticamente significativo e que trata-se de modelo com bom poder de previsibilidade, uma vez que o $F_{\text{calculado}}$ para a regressão foi aproximadamente 307 vezes maior (2766,902) que o F_{tabelado} ($F_{5,3} = 9,01$). Segundo BOX & WETZ (1993); apud BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS (2001), para que uma regressão seja preditiva, além de estatisticamente significativa, o valor da razão da média quadrática da regressão pela média quadrática do resíduo deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor de F_{tabelado} .

A percentagem de variação explicada pelo modelo foi de 99,990% justificando o bom ajuste da regressão. Os baixos índices de resíduos demonstraram que os erros experimentais foram controlados e são de característica aleatória. Além disso, verificou-se que houve baixo índice para a falta de ajuste e erro puro, o que é demonstrado pela relação $MQ_{\text{faj}} / MQ_{\text{ep}} = (F_{\text{faj calculado}})$, enquanto o valor de $F_{\text{faj tabelado}} =$ (fontes de variações: falta de ajuste com 1 grau de liberdade e erro puro, com 2 graus de liberdade, tabela da distribuição F para um $p < 0,05$), como o valor de $F_{\text{faj calculado}} < F_{\text{faj tabelado}}$, demonstra que a falta de ajuste não foi estatisticamente significativa, ou seja, o modelo não apresentou falta de ajuste.

Em relação ao ponto de fusão das misturas, o $F_{\text{calculado}}$ para a regressão foi 34 vezes maior (219,4737) que o F_{tabelado} ($F_{4,4} = 6,38$). A percentagem de variação explicada pelo modelo foi de 99,55%.

Para os lipídios estruturados, as propriedades de pontos de amolecimento e fusão apresentaram $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, sendo que o $F_{\text{calculado}}$ para a regressão foi 32

e 22 vezes maior (301,2229 e 207,8871, respectivamente) que o F_{tabelado} ($F_{4,2} = 9,24$). A percentagem de variação explicada pelo modelo foi de 99,83% para o ponto de amolecimento e 99,76% para o ponto de fusão.

Tabela 13. Análise de Variância (ANOVA) do modelo empírico para o ponto de amolecimento.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado} ($p < 0,05$)
Regressão	1411,829	5	282,3659	2766,902	9,01
Resíduos	0,306	3	0,1021		
(falta de ajuste)	0,226	1	0,2262	5,654	18,51
(erro puro)	0,080	2	0,0400		
Total	1412,136	8			

% de variação explicada pelo modelo (R^2) = $SQ_R / SQ_T = 99,9$
 % máxima de variação explicável = $(SQ_T - SQ_{ep}) / SQ_T = 99,99$

As equações do modelo empírico obtido para a propriedade físico-química do ponto de amolecimento (PA) e de fusão (PF) das misturas em função das variáveis gordura de frango (GF), estearina (EF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM) são apresentadas a seguir:

Equação 4.5.1.1. Modelo empírico obtido pela regressão múltipla para ponto de amolecimento.

$$PA = 31,75*GF + 44,07*EF + 1,25*TCM + 14,08*GF*EF + 14,88*GF*TCM + 64,28*EF*TCM$$

Equação 4.5.1.2. Modelo empírico obtido pela regressão múltipla para ponto de fusão.

$$PF = 35,15*GF + 47,85*EF + 28,22*GF*TCM + 66,42*EF*TCM$$

Na Tabela 14 e nas Figuras 23 e 24 encontram-se os valores dos pontos de amolecimento e de fusão experimentais e os valores calculados pelo modelo empírico obtido (equações 4.5.1.1 e 4.5.1.2). Observa-se que os desvios percentuais

de todos os experimentos estiveram abaixo de 5%, exceto para a amostra 10, e que as médias gerais em valores absolutos foram de 2,07% e 2,17% para os pontos de amolecimento e fusão, respectivamente. Estes percentuais justificam a previsibilidade dos modelos empíricos obtidos. As amostras 8, 9 e 10 serviram para a validação do modelo empírico, como mostra a Tabela e as Figuras. Para a amostra 10 os desvios percentuais dos valores calculados foram de aproximadamente 20%, demonstrando que os componentes gordura do frango e estearina, apesar de presentes em proporções reduzidas, formam uma matriz cristalina que eleva o ponto de fusão da amostra. Desta forma, os valores analisados pelo método visual apresentaram-se superiores aos calculados pelo modelo.

Tabela 14. Desvio percentual para as propriedades físico-químicas dos pontos de amolecimento e fusão entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo empírico obtido pela análise de regressão (equação 4.5.1.1 e 4.5.1.2).

Amostras	Ensaio Experimental		Valores calculados pela equações 4.5.1.1 e 4.5.1.2		*Desvio (%) entre os valores experimentais e os calculados	
	P.A (°C)	P.F (°C)	P.A (°C)	P.F (°C)	P.A	P.F
1	31,8	34,2	31,75	35,15	0,16	-2,78
2	44,1	47,0	44,07	47,85	0,07	-1,81
3	1,3	1,3	1,25	1,30	3,85	0,00
4	41,2	43,9	41,43	41,50	-0,56	5,47
5	20,0	25,3	20,22	25,28	-1,10	0,08
6	38,5	41,6	38,73	41,18	-0,60	1,01
7	36,2	38,6	36,05	38,61	0,43	-0,03
8	35,2	37,1	33,73	36,61	4,18	1,32
9	42,0	44,7	44,00	46,14	-4,77	-3,23
10	28,0	32,2	22,66	25,22	19,07	21,67
Média absoluta (em módulo)					2,07	2,17

$$* Erro_{relativo} = \left[\frac{Valor(observado) - Valor(previsto)}{Valor(observado)} \right] * 100 = \varepsilon(\%)$$

Figura 23. Valores experimentais *versus* valores calculados para o ponto de amolecimento.

Figura 24. Valores experimentais *versus* valores calculados para o ponto de fusão.

4.6. Consistência

Os resultados da consistência das amostras individuais e das misturas binárias e ternárias estão apresentados na Tabela 15 e nas Figuras 25 a 27. As análises de consistência foram realizadas em temperaturas de 10°C a 45°C, com intervalos de 5°C. A amostra 1, cujo componente é a gordura de frango, apresentou consistência somente até 20°C (Figura 25). Este resultado está de acordo com os dados obtidos por CHIU, GIOIELLI (2002a) e CHIU, GIOIELLI, SOTERO SOLIS (2002). A gordura de frango apresenta-se líquida ou semi-líquida à temperatura ambiente e, por isso, pode ser usada na preparação de bolos, frituras e para melhorar a consistência de cremes cosméticos (CHIU, GIOIELLI, 2002a; CHIU, GIOIELLI, SOTERO SOLIS 2002).

A amostra 2, correspondente à estearina, apresentou dureza até 40°C (Figura 25), em virtude de seu elevado teor em ácidos graxos saturados (CHIU, GIOIELLI, SOTERO SOLIS 2002; CHIU, GIOIELLI, 2002a). 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; LARSSON, QUINN, 1994). A estearina pode ser utilizada para fabricação de *shortenings* para formulação de margarinas e produtos de panificação.

Como os triacilgliceróis de cadeia média (TCM) apresentam ponto de fusão inferior a 10°C (Tabela 11), sendo líquidos a esta temperatura, não foram realizadas análises de consistência para estas amostras. Sua principal aplicação é em nutrição clínica na formulação de dietas orais, enterais e parenterais.

Observa-se pelas Figuras 25 a 27 que as amostras 2, 4, 6, 8 e 9 apresentaram queda brusca na consistência na faixa de temperatura de 10 a 20°C. Isso se deve ao fato da estearina, presente nestas misturas, apresentar grande proporção de triacilgliceróis que se fundem e se solubilizam nesta faixa de temperatura (ROUSSEAU et al., 1996). À temperatura de 10°C a amostra 10 tornou-se semi-líquida, não apresentando valores de consistência, em virtude de apresentar 2/3 de TCM em sua composição.

Produtos com “yield value” na faixa de 200 a 800 gf/cm² são os mais satisfatórios sob o ponto de vista de espalhabilidade, conforme o Quadro 1 do item Textura. As amostras 1 e 8 apresentaram-se dentro desta faixa de consistência, evidenciando que podem ser adequadas para a formulação de margarinas. As

amostras 2 e 4 (Tabela 15 e Figuras 25 e 26) são classificadas como muito duras à temperatura de 10°C. De acordo com CHIU, GIOIELLI, SOTERO SOLIS (2002) e ARCISZEWSKI (1996) o efeito de óleos e gorduras na maciez de produtos gordurosos e de panificação é relevante. Em produtos como margarinas, por exemplo, a textura é um parâmetro muito importante, 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). Pelo fato de apresentar maior consistência a 25°C (Tabela 15 e Figura 25), é possível que a estearina de frango tenha sofrido recristalização à esta temperatura. Isso pode ter ocorrido devido à fusão de parte da gordura seguida por recristalização, ocasionando elevação no valor da consistência a 25°C (CHIU, GIOIELLI, 2002a).

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

Tabela 15. Valores médios da consistência em função da temperatura das amostras individuais e de suas misturas.

Amostras	Consistência (gf/cm ²) a							
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40 °C	45 °C
1	789,8	195,8	55,6	0,0	-	-	-	-
2	4732,5	1807,6	609,6	704,8	593,1	355,9	89,0	0,0
3	-	-	-	-	-	-	-	-
4	2136,4	553,7	219,7	121,2	0,0	-	-	-
5	53,6	39,7	0,0	-	-	-	-	-
6	124,3	59,2	0,0	-	-	-	-	-
7	184,3	59,2	48,9	0,0	-	-	-	-
8	328,2	82,5	49,8	0,0	-	-	-	-
9	1145,4	230,9	123,4	0,0	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-

Os resultados da consistência das amostras de gordura de frango, estearina de frango e TCM interesterificadas (amostras 1, 2 e 3, respectivamente) e dos lipídios estruturados (amostras 4 a 10) estão apresentados na Tabela 16 e nas Figuras 25 a 27. As análises de consistência foram realizadas em temperaturas de 10°C a 45°C, com intervalos de 5°C. À temperatura de 10°C as amostras 5, 6 e 10 tornaram-se semi-líquidas, impossibilitando a realização da análise desta propriedade. A consistência das amostras 1, 2, 4 e 9 (Tabela 16 e Figuras 25 a 27) foi reduzida praticamente à metade após a reação, provavelmente devido ao surgimento de triacilgliceróis di e triinsaturados anteriormente inexistentes e que foram formados pelo rearranjo dos ácidos graxos nas moléculas. Estes novos triacilgliceróis formados apresentaram 32 a 46 átomos de carbono em sua estrutura (Tabela 8).

Estes resultados mostram que também pode ter havido recristalização para a estearina interesterificada (amostra 2) à temperatura de 30 °C (Tabela 16 e Figura 25), pois a consistência aumentou de 25 para 30 °C.

Tabela 16. Valores médios da consistência em função da temperatura das amostras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados.

Amostras	Consistência (gf/cm ²) a							
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40 °C	45 °C
1	415,2	89,7	29,7	0,0	-	-	-	-
2	2846,9	889,6	533,8	355,9	444,8	237,2	89,0	0,0
3	-	-	-	-	-	-	-	-
4	1067,6	177,9	89,0	59,3	0,0	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-	-	-
7	148,3	0,0	-	-	-	-	-	-
8	385,5	118,6	0,0	-	-	-	-	-
9	741,4	237,2	89,0	89,0	0,0	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-

Figura 25. Consistência em função da temperatura para as amostras 1 e 2 antes e após a reação de interesterificação.

Figura 26. Consistência em função da temperatura para as amostras 4, 5 e 6 antes da reação e para a amostra 4 após a reação de interesterificação.

Figura 27. Consistência em função da temperatura para as amostras 7, 8 e 9 antes e após a reação de interesterificação.

4.6.1. Análise Estatística

A Tabela 17 apresenta os coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais da consistência antes e após a reação de interesterificação. Os coeficientes não-significativos ($p > 0,05$) foram eliminados. A análise dos resultados indicou que as respostas não foram dependentes das interações ternárias e binárias entre gordura de frango e TCM, pois os coeficientes β_{123} e β_{13} não foram significativos nem antes e nem após a reação. Entre as interações binárias, os coeficientes β_{12} foram significativos, com exceção à temperatura de 10°C antes da reação. Os coeficientes β_{23} foram significativos em todas as temperaturas, antes e após a reação. Portanto, a consistência dependeu da estearina e das interações binárias entre estearina e TCM e entre gordura de frango e sua estearina. Os coeficientes negativos para a consistência mostraram efeito antagônico, característico de interações eutéticas entre gorduras (CHIU, GIOIELLI, 2002a,b; D'AGOSTINI, FERRAZ, GIOIELLI, 2000a,b; GAMBOA, GIOIELLI, 2003a,b; RODRIGUES, GIOIELLI, 2003). Observa-se que a amostra 3 (TCM), sendo o componente líquido, não contribuiu estatisticamente para a consistência a qualquer

temperatura, o mesmo ocorrendo com a gordura de frango, com exceção às temperaturas de 15°C antes da reação e 10°C após a reação.

Tabela 17. Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais da consistência antes e após a reação de interesterificação química ($p < 0,05$).

Consistência	Coeficientes							R ²
	β ₁	β ₂	β ₃	β ₁₂	β ₁₃	β ₂₃	β ₁₂₃	
Antes								
10°C	0	4517,76	0	0	0	-9083,94	0	0,971
15°C	174,86	1809,87	0	-1792,00	0	-3378,10	0	0,999
20°C	0	608,47	0	-413,92	0	-1181,40	0	0,998
Após								
10°C	412,70	2844,41	0	-2204,35	0	-5644,33	0	0,999
15°C	0	888,63	0	-1200,00	0	-1732,33	0	0,997
20°C	0	532,42	0	-738,29	0	-1034,84	0	0,998

Os modelos estatísticos para a consistência das misturas e dos lipídios estruturados nas diferentes temperaturas estão representados nas Figuras de 28 a 33 em diagramas triangulares, onde são indicadas as curvas de nível. Conforme pode ser verificado por estes diagramas, não houve um modelo perfeito de mistura definido pela consistência antes e após a reação. O efeito eutético pode ser nitidamente visualizado pelas depressões nas curvas de todos os diagramas da consistência. Onde há uma depressão mais acentuada, maior o efeito eutético e, conseqüentemente, menor será a consistência, pois a incompatibilidade entre as gorduras no estado sólido dificulta a cristalização (D'AGOSTINI, FERRAZ, GIOIELLI, 2000a,b; D'AGOSTINI et al., 2001a,b; SOTERO SOLIS, GIOIELLI, POLAKIEWICZ, 2001).

Figura 28. Diagrama triangular da consistência (gf/cm^2) a 10°C das amostras individuais e das misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).

