

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

Reestruturação por Mistura e Interesterificação da Gordura do
Leite com Óleo de Milho

Juliana Neves Rodrigues

Dissertação para obtenção do grau de
MESTRE

Orientador:

Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli

São Paulo

2002

Juliana Neves Rodrigues

Reestruturação por mistura e interesterificação da gordura do leite
com óleo de milho

Comissão Julgadora
da
Dissertação para obtenção do grau de Mestre

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

(1º examinador)

(2º examinador)

São Paulo, 27 de junho de 2002.

DEDICATÓRIA

Ao meu pai, José Antônio, pelo apoio e estímulo constantes, pelo exemplo que é e por acreditar sempre, e à minha mãe, Professora Eni, que bem sabe o valor da conquista deste título, pelas longas conversas ao telefone que sempre me alegraram tanto. Tão distantes e tão presentes.

Ao meu orientador, Professor Luiz Antonio, a porta que se abriu. Ao senhor, a minha mais sincera gratidão por ter sido sempre tão atencioso, dedicado e companheiro.

AGRADECIMENTOS

Ao meu irmão, José Antônio Júnior, pela convivência diária.

Ao meu namorado, Paulo, meu amor, meu companheiro, meu amigo, que me ajudou tanto.

Aos meus amigos, Grazielle, Kika e Melissa, Giu, Elis e Dogão, e especialmente à Heloísa, por ter me ouvido tantas vezes.

À Carolina, “minha estagiária”, que me ajudou a aprender a ensinar.

A todos os meus colegas de trabalho, pela ajuda e pelo companheirismo.

Aos funcionários e aos professores, pela colaboração e pelos ensinamentos.

À Fapesp, pelo apoio financeiro.

À Capes, pela verba destinada ao PROAP.

“Só quando a verdade foi adquirida por seu próprio pensamento, através dos esforços de seu intelecto, ela se torna membro de seu próprio corpo, e só essa verdade realmente nos pertence.”

SCHOPENHAUER

ÍNDICE ANALÍTICO

ÍNDICE DE TABELAS	III
ÍNDICE DE FIGURAS	V
Resumo	VII
Abstract	VIII
1. Introdução	1
1.1. <i>Alimentos funcionais</i>	1
1.2. <i>Gordura do leite</i>	6
1.3. <i>Óleo de milho</i>	12
1.4. <i>Processos de modificação de óleos e gorduras</i>	15
1.5. <i>Cristalização</i>	19
1.6. <i>Dimensão fractal</i>	28
2. Objetivos	29
3. Material e Métodos	29
3.1. <i>Matéria-prima</i>	29
3.2. <i>Preparação das misturas</i>	30
3.3. <i>Interesterificação química</i>	30
3.4. <i>Fluxograma do processo</i>	31
3.5. <i>Acidez</i>	32
3.6. <i>Composição em ácidos graxos</i>	32
3.7. <i>Composição em triacilgliceróis</i>	33
3.8. <i>Índice de iodo</i>	33
3.9. <i>Índice de saponificação</i>	33
3.10. <i>Ponto de amolecimento</i>	34
3.11. <i>Consistência</i>	34
3.12. <i>Conteúdo de gordura sólida</i>	35
3.13. <i>Curvas de solidificação</i>	35
3.14. <i>Cinética de cristalização</i>	35

3.15. <i>Microscopia</i>	37
3.16. <i>Dimensão fractal</i>	37
3.17. <i>Análise estatística</i>	38
4. Resultados e Discussão	38
4.1. <i>Acidez</i>	38
4.2. <i>Composição em ácidos graxos</i>	41
4.3. <i>Composição em triacilgliceróis</i>	46
4.4. <i>Índice de iodo</i>	52
4.5. <i>Índice de saponificação</i>	54
4.6. <i>Ponto de amolecimento</i>	56
4.7. <i>Consistência</i>	61
4.8. <i>Conteúdo de gordura sólida</i>	68
4.9. <i>Curvas de solidificação</i>	84
4.10. <i>Cinética de cristalização</i>	88
4.11. <i>Microscopia</i>	101
4.12. <i>Dimensão fractal</i>	108
5. Conclusões	110
6. Referências Bibliográficas.....	111

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1. Alimentos funcionais, principais componentes ativos e ação sobre a saúde</i>	3
<i>Tabela 2. Composição em ácidos graxos da gordura do leite</i>	9
<i>Tabela 3. Composição de lipídios do leite bovino</i>	9
<i>Tabela 4. Produção de óleo de milho no Brasil, no mundo e a participação do Brasil na produção mundial</i>	13
<i>Tabela 5. Composição em ácidos graxos do óleo de milho</i>	13
<i>Tabela 6. Valores do expoente de Avrami, n, para diferentes tipos de nucleação e crescimento</i>	27
<i>Tabela 7. Planejamento experimental das misturas</i>	30
<i>Tabela 8. Acidez das misturas</i>	39
<i>Tabela 9. Composição em ácidos graxos e teores de ácidos graxos saturados e insaturados (%)</i> ..	43
<i>Tabela 10. Composição em ácidos graxos e teores de ácidos graxos saturados e insaturados (%) (tabela renormalizada)</i>	44
<i>Tabela 11. Comparação entre as composições em ácidos graxos experimental e calculada das misturas (%)</i>	45
<i>Tabela 12. Composição em triacilgliceróis quando a seu grau de saturação antes e depois da interesterificação (%)</i>	46
<i>Tabela 13. Composição em triacilgliceróis quanto ao seu número de carbonos (%)</i>	51
<i>Tabela 14. Índice de iodo das misturas calculado a partir de sua composição em ácidos graxos</i> ...	52
<i>Tabela 15. Índice de saponificação das misturas calculado a partir de sua composição em ácidos graxos</i>	54
<i>Tabela 16. Ponto de amolecimento das misturas antes e depois da interesterificação</i>	56
<i>Tabela 17. Consistência das misturas antes e depois da interesterificação (gf/cm²)</i>	62
<i>Tabela 18. Classificação de produtos gordurosos segundo “yied value”</i>	62
<i>Tabela 19. Coeficientes de regressão múltipla dos valores de consistência das misturas antes da interesterificação e coeficiente de determinação R²</i>	63
<i>Tabela 20. Coeficientes de regressão múltipla dos valores de consistência das misturas interesterificadas e coeficiente de determinação</i>	63
<i>Tabela 21. Conteúdo de gordura sólida das misturas antes da interesterificação</i>	70
<i>Tabela 22. Conteúdo de gordura sólida das misturas depois da interesterificação</i>	70

<i>Tabela 23. Coeficientes de regressão múltipla dos valores de conteúdo de gordura sólida das misturas antes da interesterificação e coeficiente de determinação R^2.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 24. Coeficientes de regressão múltipla dos valores de conteúdo de gordura sólida das misturas depois da interesterificação e coeficiente de determinação R^2.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 25. Coeficientes de regressão linear simples para conteúdo de gordura sólida e consistência antes e depois da interesterificação e coeficiente de determinação R^2.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabela 26. Conteúdo de gordura sólida calculado da mistura 70:30, antes e depois da interesterificação, em função da temperatura.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabela 27. Conteúdo de gordura sólida da mistura 1 (100:0) antes e depois da interesterificação em função do tempo.</i>	<i>90</i>
<i>Tabela 28. Conteúdo de gordura sólida da mistura 2 (80:20) antes e depois da interesterificação em função do tempo.</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 29. Conteúdo de gordura sólida da mistura 3 (60:40) antes e depois da interesterificação em função do tempo.</i>	<i>92</i>
<i>Tabela 30. Conteúdo de gordura sólida da mistura 4 (40:60) antes e depois da interesterificação em função do tempo.</i>	<i>93</i>
<i>Tabela 31. Constante de Avrami, k, expoente de Avrami, n, coeficiente de determinação, R^2, e meio-tempo, $t_{1/2}$, das misturas antes da interesterificação.</i>	<i>99</i>
<i>Tabela 32. Constante de Avrami, k, expoente de Avrami, n, coeficiente de determinação, R^2, e meio-tempo, $t_{1/2}$, das misturas depois da interesterificação.....</i>	<i>100</i>
<i>Tabela 33. Diâmetro e área dos cristais das misturas antes e depois da interesterificação, por cristalização rápida a 15°C.</i>	<i>101</i>
<i>Tabela 34. Dimensão fractal das misturas a 15°C antes e depois da interesterificação.....</i>	<i>108</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Fluxograma esquemático da produção de manteiga.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 2. Fatores que influenciam as propriedades macroscópicas de uma rede cristalina de gordura.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 3. Tipos de cristais de gorduras.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 4. Fluxograma do processo de preparação, interesterificação e análise das misturas.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 5. Acidez em ácido oléico em função da composição das misturas.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 6. Composição em triacilgliceróis da mistura 1 antes e depois da interesterificação.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 7. Composição em triacilgliceróis da mistura 2 antes e depois da interesterificação.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 8. Composição em triacilgliceróis da mistura 3 antes e depois da interesterificação.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 9. Composição em triacilgliceróis da mistura 4 antes e depois da interesterificação.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 10. Composição em triacilgliceróis da mistura 5 antes e depois da interesterificação.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 11. Composição em triacilgliceróis da mistura 6 antes e depois da interesterificação.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 12. Índice de iodo das misturas em função da proporção de óleo de milho.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 13. Índice de saponificação das misturas em função da proporção de óleo de milho.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 14. Ponto de amolecimento das misturas antes e depois da interesterificação, em função da proporção de óleo de milho.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 15. Ponto de amolecimento das misturas antes e depois da interesterificação em função do teor de triacilgliceróis trissaturados e dissaturados simétricos.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 16. Consistência das misturas antes da interesterificação em função da temperatura.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 17. Consistência das misturas antes da interesterificação em função da proporção de óleo de milho.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 18. Consistência das misturas depois da interesterificação em função da temperatura.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 19. Consistência das misturas depois da interesterificação em função da proporção de óleo de milho.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 20. Conteúdo de gordura sólida das misturas antes da interesterificação em função da temperatura.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 21. Conteúdo de gordura sólida das misturas antes da interesterificação em função da proporção de óleo de milho.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 22. Conteúdo de gordura sólida das misturas depois da interesterificação em função da temperatura.....</i>	<i>77</i>

<i>Figura 23. Conteúdo de gordura sólida das misturas depois da interesterificação em função da proporção de óleo de milho</i>	<i>78</i>
<i>Figura 24. Conteúdo de gordura sólida das misturas antes e depois da interesterificação em função da temperatura.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 25. Conteúdo de gordura sólida das misturas 1, 2 e 3 antes da interesterificação e de margarinas comerciais em função da temperatura</i>	<i>80</i>
<i>Figura 26. Conteúdo de gordura sólida das misturas 1, 2 e 3 depois da interesterificação e de margarinas comerciais em função da temperatura</i>	<i>81</i>
<i>Figura 27. Conteúdo de gordura sólida das misturas 1, 2 e 3 antes da interesterificação, manteigas e misturas manteiga-margarina comerciais em função da temperatura.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 28. Conteúdo de gordura sólida das misturas 1, 2 e 3 depois da interesterificação, manteigas e misturas manteiga-margarina comerciais em função da temperatura</i>	<i>83</i>
<i>Figura 29. Curvas de solidificação das misturas 1 (100:0), 2 (80:20), 3 (60:40) e 4 (40:60) antes da interesterificação.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 30. Curvas de solidificação das misturas 1 (100:0), 2 (80:20), 3 (60:40) e 4 (40:60) depois da interesterificação.</i>	<i>87</i>
<i>Figura 31. Cinética de cristalização da mistura 1 (100:0) antes e depois da interesterificação.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 32. Cinética de cristalização da mistura 2 (80:20) antes e depois da interesterificação.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 33. Cinética de cristalização da mistura 3 (60:40) antes e depois da interesterificação.</i>	<i>96</i>
<i>Figura 34. Cinética de cristalização da mistura 4 (40:60) antes e depois da interesterificação.</i>	<i>97</i>
<i>Figura 35. Imagens digitalizadas das misturas 1 e 2 antes da interesterificação e das misturas 1, 2, 3 e 4 depois da reação, por resfriamento rápido a 15°C, com aumento de 100x.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 36. Imagens digitalizadas das misturas 1, 2, 3, 4 e 5 antes da interesterificação, por resfriamento lento a 15°C, com aumento de 40x.</i>	<i>105</i>
<i>Figura 37. Imagens digitalizadas das misturas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 depois da interesterificação, por resfriamento lento a 15°C, com aumento de 40x.</i>	<i>106</i>
<i>Figura 38. Imagens digitalizadas da mistura 1 antes e depois da interesterificação, por resfriamento lento a 15, 20, 25, 30 e 35°C, com aumento de 40x.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 39. Determinação da dimensão fractal (D) para a gordura do leite a 15°C.....</i>	<i>109</i>

RESUMO

O consumidor está se tornando mais consciente da relação entre alimentação e doenças, o que tem impulsionado as pesquisas na área de alimentos funcionais e seus efeitos no organismo. As gorduras são um importante componente da dieta humana, porém a dieta ocidental apresenta um desequilíbrio quanto ao tipo de gordura consumida. As gorduras saturadas são consumidas em grande quantidade, o que pode provocar doenças cardiovasculares, que atualmente constituem a principal causa de morte no Brasil. O consumo de manteiga, cujo componente mais abundante é a gordura do leite, vem caindo muito pois a gordura do leite é altamente saturada, mas tem sabor muito agradável e é muito apreciada pelo consumidor. Além disso, a margarina surgiu como um substituto que apresenta melhor espalhabilidade à temperatura de refrigeração. Assim, os objetivos do trabalho são: desenvolver uma base gordurosa que utilize a gordura do leite, mantenha as qualidades inerentes da manteiga, mas que apresente maior espalhabilidade e contenha maiores teores de ácidos graxos ω -6. Para isso, foi adicionado à gordura do leite o óleo de milho, que apresenta alto teor de ácidos graxos poliinsaturados, e as misturas foram submetidas à interesterificação química. Foram avaliadas as interações que ocorreram nestas misturas binárias antes e depois da reação. As misturas foram analisadas quanto a acidez, composição em ácidos graxos e triacilgliceróis, índices de iodo e saponificação, ponto de amolecimento, consistência, conteúdo de gordura sólida, curvas de solidificação, cinética de cristalização, estrutura cristalina e dimensão fractal. Foi utilizado como catalisador da reação química o metóxido de sódio, em proporção de 0,5%. A reação foi realizada à temperatura de 65 a 70°C por uma hora. Foram obtidos lipídeos estruturados contendo teores de até 22% de ácidos graxos poliinsaturados ω -6 pela adição de até 40% óleo de milho à gordura do leite, que originalmente possuía apenas cerca de 2%. Os coeficientes obtidos para as propriedades de consistência e conteúdo de gordura sólida relativos às interações entre as gorduras foram sempre negativos, demonstrando efeito antagônico, característico de interações monotéticas entre as gorduras. A mistura contendo 70% de gordura do leite e 30% de óleo de milho apresentou plasticidade própria de um *spread*, propriedade que foi melhorada com a reação de interesterificação. A adição de óleo de milho não provocou mudanças substanciais na estrutura da rede cristalina da gordura do leite, apenas diminuiu a quantidade de gordura cristalizada.

ABSTRACT

Consumer is becoming increasingly aware of the dependence of human health on proper nutrition, what has impelled researches in the field of functional foods and its effects on human metabolism. Fats are an important component of the diet, but occidental diet can not be considered balanced as for the type of fat consumed. Saturated fats are consumed in great amounts, what can lead to cardiovascular diseases, the main death cause in Brazil. The consumption of butter, which principal component is milkfat, has been declining due to milkfat's high degree of saturation, although it has a very pleasant flavor and is very appreciated by consumer. Besides, margarine appeared as a substitute that presents more spreadability at refrigeration temperature. The objective of this study was to develop a blend based on milkfat, that keeps the inherent qualities of butter but presents better spreadability and higher contents of ω -6 fatty acids. Milkfat was blended with corn oil, a vegetable oil that contains high levels of polyunsaturated fatty acids, and the blends were submitted to chemical interesterification. The interactions between the two fats before and after interesterification were evaluated. The blends were analyzed as for free fatty acids, fatty acid and triacylglycerol composition, iodine and saponification values, softening point, consistency, solid fat content, crystallization kinetics, crystalline structure, and fractal dimension. Sodium methoxide (0,5% w/w) was used as catalyst for chemical interesterification. The reaction was undertaken at 65-70°C for one hour. Structured lipids containing up to 22% of polyunsaturated fatty acids were obtained with the addition of up to 40% of corn oil to milkfat, which originally had only about 2%. The coefficients related to the interactions between the two fats were always negative for consistency and solid fat content, revealing an antagonistic effect, characteristic of monotectic interactions between fats. The blend containing 70% of milkfat and 30% of corn oil presented good plasticity for a spread. This property was improved by interesterification. The addition of corn oil did not cause substantial changes on the crystalline structure of milkfat, but only decreased the content of crystallized fat.

1. Introdução

1.1. Alimentos funcionais

Grandes mudanças demográficas estão acontecendo no mundo ocidental. Espera-se que a população do *baby boom* (com idade acima de 50 anos) atinja um número nunca antes alcançado no primeiro quarto do século XXI (WHO, 1998). Esta geração estará entre as mais saudáveis e mais conscientes da importância de estilos de vida saudáveis. Sua demanda por uma qualidade de vida boa e sustentável está mudando o conceito de desenvolvimento de alimentos e exercendo grande pressão sobre as empresas para que elas vão de encontro às suas expectativas (NTANIOS, 2001).

A indústria alimentícia mundial fatura cerca de US\$ 2,2 trilhões/ano. No Brasil, o valor da produção atinge US\$ 70-75 bilhões/ano e nos EUA, cerca de US\$ 500 bilhões/ano. Nos EUA, o mercado de alimentos funcionais movimentava até US\$ 92 bilhões/ano, enquanto no Japão atinge US\$ 4 bilhões/ano (HASLER, 1998; PSZCZOLA, 1998).

De acordo com a definição da Comissão Tecnocientífica de Assessoramento em Alimentos Funcionais e Novos Alimentos, órgão do Ministério da Saúde, alimentos funcionais são aqueles semelhantes em aparência ao alimento convencional, consumidos como parte da dieta usual, capazes de produzir demonstrados efeitos metabólicos ou fisiológicos úteis na manutenção de uma boa saúde física e mental, podendo auxiliar na redução do perigo de doenças crônico-degenerativas, além das suas funções nutricionais básicas. Mais importante, entretanto, é o potencial dos alimentos funcionais diminuírem as doenças, promoverem a saúde e reduzirem os custos com os cuidados com a saúde. Alimento funcional, porém, não deve ser confundido com medicamento. O primeiro está principalmente ligado à nutrição, tem como função manter a saúde e é recomendado à população em geral, pois não deve apresentar riscos, enquanto que o segundo está ligado à área médica, tem como objetivo curar doenças e é receitado especificamente ao indivíduo doente (LAJOLO, 1999; HASLER, 1998).

Um alimento é considerado funcional se apresentar componentes, normalmente adicionados, que afetam uma ou mais funções do organismo de modo a causar-lhe algum benefício, e também se componentes potencialmente prejudiciais forem removidos do alimento pelo uso de tecnologias adequadas. Além disso, o alimento só pode ser aceito como funcional depois que seus efeitos

potencialmente benéficos forem provados por meio de estudos bem projetados e adequadamente executados em humanos (HORNSTRA, 1999).

O desenvolvimento de um alimento funcional não diminui a importância de uma dieta saudável como o principal caminho para a prevenção de doenças. Uma típica dieta saudável, por exemplo, inclui muitas frutas e vegetais, frutos do mar e, mais importante, o principal tipo de gordura consumida deve ser as insaturadas, isto é, uma mistura balanceada de ácidos graxos mono e poliinsaturados (NTANIOS, 2001).

A Tabela 1 exemplifica uma série de alimentos funcionais, destacando seus componentes responsáveis pelos benefícios à saúde e sua ação no organismo (HASLER, 1998). Os alimentos funcionais normalmente custam mais que as versões tradicionais. O aumento do preço pode ser atribuído à grande procura por produtos alimentícios mais saudáveis, processamento adicional ou embalagens diferenciadas e despesas extras de comercialização (DUNCAN, 1998).

Para ter grande aceitação, os alimentos funcionais devem oferecer benefícios à saúde que sejam claros para o consumidor. Foi o que os palestrantes enfatizaram em uma conferência internacional chamada “Global Developments and Opportunities in Functional Foods and Nutraceuticals”, ocorrida em 1998 em Copenhague, Dinamarca. Os termos “alimento funcional” e “nutracêuticos” por si só ainda são confusos, segundo os participantes, que concordaram que o objetivo principal deve ser o desenvolvimento de alimentos que promovam benefícios à saúde ao invés de estimular o consumo de suplementos alimentares (HAUMANN, 1999).

O consumidor está se tornando mais consciente da relação entre alimentação e doenças e está cada vez mais interessado em medicamentos naturais ao invés de sintéticos. Ainda não existe muito incentivo para a pesquisa nutracêutica, embora estudos clínicos estejam se tornando mais frequentes. A demanda por informação sobre os efeitos dos nutracêuticos e alimentos funcionais sobre a saúde vem crescendo, tanto por parte dos consumidores quanto dos estudiosos do assunto (FITZPATRICK, 1999).

Dessa maneira, ainda se fazem necessárias pesquisas na identificação dos compostos ativos, na demonstração da ação bioquímica e fisiológica, bem como seus mecanismos de atuação, na avaliação da dose ativa e sua segurança, no estabelecimento de marcadores, ensaios clínicos e estudos epidemiológicos, na legislação normativa e fiscalização e no interesse da saúde pública (LAJOLO, 1999).

O sucesso da indústria nutracêutica no futuro será influenciado pela qualidade dos produtos, a autonomia para proteger seus novos produtos e tecnologias, qualidade e suprimento eficiente de

matéria-prima, a influência das indústrias de alimentos de primeira linha sobre o mercado de massa, a legislação e o interesse continuado da mídia e do consumidor (FITZPATRICK, 1999).

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

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

Fonte: HASLER (1998).

Sabe-se de longa data que a gordura é um importante componente da dieta. No entanto, a dieta ocidental moderna não pode ser qualificada como balanceada, pois contém muita gordura e apresenta desequilíbrio no tipo de gordura consumida. As gorduras são divididas em saturadas, monoinsaturadas e poliinsaturadas, dependendo da presença e do número de duplas ligações na cadeia dos ácidos graxos (GARCIA, 1998).