Figura 29. Diagrama triangular da consistência (gf/cm^2) a 15°C das amostras individuais e das misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).

Figura 30. Diagrama triangular da consistência (gf/cm^2) a 20°C das amostras individuais e das misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).

Figura 31. Diagrama triangular da consistência (gf/cm^2) a 10°C dos lipídios estruturados.

Figura 32. Diagrama triangular da consistência (gf/cm^2) a 15°C dos lipídios estruturados.

Figura 33. Diagrama triangular da consistência (gf/cm^2) a 20°C dos lipídios estruturados.

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada conforme citado anteriormente para as propriedades de pontos de amolecimento e fusão das amostras.

Os valores de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão da consistência a 10°C das misturas e dos lipídios estruturados foram 34,14 e 1630,86, respectivamente. Estes valores foram quatro e sete vezes maiores que o F_{tabelado} ($F_{3,3} = 34,1433$ e $F_{5,1} = 230,2$).

Os valores de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão da consistência a 15°C das misturas e dos lipídios estruturados foram 445,64 e 218,32, respectivamente. Estes valores foram vinte e três e onze vezes maiores que o F_{tabelado} ($F_{4,2} = 19,25$).

Os valores de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão da consistência a 20°C das misturas e dos lipídios estruturados foram 218,32 e 319,92, respectivamente. Estes valores foram onze e dezesseis vezes maiores que o F_{tabelado} ($F_{4,2} = 19,25$).

4.7. Propriedades de tensão, firmeza e energia de penetração

As principais propriedades das gorduras, como consistência, firmeza e plasticidade dependem basicamente de fatores como conteúdo de gordura sólida, método de resfriamento, tratamento térmico após o resfriamento (temperagem), tempo e grau de trabalho mecânico, tamanho e forma dos cristais e estado da emulsão (CHIU, GIOIELLI, 2001; SIMÕES, GIOIELLI, 2000a,b; SOTERO SOLIS, GIOIELLI, 2000).

O analisador de textura TA-XT2 é o instrumento ideal para realizar medidas de força ou distância em compressão ou tensão, com alta sensibilidade, facilidade de operação, economia e flexibilidade até o limite de capacidade de 50 kg (CHIU, GIOIELLI, 2001; SOTERO SOLIS, GIOIELLI, 2000; SIMÕES, GIOIELLI, 1999). As Tabelas 18 a 22 apresentam as propriedades das amostras que podem ser obtidas com o analisador de textura TA-XT2, como firmeza, energia necessária para penetração e tensão, às temperaturas de 10, 15 e 20 °C.

Os resultados apresentados na Tabela 18 mostraram que a firmeza das amostras variou entre 0,014 e 1,557 N/mm a 10 °C, entre 0,012 e 0,593 N/mm a 15 °C, e entre 0,013 e 0,199 N/mm a 20 °C. Após a reação de interesterificação química a firmeza das amostras variou de 0,049 a 0,933 N/mm à temperatura de 10 °C, de 0,016 a 0,393 N/mm à 15°C e de 0,023 a 0,174 N/mm à 20°C. Os resultados foram expressos em N/mm, para empregar as mesmas unidades do trabalho de SIMÕES, GIOIELLI (2000a). Estes autores verificaram a forma cristalina, tamanho dos cristais e propriedades de textura de “shortenings”, visando estabilizar a estrutura cristalina e garantir mínimas alterações durante o armazenamento e transporte do produto (CHIU, GIOIELLI, 2001; SOTERO SOLIS, GIOIELLI, 2000). Após a reação foi observado que, para a maioria das amostras, houve redução da firmeza. Em alguns casos, as amostras tornaram-se líquidas, não apresentando nenhuma firmeza. Isso foi devido à alteração decorrente do surgimento de novos grupos de triacilgliceróis (na faixa de 32 a 46 átomos de carbono) em função do rearranjo dos ácidos graxos nas moléculas dos triacilgliceróis (Tabela 9).

Tabela 18. Valores médios da firmeza das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias em função da temperatura antes e após a reação de interesterificação química.

Amostra n°	Firmeza (N/mm)					
	Antes			Após		
	10°C	15°C	20°C	10°C	15°C	20°C
1	0,256	0,062	0,016	0,139	0,023	-
2	1,557	0,593	0,199	0,933	0,393	0,174
3	-	-	-	-	-	-
4	0,698	0,178	0,067	0,355	0,081	0,028
5	0,014	0,012	-	-	-	-
6	0,039	0,019	-	-	-	-
7	0,055	0,018	0,013	0,049	-	-
8	0,110	0,025	0,015	0,122	0,016	-
9	0,364	0,075	0,037	0,238	0,075	0,023
10	-	-	-	-	-	-

A energia necessária para penetração do cone nas amostras foi calculada como a área sob a curva força-deformação e é apresentada na Tabela 19. Os resultados mostram que a citada energia das amostras variou entre 0,086 e 6,544 N.cm a 10 °C, entre 0,062 e 2,381 a 15 °C, e entre 0,071 e 0,829 N.cm a 20 °C. SOTERO SOLIS, GIOIELLI (2000); SIMÕES, GIOIELLI (2000a) e SIMÕES, GIOIELLI (1999), citaram que amostras com espalhabilidade considerada ideal por análise sensorial apresentaram energia necessária para penetração de um cone de 45° na faixa de 0,20-0,25 N.cm. Valores superiores ou inferiores para a energia representaram produtos de menor espalhabilidade, por serem muitos sólidos ou muito fluidos, respectivamente. Portanto, considerando-se estes critérios, apenas a amostra 7 apresentou espalhabilidade ideal, à temperatura de 10°C.

Após a reação de interesterificação química a energia de penetração das amostras variou de 0,194 a 3,818 N.cm à temperatura de 10 °C, de 0,087 a 1,544 N.cm à 15°C e de 0,137 a 0,708 N.cm à 20°C. Após a reação foi observado que, para a maioria das amostras, houve redução da energia de penetração. Esta

propriedade sofreu influência dos efeitos da interesterificação da mesma forma que os observados para as demais propriedades analisadas (Tabela 19).

Aumentando-se a temperatura de análise nota-se que tanto os valores de firmeza quanto os de energia necessária para a penetração diminuem, pois ocorre diminuição do conteúdo de gordura sólida e conseqüente alteração na rede cristalina das gorduras (CHIU, GIOIELLI, 2001).

Tabela 19. Valores médios da energia necessária para penetração, em função da temperatura, das gorduras individuais e das misturas binárias e ternárias antes e após a reação de interesterificação química.

Amostra nº	Energia (N.cm)					
	Antes			Após		
	10°C	15°C	20°C	10°C	15°C	20°C
1	1,051	0,266	0,071	0,593	0,120	-
2	6,544	2,381	0,829	3,818	1,544	0,708
3	-	-	-	-	-	-
4	2,916	0,722	0,289	1,451	0,331	0,137
5	0,086	0,062	-	-	-	-
6	0,169	0,083	-	-	-	-
7	0,254	0,090	0,077	0,194	-	-
8	0,480	0,127	0,077	0,512	0,087	-
9	1,466	0,298	0,179	1,004	0,324	0,112
10	-	-	-	-	-	-

As gorduras comportam-se como sólidos rígidos até que a tensão da deformação exceda a tensão inicial, quando começam a fluir como um líquido viscoso. A tensão representa a força que produz ou tende a produzir deformações em um corpo e é medida pela força aplicada por unidade de área. É possível classificar as gorduras desde muito macias até muito duras em função da propriedade subjetiva da espalhabilidade, que é uma propriedade física resultante da dispersão dos cristais da gordura sólida no óleo líquido. A maioria dos métodos de determinação da espalhabilidade mede a resistência à deformação (CHIU, GIOIELLI, 2001; SOTERO SOLIS, GIOIELLI, 2000; HAIGHTON, 1959).

As Tabelas 20 a 22 apresentam outro parâmetro que pode ser avaliado a partir dos resultados de penetração com o analisador de textura, ou seja, a tensão aplicada às amostras na compressão para as temperaturas de 10, 15 e 20 °C. Como o analisador permite obter a força exercida em qualquer ponto da penetração, foram escolhidos os valores 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 cm (limite máximo). Observa-se que com o aumento da profundidade de penetração, a tensão diminui, porque a superfície de contato do cone com a amostra aumenta mais que a força que está sendo exercida (CHIU, GIOIELLI, 2001; SOTERO SOLIS, GIOIELLI, 2000; SIMÕES, GIOIELLI, 2000a; SIMÕES, GIOIELLI, 1999). Neste trabalho, o valor máximo de tensão encontrado para as amostras à temperatura de 10°C foi de 32,696 N/cm²; a 15°C foi de 12,230 N/cm²; e a 20°C foi de 4,775 N/cm².

Após a reação de interesterificação química a tensão máxima das amostras foi de 20,608 N/cm² à temperatura de 10°C, de 7,597 N/cm² à 15°C e de 3,816 N/cm² à 20°C. Esta propriedade sofreu influência dos efeitos da interesterificação da mesma forma que os observados para as demais propriedades analisadas (Tabelas 20 a 22).

Tabela 20. Valores médios da tensão das amostras à 10°C em diversas profundidades de penetração do cone antes (ai) e após (di) a reação de interesterificação química.

Amostra nº	Tensão (N/cm ²)				
	0,2 cm	0,4 cm	0,6 cm	0,8 cm	1,0 cm
1 ai	5,325	2,920	2,286	2,037	1,851
1 di	3,319	1,713	1,347	1,135	0,997
2 ai	32,696	19,184	14,279	12,682	11,110
2 di	20,608	11,098	8,396	7,236	6,658
3 ai	-	-	-	-	-
4 ai	13,756	8,174	6,528	5,733	4,986
4 di	7,420	4,202	3,221	2,748	2,535
5 ai	0,799	0,351	0,189	0,145	0,121
6 ai	1,189	0,501	0,363	0,307	0,289
7 ai	1,704	0,781	0,532	0,468	0,427
7 di	0,994	0,648	0,430	0,361	0,330
8 ai	2,876	1,438	1,057	0,894	0,812
8 di	2,680	1,487	1,120	0,972	0,893
9 ai	7,313	4,167	3,183	2,837	2,606
9 di	5,290	2,955	2,233	1,936	1,728
10 ai	-	-	-	-	-

Tabela 21. Valores médios da tensão das amostras à 15°C em diversas profundidades de penetração do cone antes (ai) e após (di) a reação de interesterificação química.

Amostra nº	Tensão (N/cm ²)				
	0,2 cm	0,4 cm	0,6 cm	0,8 cm	1,0 cm
1 ai	1,704	0,852	0,586	0,489	0,454
1 di	1,047	0,439	0,260	0,215	0,180
2 ai	12,230	6,727	5,205	4,581	4,244
2 di	7,597	4,309	3,416	2,970	2,822
3 ai	-	-	-	-	-
4 ai	4,189	2,046	1,568	1,365	1,297
4 di	2,112	1,012	0,690	0,612	0,587
5 ai	0,568	0,231	0,122	0,101	0,097
6 ai	0,781	0,240	0,160	0,146	0,131
7 ai	0,817	0,266	0,197	0,155	0,133
8 ai	1,172	0,404	0,284	0,207	0,190
8 di	0,905	0,333	0,209	0,145	0,126
9 ai	1,509	0,843	0,653	0,594	0,538
9 di	1,935	0,972	0,692	0,604	0,521
10 ai	-	-	-	-	-

Tabela 22. Valores médios da tensão das amostras à 20°C em diversas profundidades de penetração do cone antes (ai) e após (di) a reação de interesterificação química.

Amostra nº	Tensão (N/cm ²)				
	0,2 cm	0,4 cm	0,6 cm	0,8 cm	1,0 cm
1 ai	0,621	0,240	0,154	0,108	0,109
2 ai	4,775	2,481	1,866	1,572	1,428
2 di	3,816	2,028	1,588	1,348	1,182
3 ai	-	-	-	-	-
4 ai	1,757	0,865	0,637	0,530	0,505
4 di	0,763	0,448	0,325	0,249	0,183
5 ai	-	-	-	-	-
6 ai	-	-	-	-	-
7 ai	0,728	0,262	0,172	0,126	0,104
8 ai	0,586	0,262	0,187	0,122	0,110
9 ai	1,349	0,564	0,390	0,322	0,285
9 di	0,888	0,408	0,272	0,206	0,111
10 ai	-	-	-	-	-

4.7.1. Análise Estatística

A Tabela 23 apresenta os coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais da firmeza e energia de penetração antes e após a reação de interesterificação. Os coeficientes não significativos ($p < 0,05$) foram eliminados. Todos os coeficientes significativos das interações binárias foram negativos, caracterizando efeito antagônico, típico de interações eutéticas entre gorduras. Os resultados mostram que as respostas analisadas não foram dependentes das interações entre os três componentes, pois os coeficientes β_{123} não foram significativos.

O nível de significância encontrado para os modelos foi $>96\%$. Na Tabela 23 pode ser observado que a variação das respostas ($R^2 = 0,9636$ a $0,9999$) pode ser

explicada pelas regressões múltiplas, indicando excelente ajuste do modelo aos dados experimentais.

Tabela 23. Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais da firmeza e da energia de penetração das amostras antes e após a reação de interesterificação química ($p < 0,05$).

Resultado	Coeficientes							
Antes	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}	R^2
Firmeza a								
10°C	0	1,57	0	0	0	-3,04	0	0,9907
15°C	0,05	0,59	0	-0,59	0	-1,11	0	0,9989
20°C	0	0,20	0	-0,15	0	-0,39	0	0,9983
Energia de Penetração a								
10°C	0	6,24	0	0	0	-12,56	0	0,9717
15°C	0,24	2,38	0	-2,39	0	-4,42	0	0,9991
20°C	0	0,77	0	0	0	-1,56	0	0,9684
Após								
Firmeza a								
10°C	0	0,93	0	-0,70	0	-1,85	0	0,999
15°C	0	0,39	0	-0,49	0	-0,77	0	0,9991
20°C	0	0,17	0	-0,23	0	-0,34	0	0,9987
Energia de Penetração a								
10°C	0,54	3,70	0	-3,11	0	-7,64	0	0,9766
15°C	0	1,49	0	-1,99	0	-3,05	0	0,979
20°C	0	0,68	0	-0,90	0	-1,42	0	0,9698

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada conforme citado anteriormente para as propriedades de ponto de amolecimento, ponto de fusão e consistência das amostras.

Os valores de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão da firmeza e da energia a 10°C das misturas foram 53,018 e 34,36, respectivamente. Estes valores foram três e quatro vezes maiores que os de F_{tabelado} ($F_{4,2} = 19,25$, $F_{3,3} = 9,28$).

Os valores de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão da firmeza e da energia a 15°C das misturas foram 461,81 e 567,8, respectivamente. Estes valores foram vinte e quatro e vinte e nove vezes maiores que os de F_{tabelado} ($F_{4,2} = 19,25$, $F_{4,2} = 19,25$).