Uma alimentação rica em gorduras saturadas pode provocar doenças cardiovasculares, que são a principal causa de morte no Brasil, representando cerca de 40% das mortes de pessoas com mais de 45 anos, de acordo com a estatística anual da OMS de 1995. As doenças cardiovasculares, das quais a mais comum é o infarto, matam cerca de 300.000 brasileiros por ano e os fatores que mais ameaçam o coração são a hipertensão, o colesterol alto, o diabetes e o tabagismo. Além disso, o número de mulheres com distúrbios cardíacos aumentou exponencialmente. Na década de 60, para cada vítima feminina de doenças cardiovasculares havia nove masculinas. Hoje, a proporção é de uma para três. (CORAÇÃO, 2001). A redução de 10% do colesterol total do sangue leva à redução de 50% de risco de doenças cardiovasculares em pessoas com faixa etária de 40 anos, assim como redução de 40% para 50 anos, 30% para 60 e 20% para 70 anos. A redução dos riscos diminui conforme a idade avança, mas ainda assim existe grande benefício (LIEVENSE, 1999).

O colesterol é uma lipoproteína que serve como matéria-prima na produção de hormônios e vitamina D, representando um dos compostos mais importantes para o bom funcionamento do organismo. Porém, conforme os níveis de colesterol LDL (Low Density Lipoprotein) no sangue aumentam, seu excesso acumula-se nas artérias, especialmente nas artérias coronárias. O HDL (High Density Lipoprotein), por outro lado, auxilia na remoção das gorduras encontradas nas paredes das artérias e as transporta ao fígado, onde são metabolizadas e eliminadas (HORNSTRA, 1999). Um estudo baseado na comparação de 248 dietas e os metabolismos dos pacientes mostrou que as gorduras saturadas aumentaram, as poliinsaturadas reduziram e as monoinsaturadas não provocaram nenhum efeito nos níveis de colesterol do sangue. Tanto o colesterol total quanto o LDL (“low-density lipoprotein”), também chamado “colesterol ruim”, representam fatores de alto risco para doenças coronárias, enquanto que o HDL (“high-density lipoprotein”), o “colesterol bom”, está associado a um baixo risco de doenças do coração (HUI, 1996).

Em um outro estudo, foi feita uma análise de 27 dietas rigorosamente controladas e descobriu-se que - comparada a uma quantidade isoenergética de carboidratos - uma mistura de ácidos graxos saturados aumenta as concentrações do colesterol LDL. Os ácidos graxos poliinsaturados, por outro lado, diminuem o colesterol LDL. O efeito do ácido oléico está entre o da

dieta de carboidratos e a dos ácidos graxos poliinsaturados. Além disso, foi demonstrado que todos os ácidos graxos aumentam o HDL, mas este efeito parece diminuir com o aumento do grau de insaturação do ácido graxo. Assim, quanto às lipoproteínas, o melhor perfil de dieta para evitar doenças do coração pode ser atingido se ácidos graxos saturados forem substituídos por (poli)insaturados (HORNSTRA, 1999).

Embora o ácido linoléico seja o ácido graxo poliinsaturado mais abundante na dieta, uma pequena parte dos poliinsaturados é produzida a partir do ácido α -linolênico (18:3, ω -3) e pelos ácidos graxos de cadeia muito longa EPA (eicosapentaenoic acid) (20:5, ω -3) e DHA (docosahexaenoic acid) (22:6, ω -3) presentes em óleos de peixe. Os efeitos na lipoproteína do sangue são comparáveis entre os ácidos α -linolênico e linoléico (HORNSTRA, 1999).

Outro componente capaz de diminuir os níveis de colesterol no sangue são os fitosteróis, dos quais os mais comuns são o campesterol, o sitosterol e o estigmasterol. Os fitostanóis, que são os fitosteróis saturados, são ainda mais eficientes (HORNSTRA, 1999). Os fitosteróis atuam na diminuição da absorção de colesterol no intestino delgado por um mecanismo de competição, com consequente aumento na excreção fecal. Um outro exemplo de alimento funcional é um *spread* de óleos vegetais adicionado de esteróis/estanóis (fitosteróis) de vegetais. Este tipo de produto já está disponível no mercado e foi provado que seu consumo diminui os níveis de colesterol LDL no sangue em 10-15% como parte de uma dieta saudável, o que implica em uma diminuição no risco de doenças do coração em 25%. A combinação de uma dieta saudável e este novo tipo de *spread* pode até evitar a necessidade de medicamentos para indivíduos com níveis moderadamente altos de colesterol (NTANIOS, 2001).

A soja é um produto de destaque no contexto de alimentos funcionais atualmente. Os principais produtos que se podem obter contendo elevado teor de proteína são a farinha de soja desengordurada (com 50% de proteína), a farinha de soja integral (com 40% de proteína), o concentrado protéico e o isolado protéico (com 70 e 90% de proteína, respectivamente), a proteína texturizada (com 52 a 90% de proteína) e o extrato protéico de soja (com 36% de proteína), todos com grande possibilidade de aplicação na alimentação humana. Ainda podem ser aproveitados da soja ácidos graxos insaturados e isoflavonas. Acredita-se que o consumo da soja possa prevenir doenças como as cardiovasculares, o câncer e a osteoporose (ANUÁRIO, 2000).

1.2. Gordura do leite

A produção de manteiga é uma das formas mais antigas de preservação da gordura do leite. Há referências do uso da manteiga em rituais de sacrifício, com fins medicinais e cosméticos e como alimento humano muito antes da Era Cristã. Acredita-se que a primeira fábrica de manteiga tenha sido construída em Iowa, nos Estados Unidos, em 1871. Até então, a produção de manteiga era caseira e realizada em grande parte nas fazendas (HUI, 1996).

A evolução do processo de fabricação da manteiga está intimamente associada ao desenvolvimento e ao uso de equipamentos. Atualmente a produção da manteiga se inicia com a separação do creme de leite, que possui teor de gordura de 40%, por uma centrífuga, sua pasteurização e posteriormente seu resfriamento, para favorecer a cristalização da matéria gorda. Em seguida inicia-se o processo de maturação, no qual pode-se controlar o grau de cristalização da gordura no interior do glóbulo com o objetivo de se conseguir uma regularidade em seu estado físico, mantendo-se o creme resfriado a 10°C por 12 - 24 horas. Com isso facilita-se o processo seguinte, o de batimento, onde os glóbulos de gordura se unem formando grumos de manteiga. Depois faz-se a lavagem da manteiga para remover o leite residual e endurecer os grãos. O sal é então adicionado a um teor de 1,2 - 1,4%, depois do que ocorre o processo de malaxagem, que dispersa finamente a água e o sal na manteiga, conferindo a ela a homogeneidade e a plasticidade necessárias para torná-la um produto de qualidade. O produto final pode ser então embalado e armazenado sob refrigeração. O processo está esquematizado no fluxograma da Figura 1 (KAWANARI, 1996, PENNA, 1999).

A gordura do leite tem um histórico interessante. Na maioria dos países, o consumo de manteiga, creme de leite e leite integral sempre foi associado a um padrão de vida acima da média. Nos países em desenvolvimento o leite, em geral, e a gordura do leite, em particular, era cobiçada como uma *delicatessen*. É uma ironia que nos dias de hoje, nas nações mais bem sucedidas, o consumo de manteiga venha caindo constantemente. Por outro lado, em muitos sistemas alimentares a substituição total da manteiga e da gordura do leite não foi possível, principalmente pelo fato de sua combinação de sabor e suas propriedades físicas não poderem ser reproduzidas com precisão. Além disso, pesquisas recentes sobre o conteúdo de ácidos graxos *trans* em margarinas causaram um impacto positivo sobre os consumidores de manteiga (JIMÉNEZ-FLORES, 1997).

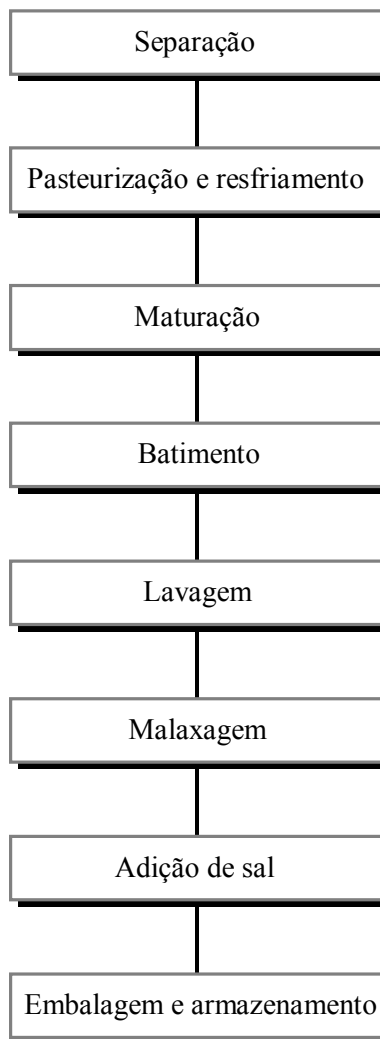


Figura 1. Fluxograma esquemático da produção de manteiga

De acordo com a Portaria n. 146 (BRASIL, 1996), “com o nome de manteiga entende-se o produto gorduroso obtido exclusivamente pela bateção e malaxagem, com ou sem modificação biológica do creme pasteurizado derivado exclusivamente do leite de vaca, por processos tecnologicamente adequados. A matéria gorda da manteiga deverá estar composta exclusivamente de gordura láctea.”

Manteiga é uma emulsão de água em óleo. A gordura, fase contínua, determina principalmente as características físicas da manteiga e corresponde a 80 a 85% de sua composição. Cerca de 52% dessa gordura é saturada, 25% monoinsaturada e 3% poliinsaturada. O restante de sua composição é formado por no máximo 16% de água, cerca de 1,2% de sólidos não-gordurosos do leite, 1,2% de soro que contém proteínas e minerais. Pode ainda conter ou não sal em quantidade variável entre 0,8 e 2%. A manteiga possui elevado valor calórico, que oscila entre 7,0 e 7,9 Kcal/g (RICHARDS & GIOIELLI, 1999).

Quantitativamente, o ácido palmítico é o ácido graxo saturado mais abundante e o ácido oléico é o ácido graxo insaturado mais abundante no leite de vaca (GERMAN & DILLARD, 1998). A Tabela 2 apresenta a composição em ácidos graxos da gordura do leite. Essa grande variedade de ácidos graxos faz com que a funcionalidade da gordura do leite seja difícil de presumir pela simples descrição da composição em ácidos graxos dos triacilgliceróis. Além do mais, como em qualquer outro produto de origem biológica, a composição “normal” de triacilgliceróis no leite bovino pode variar intensamente (JIMÉNEZ-FLORES, 1997). Os triacilgliceróis constituem a grande maioria, mas existem pequenas quantidades de diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ácidos graxos livres, além de quantidades mensuráveis de outras classes lipídicas, como mostra a Tabela 3. Outros componentes incluem fosfolipídios, cerebrosídeos e esteróis (colesterol e ésteres de colesterol). Pequenas quantidades de vitaminas lipossolúveis (principalmente A, D e E), antioxidantes (tocoferol), pigmentos (caroteno) e componentes aromáticos (lactonas e aldeídos) também estão presentes (HUI, 1996).

Na gordura do leite, os ácidos graxos de cadeia curta, embora saturados, conferem aos triacilgliceróis propriedades similares às daquelas resultantes da presença de ácidos graxos insaturados. É este efeito que explica porque a gordura do leite, com índice de iodo de 30 - 35, pode apresentar consistência similar à banha, que tem índice de iodo duas vezes maior. O efeito de diminuição do ponto de fusão de um glicerol pela incorporação de um ácido graxo de cadeia curta é provavelmente maior que pela inclusão de um ácido graxo insaturado (deMAN, 1964).

Tabela 2. Composição em ácidos graxos da gordura do leite

Ácido graxo	Porcentagem em massa
Butírico	3,5
Capróico	1,4
Caprílico	1,7
Cáprico	2,6
Láurico	4,5
Mirístico	14,6
Palmítico	30,2
Esteárico	10,5
Acima de C18	1,6
Total de saturados	70,6
Decenóico	0,3
Dodecenóico	0,2
Tetradecenóico	1,5
Hexadecenóico	5,7
Octadecenóico (oléico, etc.)	18,7
Octadecadienóico	2,1
C20 e C22 insaturados	0,9
Total de insaturados	29,4

Tabela 3. Composição de lipídios do leite bovino

Lipídio	Porcentagem em massa
Hidrocarbonetos	traços
Ésteres de esteroide	traços
Triacilgliceróis	97 - 98
Diacilgliceróis	0,28 - 0,59
Monoacilgliceróis	0,016 - 0,038
Ácidos graxos livres	0,10 - 0,44
Esteróis livres	0,22 - 0,41
Fosfolipídios	0,2 - 1,0

Como todos os óleos e gorduras provenientes de fontes naturais, a gordura do leite é uma mistura de vários tipos de triacilgliceróis (mais de 10000 diferentes tipos com faixa de ponto de fusão variando de -40 a 40°C) que contêm cerca de 400 diferentes ácidos graxos, entre eles uma grande porcentagem de ácidos graxos hipercolesterolêmicos (saturados de cadeia média) localizados predominantemente na posição *sn-2* do triacilglicerol. Essa sua composição tão variada é responsável pelo sabor e propriedades físicas únicas (BALCÃO et al., 1998; ROUSSEAU et al., 1996a). A gordura do leite é plástica - à temperatura ambiente é sólida e mantém seu formato. Essa plasticidade é um elemento muito importante na utilização da gordura do leite como ingrediente, já que os óleos vegetais precisam ser hidrogenados para produzir a plasticidade necessária aos “spreads” ou substitutos da manteiga. A natureza dessa plasticidade, por outro lado, é complexa, e gorduras espalháveis não são simples sólidos que se fundem a uma dada temperatura. A gordura do leite é completamente líquida acima de 40°C e completamente sólida abaixo de -40°C. Entre esses extremos, é uma mistura de gordura e óleo. Ao invés de ter um ponto de fusão, a gordura do leite tem uma faixa de fusão e a propriedade de gordura e óleo coexistirem e se fundirem gradualmente nessa larga faixa de temperatura oferece atributos sensoriais e de textura altamente desejáveis (GERMAN & DILLARD, 1998).

À temperatura de refrigeração doméstica (~10°C), a manteiga essencialmente se comporta como um sólido e tem pouca espalhabilidade, enquanto que à temperatura ambiente (21-25°C), ocorre separação de óleo e exsudação. Sua espalhabilidade ideal ocorre por volta de 15°C, quando seu conteúdo de gordura sólida está em torno de 30% (ROUSSEAU et al., 1996a; BALCÃO et al., 1998).

A espalhabilidade, uma das propriedades físicas mais importantes da manteiga, tem dois significados. O primeiro refere-se ao grau de facilidade com que a manteiga é espalhada no pão; a outra definição está relacionada à plasticidade e à elasticidade da manteiga, o que previne rachaduras nas camadas alternadas da manteiga usadas para preparar massas. A espalhabilidade é significativamente influenciada pela firmeza da manteiga, que é determinada, em parte, pelo seu conteúdo de gordura sólida e pela composição em ácidos graxos. Quanto maiores forem o conteúdo de gordura sólida e o teor de ácidos graxos saturados da gordura do leite, mais firme será a manteiga, reduzindo sua espalhabilidade (KAWANARI, 1996). Essa espalhabilidade típica da manteiga é explicada pela estrutura tridimensional da gordura sólida cristalizada que retém uma proporção muito maior de óleo líquido dentro dela. Isso é conceitualmente análogo a uma esponja, cuja rede de suporte pode se refazer depois de ser quebrada, simplesmente por recristalização (GERMAN & DILLARD, 1998).

O crescimento da demanda do consumidor por “spreads” (manteigas ou cremes vegetais) que, além de serem agradáveis ao paladar, podem ser usados no preparo de pratos e possuem boas propriedades físicas, como textura e cremosidade, tem servido como um impulso para a produção industrial de manteigas modificadas e produtos à base de manteiga. Muitos produtos estão presentes nos supermercados de todo o mundo e novos produtos estão surgindo constantemente (ROUSSEAU et al., 1996a).

A gordura do leite é uma importante fonte de calorias na dieta e apresenta sabor e sensação na boca superiores a qualquer outra gordura quando presente em produtos alimentícios. Por muitos anos, contudo, várias discussões foram levantadas quanto ao valor da gordura do leite em relação à saúde. Ela tem sido vista como prejudicial por conter quantidades razoáveis de colesterol e ácidos graxos saturados, principalmente os ácidos láurico, mirístico e palmítico, que têm implicação no aumento de doenças do coração (BALCÃO & MALCATA, 1998).

O sabor da manteiga é muito apreciado pelo consumidor, o que pode ser confirmado pelo grande número de produtos com aroma de manteiga presentes no mercado. Na indústria de alimentos a gordura do leite é um ingrediente muito comum em uma variedade de produtos, incluindo manteiga, sorvete e queijo. Entretanto, sua utilização na elaboração de alimentos é algumas vezes limitada pelas exigências funcionais das gorduras, que variam muito de acordo com sua aplicação. Por exemplo, a manteiga convencional é firme demais para ser espalhada no pão à temperatura de refrigeração doméstica; já na fabricação de massas, é muito macia (KAYLEGIAN, 1999; GRALL & HARTEL, 1992).

Devido à presença de grande quantidade de ácidos graxos saturados e colesterol na manteiga e por existirem estudos que demonstram que os riscos de doenças do coração podem ser diminuídos baixando-se o nível de colesterol no sangue, o consumo de manteiga tem caído, devido principalmente a preocupações com a saúde e o bem-estar, já que os hábitos alimentares das pessoas mudaram drasticamente nas últimas décadas. Além do mais, a manteiga é considerada um produto caro e o consumidor tem preferido um produto refrigerado mais espalhável. Diante disso, a manteiga tem sido substituída pela margarina, que é considerada um substituto barato e cuja qualidade é julgada em função da similaridade conseguida pelo produto. Acredita-se também que a margarina seja mais saudável, por ser um produto de origem vegetal e possuir menos colesterol, apesar de apresentar aproximadamente o mesmo número de calorias que a manteiga (RICHARDS & GIOIELLI, 1999).

1.3. Óleo de milho

O óleo de milho é um produto originado da moagem do milho *Zea mays*. O grão contém aproximadamente 5% de óleo, 80% dos quais estão concentrados no gérmen. O óleo de milho é obtido a partir do gérmen depois de ele ter sido separado do grão através do processo de moagem. Extrai-se do gérmen o óleo cru, que em seguida é refinado (GUNSTONE et al., 1986).

O óleo de milho é considerado de primeira qualidade pelo consumidor, pois tem sabor agradável, levemente adocicado. Devido à sua estabilidade inerente, tem longa vida de prateleira e é resistente a transformações sob condições adversas, como as encontradas durante a fritura. É tido como mais saudável que outros óleos, particularmente gorduras animais ou saturadas (HUI, 1996).

Originalmente, a maior parte do óleo de milho produzido era vendida como óleo líquido para uma variedade de usos domésticos, como tempero para saladas, na elaboração de alimentos cozidos, fritos e assados. Conforme foi se tornando mais disponível a preços mais baixos, sua utilização se estendeu à formulação de vários produtos industrializados, como maionese, misturas, “shortenings”, molhos e margarinas. Pode também ser hidrogenado a gorduras plásticas com vários níveis de dureza, sendo então comercial e industrialmente importante (HUI, 1996).

Os Estados Unidos são os principais produtores de óleo de milho, com mais de 50% da produção mundial, sendo que o Brasil atualmente está em sétimo lugar, com cerca de 2% da produção mundial, conforme a Tabela 4 (CIARA, 2002). Apesar da produção brasileira ter caído nos últimos anos, a produção mundial tem aumentado e a utilização do óleo de milho ainda se faz importante devido às suas características nutricionais, visto que este trabalho visa ao desenvolvimento de um produto especial.

Em função dos ácidos graxos principais em sua composição, o óleo de milho faz parte do grupo dos ácidos oléico/linoléico. Esse grupo compõe-se principalmente de óleos que contêm em sua maioria ácidos graxos insaturados. Os ácidos graxos saturados estão presentes abaixo de 20%, sendo que os triacilgliceróis trissaturados estão quase que totalmente ausentes nos óleos desse grupo. Entre os ácidos graxos insaturados, contém 30,5% de ácido oléico (ω -9), 52,0% de ácido linoléico (ω -6) - um ácido graxo essencial que o organismo não é capaz de sintetizar - e 1,0% de ácido linolênico (ω -3), em média. Sua composição em ácidos graxos está representada na Tabela 5, mas depende da variedade do milho e da localização da plantação, sendo que o milho é tolerante a uma variedade de condições ambientais e se adapta a diferentes climas, altitudes e estações do ano (HUI, 1996).

Tabela 4. Produção de óleo de milho no Brasil, no mundo e a participação do Brasil na produção mundial

Ano	Brasil*	Mundo*	%
1990	102	1477	6,91
1991	96	1522	6,31
1992	101	1587	6,36
1993	105	1613	6,51
1994	107	1675	6,39
1995	110	1855	5,93
1996	105	1834	5,73
1997	80	1858	4,31
1998	49	1880	2,61
1999	42	1938	2,17
2000	40	1986	2,01

* 1000 toneladas.

Tabela 5. Composição em ácidos graxos do óleo de milho

Ácido graxo	Composição (%)
<14:0	<0,1
14:0	<0,1
16:0	8,0 - 19,0
16:1	<0,5
18:0	0,5 - 4,0
18:1	19,0 - 50,0
18:2	34,0 - 62,0
18:3	<2,0
20:0	<1,0
20:1	<0,5
22:0	<0,5
24:0	<0,5

O óleo de milho contém aproximadamente 1% de esteróis, o que representa um teor alto para um óleo vegetal (GUNSTONE et al., 1986). Possui alto teor de tocoferol que, juntamente com seu conteúdo de ácidos graxos, contribui para sua estabilidade oxidativa (HUI, 1996). O principal tocoferol presente é o γ -tocoferol. Os valores típicos são: α -tocoferol (150 mg/kg), β -tocoferol (10 mg/kg), γ -tocoferol (400-900 mg/kg) e δ -tocoferol (40 mg/kg) (GUNSTONE et al., 1986).

O óleo de milho pode ter um papel muito importante na dieta humana. É uma fonte concentrada de energia (calorias), é facilmente digerido, oferece ácidos graxos essenciais e vitamina E e representa uma fonte rica de ácidos graxos poliinsaturados, o que ajuda a regular os níveis de colesterol no sangue, a síntese de eicosanóicos e a pressão arterial. Uma colher de sopa (~14 g ou 120 kcal) de óleo de milho satisfaz a necessidade diária de ácidos graxos essenciais para uma criança ou adulto saudáveis (HUI, 1996).