Os valores de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão da firmeza e da energia a 20°C das misturas foram 292,48 e 30,619, respectivamente. Estes valores foram quinze e três vezes maiores que os de F_{tabelado} ($F_{4,2} = 19,25$, $F_{3,3} = 9,28$).

4.8. Conteúdo de gordura sólida

Os resultados do conteúdo de gordura sólida das amostras em função da temperatura antes e após a interesterificação estão apresentados nas Tabelas 24 e 25 e nas Figuras 34 a 36, respectivamente, representando a média de duas determinações. Os resultados das curvas de sólidos demonstraram que as amostras apresentam perfis distintos, possibilitando obter misturas que cobrem faixas variadas de conteúdo de gordura sólida em função da temperatura (RODRIGUES, GIOIELLI, ANTON, 2003; GAMBOA, GIOIELLI, 2003a,b; CHIU, GIOIELLI, 2002b; D'AGOSTINI, et. al, 2001b).

CHIU, GIOIELLI, SOTERO SOLIS (2002) citaram que a baixa quantidade de triacilgliceróis saturados (<3%) é responsável pelo pequeno teor de gordura sólida à temperatura ambiente (3 - 10% a 20°C) da gordura de frango. A amostra 2 (estearina de frango) apresenta perfil de sólidos apropriado à fabricação de margarinas para aplicação em massas folhadas (CHIU, GIOIELLI, 2002a,b; CHIU, GIOIELLI, SOTERO SOLIS, 2002; STAUFFER, 1996) (Tabelas 24 e 25 e Figura 34).

A amostra 3 (TCM) não foi analisada quanto ao seu conteúdo de gordura sólida antes e após a reação, devido ao seu baixo ponto de fusão, conforme comentado anteriormente.

As amostras 5, 6, 7, 8 e 10 (Tabela 25 e Figuras 35 e 36) sofreram grande queda no conteúdo de gordura sólida após a reação. Isso ocorreu devido ao

surgimento de novos tipos de triacilgliceróis que foram formados pelo rearranjo causado pela interesterificação (Tabela 8). De acordo com YANKAH, AKOH (2000), os lipídios estruturados podem apresentar variações na composição em triacilgliceróis, devido ao aumento ou diminuição da proporção de ácidos graxos saturados ou insaturados na molécula. Estas alterações repercutem nas propriedades físico-químicas das gorduras.

Tabela 24. Valores médios do conteúdo de gordura sólida (%) das amostras individuais e das misturas antes da reação de interesterificação química.

Amostras	Conteúdo de gordura sólida (%) a							
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40 °C	45 °C
1	16,8	11,9	4,8	3,8	2,4	1,3	0,0	-
2	39,7	33,8	27,0	20,8	15,6	11,3	8,5	2,5
3	-	-	-	-	-	-	-	-
4	29,8	23,2	17,0	12,0	8,2	5,8	1,5	0,0
5	5,0	3,0	2,2	1,1	0,0	-	-	-
6	14,0	11,4	9,0	6,9	4,9	4,1	1,4	0,0
7	14,9	11,6	8,0	5,8	4,7	2,9	0,0	-
8	15,3	10,4	7,7	5,3	3,7	1,9	0,0	-
9	25,6	21,0	16,4	11,5	8,5	6,1	2,8	0,0
10	5,9	3,5	2,8	1,9	1,8	1,1	0,0	-

Tabela 25. Valores médios do conteúdo de gordura sólida (%) das amostras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados.

Amostras	Conteúdo de gordura sólida (%) a							
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40 °C	45 °C
1	16,6	9,2	5,7	3,9	2,5	0,6	0,0	-
2	35,7	29,7	22,2	16,5	11,9	8,7	6,5	1,8
3	-	-	-	-	-	-	-	-
4	26,1	18,2	12,3	8,1	5,3	2,9	0,6	0,0
5	1,4	0,0	-	-	-	-	-	-
6	2,4	0,0	-	-	-	-	-	-
7	5,9	2,2	1,1	0,0	-	-	-	-
8	10,5	6,5	1,6	0,0	-	-	-	-
9	22,5	15,5	11,5	7,8	6,6	5,7	2,9	0,5
10	1,2	0,0	-	-	-	-	-	-

Figura 34. Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras 1 e 2 antes e após a reação de interesterificação química.

Figura 35. Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras 4, 5 e 6 antes e após a reação de interesterificação química.

Figura 36. Conteúdo de gordura sólida em função da temperatura para as amostras 7, 8, 9 e 10 antes e após a reação de interesterificação química.

4.8.1. Análise Estatística

A Tabela 26 apresenta os coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais do conteúdo de gordura sólida das misturas e dos lipídios estruturados. Os coeficientes não-significativos ($p > 0,10$) foram eliminados. A análise dos resultados indicou que as respostas não foram dependentes das interações ternárias e binárias entre gordura de frango e sua estearina, pois os coeficientes β_{123} e β_{12} não foram significativos nem antes e nem após a reação. Entre as interações binárias, os coeficientes β_{13} não foram significativos, com exceção à temperatura de 10°C antes e após a reação. Os coeficientes β_{23} foram significativos antes e após a reação em todas as temperaturas analisadas. O conteúdo de gordura sólida dependeu, portanto, da gordura de frango, de sua estearina e das interações binárias entre estearina e TCM e entre gordura de frango e TCM. Os coeficientes negativos para o conteúdo de gordura sólida mostraram efeito antagônico, característico de interações eutéticas entre gorduras (RODRIGUES, GIOIELLI, 2003; RODRIGUES, GIOIELLI, ANTON, 2003; GAMBOA, GIOIELLI, 2003a,b; CHIU, GIOIELLI, 2002a,b). Observa-se que a amostra 3 (TCM),

sendo um componente líquido, não contribuiu estatisticamente para o conteúdo de gordura sólida a qualquer temperatura.

Tabela 26. Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais do conteúdo de gordura sólida das amostras antes e após a reação de interesterificação química ($p < 0,10$).

CGS	Coeficientes							R^2
	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}	
antes								
10°C	17,26	40,21	0	0	-14,46	-24,56	0	0,998
20°C	4,90	27,33	0	0	0	-19,29	0	0,997
30°C	1,88	15,36	0	0	0	-10,24	0	0,993
Após								
10°C	16,51	35,61	0	0	-31,69	-63,49	0	0,999
20°C	3,97	21,69	0	0	0	-45,18	0	0,972
30°C	0	11,23	0	0	0	-24,14	0	0,954

Os modelos estatísticos do conteúdo de gordura sólida antes e após a reação de interesterificação a diferentes temperaturas estão representados nas Figuras 37 a 42, em diagramas triangulares, onde são indicadas as curvas de nível. Conforme pode ser verificado por estes diagramas, não houve um modelo perfeito de mistura definido pelo conteúdo de gordura sólida antes e após a reação às temperaturas de 10, 20 e 30°C. O efeito eutético pode ser nitidamente visualizado pelas depressões nas curvas dos diagramas representados nas Figuras 41 e 42. Onde há uma depressão mais acentuada, maior o efeito eutético e, conseqüentemente, menor será o conteúdo de gordura sólida, pois a incompatibilidade entre as gorduras no estado sólido dificulta a cristalização.

Figura 37. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 10°C das amostras individuais e das misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).

Figura 38. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 20°C das amostras individuais e das misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).

Figura 39. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 30°C das amostras individuais e das misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).

Figura 40. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 10°C dos lipídios estruturados.

Figura 41. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 20°C dos lipídios estruturados.

Figura 42. Diagrama triangular do conteúdo de gordura sólida a 30°C dos lipídios estruturados.

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada conforme citado anteriormente para as propriedades de ponto de amolecimento, ponto de fusão e consistência das amostras.

Os valores de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão do conteúdo de gordura sólida a 10°C das misturas e dos lipídios estruturados foram 361,91 e 473,53, respectivamente. Estes valores foram trinta e nove e cinquenta e uma vezes maiores que o F_{tabelado} ($F_{4,2} = 9,24$).

Os valores de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão do conteúdo de gordura sólida a 20°C das misturas e dos lipídios estruturados foram 383,14 e 35,02, respectivamente. Estes valores foram setenta e uma e seis vezes maiores que o F_{tabelado} ($F_{3,3} = 5,39$).

Os valores de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão do conteúdo de gordura sólida a 30°C das misturas e dos lipídios estruturados foram 142,50 e 20,79, respectivamente. Estes valores foram vinte e seis e quatro vezes maiores que o F_{tabelado} ($F_{3,3} = 5,39$).

4.8.2. Relação entre conteúdo de gordura sólida e consistência

Como a consistência de gorduras é influenciada pelo conteúdo de gordura sólida do material (GIOIELLI, SIMÕES, RODRIGUES, 2003; RODRIGUES, GIOIELLI, ANTON, 2003; CHIU, GIOIELLI, 2002b; D'AGOSTINI et al., 2001b), foi efetuada uma relação entre essas propriedades, por regressão linear simples, apresentada nas Tabelas 27 e 28. A equação da reta correspondente é a seguinte:

$$y = a + b \cdot x$$

Onde:

y = conteúdo de gordura sólida (%)

a = coeficiente linear

b = coeficiente angular

x = consistência (gf/cm²)

Os resultados mostraram que há relação linear significativa a $p < 0,05$ para as misturas e para os lipídios estruturados. O coeficiente linear representa o conteúdo de gordura sólida da amostra quando a consistência é igual a zero, variando de 1,9

a 14,8% para as misturas (Tabela 27). Para os lipídios estruturados esta variação foi de 2,6 a 9,4% (Tabela 28). Isto mostra que, quando o teor de sólidos na gordura é muito baixo, o material apresenta-se como um líquido viscoso, ao invés de se comportar como uma gordura plástica. Quando a proporção de gordura no estado sólido é maior que cerca de 10%, o óleo líquido é imobilizado pela matriz cristalina, tornando a gordura plástica. A relação entre conteúdo de gordura sólida e consistência é sempre direta, mas não necessariamente linear (GIOIELLI, SIMÕES, RODRIGUES, 2003; RODRIGUES, GIOIELLI, ANTON, 2003; CHIU, GIOIELLI, 2002b; D'AGOSTINI et al., 2001b).

Tabela 27. Relação entre consistência e conteúdo de gordura sólida, por regressão linear simples das amostras e das misturas antes da reação.

Amostras	Coeficientes		
	b	a	R
1	0,02	5,25	0,919
2	0,01	10,35	0,890
3	-	-	-
4	0,01	12,76	0,887
5	0,05	1,95	0,877
6	0,04	9,01	0,999
7	0,05	6,59	0,929
8	0,03	6,40	0,962
9	0,01	14,81	0,873
10	-	-	-

Tabela 28. Relação entre consistência e conteúdo de gordura sólida, por regressão linear simples das amostras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados.

Amostras	Coeficientes		
	b	a	R
1	0,03	5,01	0,979
2	0,01	8,72	0,850
3	-	-	-
4	0,02	9,37	0,886
5	-	-	-
6	-	-	-
7	-	-	-
8	0,02	2,55	0,962
9	0,02	8,02	0,950
10	-	-	-

4.9. Estudo das curvas de fusão obtidas por DSC

4.9.1. Análise das temperaturas características

Os valores de temperatura “T onset” (temperatura correspondente ao ponto onde a curva começa a se desviar da linha de base, ou seja, temperatura inicial de fusão) e “T end” (temperatura correspondente ao ponto onde a curva começa a retornar à linha de base, ou seja, temperatura final de fusão), “T pico” (temperatura onde o efeito é máximo em termos de energia ou temperatura, onde a fusão é máxima) e “ ΔH_{cal} ” (entalpia de fusão corresponde ao calor latente, isto é, a energia que deve ser fornecida à amostra para que ocorra fusão completa dos cristais), obtidos através das curvas de fusão de DSC estão apresentados na Tabela 29 para as amostras originais e na Tabela 30 para amostras interesterificadas e seus lipídios estruturados.

A variação na faixa de temperatura “onset” observada para as amostras antes da reação foi de -37 a -20,5°C, enquanto que para os lipídios estruturados esta faixa de variação esteve compreendida entre -37 a -20,4°C (Tabelas 29 e 30). Como pode ser observado, não houve diferenças acentuadas nas temperaturas de início do processo de fusão. Antes da interesterificação, o primeiro pico de fusão variou de -18 a 3,5°C, enquanto que o segundo variou de -0,6 a 48,9°C. Após a interesterificação, o primeiro pico de fusão variou de -20,4 a 7,0°C e o segundo variou de 3 a 47,6°C. Foi observada a ausência de alguns picos na segunda fase após a reação, devido ao desaparecimento de alguns grupos de triacilgliceróis de maior ponto de fusão. Isso pode ser explicado pelo rearranjo dos ácidos graxos nos triacilgliceróis (Tabela 9).

A variação na faixa de temperatura final de fusão foi de 1,3 a 51,8°C para as amostras antes da reação (Tabela 29). As altas temperaturas finais de fusão são devidas à presença de triacilgliceróis de elevado ponto de fusão, como triessaturados e dissaturados presentes nos grupos que contêm 48 e 52 átomos de carbono em suas moléculas (Tabela 8). Entre estes, podem ser destacados os triacilgliceróis PPP= 66,2°C, PPS= 62,9°C, PSO= 40,4°C e PPO= 40,4°C, onde P= ácido palmítico, S= ácido esteárico e O= ácido oléico, que apresentam pontos de fusão elevados (O'BRIEN, 1998; BOCKISCH, 1998; DEMAN, DEMAN, 2002). Após a reação de interesterificação química, a faixa de temperatura final de fusão apresentou variação de 1,1 a 50,6°C (Tabela 29). Os lipídios estruturados apresentaram novos grupos de triacilgliceróis com pontos de fusão intermediários (contendo de 32 a 46 átomos de carbono) inexistentes nas amostras originais (Tabela 9), alterando, assim, as propriedades físico-químicas das gorduras. É provável que houve formação dos seguintes tipos de triacilgliceróis após a reação de interesterificação química: CiPCi= 28°C, CiSCi= 32°C, CiOCi= -13°C, CiOO= -5,6°C, LCiL= -10°C, LCiCi= -12,5°C, CPC= 40°C, SCC= 49°C, OCC= 4°C, COC= 6,2°C, COO= 0,5°C, CPP= 35°C, CiSS= 32°C (BOCKISCH, 1998), que apresentam pontos de fusão na faixa de -13 a 49°C.

Tabela 29. Dados provenientes das curvas de fusão obtidas por DSC para as amostras individuais e suas misturas antes da interesterificação química.

Amostras (nº)	Temperatura “onset” (°C)	Temperatura de pico (°C)		Temperatura final de fusão (°C)	Entalpia de fusão (J/g)
		(1)	(2)		
1	-36,0	2,1	24,7	42,4	59,66
2	-20,5	3,9	48,9	51,8	53,23
3	-20,0	-18,0	-0,6	1,3	75,77
4	-37,0	3,5	45,5	48,7	58,53
5	-26,0	-7,7	10,3	37,4	62,34
6	-31,0	-7,9	43,2	48,0	77,26
7	-27,0	-10,2	14,8	47,1	70,21
8	-27,0	-0,8	15,7	43,9	35,87
9	-27,0	-8,5	45,9	49,1	72,87
10	-27,5	-14,9	24,9	43,4	76,85

Tabela 30. Dados provenientes das curvas de fusão obtidas por DSC para as amostras individuais interesterificadas e para os lipídios estruturados.

Amostras (n°)	Temperatura “onset” (°C)	Temperatura de		Temperatura final de fusão (°C)	Entalpia de fusão (J/g)
		(1)	(2)		
1	-37,0	2,8	-	40,6	58,94
2	-20,4	6,4	47,6	50,6	54,29
3	-23,0	-1,7	-	1,1	80,06
4	-37,0	7,0	21,3	47,5	43,97
5	-30,0	-14,8	-	14,4	71,12
6	-30,0	-1,2	-	18,0	67,31
7	-28,0	-12,4	6,0	20,4	60,42
8	-29,5	-20,4	3,0	35,4	46,29
9	-28,0	1,5	43,7	47,4	48,65
10	-32,0	-14,9	25,4	10,0	73,64

4.9.2. Comparação entre os métodos do capilar aberto e fechado e DSC na determinação da temperatura de fusão dos óleos e gorduras

A temperatura final de fusão obtida por DSC pode ser considerada o ponto onde termina o fenômeno da fusão, isto é, o ponto onde todos os cristais passaram para a forma líquida (NASSU, GONÇALVES, 1999; NASSU, 1994). Comparando-se estes valores com os dos pontos de amolecimento e fusão obtidos pelos métodos da AOCS (Tabela 31) para as amostras originais e suas misturas, observa-se que as temperaturas obtidas por DSC foram sempre superiores àquelas obtidas pela medida dos pontos de amolecimento e fusão, com diferenças variando de 7,1 a 15,4°C (média de 10,5°C) e 4,4 a 12,1°C (média de 7,1°C), respectivamente. Para os lipídios estruturados (Tabela 32) estas mesmas diferenças variaram de 3,4 a 15,9°C (média de 9,2°C) e 2,4 a 11,9°C (média de 10,4°C), respectivamente. A técnica de

DSC é sensível e determina em qual temperatura a gordura está completamente no estado líquido, ao contrário do ponto de amolecimento e outros métodos de determinação do ponto de fusão que são subjetivos, onde a olho nu não é possível detectar os cristais menores. Além disso, a técnica de DSC permite determinar pontos de fusão de amostras líquidas tais como TCM e óleos vegetais de baixo ponto de fusão. Em determinações sucessivas de uma mesma amostra, a técnica de DSC apresenta pequenas diferenças nas temperaturas características, da ordem de 1 a 3°C. Provavelmente, estas variações se devem à amostragem e não à metodologia em si (NASSU, 1994).

Tabela 31. Comparação entre os pontos de amolecimento e fusão (métodos da AOCS) e pontos de fusão (calorimetria de varredura diferencial - DSC) para as amostras individuais e suas misturas.

Amostras (nº)	Ponto de amolecimento (°C)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de fusão determinado por DSC (°C)
1	31,8	34,2	42,4
2	44,1	47,0	51,8
3	-	-	1,3
4	41,2	43,9	48,7
5	20,0	25,3	37,4
6	38,5	41,6	48,0
7	36,2	38,6	47,1
8	35,2	37,1	43,9
9	42,0	44,7	49,1
10	28,0	35,0	43,4

Tabela 32. Comparação entre os pontos de amolecimento e de fusão (métodos da AOCS) e pontos de fusão (calorimetria de varredura diferencial - DSC) das amostras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados.

Amostras (nº)	Ponto de amolecimento (°C)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de fusão determinado por DSC (°C)
1	30,3	33,0	40,6
2	43,1	46,3	50,6
3	-	-	1,1
4	35,5	38,3	47,5
5	5,0	10,8	14,4
6	12,0	14,7	18,0
7	17,0	18,0	20,4
8	19,5	23,5	35,4
9	38,5	41,2	47,4
10	-	-	-2,1

4.9.3. Relação entre os métodos do capilar aberto e fechado da AOCS e DSC

Foram aplicados modelos de regressão linear simples relacionando os pontos de fusão obtidos por DSC com os pontos de amolecimento e fusão (métodos do capilar aberto e fechado da AOCS) para as misturas e para os lipídios estruturados, cujas equações são descritas a seguir, empregando o software Statística, 2002.

Para as misturas:

Equação 4.9.3.1. $PA = 7,11 + 1,07 \cdot DSC$, com coeficiente de correlação (r) = 0,9478

Equação 4.9.3.2. $PF = 4,53 + 1,06 \cdot DSC$, com coeficiente de correlação (r) = 0,9721

Para os lipídios estruturados:

Equação 4.9.3.3. $PA = 3,76 + 1,18 \cdot DSC$, com coeficiente de correlação (r) = 0,9765

Equação 4.9.3.4. $PF = 1,53 + 1,15 \cdot DSC$, com coeficiente de correlação (r) = 0,9884

Onde:

PA = Ponto de amolecimento (°C)

PF = Ponto de fusão (°C)

DSC = Ponto de fusão determinado por calorimetria de varredura diferencial (°C).

Portanto, houve boa correlação [r variou de 0,9478 a 0,9884] entre os resultados obtidos para os dois métodos (DSC e AOCS), tanto para as misturas como para os lipídios estruturados.

NASSU, GONÇALVES (1999) em estudos sobre pontos de fusão de óleos e gorduras vegetais determinados por calorimetria de varredura diferencial (DSC) e pela metodologia da AOCS (método Cc 3-25), observaram que a correlação entre as temperaturas obtidas por estas duas técnicas foi calculada como sendo 0,9856. Esta correlação foi considerada alta e indicadora de boa relação entre as duas técnicas. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por DEMAN, DEMAN, BLACKMAN (1983) utilizando as técnicas de ponto de gotejamento Mettler e DSC para a determinação do ponto de fusão.

4.9.4. Entalpia

A entalpia de fusão corresponde ao calor latente, isto é, à energia que deve ser fornecida à amostra para que ocorra fusão completa dos cristais. Os valores de entalpia para as amostras, obtidos através das curvas de fusão de DSC, estão apresentados nas Tabelas 29 e 30. Os valores das entalpias para as amostras originais e suas misturas (Tabela 29) variaram de 35,87 (mistura ternária - amostra 8) a 79,24 J/g (para a gordura de frango - amostra 1).

Para os lipídios estruturados (Tabela 30), os valores das entalpias variaram de 43,97 (mistura binária – amostra 4) a 80,6 J/g (para os TCM interesterificados - amostra 3). A maior parte dos resultados de entalpia das misturas originais foi superior à dos lipídios estruturados. Isso se deveu ao fato de que as misturas são heterogêneas em relação à composição em triacilgliceróis, ou seja, apresentam dois grupos distintos de triacilgliceróis, com 22 a 30 átomos de carbono e com 48 a 54 átomos de carbono (Tabela 8).

Após a reação, a composição em triacilgliceróis tornou-se mais homogênea, devido à formação de triacilgliceróis com número intermediário de carbonos, não existentes nas amostras originais (Tabela 9). Conseqüentemente, houve alteração das propriedades físico-químicas como pontos de amolecimento e fusão, consistência e conteúdo de gordura sólida (Tabelas 11, 15, 16, 24 e 25). Valores mais elevados de entalpia de fusão indicam que estas gorduras são mais difíceis de fundir nas condições de análise (GRIMALDI et al., 1998).

4.9.5. Formas das curvas

A faixa de fusão e o formato da curva são resultados de efeitos combinados entre composição (proporção de vários ácidos graxos), polimorfismo e história térmica das gorduras (NASSU, GONÇALVES, 1999; KAISERSBERGER, 1989). Quanto maior a variação da composição em ácidos graxos, maior a presença de triacilgliceróis imiscíveis formados a partir destes ácidos graxos, e, conseqüentemente, mais larga se torna a curva (Figura 44a). Por outro lado, se houver predomínio apenas de alguns tipos de triacilgliceróis específicos, ou se houver interação entre os TAG que compõem a amostra, a curva torna-se cada vez mais estreita e aguda (NASSU, 1994). A Figura 43 mostra as curvas características de triacilgliceróis triessaturados (PPP e SSS) e dissaturados (POP e SOS), respectivamente (GRIMALDI et al., 2001b). Estas curvas demonstram a presença de picos estreitos e agudos, bem como as transições polimórficas que ocorrem durante o aquecimento.

Figura 43. Curvas de fusão de triacilgliceróis puros . **P**-ácido palmitico; **S**-ácido estearico; **O**- ácido oleico

4.9.5.1. Amostras Individuais

Foram detectadas três faixas de fusão para a gordura de frango (Figura 44a), caracterizadas pelo retorno da curva de fusão à linha de base:

- a) A faixa inicial variou de -35 a -20°C e correspondeu à fusão de triacilgliceróis triinsaturados como $\text{OOO} = -32^{\circ}\text{C}$ e $\text{LLL} = -45^{\circ}\text{C}$ na forma α (BOCKISCH, 1998).
- b) A faixa intermediária variou de -20 a 8°C e correspondeu à fusão de triacilgliceróis triinsaturados e diinsaturados do tipo $\text{OOO} = 5,6^{\circ}\text{C}$, $\text{POL} = -2,8^{\circ}\text{C}$ e $\text{LOS} = 6,1^{\circ}\text{C}$ na forma β (BOCKISCH, 1998).
- c) Finalmente, a última faixa variou de 8 a $42,4^{\circ}\text{C}$ e correspondeu aos triacilgliceróis trissaturados e dissaturados $\text{PPP} = 56,1^{\circ}\text{C}$, $\text{PPS} = 60^{\circ}\text{C}$, $\text{PPO} = 35^{\circ}\text{C}$, $\text{PSO} = 37,8^{\circ}\text{C}$, $\text{LPP} = 27,2^{\circ}\text{C}$ e $\text{SOO} = 22,8^{\circ}\text{C}$ na forma β (O'BRIEN, 1998; BOCKISCH, 1998).

Os resultados obtidos foram muito semelhantes aos encontrados por ARNAUD et al. (2004), que analisaram gordura de frango utilizando o mesmo método.

A gordura de frango interesterificada apresentou curva distinta em relação à amostra original, possuindo apenas duas faixas de fusão (Figura 44b). A primeira faixa variou de -37 a -22°C . Da mesma forma que ocorreu para esta gordura antes da reação, a presença de triacilgliceróis de baixo ponto de fusão ($\text{OOO} = -32^{\circ}\text{C}$ e $\text{LLL} = -45^{\circ}\text{C}$) na gordura interesterificada provavelmente deveu-se a uma estrutura cristalina instável (forma polimórfica α) formada devido à cristalização rápida da gordura de frango interesterificada durante o processo de resfriamento.

A segunda faixa variou de -22 a 40°C e correspondeu à homogeneização dos triacilgliceróis de médio e alto ponto de fusão como sendo produtos da interesterificação química. Após a reação observou-se aumento de 2% na proporção dos triacilgliceróis do tipo POO (ponto de fusão = $19,2^{\circ}\text{C}$) e PPO (ponto de fusão = $40,4^{\circ}\text{C}$), em relação à amostra original (Tabela 10). Por outro lado, houve diminuição de 3% na proporção dos triacilgliceróis do tipo POL (ponto de fusão = $-2,8^{\circ}\text{C}$), em relação à amostra original (BOCKISCH, 1998). Esta variação acarretou mudanças nas propriedades físico-químicas e na estrutura cristalina, evidenciadas pelo fato de

que a gordura de frango interesterificada apresentou menor consistência quando comparada à amostra original.

O processo de interesterificação permite alterar a ordem original de distribuição dos ácidos graxos nos triacilgliceróis, formando produtos com características de fusão e cristalização diferentes dos óleos e gorduras originais. Desta forma, esta mudança na distribuição dos ácidos graxos entre os acilgliceróis afeta a natureza física e o comportamento das gorduras (O'BRIEN, 1998).

A interesterificação da banha é utilizada para obter uma composição triglicerídica diferente e com propriedades físicas mais desejáveis que as da gordura original. Shortenings com grande plasticidade produzidos a partir de banha interesterificada têm aparência e textura mais suave e macia devido à estrutura cristalina ter sido alterada da forma beta para beta prima. Esta alteração auxilia a manter boa aparência durante o armazenamento, preservando a cremosidade (O'BRIEN, 1998).

Figura 44. Curvas de fusão antes (a) e após (b) a reação de interesterificação da gordura de frango (Amostra 1) respectivamente.

Não houve diferença significativa no perfil de fusão entre as estearinas de frango antes e após a reação de interesterificação. Ambas amostras apresentaram parte da curva de fusão abaixo da linha de base. Esta porção esteve situada na faixa de temperatura de 8 a 19°C (Figura 45a,b e Tabelas 29 e 30).

Esta característica foi observada por GRIMALDI et al. (2001b) em estudo realizado com óleo de palma natural e interesterificado. De acordo com GRIMALDI et al. (2001b) e NASSU, GONÇALVES (1999) a porção da curva abaixo da linha de base corresponde a um efeito exotérmico, ou seja, à recristalização de uma parcela da gordura seguida de sua fusão junto da fração sólida do óleo em estudo. De forma semelhante, neste estudo, o efeito exotérmico foi verificado com a estearina de frango. Este comportamento de cristalização e fusão simultâneas também foi estudado por CEBULA, SMITH (1991) para curvas de fusão de quatro triacilgliceróis puros (PPP, SSS, POP e SOS), que verificaram a existência de formas polimórficas diferentes. Apesar de não tratar-se de composto puro, a estearina da gordura de frango também apresentou efeito exotérmico resultante de recristalização (Figura 43). Esta recristalização também foi observada para a propriedade de consistência antes e após a reação, conforme pode ser observado nas Tabelas 15 e 16 e na Figura 25. Antes da reação este fenômeno ocorreu à temperatura de 25°C e, após a reação, à temperatura de 30°C.

(a)

(b)

Figura 45. Curvas de fusão antes (a) e após (b) a reação de interesterificação de estearina de frango (Amostra 2) respectivamente.