O óleo de milho foi usado em grande escala em pesquisas sobre a relação entre a gordura presente nas dietas e os níveis de colesterol no sangue. Isso deve-se ao fato de este ser o único óleo altamente poliinsaturado e não hidrogenado facilmente disponível aos estudiosos e aos pacientes em meados dos anos 50. Devido à sua alta estabilidade, sabor agradável e múltiplas aplicações, o óleo de milho se tornou o padrão ao qual os outros óleos foram comparados quanto à diminuição do colesterol. Foram realizados 30 estudos nos quais o óleo de milho era parte significativa das dietas, resultando em diminuição do colesterol. A média obtida de diminuição do colesterol total foi de 16% (HUI, 1996).

O óleo de milho mostrou maior efeito hipocolesterolêmico que o esperado de sua composição isolada de ácidos graxos. Isso foi atribuído ao nível relativamente alto de compostos não triglicéridos, especialmente os esteróis. Seu desempenho também foi melhor quando comparado a outros óleos, entre eles os de girassol, açafrão, algodão, soja e manteiga, entre outros. Além disso, o óleo de milho também auxilia no tratamento de outras condições crônicas do ser humano, como coagulação sanguínea e agregação de plaquetas, bem como da diabetes mellitus em adultos, sem provocar nenhum efeito colateral indesejado (HUI, 1996).

Os ácidos graxos poliinsaturados, especialmente os ω -6, ajudam a manter a pele saudável e macia. Isto protege a pele contra danos e infecções e regula a temperatura do corpo e a perda de água (SINCLAIR, 2000).

SEHANPUTRI & HILL (1999a, 1999b) descrevem o desenvolvimento de um processo de hidrólise enzimática do óleo de milho por uma lipase de *Pseudomonas sp.* para converter o ácido linoléico, presente em grande quantidade nesse óleo, a ácido linoléico conjugado, para ser usado como ingrediente em alimentos nutracêuticos. O ácido linoléico conjugado é um termo genérico que

se refere à mistura de isômeros geométricos e de posição do ácido linoléico, um ácido graxo que possui 18 átomos de carbono em uma configuração linear e um par de duplas ligações. No ácido linoléico conjugado as duas duplas ligações situam-se principalmente nas posições 9 e 11 ou 10 e 12. Resultados obtidos de estudos com animais indicam que a incorporação do ácido linoléico conjugado na dieta em um nível relativamente baixo apresenta efeitos anticarcinogênicos e antiaterogênicos além de efeitos metabólicos, como o direcionamento do metabolismo de modo a aumentar a proporção entre massa muscular e tecido adiposo. Estas propriedades, juntamente com o fato de a quantidade de ácido linoléico conjugado necessária para provocar efeito anticarcinogênico (3,5 g/dia) ser próxima ao consumo humano, faz dessa substância um composto interessante para a incorporação em nutracêuticos.

Óleos geneticamente modificados com características funcionais ou nutricionais alteradas estão sendo introduzidos no mercado. Uma espécie de milho com alto teor de óleo foi desenvolvida e contém 21% de óleo, um teor muito superior se comparado à espécie comum, que possui apenas 4-5%. Este tipo de milho é atualmente cultivado em larga escala nos Estados Unidos (HAZEBROEK, 2000).

1.4. *Processos de modificação de óleos e gorduras*

O processamento de lipídios, especialmente a modificação das propriedades físicas e químicas da gordura do leite, representa atualmente um área de pesquisa ativa e intensa. São testadas as funções e a funcionalidade das gorduras, como por exemplo a aplicação da gordura do leite na formulação de cosméticos, o fracionamento e a elaboração de derivados dessa gordura (JIMÉNEZ-FLORES, 1997).

O primeiro registro do desenvolvimento comercial de um *spread* feito a partir da combinação de gordura do leite e óleo vegetal data do ano de 1963, na Suécia. O produto, chamado *Bregott*, contém 80% de gordura, dos quais 80% são gordura do leite e 20% são óleo de soja. O *Bregott* é uma margarina, de acordo com os padrões alimentícios suecos e americanos. Cientistas suecos também desenvolveram e comercializaram com sucesso o primeiro *spread* com conteúdo de gordura reduzido na Europa em 1974. O produto, *Latt and Lagon*, contém 39-41% de gordura, dos quais 60% são gordura do leite e 40% são óleo de soja, e é considerado uma margarina de baixa caloria. O *Bregott* é exportado para a Austrália e o *Latt and Lagon* para o Japão e a França. Na Finlândia, onde o *Bregott* é popular, utiliza-se óleo de colza. Vários outros produtos provenientes da

mistura de gordura do leite e óleos vegetais são consumidos em diversos países no mundo todo. O óleo vegetal mais comumente utilizado é o óleo de soja. Produtos com baixa porcentagem de gordura do leite contêm não apenas óleos vegetais, mas também gorduras vegetais hidrogenadas para adquirir boa plasticidade. No início dos anos 80 misturas de manteiga e óleos vegetais surgiram no mercado americano; estas misturas geralmente eram de 40% de manteiga e 60% de óleo vegetal para um teor de gordura de 80%, de acordo com o Padrão de Identidade e a designação de margarinas. Com a crescente popularidade dos *spreads* com teor reduzido de gordura (menos de 80%), a partir de meados dos anos 80, outras misturas com teor de gordura do leite de 2 a 25% foram introduzidas no mercado. Todas as misturas manteiga-óleo vegetal representam uma alternativa para o consumidor em termos de preocupação com a saúde e espalhabilidade (HUI, 1996).

No final dos anos 80 e no início dos 90 houve muitas tentativas de remover o colesterol da gordura do leite, porém o interesse dos pesquisadores nessa área diminuiu e praticamente nenhum interesse comercial nesse tipo de tecnologia se manteve. Assim, a alteração na composição em ácidos graxos de produtos derivados da gordura do leite, como por exemplo a mistura com um óleo vegetal, representa uma estratégia promissora para diminuir os riscos de doenças no coração, sem grandes mudanças nos hábitos alimentares das pessoas (JIMÉNEZ-FLORES, 1997).

Produtos derivados de leite nutricionalmente melhorados têm tido muito sucesso e proporcionaram algum crescimento à indústria. O futuro da indústria láctea é direcionado não só pela ciência e pelo mercado, mas principalmente pela população consumidora. A indústria deve então estar atenta às necessidades e tendências das gerações de consumidores aos quais os produtos derivados de leite serão comercializados. Tecnologias que alteram o perfil nutricional, desenvolvem novas características funcionais, isolam ou aumentam a quantidade de componentes específicos, estendem a vida de prateleira ou aumentam a versatilidade do produto já estão disponíveis à indústria láctea. Além disso, tecnologias inovadoras que estão sendo desenvolvidas estão fazendo com que os produtos derivados de leite evoluam gradualmente para uma nova geração, com novas imagens, novas funções e novas possibilidades nutricionais, ajudando o mercado a ir ao encontro das expectativas dos futuros consumidores (DUNCAN, 1998).

As tecnologias para modificação de óleos e gorduras que têm obtido sucesso comercial fazem uso de mistura, hidrogenação, fracionamento e interesterificação, química ou enzimática. Como esses processos são um tanto agressivos para óleos e gorduras comestíveis, devido ao uso de reagentes e solventes químicos sob altas temperaturas, os produtos finais exigem refinação após o processo (BALCÃO et al., 1998).

Uma alternativa para melhorar a funcionalidade da gordura do leite é o fracionamento. A cristalização pode separar esta gordura em frações com propriedades específicas direcionadas para finalidades especiais, como confeitaria e produtos de panificação (GERMAN & DILLARD, 1998). DIMICK et al. (1996) fracionaram a gordura do leite por cristalização a seco, produzindo três frações. A fração HMF (high melting fraction, ponto de fusão 42°C) mostrou faixa de fusão semelhante a uma gordura plástica. A fração MMF (medium melting fraction, ponto de fusão 33°C) se comportou como a gordura original, mas com conteúdo de gordura sólida ligeiramente maior. A fração LMF (low melting fraction, ponto de fusão 16°C) era líquida a temperatura ambiente.

Segundo a classificação de KAYLEGIAN & LINDSAY (1995), as frações de fusão muito alta fundem acima de 45°C, frações de alta fusão fundem entre 35 e 45°C, frações de média fusão fundem entre 25 e 35°C, frações de baixa fusão fundem entre 10 e 25°C e frações de fusão muito baixa fundem abaixo de 10°C (KAYLEGIAN, 1999).

A mistura de manteiga com óleos vegetais que são líquidos à temperatura de refrigeração pode levar a produtos que equilibram a nutrição com as características organolépticas desejáveis e custos de produção mais baixos (ROUSSEAU et al., 1996a). A principal tendência está em incorporar o máximo possível de óleo líquido monoinsaturado ou poliinsaturado a esses produtos por razões nutricionais, porém isso leva a dificuldades técnicas quanto à estabilidade de suas características de espalhabilidade e suas propriedades de textura. Outra tendência é o aumento do uso da interesterificação, que se apresenta como uma opção na indústria de gorduras para alterar propriedades de espalhabilidade, pois pode modificar substancialmente as propriedades físicas das gorduras (MARANGONI & ROUSSEAU, 1998b).

A interesterificação envolve a troca e a redistribuição dos ácidos graxos entre os triacilgliceróis. O produto resultante apresenta a mesma composição em ácidos graxos totais do material inicial, mas a composição em triacilgliceróis e as propriedades físicas são alteradas. A interesterificação catalisada por catalisadores químicos ou por lipases é utilizada na indústria de óleos e gorduras para a fabricação de margarinas e *shortenings*. A aplicação desse processo confere à gordura do leite puro melhor valor nutritivo, porém, oferece a desvantagem da perda de sabor durante a neutralização, interesterificação e subsequente desodorização. A maioria dos produtores afirma que há pouco ou nenhum interesse comercial nesse processo (HUI, 1996). Enquanto a interesterificação enzimática é um processo que está reservado ao futuro, no presente a interesterificação química consiste em um processo de custo mais baixo e é testada e utilizada em escala industrial. A substituição de ácidos graxos saturados na posição *sn-2* do triacilglicerol da

gordura do leite por ácidos graxos hipocolesterolêmicos, derivados de óleos vegetais, é uma consequência nutricional importante da interesterificação (ROUSSEAU et al., 1996a).

A interesterificação isolada ou em combinação com outros processos como hidrogenação e fracionamento estende significativamente a faixa de características físicas e funcionais da gordura do leite, que outrora eram limitadas (JIMÉNEZ-FLORES, 1997).

A 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 intermoléculas de triacilgliceróis. 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. Óleos e gorduras são interesterificados quimicamente na presença de um catalisador inorgânico, como metóxido de sódio ou alcóxido de sódio (GIOIELLI, 1998; SREENIVASAN, 1978; ROZENAAL, 1992).

Para a gordura do leite, a interesterificação realizada acima de 60°C resulta em arranjo arbitrário dos ácidos graxos na molécula de glicerol, e normalmente se forma uma gordura mais consistente. Já a interesterificação dirigida, abaixo de 35°C, permite remover acilgliceróis sólidos da solução, o que resulta em uma gordura mais macia (KAYLEGIAN et al., 1993).

Para aumentar a plasticidade da manteiga, ROUSSEAU et al. (1996a, 1996b, 1996c) realizaram um estudo de reestruturação da gordura do leite através de mistura com óleo de canola e posterior interesterificação química, analisando o comportamento de fusão, modificações dos triacilgliceróis, microestrutura, polimorfismo e reologia das misturas, que variavam de 90% de gordura do leite com 10% de óleo de canola, até 10% de gordura do leite com 90% de óleo de canola. Os resultados mostraram que a rápida fusão devida à gordura do leite, na faixa de 15 a 20°C, não foi observada após a interesterificação. O rearranjo provocou diferenças significativas nos triacilgliceróis, que se refletiram em alterações no conteúdo de gordura sólida em alguns intervalos de temperatura. A morfologia cristalina e os padrões de difração de raio X também foram modificados pela interesterificação. A mistura e interesterificação provocaram diminuição do índice de dureza de forma não linear.