Os triacilgliceróis de cadeia média (TCM) apresentaram duas faixas de fusão no termograma. A primeira esteve compreendida no intervalo de temperatura de -22 a -15°C e correspondeu à fusão de triacilgliceróis trissaturados contendo ácido caprílico (Ci), como CiCiCi= -21°C , provavelmente na forma polimórfica β' formada devido à cristalização rápida do TCM durante o processo de resfriamento (BOCKISCH, 1998). A segunda faixa esteve compreendida no intervalo de temperatura de -15 a $1,3^{\circ}\text{C}$ e correspondeu à fusão de triacilgliceróis trissaturados do tipo CiCaCi= $-1,2^{\circ}\text{C}$, CaCiCi= $-5,5^{\circ}\text{C}$, CiCiCi= $8,3^{\circ}\text{C}$, onde: Ca= ácido capróico. Os termogramas apresentaram picos agudos e relativamente estreitos (Figura 46a), característicos de grupos homogêneos de triacilgliceróis (GRIMALDI et al., 2001b; NASSU, GONÇALVES, 1999).

Os resultados obtidos foram próximos aos encontrados por LOPEZ-HERNANDEZ, GARCIA, HILL (2005), que analisaram TCM utilizando o mesmo método. Estes autores encontraram faixas de fusão compreendidas em intervalos de -22 a -2°C .

Após a interesterificação química dos TCM ocorreu a junção das faixas de fusão em um intervalo único de temperatura compreendido de -25 a $1,3^{\circ}\text{C}$ (Figura 46b).

Figura 46. Curvas de fusão antes (a) e após (b) a reação de interesterificação de triacilgliceróis de cadeia média (TCM) (Amostra 3) respectivamente.

4.9.5.2. Amostras Binárias

Para a mistura binária entre gordura de frango e sua estearina foi verificado o mesmo comportamento observado para cada um destes componentes isolados (Figura 47a).

Após a interesterificação verifica-se a exclusão da área abaixo da linha de base na curva de fusão, relacionada ao fato de que o processo aumentou a velocidade de cristalização, evitando que houvesse cristalização simultânea associada ao processo de fusão (Figura 47b), em função do rearranjo dos triacilgliceróis da estearina com os da gordura de frango. Houve alterações na composição em triacilgliceróis evidenciadas pelo aumento dos triacilgliceróis com 48 e 50 átomos de carbono (de 10,9 para 15,4% e de 33,9 para 42,4%, respectivamente) e diminuição dos triacilgliceróis com 52 e 54 átomos de carbono (de 42,7 para 36,3% e de 12,4 para 5,9%, respectivamente) ocasionando mudança no perfil dos termogramas. Além disso, houve queda nos valores dos pontos de amolecimento e fusão, na consistência e no teor de sólidos (Tabelas 11, 15, 16, 24 e 25). GRIMALDI et al. (2001b) observaram o mesmo efeito em estudo realizado com óleo de palma natural e interesterificado.

(a)

(b)

Figura 47. Curvas de fusão antes (a) e após (b) a reação de interesterificação da mistura binária entre gordura de frango e sua estearina (Amostra 4) respectivamente.

A mistura binária entre gordura de frango e TCM apresentou duas faixas de fusão, que variaram de -23 a -4°C e de -4 a 37°C (Figura 48a). A faixa de temperatura compreendida entre -23 a -4°C apresentou dois picos distintos. A faixa de temperatura compreendida entre -4 a 37°C apresentou pico relativo a triacilgliceróis com ponto de fusão maior. Estes picos em faixas diversas de temperatura ocorreram devido à composição heterogênea em triacilgliceróis, com números diferenciados de átomos de carbono, variando de 22 a 30 e de 48 a 54. Após a interesterificação, contudo, verifica-se a homogeneização das duas faixas (de -25 a 14°C) (Figura 48b), devido ao surgimento de novos grupos de triacilgliceróis com 32 a 46 átomos de carbonos. A presença destes novos grupos de triacilgliceróis originados pela interesterificação alterou as propriedades físico-químicas (pontos de amolecimento e fusão, consistência e conteúdo de gordura sólida) em relação às misturas originais.

(a)

(b)

Figura 48. Curvas de fusão antes (a) e após (b) a reação de interesterificação da mistura binária de gordura de frango e TCM (Amostra 5) respectivamente.

A mistura binária entre estearina de frango e TCM apresentou duas faixas de fusão com temperaturas que variaram de $-26,5$ a 7°C e de 7 a 48°C (Figura 49a). A faixa de fusão compreendida de $-26,5$ a 7°C apresentou dois picos distintos. A faixa de temperatura compreendida de 7 a 48°C correspondeu aos triacilgliceróis com ponto de fusão elevado. Estas faixas são decorrentes da composição heterogênea em triacilgliceróis com números diferenciados de átomos de carbono, variando de 22 a 30 e de 48 a 54. Após a interesterificação foi verificada unificação das duas faixas de fusão (de $-26,5$ a 18°C) (Figura 49b), devido ao surgimento de novos grupos de triacilgliceróis de 32 a 46 átomos de carbono (Tabela 8). A presença destes novos grupos de triacilgliceróis originados pela interesterificação alterou as propriedades físico-químicas (pontos de amolecimento e fusão, consistência e conteúdo de gordura sólida) das misturas originais.

Comparando-se a mistura binária de estearina de frango e TCM com a mistura binária de gordura de frango e TCM observam-se diferenças nos picos na primeira faixa de fusão, evidenciando menor atenuação e alargamento da curva para temperaturas mais elevadas. Na segunda faixa de fusão é evidenciada maior área na banda de triacilgliceróis de maior ponto de fusão, estendendo-se para temperaturas mais altas. Observa-se que a composição em triacilgliceróis (Tabela 8) da mistura binária entre estearina de frango e TCM apresentou menores proporções de triacilgliceróis com 52 e 54 átomos de carbonos (8,0% e 0,8%, respectivamente), e maior proporção de triacilgliceróis com 48 átomos de carbonos (4,5%) em relação à mistura binária de gordura de frango e TCM, que apresentou 14,4% e 3,8% com 52 e 54 átomos de carbonos, respectivamente, e 2,3% com 48 átomos de carbonos. Estas diferenças alteraram significativamente o comportamento das propriedades físico-químicas destas gorduras.

Figura 49. Curvas de fusão antes (a) e após (b) a reação de interesterificação da mistura binária entre estearina de frango e TCM (Amostra 6) respectivamente.

4.9.5.3. Amostras Ternárias

A mistura ternária entre gordura de frango (1/3), sua estearina (1/3) e TCM (1/3) apresentou duas faixas de fusão com temperaturas que variaram de $-23,5$ a 7°C e de 7 a 47°C (Figura 50a). A faixa de fusão compreendida entre $-23,5$ a 7°C correspondeu aos triacilgliceróis de ponto de fusão intermediário (CaCiCi= $-5,5^{\circ}\text{C}$, CiCiCi= $8,3^{\circ}\text{C}$, CiCaCi= $-1,2^{\circ}\text{C}$, OOO= $4,9^{\circ}\text{C}$, LOL= $-1,1^{\circ}\text{C}$ e POL= $-2,8^{\circ}\text{C}$). A faixa de fusão com temperaturas compreendidas entre 7 a 47°C correspondeu aos triacilgliceróis com ponto de fusão mais elevado (PPP= $56,1^{\circ}\text{C}$, PPO= $19,0^{\circ}\text{C}$ e POO= $15,6^{\circ}\text{C}$). A existência destas duas faixas de fusão ocorreu devido à composição heterogênea em triacilgliceróis com números diferenciados de átomos de carbono, variando de 22 a 30 e de 48 a 54. A primeira faixa de fusão evidenciou uma curva mais homogênea em relação às misturas binárias, devido à presença em igual proporção dos três componentes individuais (1/3 de gordura de frango, 1/3 de estearina de frango e 1/3 de TCM). Na segunda faixa de fusão houve a presença de uma área maior na banda de triacilgliceróis de maior ponto de fusão. Esta faixa estendeu-se até temperaturas mais elevadas, evidenciando a presença de triacilgliceróis de maior ponto de fusão. Após a interesterificação verificou-se a presença de duas faixas distintas de fusão (de -24 a -3°C e de -3 a 20°C) (Figura 50b). Houve recuo das bandas de triacilgliceróis para temperaturas menores quando comparado com a amostra original. Isto é devido ao surgimento de novos grupos de triacilgliceróis de 32 a 46 átomos de carbono e à diminuição dos grupos de triacilgliceróis de 48 a 52 carbonos (6,4% contra 48,4% da amostra original). A presença destes novos grupos de triacilgliceróis originados pela interesterificação alterou as propriedades físico-químicas (pontos de amolecimento e fusão, consistência e conteúdo de gordura sólida) em relação às misturas originais (Tabelas 11, 15, 16, 24 e 25).

Figura 50. Curvas de fusão antes (a) e após (b) a reação de interesterificação da mistura ternária de gordura de frango, sua estearina e TCM (1/3, 1/3, 1/3) (Amostra 7) respectivamente.

As Figuras 51, 52 e 53 apresentaram resultados decorrentes de variações nas proporções de cada componente individual das misturas ternárias, como apresentado na Tabela 1.

A Figura 51a apresenta duas faixas de fusão compreendidas em temperaturas de -24 a 8°C e de 8 a 44°C. Na primeira faixa há a presença de dois grupos distintos de triacilgliceróis. A segunda faixa corresponde a maior proporção de triacilgliceróis com elevado ponto de fusão (PPP= 2,9%, PPO= 10,2%). Após a reação (Figura 51b) houve recuo da curva de fusão devido ao surgimento de novos tipos de triacilgliceróis (de 32 a 46 carbonos), com predominância de compostos com 42 e 44 carbonos (19 e 20,9%, respectivamente).

A presença de maior área na curva de fusão dos triacilgliceróis com ponto de fusão elevado evidenciou maior proporção do componente estearina de frango na mistura (Figura 52a). A presença deste grupo de triacilgliceróis de alto ponto fusão (PPP= 6,9%, PPS=5,0%, PPO= 12,4% e POO= 12,4%) eleva os valores de propriedades como pontos de amolecimento e fusão (Tabela 11), consistência e conteúdo de gordura sólida (Tabelas 15 e 16, 24 e 25, respectivamente). Após a reação (Figura 52b), apesar da presença de triacilgliceróis inexistentes nas misturas originais, seu efeito sobre estas propriedades foi pouco pronunciado.

A Figura 53a apresenta maior área da curva de triacilgliceróis de ponto de fusão intermediário, totalizando 86,6% dos triacilgliceróis de 22 a 30 átomos de carbono. Os triacilgliceróis de 48 a 54 átomos de carbono (14,4%) que apresentaram maior ponto de fusão conferiram rigidez à mistura devido à estrutura molecular que irá incrementar as propriedades físico-químicas como pontos de amolecimento e fusão e teor de sólidos (Tabelas 11, 24 e 25). Após a reação (Figura 53b), novamente houve recuo da curva referente à região composta por triacilgliceróis com elevado ponto de fusão. A faixa de fusão apresentou temperaturas no limite de 10°C. O grupo de triacilgliceróis de 48 a 54 carbonos não foi mais detectado após a reação, ocasionando drástica alteração nas propriedades físico-químicas (Tabelas 11, 15, 16, 24 e 25).

(a)

(b)

Figura 51. Curvas de fusão antes (a) e após (b) a reação de interesterificação da mistura ternária de gordura de frango, sua estearina e TCM (2/3, 1/6, 1/6) (Amostra 8) respectivamente.

(a)

(b)

Figura 52. Curvas de fusão antes (a) e após (b) a reação de interesterificação da mistura ternária de gordura de frango, sua estearina e TCM (1/6, 2/3, 1/6) (Amostra 9) respectivamente.

(a)

(b)

Figura 53. Curvas de fusão antes (a) e após (b) a reação de interesterificação da mistura ternária de gordura de frango, sua estearina e TCM (1/6, 1/6, 2/3) (Amostra 10) respectivamente.

4.9.6. Comparação entre os métodos de DSC e RMN para determinação do conteúdo de gordura sólida

Os valores encontrados para o conteúdo de gordura sólida das misturas e dos lipídios estruturados determinados por RMN e DSC são apresentados nas Tabelas 33 e 34. Tanto para as misturas como para os lipídios estruturados os valores de DSC foram superiores àqueles encontrados por RMN. De modo geral, as diferenças entre os dois métodos é mais pronunciada à temperaturas mais baixas, tendendo à aproximação em temperaturas mais elevadas, quando o teor de sólidos diminui. As diferenças observadas apresentam similaridade às observadas para as gorduras vegetais analisadas por NASSU (1994). Esta autora afirmou que a técnica de DSC apresenta valores superiores aos obtidos por RMN devido ao fato de que os valores de RMN são calculados com base na quantidade relativa de prótons presentes nos triacilgliceróis nas fases sólida e líquida, enquanto que os valores de DSC são obtidos através das entalpias de fusão destes triacilgliceróis. Quando há mudança de um triacilglicerol ou um grupo destes durante a fusão da gordura, a variação da entalpia de fusão é sempre maior do que a variação da quantidade relativa de prótons. Contudo, quando a amostra está completamente sólida, esta teoria assume que ambos os métodos devem apresentar resultados idênticos, o que também não foi observado experimentalmente por NASSU, GONÇALVES (1995). Por outro lado, existe a hipótese dos valores obtidos pela técnica de RMN serem baixos, pois parte das gorduras em estudo pode estar sob a forma amorfa, reconhecida pelo RMN como sendo uma fase líquida, e, assim, levando a menores registros nos teores de sólidos. Este fato só pode ser confirmado por alguma outra técnica complementar, como a difração de raios X (NASSU, GONÇALVES, 1995; LAMBELET, 1983a, b).

Tabela 33. Valores de conteúdo de gordura sólida determinados pelos métodos do RMN e DSC das amostras individuais e suas misturas binárias e ternárias em função da temperatura, antes da reação de interesterificação.

Amostras	Método	Temperatura (°C)							
		10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
1	DSC	39,9	34,4	26,6	16,0	7,7	4,2	0,7	0,0
	RMN	16,8	11,9	4,8	3,8	2,4	1,3	0,0	-
2	DSC	74,2	74,2	72,3	62,5	52,6	43,7	34,0	21,4
	RMN	39,7	33,8	27,0	20,8	15,6	11,3	8,5	2,5
3	DSC	-	-	-	-	-	-	-	-
	RMN	-	-	-	-	-	-	-	-
4	DSC	47,9	47,9	42,3	34,8	28,5	22,0	14,8	5,5
	RMN	29,8	23,2	17,0	12,0	8,2	5,8	1,5	0,0
5	DSC	6,5	3,8	2,3	1,6	1,4	0,2	-	-
	RMN	5,0	3,0	2,2	1,1	0,0	-	-	-
6	DSC	27,6	25,0	21,1	18,0	15,2	11,7	7,3	1,7
	RMN	14,0	11,4	9,0	6,9	4,9	4,1	1,4	0,0
7	DSC	29,2	25,0	20,3	16,6	13,4	9,8	5,3	0,6
	RMN	14,9	11,6	8,0	5,8	4,7	2,9	0,0	-
8	DSC	16,4	13,0	8,3	6,2	6,0	4,5	1,4	-
	RMN	15,3	10,4	7,7	5,3	3,7	1,9	0,0	-
9	DSC	49,1	46,5	39,6	33,2	27,6	21,5	14,9	6,3
	RMN	25,6	21,0	16,4	11,5	8,5	6,1	2,8	0,0
10	DSC	14,4	12,4	10,1	7,0	4,2	2,4	0,5	-
	RMN	5,9	3,5	2,8	1,9	1,8	1,1	0,0	-

Tabela 34. Valores de conteúdo de gordura sólida determinados pelos métodos de RMN e DSC das amostras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados em função da temperatura.

Amostras	Método	Temperatura (°C)							
		10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
1	DSC	45,3	34,8	24,8	15,1	7,7	3,3	0,0	-
	RMN	16,6	9,2	5,7	3,9	2,5	0,6	0,0	-
2	DSC	62,1	62,1	60,2	50,9	42,1	34,4	25,9	14,3
	RMN	35,7	29,7	22,2	16,5	11,9	8,7	6,5	1,8
3	DSC	-	-	-	-	-	-	-	-
	RMN	-	-	-	-	-	-	-	-
4	DSC	48,3	46,8	41,1	30,8	23,5	16,3	8,2	1,05
	RMN	26,1	18,2	12,3	8,1	5,3	2,9	0,6	0,0
5	DSC	0,8	0,0	-	-	-	-	-	-
	RMN	1,4	0,0	-	-	-	-	-	-
6	DSC	4,6	0,7	-	-	-	-	-	-
	RMN	2,4	0,0	-	-	-	-	-	-
7	DSC	15,4	5,7	0,0	-	-	-	-	-
	RMN	5,9	2,2	0,0	-	-	-	-	-
8	DSC	35,5	19,2	4,9	1,3	1,2	0,0	-	-
	RMN	10,5	6,5	1,6	0,0	-	-	-	-
9	DSC	38,9	37,7	30,5	25,0	21,6	17,3	10,9	2,25
	RMN	22,5	15,5	11,5	7,8	6,6	5,7	2,9	0,5
10	DSC	-	2,8	2,6	1,4	0,2	0,0	-	-
	RMN	1,2	0,0	-	-	-	-	-	-

4.9.7. Relação entre os métodos de DSC e RNM na determinação do conteúdo de gordura sólida

Foi aplicado um modelo de regressão linear simples relacionando os conteúdos de gordura sólida obtidos por DSC e por RNM, das misturas e dos lipídios estruturados (Tabelas 35 e 36). A equação da reta correspondente é a seguinte:

$$y = a + b * x$$

Onde:

y = DSC (%)

a = coeficiente linear

b = coeficiente angular

x = RNM (%)

Os resultados mostraram que há relação linear significativa entre os métodos, em nível de significância de 5% ($p < 0,05$), para as misturas e os lipídios estruturados. O coeficiente linear representa o conteúdo de gordura sólida da amostra determinado por DSC quando o resultado do método de RNM é igual a zero, tendo variação de 0,68 a 10,72% para as misturas (Tabela 35). Para os lipídios estruturados esta variação foi de 0,16 a 12,4% (Tabela 36). Conforme os resultados apresentados nas Tabelas 35 e 36, houve boa correlação entre os dois métodos utilizados.

NASSU, GONÇALVES, (1995) realizaram esta correlação entre os mesmos métodos descritos acima para a análise de lipídios e obtiveram boa correlação para quase todas as amostras, exceto para o óleo de palma, estearina de palma e para o óleo hidrogenado de palma.

Tabela 35. Relação entre conteúdo de gordura sólida determinado por RNM e DSC, por regressão linear simples das amostras individuais e suas misturas binárias e ternárias antes da reação de interesterificação.

Amostras	Coeficientes		
	b	a	R
1	2,34	4,84	0,936
2	2,42	11,91	0,980
3	-	-	-
4	2,05	9,42	0,983
5	1,07	0,68	0,966
6	1,80	4,33	0,984
7	1,64	5,84	0,994
8	0,96	1,87	0,988
9	1,67	10,71	0,981
10	2,59	1,01	0,945

Tabela 36. Relação entre conteúdo de gordura sólida determinado por RNM e DSC, por regressão linear simples das amostras individuais interesterificadas e dos lipídios estruturados.

Amostras	Coeficientes		
	b	a	R
1	2,71	4,48	0,965
2	2,27	12,40	0,991
3	-	-	-
4	2,45	7,36	0,968
5	-	-	-
6	-	-	-
7	-	-	-
8	3,24	0,16	0,995
9	1,67	7,78	0,937
10	-	-	-

4.9.8. Análise Estatística

A Tabela 37 apresenta os coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais do ponto de fusão e da entalpia obtidos pela análise de DSC das misturas e dos lipídios estruturados. Os coeficientes não-significativos ($p > 0,05$) foram eliminados. A análise dos resultados indicou que as respostas não foram dependentes das interações ternárias, pois os coeficientes β_{123} não foram significativos. O coeficiente β_{12} foi significativo somente para o parâmetro entalpia de fusão dos lipídios estruturados. Os parâmetros dependeram, portanto, da gordura de frango, de sua estearina e das interações binárias entre estearina e TCM e entre gordura de frango e TCM. Os coeficientes negativos para o ponto de fusão e entalpia de fusão após a reação mostraram efeito antagônico, característico de interações eutéticas entre gorduras. Observa-se que a amostra 3 (TCM), sendo este componente líquido, não contribuiu estatisticamente para o ponto de fusão. Por outro lado, para a entalpia de fusão, houve contribuição em nível estatístico.

Tabela 37. Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais dos parâmetros ponto de fusão e entalpia determinados por DSC das amostras individuais de gordura de frango, estearina, TCM e suas misturas binárias e ternárias antes e após a reação ($p < 0,05$).

DSC	Coeficientes							
	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}	R^2
Antes								
Ponto de fusão	42,87	52,26	0	0	59,36	83,19	0	0,998
Entalpia de fusão	59,05	54,33	73,89	0	0	55,49	0	0,944
Após								
*Ponto de fusão	41,03	51,02	0	0	-32,49	-38,08	0	0,993
Entalpia de fusão	59,54	54,29	80,78	-49,86	0	0	0	0,996

* $p < 0,15$

Os modelos estatísticos dos parâmetros supracitados antes e após a reação de interesterificação estão representados nas Figuras de 54 a 57, em diagramas triangulares, onde são indicadas as curvas de nível.

Figura 54. Diagrama triangular do ponto de fusão determinado por DSC das amostras individuais e das misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).

Figura 55. Diagrama triangular do ponto de fusão determinado por DSC dos lipídios estruturados.

Figura 56. Diagrama triangular da entalpia de fusão determinada por do DSC das amostras individuais e das misturas binárias e ternárias de gordura abdominal de frango (GF), sua estearina (EGF) e triacilgliceróis de cadeia média (TCM).

Figura 57. Diagrama triangular da entalpia de fusão determinada por do DSC dos lipídios estruturados.

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada conforme citado anteriormente para as propriedades de ponto de amolecimento, ponto de fusão, consistência e conteúdo de gordura sólida das amostras.

Os valores de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão do ponto de fusão (DSC) das misturas e dos lipídios estruturados foram 318,80 e 71,8, respectivamente. Estes valores foram dezesseis e quatro vezes maiores que o F_{tabelado} ($F_{4,2} = 19,25$).

O valor de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão da entalpia de fusão das misturas e dos lipídios estruturados foram 16,7 e 255,45. Estes valores foram duas e vinte e sete vezes maiores que o F_{tabelado} ($F_{3,3} = 9,28$).

4.10. Análise Estatística Global

Houve predominância do coeficiente β_2 nos resultados estatísticos obtidos por regressão múltipla para os pontos de amolecimento e fusão, consistência, conteúdo de gordura sólida e para a análise de DSC das misturas e dos lipídios estruturados. A razão desta predominância é que a estearina de frango, representada pelo coeficiente β_2 , apresenta valores positivos e elevados para as propriedades físico-químicas analisadas quando comparada aos outros componentes da mistura (gordura de frango e TCM). Da mesma forma, houve predominância do coeficiente β_{23} para todas as propriedades analisadas. Este coeficiente representa a interação binária entre estearina de frango e TCM. O coeficiente β_3 não foi significativo para todas as propriedades analisadas, com exceção da entalpia de fusão do DSC. Isto ocorreu porque a entalpia de fusão mede o calor latente, ou seja, trata-se da energia que deve ser fornecida à amostra para que ocorra fusão completa dos cristais. Desta forma, a técnica de DSC apresenta maior sensibilidade para a análise da temperatura de fusão que o método da AOCS, tornando possível detectar o ponto de fusão do TCM.

Entre as interações binárias, o coeficiente β_{23} , que representa a interação entre estearina de frango e TCM foi sempre significativo.

As análises dos resultados globais indicaram que as respostas não dependeram das interações ternárias, pois os coeficientes β_{123} não foram significativos para nenhuma das propriedades físico-químicas analisadas.

Os modelos empíricos encontrados para as propriedades físico-químicas dos pontos de amolecimento e de fusão das misturas atenderam a todos os critérios exigidos estatisticamente, tais como bons coeficientes das regressões, baixos índices de resíduo (atribuídos aos erros aleatórios) e baixos valores para a falta de ajuste e para o erro puro. Foi testada a sua previsibilidade e verificou-se que os valores calculados apresentaram diferença inferior a 5% em relação aos dados experimentais. Contudo, deve-se levar em consideração a definição de modelos empíricos, pois são modelos limitados às condições da matéria-prima utilizada.

5. CONCLUSÕES

A gordura de frango e sua estearina apresentam propriedades físico-químicas apropriadas para aplicações industriais, podendo ser utilizadas como componentes lipídicos em misturas com óleos na fabricação de ingredientes para produtos alimentícios. Sua mistura com TCM demonstrou consistência adequada para formulação de produtos que requeiram plasticidade e/ou maciez. Além disso, este tipo de mistura apresenta equilíbrio na composição entre ácidos graxos de cadeias médias e longas saturadas, monoinsaturadas e polinsaturadas.

Foram obtidos lipídios estruturados contendo de 14,8 a 58,4% de ácidos graxos de cadeia média, de 15,7 a 37,2% de ácidos graxos saturados, de 19,2 a 47,5% de ácidos graxos monoinsaturados e de 6,7 a 15,2% de ácidos graxos essenciais, que apresentaram composição equilibrada entre os ácidos graxos presentes. Estes lipídios estruturados apresentaram características plásticas adequadas para aplicação em produtos alimentícios.

Antes da reação de interesterificação houve dois grupos distintos de triacilgliceróis (de 22 a 30 e de 48 a 54 átomos de carbono). Após a reação, houve surgimento de novos grupos de triacilgliceróis (de 32 a 46 átomos de carbono), inexistentes nas amostras originais.

A análise dos resultados demonstrou que as interações ternárias não foram significativas para todas as propriedades analisadas. Por outro lado, a estearina de frango e a interação entre estearina de frango e TCM apresentaram efeito estatístico significativo em todas as análises realizadas.

A composição em triacilgliceróis foi fundamental para entender o comportamento das misturas interesterificadas, mesmo diante da dificuldade da identificação dos triacilgliceróis individuais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEF (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS EXPORTADORES DE FRANGO). Estatísticas: produção mensal brasileira de aves, histórico do consumo brasileiro de carne de frango, exportações mensais brasileiras de frango. [On-line] Available: <http://www.abef.com.br> [dezembro 12, 2005].
- ABEF (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS EXPORTADORES DE FRANGO). Relatório Anual 2004: produção mundial, consumo mundial. [On-line] Available: <http://www.abef.com.br> [dezembro 12, 2005].
- AKOH, C. C. Structured lipids - enzymatic approach. *Inform*, Champaign, v.6, n.9, p.1055-1061, 1995.
- ALI, A. R. M., DIMICK, P. S. Thermal analysis of palm mid-fraction, cocoa butter and milk fat blends by differential scanning calorimetry. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, 71, p.299-302, 1994.
- ANDLAUER, W. FÜRST, P. Nutraceuticals: a piece of history, present status and outlook. *Food Res. Int.*, Amsterdam, v.35, p.171-176, 2002.
- ANÔNIMO. Avicultura brasileira mantém crescimento em 2003. *Rev. Nac. Carne*, São Paulo. [Online] Available: http://www.dipemar.com.br/carne/324/material_especial_carne.htm [outubro 04, 2004].
- AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY). *Official methods and recommended practices of the AOCS*. 5. ed. Champaign, 1998.
- APA (ASSOCIAÇÃO PAULISTA DE AVICULTURA). Estatísticas: frangos, produção nacional. [On-line] Available: <http://www.apa.com.br> [dezembro 12, 2005].
- ARCISZEWSKI, H. Funcionalidade de gorduras, redução em produtos de panificação. *Óleos & Grãos*, São Caetano do Sul, n.28, p.25-29, 1996.
- ARNAUD, E., RELKIN, P., PINA, M., COLLIGNAN, A. Characterisation of chicken fat dry fractionation at the pilot scale. *Eur. J. Sci. Technol.*, Weinheim, v.106, n.9, p.591-598, 2004.
- AUERBACH, M. H., KLEMMANN, L. P., HEYDINGER, J. A. Reduce-Energy lipids. In Gunstone, F.D. (Ed.), *Structured and Modified Lipids*. New York: MARCEL DEKKER, INC., 2001, p. 485-510.
- BACH, C. A., INGENBLEEK, Y., FREY, A. The usefulness of dietary medium-chain triglycerides in body weight control: fact or fancy? *J. Lipid Res.*, Bethesda, v.37, p.708-726, 1996.

- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: UNICAMP, 2001, p.401.
- BOCKISCH, M. Modification of fats and oils. In M. Bockisch (Ed.), Fats and oils handbook. Champaign: AOCS PRESS, 1998, p. 446-612.
- BRASIL. Leis, decretos, etc. Aprova o Regulamento Técnico de procedimentos para registro de alimento com alegação de propriedades funcionais e ou de saúde em sua rotulagem. Resolução nº 19, de 30 de abril de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. [On-line] Available: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=110#> [outubro 21,2005].
- BRASIL. Leis, decretos, etc. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Resolução-RDC Nº 270 de 22 de setembro de 2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. [On-line] Available: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=18829&word=> [outubro 21,2005].
- BRASIL. Leis, decretos, etc. Regulamento técnico sobre o uso de coadjuvantes de tecnologia, estabelecendo suas funções, para a categoria de alimentos - Óleos e Gorduras, constantes do anexo da presente resolução. Resolução-RDC Nº 248, de 13 de setembro de 2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. [On-line] Available: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18642&word=metilato%20de%20s%C3%B3dio> [outubro 21,2005].
- BRASIL. Leis, decretos, etc. Regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. Resolução-RDC Nº 360, de 23 de dezembro de 2003, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. [On-line] Available: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php#> [outubro 21,2005].
- BREITSCHUH, B., WINDHAB, E. J. Direct measurement of thermal fat crystal properties for milk-fat fractionation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, 73, 1603-1610, 1996.
- BREITSCHUH, B.; WINDHAB, E. J. Parameters influencing crystallization and polymorphism in milk fat. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.8, p.897-904, Aug 1998.
- BROCKERHOFF, H. Stereospecific analysis of triglycerides. *Lipids*, Champaign, v.6, n.12, p.942-956, 1971.