ROUSSEAU & MARANGONI (1998a, 1998b) também realizaram pesquisa na área de interesterificação enzimática da mistura de gordura do leite e óleo de canola para avaliar o potencial da lipase como um agente modificador da textura da manteiga. Os estudos concluíram que este processo é uma ferramenta viável para modificar as propriedades reológicas deste produto. A interesterificação enzimática leva a diminuição na dureza e no caráter sólido da gordura do leite

pela indução de uma grande queda na quantidade de sólidos presente e uma pequena mudança na estrutura da rede cristalina. Ao contrário, a interesterificação química não alterou a quantidade de gordura sólida presente, mas provocou uma mudança considerável na estrutura cristalina, também induzindo diminuição da dureza da gordura do leite. Assim, as propriedades reológicas da gordura do leite podem ser moduladas por alterações no conteúdo de gordura sólida e/ou na estrutura da rede cristalina. A mesma equipe publicou outros trabalhos a respeito, utilizando também misturas de óleo de palma com óleo de soja e banha com óleo de canola (MARANGONI & ROUSSEAU, 1998a, 1998b, 1998c; ROUSSEAU & MARANGONI, 1999; ROUSSEAU et al., 1998).

O óleo de milho pode ser utilizado na elaboração de bases gordurosas para margarinas, em misturas interesterificadas ou não com óleos de soja e/ou algodão (NEFF et al., 1999). Também pode ser modificado por interesterificação enzimática (acidólise) com diversos ácidos graxos livres (MARTINEZ et al., 1999; LONG et al., 1997).

1.5. *Cristalização*

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

Para o completo entendimento da reologia de gorduras plásticas faz-se necessária a caracterização de sua microestrutura, já que gorduras plásticas consistem de uma rede cristalina em uma matriz oleosa contínua (ROUSSEAU et al., 1996b). Muitos fatores influenciam a cristalização dos lipídios, especialmente a maneira como estes são resfriados a partir de seu estado líquido, pois quando um óleo líquido é resfriado, uma fase sólida se separa, cuja composição e quantidade dependem principalmente da taxa de resfriamento e das temperaturas inicial e final (ROUSSEAU et al., 1996b; TIMMS, 1995).

MARANGONI & ROUSSEAU (1998b) relacionaram mais detalhadamente uma série de fatores que influenciam as propriedades das redes cristalinas de gorduras plásticas, entre eles (i) tendência à cristalização, que inclui polimorfismo, tamanho, número, forma e comportamento de

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

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

O crescimento de uma rede cristalina de gordura pode ser visualizado da seguinte maneira: os triacilgliceróis cristalizam a partir do estado líquido em formas polimórficas particulares. Estes cristais crescem a elementos microestruturais maiores (~6 μm), que então se agregam por um processo limitado de transferência de massa e calor em microestruturas maiores (~100 μm). O processo de agregação continua até que uma rede tridimensional contínua seja formada por uma “coleção” de microestruturas. A fase líquida da gordura está contida na estrutura desta rede sólida. A Figura 2 retrata a hierarquia estrutural definida durante a cristalização de uma típica rede cristalina de gordura (NARINE & MARANGONI, 1999c; 1999d).

Os triacilgliceróis são moléculas orgânicas bem conhecidas e, portanto, os ângulos e comprimentos das ligações entre os vários átomos dentro de cada molécula são facilmente estabelecidos baseando-se na química orgânica estrutural padrão. O que não é trivial é a previsão de uma estrutura cristalina particular formada por um conjunto de moléculas de triacilgliceróis de orientação estereoespecífica conhecida. A complexidade e a flexibilidade destas moléculas também permitem diferentes empacotamentos do mesmo conjunto de moléculas, levando à existência de diferentes formas polimórficas. Como a composição em triacilgliceróis da rede cristalina influencia diretamente o polimorfismo desta rede, seu comportamento de fusão está diretamente relacionado à sua composição em triacilgliceróis, porém não existe nenhum método preditivo que relacione a composição em triacilgliceróis com o perfil de fusão de uma gordura (NARINE & MARANGONI, 1999d).

O comportamento reológico de gorduras plásticas é consequência das interações entre os cristais de gordura que se encontram em uma matriz tridimensional de gordura sólido-líquida agregada. As principais forças que levam à formação dessa rede são as forças atrativas de Van der Waals, já que não existe repulsão eletrostática nem estérica. A porção líquida da gordura, a fase contínua dispersa entre a rede de gordura agregada, em conjunto com a fração sólida, são

responsáveis pelo comportamento viscoelástico. Assim, a quantidade de gordura cristalizada e o tipo de cristais presentes nessa matriz gordurosa têm importância primordial no comportamento reológico da gordura (ROUSSEAU et al., 1996c).

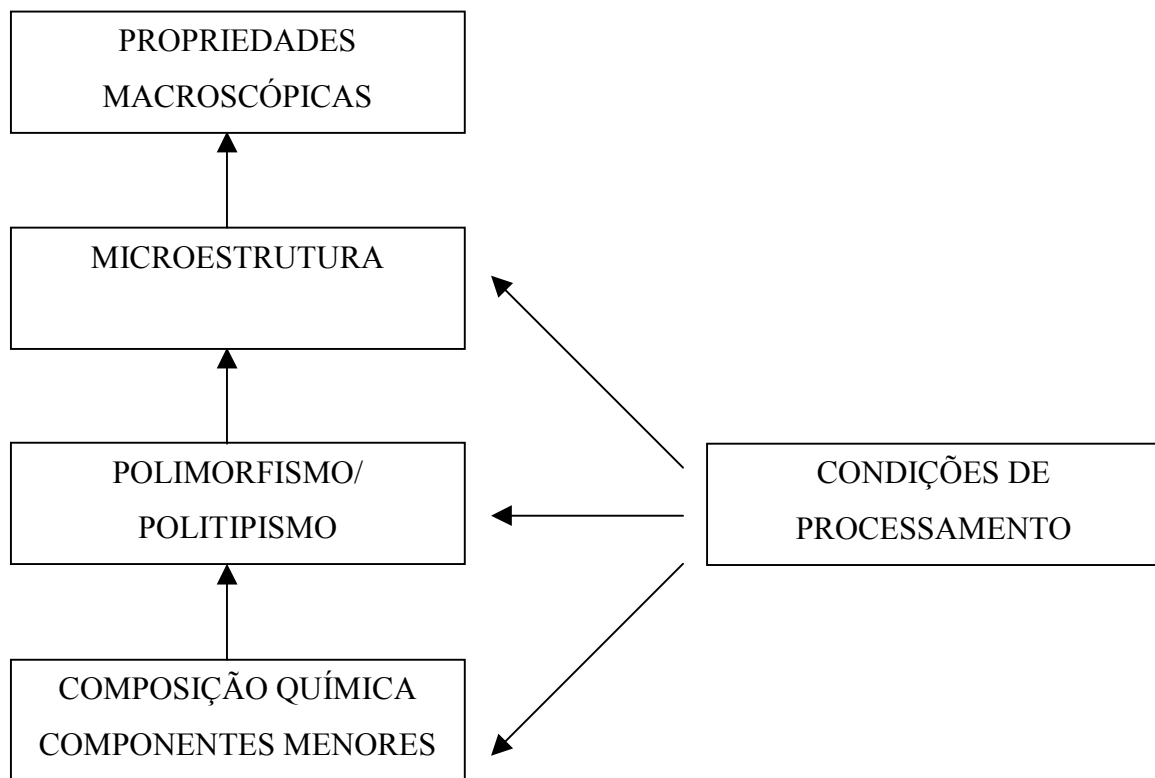


Figura 2. Fatores que influenciam as propriedades macroscópicas de uma rede cristalina de gordura.

A espalhabilidade típica da manteiga é explicada pela estrutura tridimensional da gordura sólida cristalizada que retém uma proporção muito maior de óleo líquido dentro dela. Isso é conceitualmente análogo a uma esponja, mas no caso da manteiga, a rede de suporte pode se refazer depois de ser quebrada, simplesmente por recristalização (GERMAN & DILLARD, 1998). A cristalização da gordura do leite é mais complicada do que a da maioria das outras gorduras devido à sua complexidade molecular, à formação de cristais mistos e a diferentes modificações polimórficas (METIN & HARTEL, 1998).

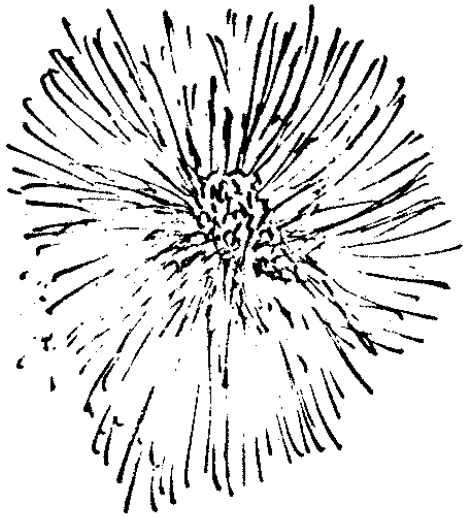
Os cristais de gorduras plásticas apresentam polimorfismo. Desta maneira, triacilgliceróis com ácidos graxos idênticos podem apresentar grandes diferenças no comportamento polimórfico. A nomenclatura atual classifica os cristais em três principais formas - α , β' e β - de acordo com a

estrutura da sub-célula (secção transversal do modo de empacotamento das cadeias carbônicas). O empacotamento das subcélulas na forma α é hexagonal, com espaçamento de 0,42 nm, na forma β' é ortorrômbica perpendicular, com espaçamento de 0,42-0,43 e 0,37-0,40 nm, e na forma β é triclinica paralela, com espaçamento de 0,46 nm. Dependendo da composição em ácidos graxos do triacilglicerol, outras formas polimórficas metaestáveis, chamadas γ e δ , e as sub-formas de β e β' , foram observadas em triacilgliceróis mistos. A forma polimórfica β' é a mais comum na gordura do leite, com forma de esferulito. A maioria das gorduras apresenta polimorfismo monotrópico, isto é, quando ocorre uma transição (por exemplo de β' para β), o empacotamento das cadeias moleculares do triacilglicerol se torna mais compacto, resultando em maior ponto de fusão (ROUSSEAU et al., 1996a; NARINE & MARANGONI, 1999d).

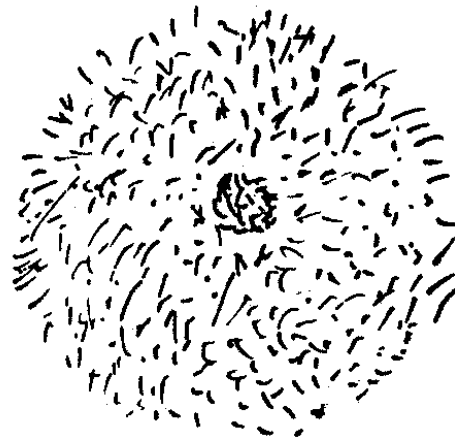
Os principais fatores estruturais utilizados para caracterizar as diferentes formas polimórficas são a estrutura da subcélula e a estrutura de camadas (NARINE & MARANGONI, 1999d). O arranjo das cadeias de hidrocarbonetos pode ser descrito pela chamada subcélula, que é a menor unidade cristalográfica em uma camada de cadeias de hidrocarboneto. Pela repetição lateral da subcélula, obtém-se toda a estrutura de uma região de cadeias. A existência de estruturas cristalinas alternativas é uma propriedade característica dos lipídios. Isto é devido às possibilidades de diferentes arranjos de empacotamento de cadeias e de variações na inclinação das cadeias que formam as camadas. Existem várias maneiras de formação das camadas, assim como de empacotamento para formação da subcélula (GUNSTONE, 1986).