- CARNIELLI, V. P., LUIJENDIJK, I. H. T., VAN GOUDOEYER, J. B., SULKERS, E. J., BOERLAGE, A. A., DEGENHART, H. J., SAUER, P. J. J. Feeding premature newborn infants palmitic acid in amounts and stereochemical position similar to that of human milk: effects on fat and mineral balance. *Am. J. Clin. Nutr.*, Bethesda, v.61, p. 1037-1042, 1995.
- CARNIELLI, V. P., SULKERS, E. J., MORETTI, C., WATTIMENA, J. L. D., GOUDOEYER, J. B., DEGENHART, H. J., ZACCHELLO, F., SAUER, P. J. J. Conversion of octanoic acid into long chain saturated fatty acids in premature infants fed a formula containing medium chain triglycerides. *Metabolism.*, Bethesda, v.43, n.10, p.1287-1292, 1994.
- CASTRO H. F., MENDES A. A., SANTOS, J. C., AGUIAR, C. L. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. *Quim. Nova*, São Paulo, v.27, n.1, p.146-156, 2004.
- CEBULA, D. J., SMITH, K. W. Differential scanning calorimetry of confectionery fats. Pure triglycerides: effects of cooling and heating rate variation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, 68, 591-595, 1991.
- CHIU, M. C. Caracterização, fracionamento e aproveitamento da gordura abdominal de frango. São Paulo, 2001. 113p. [Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo].
- CHIU, M. C., GIOIELLI, L. A. Propriedades de textura das misturas binárias da gordura abdominal de frango com gordura de toucinho. *Rev. Bras. Cien.Farm.*, São Paulo, v.37, n.3, p.383-389, 2001.
- CHIU, M. C., GIOIELLI, L. A., SOTERO SOLIS, V. E. Fraccionamiento de la grasa abdominal de pollo. *Grasas Aceites*, Sevilla, v. 53, n. 3, p. 298-303, 2002.
- CHIU, M. C., GIOIELLI, L. A. Consistência da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. *Rev. Bras. Cien.Farm.*, São Paulo, v.38, n.1, p.95-105, 2002a.
- 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. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v.22, n.2, p.151-157, 2002b.
- COLLEONE, V. V. Aplicações clínicas dos ácidos graxos de cadeia média. In: CURI, R., POMPEIA, C. MIYASAKA, C.K., PROCÓPIO, J., eds. *Entendendo a gordura: os ácidos graxos*. São Paulo: Manole, 2002. p.439-454.

- CORNELL, J. A. Experiments with mixtures. Designs, models and the analysis of mixture data. Wiley: New York, 2002.
- COWLES, R. L., LEE, J. Y., GALLAHER, D. D., STUEFER-POWELL, C. L., CARR, T. P. Dietary stearic acid alters gallbladder bile acid composition in hamsters fed cereal-based diets. *J Nutr.*, Bethesda, v.132, n.10, p.3119-3122, 2002.
- D'AGOSTINI, D. Obtenção de lipídios estruturados por interesterificação de triacilgliceróis de cadeia média e longa. São Paulo, 2001. 168p. [Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo].
- D'AGOSTINI, D. , GIOIELLI, L. A., FERRAZ, R. C. Pontos de amolecimento e de fusão e viscosidade de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma e de palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. *Rev. Port. Farm.*, Coimbra, v.50, n.4, p. 161-170, 2000.
- D'AGOSTINI, D., FERRAZ, R. C., GIOIELLI, L. A. Consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. *Rev. Bras. Ciênc. Farm.*, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 147-155, 2000.
- D'AGOSTINI, D., FERRAZ, R. C., GIOIELLI, L. A., SOTERO SOLIS, V. E. Lípidos estructurados obtenidos por interesterificación de las mezclas binarias y ternarias de las grasas de palma, semilla de palma y triglicéridos de cadena media. *Grasas Aceites*, Sevilla, v. 52, n. 3/4, p. 214-221, 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*, Madrid, 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. *Rev. Bras. Ciênc. Farm.*, São Paulo, v.38, n.3, p.345-354, 2002.
- DEFFENSE, E. Dry fractionation technology in 2000. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Weinheim, v.102, n.3, p234-236, 2000.
- DEFFENSE, E. Multi-step butteroil fractionation and spreadable butter. *Fat Sci. Technol.*, Weinheim, v.89, n.13, p.502-507, 1987.
- DEMAN, J. M., DEMAN, L., BLACKMAN, B. Melting point determination of fat products. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.60, n.1, p.91-94, 1983.

- DEMAN, J. M., BEERS, A. M. Fat crystal networks: structure and rheological properties. *J. Texture Stud.*, Westport, v.18, n. 4, p.303-318, 1988.
- DEMAN, J. M.; DEMAN, L. Texture of fats. In Marangoni, A.G.; Narine, S.S. (Eds.), *Physical Properties of Lipids*. New York: MARCEL DEKKER, INC., 2002, p. 191-217.
- DEMAN, L., DEMAN, J. M., BLACKMAN, B. Effect of tempering on the texture and polymorphic behaviour of margarine fats. *Fat Sci. Technol.*, Weinheim, v.97, n.2, p.55-60, 1995.
- DEMAN, L., DEMAN, J. M., BLACKMAN, B. Physical and textural characteristics of some shortenings and margarines. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.66, n. 1, p.128-132, 1989.
- DEMAN, L., DEMAN, J. M., BLACKMAN, B. Physical and textural characteristics of some north-american shortenings. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.68, n. 2, p.63-69, 1991.
- DIPLOCK, A. T.; AGGETT, P. J.; ASHWELL, M.; BORNET, F.; FERN, E. B.; ROBERTFROID, M. B. Scientific concepts of functional foods in Europe: consensus document. *Br. J. Nutr.*, Cambridge, v.81 n.4, p. S1–S27 (Suppl. 1), 1999.
- DOLLIMORE, D. Thermal analysis. *Analytical Chemistry*, v.68, n.10, p.63R-71R, 1996
- GAMBOA, O. W. D., GIOIELLI, L. A. Consistencia de lípidos estructurados a partir de aceite de pescado y grasa de palmiste. *Grasas Aceites*, Sevilla, 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 Aceites*, Sevilla, v.54, n.2, p.161 - 168, 2003b.
- GIBON, V., TIRTIAUX, A. Latest trends in dry fractionation. *Lipid Technol.*, High Wycombe, v.14 ,n.2, p.33-36, 2002.
- GIOIELLI, L. A. Misturas de óleos e gorduras na formulação de produtos gordurosos. *Revista Óleos & Grãos*, São Caetano do Sul, n.32, p.24-28, 1996.
- GIOIELLI, L. A., SIMÕES, I. S., RODRIGUES, J. N. Crystal morphology and interactions of binary and ternary mixtures of hydrogenated fats. *J. Food Eng.*, Essex, v.57, n.4, p.347-355, 2003.

- GIOIELLI, L. A. Lipídios estruturados. In: CURI, R., POMPEIA, C. MIYASAKA, C.K., PROCÓPIO, J., eds. *Entendendo a gordura: os ácidos graxos*. São Paulo: Manole, 2002. p. 457-465.
- GIOIELLI, L. A., BARUFFALDI, R. Acompanhamento da reação de interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê. *Rev. Farm. Bioquím. Univ. São Paulo*, São Paulo, v.24, n.1, p.29-38, 1988.
- GIOIELLI, L. A., PITOMBO, R. N. M., VITOLO, M., BARUFFALDI, R., OLIVEIRA, M. N., MORENO, P. C. Enzymatic hydrolysis of oils and fats. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, Milano, v.72, n.3, p.115-117, 1995.
- GRAILLE, J., PINA, M. L'huile de palme, sa place dans l'alimentation humaine. *Plantation Recherche Développement*. v.6, n.6, p.85-90, 1999.
- GRIMALDI, R. Alternativa tecnológica para produção de gorduras especiais. 1999. 162p. [Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP].
- GRIMALDI, R., GONÇALVES, L. A. G., ANDO, M. Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. *Quím. Nova*, São Paulo, v.28, n.4, p.633-636, 2005.
- GRIMALDI, R., GONÇALVES, L. A. G., GIOIELLI, L. A., SIMÕES, I. S. Interactions in interesterified palm and palm kernel oils mixtures. I – Solid fat content and consistency. *Grasas Aceites*, Sevilla, v.52, n.6, p.349-354, 2001a.
- GRIMALDI, R., GONÇALVES, L. A. G., GIOIELLI, L. A., SIMÕES, I. S. Interactions in interesterified palm and palm kernel oils mixtures. II – Microscopy and differential scanning calorimetry. *Grasas Aceites*, Sevilla, v.52, n.6, p.363-368, 2001b.
- GRIMALDI, R., NASSU, R. T., GONÇALVES, L. A. G., MOREIRA, R. N. C. Characterization of hydrogenated fats for margarine manufacturing purposes. *Grasas y Aceites*, Sevilla, v.49, n.1, p.1-8, 1998.
- GROMPONE, M. A.; GUERRA, J. F.; PAZOS, N. A.; MÉNDEZ, E.; LUCAS, E.; JACHMANIÁN, I.; COLLAZI, P. Fraccionamiento térmico de aceite de pollo. *Grasas Aceites*, Sevilla, v.45, n.6, p.390-344, 1994.
- GUNSTONE, F. D. Movements towards tailor-made fats. *Progr. Lipid. Res.*, Amsterdam, v.37, n.5, p.277-305, 1998.
- GUNSTONE, F. D. Procedures Used for Lipid Modification. In: GUNSTONE, F.D. ed. 1. Structured and Modified Lipids. New York: Marcel Dekker, 2001, p. 11-36.

- HAIGHTON, A. J. The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.36, n.8, p.345-348, 1959.
- HAMM, W. Trends in edible oil fractionation. *Trends Food Sci. Technol.*, London, v.6, n. 4, p.121-126, 1995.
- HARE, L. B. Mixture designs applied to food formulation. *Food Technol.*, Chicago, v.28, n.3, p.50-62, 1974.
- HARTMAN, L., LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Lab. Pract.*, London, v.22, p.475-476, 494, 1973.
- HASLER, C. M. Functional foods: their role in disease prevention and health promotion. *Food Technol.*, Chicago, v.52, n.11, p.63-70, 1998.
- HAUMANN, B. F. Structured lipids allow fat tailoring. *Inform*, Champaign, v.8, n.10, p.1004-1011, 1997.
- HERRERA, M. L., SEGURA, J. A., RIVAROLA, G. J., AÑON, M. C. Relationship between cooling rate and crystallisation behaviour of hydrogenated sunflowerseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, 69, 898-905, 1992.
- HOFFMANN, G. *The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products*. London: Academic Press, 1989. p.201-277.
- HOLLINGSWORTH, P. Managing teams in the food industry. *Food Technol.*, Chicago, v.51, n.11, p.75-79, 1997.
- HUANG, K. H., AKOH, C. C. Enzymatic synthesis of structured lipids: transesterification of triolein and caprylic acid ethyl ester. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.73, n.2, p.245-250, 1996.
- HUSTEDT, H. H. Interesterification of edible oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.53, n.6, p.390-392, 1976.
- JENNINGS, B. H., AKOH, C. C. Lipase catalyzed modification of fish oil to incorporate capric acid. *Food Chem.*, London, v.72, n.3, p.273-278, 2001.
- KAISERSBERGER, E. DSC investigations of the thermal characterization of edible fats and oils. *Thermochim. Acta*. Amsterdam, v.151, p.83-90, 1989.
- KAPLAN, R. J.; GREENWOOD, C. E. Poor digestibility of fully hydrogenated soybean oil in rats: A potential benefit of hydrogenated fats and oils. *J. Nutr.*, Bethesda, v.128, n.5, p.875-880, 1998.
- KAWAHARA, Y. Progress in fats, oils food technology. *Inform*, Champaign, v.4, n.6, p.663-667, 1993.

- KENNEDY, J. P. Structured lipids: fats of the future. *Food Technol.*, Chicago, v.45, n.11, p.76,78,80,83, 1991.
- KOSMARK, R. Salatrim: properties and applications. *Food Technol.*, Chicago, v.50, n.4, p.98-101, 1996.
- KRIS-ETHERTON, P.; YU, S. Individual fatty acids effects on plasma lipids and lipoproteins; human studies. *Am. J. Clin. Nutr.*, Bethesda, v.65, suppl., p.1628-1644, 1997.
- KRISHNAMURTHY, R. G. Biotechnology and the vegetable oil industry. *Inform*, Champaign, v.3, n.10, p.1130-1135, 1992.
- LAMBELET, P. Comparison of N.M.R. and D.S.C. methods for determining solid content of fats. Applications to milk fat and its fractions. *Lebensm. Wiss. Tech.*, London, v.16, n.2, p.90-95, 1983a.
- LAMBELET, P. Comparison of N.M.R. and D.S.C. methods for determining solid content of fats. Applications to cocoa butter and its admixtures with milkfat. *Lebensm. Wiss. Tech.*, London, v.16, n.4, p.200-202, 1983b.
- LARSSON, K., QUINN, P. J. Physical properties: structural and physical characteristics. In: Gunstone, F. D., Hartwood, J. L., Padley, F. B. eds. *The lipid handbook*, 2 ed., London: Chapman and Hall, 1994, p.401-460.
- LEE K. T., FOGLIA T. A. Fractionation of chicken fat triacylglycerols: Synthesis of structured lipids with immobilized lipases. *J. Food Sci.*, Chicago, v.65, n.5, p.826-831, 2000a.
- LEE K. T., FOGLIA T. A. Synthesis, purification, and characterization of structured lipids produced from chicken fat. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.77, n.10, p.1027-1034, 2000b.
- LEE, K. T., AKOH, C. C. Characterization of enzymatically synthesized structured lipids containing eicosapentaenoic, docosahexaenoic, and caprylic acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.4, p.495-499, 1998.
- LICHTENSTEIN, A. H. Dietary fat: a history. *Nutr. Rev.*, New York, v.57, n.1, p.11-14, 1999.
- LIDA, H. M. D. N., ALI, A. R. M. Physicochemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduce fat spreads. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.11, p.1625-1631, 1998.

- LIST, G. R., MOUNTS, T. L., ORTHOEFER, F., NEFF, W. E. Margarine and shortening oils by interesterification of liquid and trisaturated triglycerides. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.72, n.3, p.379-382, 1995.
- LOPEZ-HERNANDEZ, A., GARCIA, H. S., HILL JR. C, G. Lipase-catalyzed transesterification of medium-chain triacylglycerols and a fully hydrogenated soybean oil. *J. Food Sci.*, Chicago, v.70, n.6, p.365-372, 2005.
- LOSSO, J. N. Targeting excessive angiogenesis with functional foods and nutraceuticals. *Trends Food Sci. Technol.*, London, v.14, p.455-468, 2003.
- LUCISANO, M., CASIRAGHI, E., POMPEI, C. Optimization of the instrument method for the evaluation of spreadability. *J. Texture Stud.*, Westport, v.20, p. 301-315, 1989
- MA, C. Y., HARWALKAR, W. R., MAURICE, T. J. Instrumentation and techniques of thermal analysis in food research. In V. R. Harwalkal, & C. -Y, Ma (Eds.), *Thermal analysis of foods*. New York: Elsevier Science Publishing Inc. 1990. p.1-15.
- MANCINI-FILHO, J. Ácidos graxos trans: formação, detecção e implicações na saúde humana. In: MERCADANTE, A.Z.; BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A.; PEREIRA, J.L.; PASTORE, G.M., eds. *Ciências de alimentos: avanços e perspectivas*. Campinas: UNICAMP, 2001. v.11, cap.44, p.166-168. (Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, 3, Campinas, 2001).
- MARANGONI, A. G. Crystallization, structure and functionality of fats. *Food Res. Int.*, Amsterdam, v.35, n.10, p.907-908, 2002.
- MARIKKAR, J. M. N., GHAZALI, H. M., LONG, K., LAI, O. M. Lard uptake and its detection in selected food products deep-fried in lard. *Food Res. Int.*, Amsterdam, v.36, n. 9-10, p.1047-1060, 2003.
- MEULLENET, J. F. C., CARPENTER, J. A., LYON, B. G., LYON, C. E. Bi-cyclical instrument for assessing texture profile parameters and its relationship to sensory evaluation of texture. *J. Texture Stud.*, Westport, v.28, n.1, p.101-118, 1997.
- MEULLENET, J. F. C., GROSS, J. Instrumental single and double compression tests to predict sensory texture characteristics of foods. *J. Texture Stud.*, Westport , v.30, n.2, p.167-180, 1999.
- MOREAU, R. A., NORTON, R. A., HICKS, K. B. Phytosterols and phytostanols lower cholesterol. *Inform*, Champaign, v. 10, n. 6, p.572-577, 1999.

- MU H. L.; HOY C. E. The digestion of dietary triacylglycerols. *Prog. Lipid. Res.*, Amsterdam, v.43, n.2, p.105-133, 2004.
- MU, H. L., XU, X., HOY, C. E. Production of specific-structured triacylglycerols by lipase-catalyzed interesterification in a laboratory-scale continuous reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.75, n.9, p.1187-1193, 1998.
- MU, H., PORSGAARD, T. The metabolism of structured triacylglycerols. *Progr. Lipid. Res.*, Amsterdam, v.44, n.6, p.430-448, 2005.
- MUKHERJEE, K. D. Fats and oils biotechnology: Present and future applications. In: CONGRESO Y EXPOSICIÓN LATINOAMERICANO SOBRE PROCESAMIENTO DE GRASAS Y ACEITES, 6., Campinas, 1995. *Memorias*, Campinas, Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, 1995. p.67-74.
- NASSU, R. T. Estudo do comportamento térmico de óleo e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Campinas, 1994. 93p. [Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP].
- NASSU, R. T., GONÇALVES, L. A. G. Determination of melting point of vegetable oils and fats by differential scanning calorimetry (DSC) technique. *Grasas Aceites*, Sevilla, v.50, n.1, p.16 - 22, 1999.
- NASSU, R. T., GONÇALVES, L. A. G. Solid fat content determination: Comparision between pNMR and DSC techniques. *Grasas y Aceites*, Sevilla, v.46, n.6, p.337-343, 1995.
- NEIVA, P. O perigo da gordura *trans*. *Revista Veja*, São Paulo, v. 38, n.8, p.72-73, 2005.
- O'BRIEN, R. D. Fats and oils processing. In R. D. O'BRIEN (Ed.), *Fats and oils: Formulating and processing for applications*. Lancaster: TECHNOMIC PUBLISHING CO., INC. 1998, p. 47-175.
- OLIVO, R. Atualidades na qualidade da carne de aves. *Rev. Nac. Carne*, São Paulo, 2004.[Online]Available:http://www.dipemar.com.br/carne/331/material_artigo_carne.htm[outubro 04, 2004].
- PADOVESE, R., MANCINI-FILHO, J. Ácidos graxos trans. In: CURI, R., POMPEIA, C., MIYASAKA, C.K., PROCÓPIO, J. Entendendo a Gordura: os Ácidos Graxos. São Paulo: ed. Manole, 2002. p. 507-521.
- PARMENTIER, M. Fractionation of fats – a dossier. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Weinheim, v.102, n.2, p.233-248, 2000.

- PENDERGAST, D. R., LEDDY, J. J., VENKATRAMAN, J. T. A perspective on fat intake in athletes. *J Am Coll. Nutr.*, New York, v.19, n.3, p.345-350, 2000.
- PHAN, C. T., TSO, P. Intestinal lipid absorption and transport. *Frontiers in Bioscience*, New York, v.6, p.299-319, 2001.
- RIEBE, D., GREENE, G. W., RUGGIERO, L., STILLWELL, K. M., BLISSMER, B., NIGG, C. R., CALDWELL, M. Evaluation of a healthy-lifestyle approach to weight management. *Prevent. Med.*, San Diego, v.36, n.1, p.45-54, 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. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v.23, n.2, p.226 - 233, 2003
- RODRIGUES, J., GIOIELLI, L. A. Chemical interesterification of milkfat-corn oil blends. *Food Res. Int.*, Amsterdam, v.36, n.2, p.149 - 159, 2003.
- ROUSSEAU, D., FORESTIERE, K., HILL, A. R., MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 1. Melting behavior and triacylglycerol modifications. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v. 73, n.8, p. 963-972, 1996.
- SAHER, M.; ARVOLA, A.; LINDEMAN, M.; LÄHTEENMÄKI, L. Impressions of functional food consumers. *Appetite*, London, v.42, n.1, p.79-89, 2004.
- SAKURAI, H.; POKORNÝ, J. The development and application of novel vegetable oils tailor-made for specific human dietary needs. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Weinheim, v.105, n.12, p.769-778, 2003.
- SIMÕES, I. S., GIOIELLI, L. A. Propriedades de textura de misturas de gorduras hidrogenadas e óleo de soja. *Rev. Farm. Quím.*, São Paulo, v.33, n.1, p.6 - 16, 2000a.
- SIMÕES, I. S., GIOIELLI, L. A. Crystal morphology of binary and ternary mixtures of hydrogenated fats and soybean oil. *Braz Arch Biol Technol*. Curitiba, v.43, n.2, p.241-248, 2000b.
- SIMÕES, I. S., GIOIELLI, L. A. Microscopia da cristalização parcial de misturas de gorduras hidrogenadas e óleo de soja. *Rev. Bras Ciênc. Farm.*, São Paulo, v.35, n.2, p.259-266, 1999.
- SIMOPOULOS, A. P. Human requirement for n-3 polyunsaturated fatty acids. *Poultry Sci*. Champaign, v.79, n.7, p.961-970, 2000.
- SMALLWOOD, N. J. Using computers for oil blending. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.66, n.5, p.644-648, 1989.

- SONNTAG, N. O. V. Fat splitting, esterification, and interesterification. In: SWERN, D., ed. - *Bailey's industrial oil and fat products*. 4. ed. New York: Wiley-Interscience, 1982. v.2, p.97-173.
- SOTERO SOLIS, V. E., GIOIELLI, L. A. Estructura cristalina de las grasas hidrogenadas del aceite de castaña de Brasil (*Bertholletia excelsa*). *Alimentaria*. Madrid: , v.38, n.322, p.131-137, 2001.
- SOTERO SOLIS, V. E., GIOIELLI, L. A. Propiedades de textura y coeficiente de flujo de las mezclas de aceite de castaña de Brasil y sus grasas hidrogenadas antes y después de la interesterificación. *Alimentaria*, Madrid, v.37, n.318, p.35 - 40, 2000.
- SOTERO SOLIS, V. E., GIOIELLI, L. A., POLAKIEWICZ, B. Hidrogenación y interesterificación del aceite de castaña de Brasil (*Bertholletia excelsa*). *Grasas Aceites*. Sevilla, v.52, n.3/4, p.192 - 197, 2001.
- SOTERO SOLIS, V. E., GIOIELLI, L. A., POLAKIEWICZ, B. Mezclas binárias y ternárias del aceite y grasa hidrogenada de la castaña de Brasil (*Bertholletia excelsa*). *Grasas Aceites*, Sevilha, v.51, n.6, p.405 - 411, 2000.
- SPRITZ, N., MISHKEL, M. A. Effects of dietary fats on plasma lipids and lipoproteins – a hypothesis for lipid lowering effect of unsaturated fatty acids. *J. Clin. Invest.*. New York, v.48, n.1, p.78-83, 1969.
- SREENIVASAN, B. Interesterification of fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.55, n.11, p.796-805, 1978.
- STATISTICA, 2002. STATISTICA, v.6.0. for window Vol. IV. , Statsoft Inc, Tulsa-OK, USA (2002) (software) .
- STAUFFER, C. E. *Fats and Oils*, St. Paul, Eagan Press, 1996. p.19-43.
- STEIN, J. Chemically defined structured lipids: current status and future directions in gastrointestinal diseases. *Int J Colorectal Disease*, Frankfurt, v.14, n.2, p.79-85, 1999.
- TAN, C. P., CHE MAN, Y. B. Differential scanning calorimetric analysis for monitoring the oxidation of heated oils. *Food Chem*, London, v.67, n.2, p.177-184, 1999a.
- TAN, C. P., CHE MAN, Y. B. Differential scanning calorimetry analysis of edible oils: comparison of thermal properties and chemical composition. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.77, n.2, p.143-155, 2000.

- TAN, C. P., CHE MAN, Y. B. Quantitative differential scanning calorimetric analysis for determining total polar compounds in heated oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.76, n.9, p.1047-1057, 1999b.
- TIMMS, R. E. Phase behaviour of fats and their mixtures. *Prog. Lipid Res.*, Oxford, v.23, n.1, p.1-38, 1984.
- TSO, P., KARLSTAD, M. D., BISTRAN, B. R., DeMICHELE, S. J. Intestinal, digestion, absorption, and transport of structured triglycerides and cholesterol in rats. *Am J Physiology-Gastrointestinal and Liver Physiology*, Bethesda, v.268, n.4, p.568-577, 1995.
- TSO, P., LEE, T., DeMICHELE, S. J. Lymphatic absorption of structured triglycerides vs. physical mix in a rat model of fat malabsorption. *Am J Physiology-Gastrointestinal and Liver Physiology*, Bethesda, v.277, n.2, p.333-340, 1999.
- TSO, P., LEE, T., DeMICHELE, S. J. Randomized structured triglycerides increase lymphatic absorption of tocopherol and retinal compared with the equivalent physical mixture in a rat model of fat malabsorption. *J. Nutr.*, Bethesda, v.131, n.8, p.2157-2163, 2001.
- TSUJI, H., KASAI, M., TAKEUCHI, H., NAKAMURA, M., OKAZAKI, M., KONDO, K. Dietary medium-chain triacylglycerols suppress accumulation of body fat in a double-blind, controlled trial in healthy men and women. *J. Nutr.*, Bethesda, v.131, n.11, p.2853-2859, 2001.
- URALA, N.; LÄHTEENMÄKI, L. Attitudes behind consumers' willingness to use functional foods. *Food Qual. Prefer.*, Barking, v.15, n.7-8, p.793-803, 2004.
- URALA, N.; LÄHTEENMÄKI, L. Reasons behind consumers' functional food choices. *Nutr Food Sci.*, London, v.33, n.4, p.148-158, 2003.
- VALENZUELA, A., UAUY, R. Consumption pattern of dietary fats in Chile: n-6 and n-3 fatty acids. *Int. J Food Sci. Nutr.*, Hants, v.50, n.2, p.127-133, 1999.
- VIAU, M., GANDEMER, G. Principales caractéristiques de composition des graisses de volaille. *Rev. Fr. Corps Gras*, Paris, v.38, n.5-6, p.171-177, 1991.
- VIZCARRONDO, C. A., DE PADILLA, F. C., MARTÍN, E. Fatty acid composition of beef, pork, and poultry fresh cuts, and some of their processed products. *Arch. Latin. Amer. Nutr.*, Caracas, v.48, n.4, p. 354-358, 1998.
- WEBER, C. I., VIER, I. A. R., PEDERSSETTI, M. M., SCHMIDT, C. A. P. Aplicação de gordura abdominal de frangos em mortadela. In: 6º SIMPÓSIO LATINO

- AMERICANO DE CIENCIAS DE ALIMENTOS, Campinas, 2005. **Resumos**.
Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2005.
1CD. 4246
- WILLET, W. C., STAMPFER, M. J. As novas bases da pirâmide alimentar. *Scientific American*, São Paulo, v.1, n.9, p.68-75, 2003.
- WILLIS, W. M., LENCKI, R. W., MARANGONI, A. G. Lipid modification strategies in the production of nutritionally functional fats and oils. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, Fort Lauderdale, v. 38, n.8, p.639-674, 1998.
- WILLIS, W. M., MARANGONI, A. G. Assessment of lipase- and chemically catalyzed lipid modification strategies for the production of structured lipids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.76, n.4, p.443-450, 1999.
- YANKAH, V. V., AKOH, C. C. Lipase catalyzed acidolysis of tristearin with oleic or caprylic acids to produce structured lipids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.77, n.5, p.495-500, 2000.

7. APÊNDICE

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da gordura de frango (amostra 1ai)

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da estearina da gordura de frango (amostra 2ai)

Cromatograma da composição de triacilgliceróis do triacilgliceróis de cadeia média (amostra 3ai)

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 4 ai.

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 5 ai.

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 6 ai.

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 7 ai.

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 8 ai.

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 9 ai.

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 10 ai.

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da gordura de frango interesterificada (amostra 1di)

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da estearina da gordura de frango interesterificada (amostra 2di).

Cromatograma da composição de triacilgliceróis do triacilgliceróis de cadeia média interesterificada (amostra 3 di)

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 4 di.

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 5 di.

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 6 di.

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 7 di.

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 8 di.

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 9 di.

Cromatograma da composição de triacilgliceróis da amostra 10 di.