BERGER et al. (1979) descreveram os tipos de cristais que podem ser encontrados em gorduras. Alguns deles estão representados na Figura 3. São eles:

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



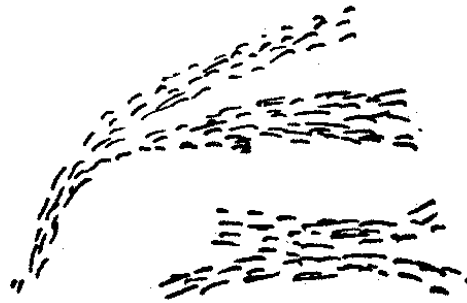
Esferulito A



Esferulito B



Aglomerados



Feixes

Figura 3. Tipos de cristais de gorduras

Os ácidos graxos possuem “alto poder de cristalização” - o que significa que estes cristalizam prontamente a temperaturas abaixo de seu ponto de fusão e apresentam pouca tendência a se manterem como líquidos superesfriados ou soluções supersaturadas. Esta característica faz com que, quando a temperatura de um líquido é diminuída ou a concentração de uma solução é aumentada em níveis que não mais favoreçam o estado líquido ou dissolvido desta substância, exista grande probabilidade de que um mínimo número de moléculas se agregue em um arranjo representativo ou muito similar à sua rede cristalina (MEAD et al., 1986).

Para que ocorra cristalização, é necessário aumentar a concentração (do soluto a ser cristalizado) acima da concentração de uma solução saturada a uma dada temperatura. Na prática, isto não é suficiente para promover a cristalização e podem existir soluções com concentrações acima do nível de saturação sem que se formem cristais. Estas soluções são chamadas supersaturadas. Para qualquer sistema pode-se construir um diagrama de saturação-supersaturação (TIMMS, 1995).

O processo de cristalização é dividido em duas fases: nucleação e crescimento dos cristais. A nucleação envolve a formação de agregados de moléculas que excederam um tamanho crítico e são, portanto, estáveis. O processo de nucleação depende da supersaturação e do superesfriamento (HERRERA et al., 1998). Um nucleus é o menor cristal que pode existir em uma solução a uma dada concentração e temperatura. Agregados de moléculas menores que um nucleus são chamados de embriões e se redissolvem se forem formados (TIMMS, 1995).

Quando moléculas se unem para formar um cristal, existem duas forças opostas ou divergentes. Primeiramente, ocorre liberação de energia devido ao calor de cristalização, que favorece o processo. Em segundo lugar, a superfície do cristal aumenta conforme as moléculas se agregam. Assim como quando um balão estoura, o aumento de sua superfície requer energia para se sobrepor à tensão superficial ou à pressão. Assim, um cristal estável se formará apenas quando a energia devida ao calor de cristalização exceder a energia necessária para se sobrepor à energia superficial (TIMMS, 1995).

Três tipos de nucleação podem ocorrer. A nucleação homogênea, que ocorre a partir da fase líquida, é espontânea e raramente ocorre em gorduras. A nucleação heterogênea ocorre em partículas sólidas, como poeira, paredes de um recipiente ou moléculas estranhas, com as quais a nova fase apresenta alguma afinidade química ou física. A cristalização em uma parede pode diminuir a energia superficial que funciona como barreira para a cristalização. Quanto menor o ângulo de contato, mais fácil se torna a nucleação. Porém, as impurezas, que geralmente também

diminuem a energia superficial, quase sempre resultam em uma menor taxa de nucleação. Em muitos sistemas reais, a nucleação heterogênea ocorre antes da homogênea. A nucleação secundária ocorre quando pequenos pedaços de cristal são removidos da superfície dos cristais existentes que estão crescendo. Se estes forem menores que o tamanho crítico, eles se redissolvem. Se forem maiores, agem como novos núclei e crescem para formar cristais. Na cristalização industrial de gorduras, a agitação é a principal causa de nucleação secundária. Quando esta é desejada, como por exemplo na produção de margarinas, um alto nível de agitação é utilizado. Quando esta não é desejada, como na cristalização fracionada, a agitação é geralmente a mínima necessária para facilitar a transferência de calor. A semeadura de cristais é uma forma de nucleação secundária que às vezes é utilizada na indústria de chocolates (HUI, 1996; TIMMS, 1995).

Uma vez que um núcleo cristalino se formou, este começa a crescer pela incorporação de outras moléculas, na configuração correta e no lugar correto, no cristal em crescimento. Estas moléculas provêm da camada de líquido adjacente, que é continuamente preenchida pelo líquido supersaturado que está ao redor do cristal. A diferença de potencial químico de uma molécula que está na solução para uma que já faz parte do cristal é o que determina sua taxa de crescimento. Esta diferença está diretamente relacionada com o superesfriamento de um óleo ou a supersaturação de uma solução. A taxa de crescimento de um cristal é diretamente proporcional ao superesfriamento e inversamente proporcional à viscosidade da solução. Quanto mais alta é a viscosidade, mais difícil se torna a troca de matéria entre a fase líquida e a superfície do cristal e mais lento será seu crescimento. Similarmente, o transporte do calor de cristalização também é afetado. A taxa de cristalização também depende de fatores internos, como forma polimórfica, morfologia do cristal e eventuais defeitos (HUI, 1996; LARSSON, 1994; TIMMS, 1995). A nucleação e o crescimento dos cristais são dois fenômenos distintos, mas podem ocorrer simultaneamente e o sistema permanece em constante evolução. Podem ocorrer outras mudanças nos cristais conforme os cristais estáveis modificam sua tendência e cristais metaestáveis sofrem transições polimórficas (HERRERA et al., 1999b).

Se um pequeno grau de superesfriamento é aplicado, a incorporação de moléculas apenas ocorrerá se uma nova molécula estiver exatamente na configuração correta, já que a molécula terá tempo suficiente para se orientar corretamente. Assim, um baixo grau de superesfriamento tende a produzir cristais mais perfeitos. Em graus mais altos de superesfriamento, as moléculas se prendem à superfície do cristal mais rapidamente. Uma nova molécula pode se prender ao cristal se a molécula vizinha não estiver na posição perfeita, podendo ocorrer um deslocamento do empacotamento regular do cristal. Como resultado, torna-se difícil obter cristais perfeitos com alto

grau de superesfriamento e triacilgliceróis diferentes podem cristalizar simultaneamente se forem semelhantes quanto a seu comprimento de cadeia e ponto de fusão. Formam-se então cristais mistos e soluções sólidas instáveis (TIMMS, 1995).

Devido a interações atrativas entre os cristais, estes tendem a formar aglomerados. Os cristais muito grandes que podem ser observados durante a cristalização, são normalmente compostos por vários cristais pequenos unidos por ligações fracas. A morfologia dos cristais é determinada por condições internas e externas. A cinética de cristalização de uma gordura depende da taxa de formação de núclei, bem como da taxa de crescimento dos cristais. O tamanho e a forma dos cristais dependem da relação entre estes dois fatores. Normalmente, o resfriamento lento resulta em cristais grandes, enquanto que o resfriamento rápido produz cristais menores (HUI, 1996).

Estudos na área de cristalização de gorduras são importantes tanto do ponto de vista acadêmico quanto do tecnológico. A caracterização da cinética de cristalização de gorduras geralmente é feita utilizando-se o modelo de Avrami ou suas versões modificadas (HERRERA et al., 1998; HERRERA et al., 1999a, 1999b; MARANGONI, 1998; METIN & HARTEL, 1998; NG & OH, 1994; TORO-VAZQUEZ et al., 2000; WRIGHT et al., 2000).

MARANGONI (1998) afirma que a equação de Avrami deve ser utilizada em sua forma original e que o uso da equação de Avrami modificada deve ser abandonado, pois as modificações são muito arbitrárias e criam uma dependência entre a constante de Avrami (k) e o expoente de Avrami (n). Do ponto de vista da construção das curvas não existem vantagens em se utilizar o modelo de Avrami modificado ao invés do original. O autor afirma também que as medições do aumento de volume/massa de cristais durante a cristalização devem ser realizadas microscopicamente ou por determinação do conteúdo de gordura sólida, e não por turbidimetria. A equação de Avrami dá uma indicação da natureza do processo de crescimento dos cristais e está demonstrada a seguir:

$$\frac{CGS(t)}{CGS(\infty)} = 1 - e^{-kt^n}$$

onde $CGS(t)$ descreve o conteúdo de gordura sólida (%) como função do tempo, $CGS(\infty)$ é o limite do conteúdo de gordura sólida conforme o tempo tende ao infinito, k é a constante de Avrami e n é o expoente de Avrami.

A equação foi desenvolvida para o estudo da cinética de mudança de fase e seus princípios foram aplicados pela primeira vez na cristalização de polímeros da década de 50. No estudo de

gorduras, a equação descreve um evento no qual há um período lag inicial, onde a cristalização ocorre muito lentamente, e subsequentemente um rápido aumento da massa cristalina. A teoria de Avrami considera que a cristalização ocorre tanto pela nucleação quanto pelo crescimento dos cristais e assume que as condições de transformação são isotérmicas, que a nucleação ocorre espacial e arbitrariamente e que a cinética de crescimento é linear, em que a taxa de crescimento da nova fase depende apenas da temperatura, e não do tempo (WRIGHT et al., 2000).

Os parâmetros de Avrami fornecem informações sobre a natureza do processo de cristalização. A constante k é a constante da velocidade de cristalização. Depende principalmente da temperatura de cristalização e esta dependência é geralmente expressa pela equação de Arrhenius. A constante k leva em consideração tanto a nucleação quanto a taxa de crescimento dos cristais. O expoente de Avrami n , às vezes chamado de índice de cristalização, indica o mecanismo de crescimento dos cristais. Este parâmetro é uma função combinada da dependência do tempo por parte da nucleação e do número de dimensões em que o crescimento ocorre. A nucleação pode ser instantânea, com os núclei surgindo todos de uma só vez no início do processo, ou esporádica, com o número de núclei aumentando linearmente com o tempo. O crescimento ocorre tomando formas de agulhas, discos ou esferulitos, em uma, duas ou três dimensões, respectivamente. A Tabela 6 mostra o valor do expoente de Avrami, n , esperado para vários tipos de nucleação (1, 2 ou 3) e crescimento (0 ou 1) (WRIGHT et al., 2000).

Tabela 6. Valores do expoente de Avrami, n, para diferentes tipos de nucleação e crescimento.

n	Tipo de crescimento do cristal e nucleação esperados
3+1=4	Crescimento esferulítico a partir de núclei esporádicos
3+0=3	Crescimento esferulítico a partir de núclei instantâneos
2+1=3	Crescimento em forma de disco a partir de núclei esporádicos
2+0=2	Crescimento em forma de disco a partir de núclei instantâneos
1+1=2	Crescimento em forma de agulha a partir de núclei esporádicos
1+0=1	Crescimento em forma de agulha a partir de núclei instantâneos

1.6. *Dimensão fractal*

A geometria fractal foi proposta por Benoit Mandelbrot como uma maneira de quantificar objetos naturais com uma estrutura geométrica complexa que tornava deficiente a quantificação pelos métodos da geometria euclidiana regular. Na geometria euclidiana clássica, os objetos têm dimensões integrais: uma linha é um objeto de uma dimensão, um plano tem duas dimensões e um volume é um objeto de três dimensões. Assim, a geometria euclidiana é adequada para quantificar objetos que são ideais, feitos pelo homem ou regulares (NARINE & MARANGONI, 1999a).

A estrutura de diversos elementos (montanhas, costas de continentes, rios, o sistema vascular, géis, turbulências e redes cristalinas) não pode ser prontamente descrita pelos conceitos da geometria euclidiana. A geometria fractal permite descrever e entender muitas destas estruturas e processos. A geometria fractal estuda as relações de escala geométrica e simetrias associadas com objetos fractais (MARANGONI & ROUSSEAU, 1996).

Uma das características mais importantes dos objetos fractais é sua similaridade, ou, em outras palavras, objetos fractais parecem iguais em diferentes magnitudes, pelo menos em uma certa faixa de escalas. Há uma repetição de padrões no objeto em muitas escalas diferentes. Por exemplo, uma árvore possui galhos, estes galhos possuem galhos menores e assim por diante, e em uma outra escala desta árvore será observado o mesmo padrão. Assim, a geometria fractal promove uma boa medida destes objetos com dimensões não integrais (MARANGONI & ROUSSEAU, 1996; NARINE & MARANGONI, 1999a).

MARANGONI & ROUSSEAU (1996) afirmaram que existe a possibilidade de que não sejam o conteúdo de gordura sólida e/ou a forma polimórfica do cristal que determinam as propriedades mecânicas das misturas de gordura do leite com óleo de canola, mas sim a estrutura macroscópica da rede de cristais na matriz líquida oleosa. A dificuldade estava em como descrever a estrutura de uma rede cristalina de gordura quantitativamente. Através do estudo das dimensões fractais e da aplicação desta teoria aos estudos de reologia das misturas gordura do leite/óleo de canola, estes pesquisadores observaram que a dimensão fractal (D) foi o único “indicador” que variou seguindo as mudanças associadas à reologia do produto decorrentes da interesterificação. Os indicadores físicos tradicionais, como polimorfismo/politipismo e conteúdo de gordura sólida falharam em demonstrar as mudanças esperadas. Assim, ficou clara a importância da dimensão fractal D , um indicador fundamental da rede cristalina que podia ser usado para explicar mudanças na reologia das gorduras não atribuídas a outras propriedades mensuráveis da rede (NARINE & MARANGONI, 1999a; 1999 b; 1999c; 1999d).

2. Objetivos

Geral:

- Desenvolver uma base gordurosa que utilize a gordura do leite, mantenha as qualidades inerentes da manteiga, mas que apresente melhor espalhabilidade e contenha maiores teores de ácidos graxos ω -6.

Específicos:

- Realizar misturas da gordura do leite com óleo de milho, em diversas proporções;
- Efetuar interesterificação química entre os componentes das misturas, produzindo lipídios estruturados;
- Analisar as interações binárias pela análise de propriedades químicas e físicas;
- Determinar os parâmetros de cristalização k (constante de Avrami) e n (expoente de Avrami) das amostras antes e depois da interesterificação a partir da equação de Avrami aplicada a curvas de cinética de cristalização;
- Observar as propriedades dos cristais por microscopia, calculando posteriormente a dimensão fractal.

3. Material e Métodos

3.1. *Matéria-prima*

A gordura do leite foi obtida a partir da Manteiga Paulista Extra, por fusão completa à temperatura de 60-70°C em forno de microondas para desfazer a emulsão e separar a fase gordurosa da aquosa e filtração em papel filtro qualitativo de porosidade 3 μ m e gramatura 80 g/m² realizada em estufa a 50°C para retirada dos sólidos e da fase aquosa. O óleo de milho refinado Mazola foi utilizado sem tratamento adicional. Ambas matérias-primas foram adquiridas no varejo e foi utilizado um único lote de cada.

3.2. *Preparação das misturas*

Para o estudo das interações em misturas binárias de gorduras foi realizado um planejamento de 6 experimentos (Tabela 7). A gordura do leite é representada por x_1 e o óleo de milho é representado por x_2 , sendo que $x_1 + x_2 = 100\%$. Duas misturas representam os componentes isoladamente e quatro são formadas por misturas binárias. As misturas foram preparadas por mistura nas proporções mencionadas, após fusão completa à temperatura de 60-70°C e novamente solidificadas, sendo armazenadas sob resfriamento.

Tabela 7. Planejamento experimental das misturas.

Mistura	Componentes	
	x_1	x_2
1	100	0
2	80	20
3	60	40
4	40	60
5	20	80
6	0	100

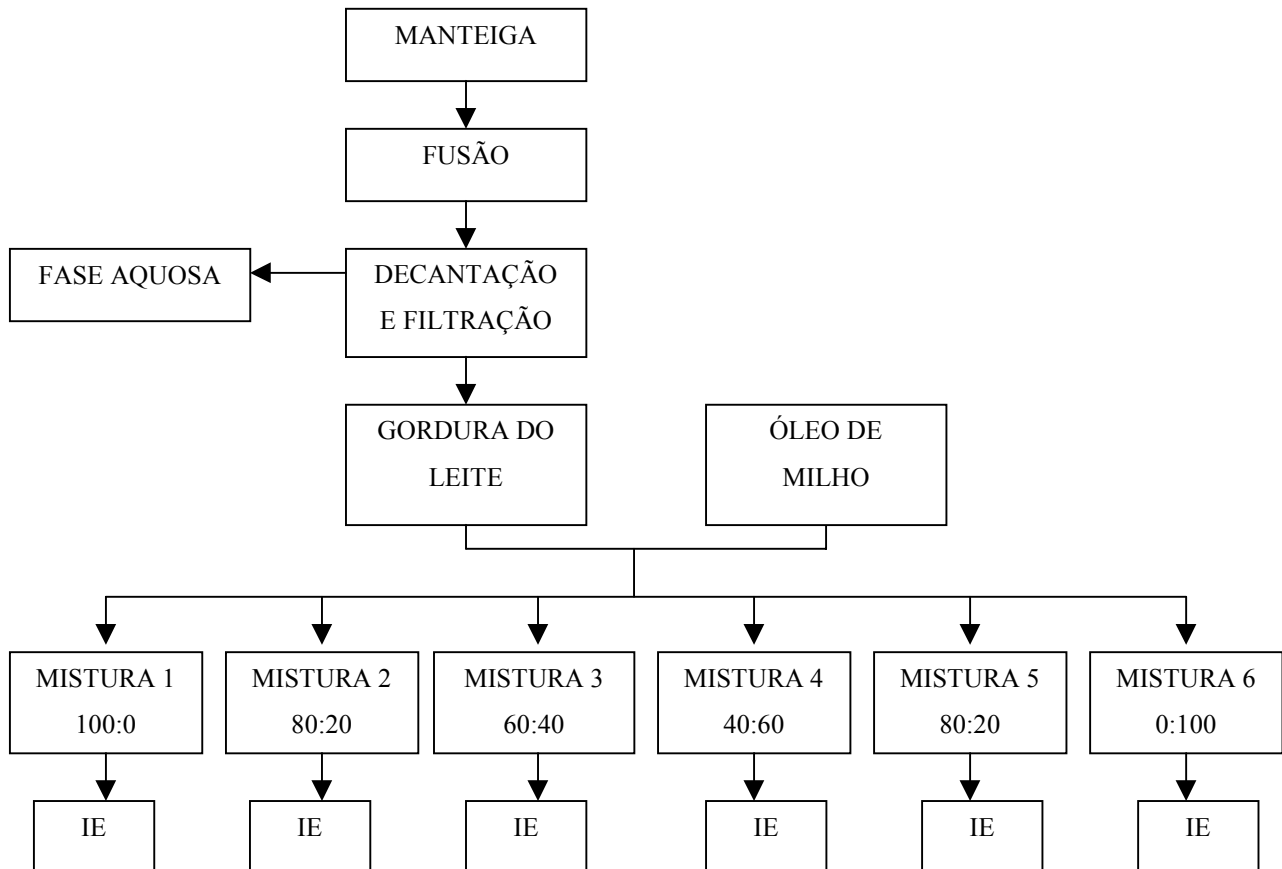
x_1 = gordura do leite; x_2 = óleo de milho

3.3. *Interesterificação química*

Foram interesterificados 350g de cada mistura, previamente seca em balão de vidro, sob pressão reduzida, acoplado a um rotaevaporador em banho de água a aproximadamente 95°C. A essa porção foi misturado 0,5% (m/m) de catalisador metóxido de sódio, obtido por evaporação sob pressão reduzida do álcool da solução de metóxido de sódio a 30%, em banho de água a 80°C. A reação de interesterificação foi realizada sob agitação constante, sob pressão reduzida, a 65-70°C em balão de três bocas imerso em banho de água a 75°C, por 1 hora. Para interromper a reação adicionou-se água destilada. Para minimizar o escurecimento decorrente da reação e para reter a umidade foram adicionados sílica em pó e sulfato de sódio anidro, respectivamente. Os reagentes foram filtrados a quente utilizando-se papel filtro.

3.4. Fluxograma do processo

A realização da parte experimental está esquematizada no fluxograma da Figura 4.



IE = Interesterificação química

As misturas foram analisadas antes e depois da interesterificação.

Figura 4. Fluxograma do processo de preparação, interesterificação e análise das misturas.

3.5. *Acidez*

A acidez das amostras antes e depois da interesterificação foi determinada por titulação, utilizando-se solução de NaOH 0,1 N, segundo normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985). As amostras foram analisadas em duplicata.

3.6. *Composição em ácidos graxos*

A análise de ácidos graxos foi realizada por cromatografia em fase gasosa, segundo normas da AOCS (1990), método Ce 1-62, em cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 3400CX, equipado com detector de ionização de chama e “Workstation Star Chromatography”. Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida CP WAX 52CB (Chrompack), com 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e contendo 0,25µm de espessura de polietilenoglicol dentro da coluna. As condições foram: injeção split, razão de 50:1; temperatura da coluna: 75°C por 3 min, programada até 150°C numa razão de 37,5°C/min e novamente programada até 215°C numa razão de 3°C/min; gás de arraste: hélio, numa vazão de 1,5 mL/min; gás make-up: hélio, a 30 mL/min; temperatura do injetor: 250°C; temperatura do detector: 280°C. As amostras foram analisadas em duplicata. 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.

Os ésteres metílicos de ácidos graxos para a análise foram obtidos pela saponificação de 150-200 mg de cada mistura com 3,5 mL de solução metanólica 0,5N de hidróxido de potássio, fervendo-se por 3-5 min em banho de água a 75-80°C. À solução quente foram adicionados 10,5 mL do reagente de esterificação*. A mistura foi refluxada por cerca de 3 min e transferida para um funil de separação, adicionando-se 20 mL de éter de petróleo e 40 mL de água destilada. A camada aquosa foi descartada e a camada de éter de petróleo lavada duas vezes com 20 mL de água destilada. As camadas aquosas foram também descartadas. A camada de éter de petróleo foi transferida para um tubo de ensaio com tampa. O solvente foi evaporado em banho-maria a 40°C sob corrente de nitrogênio. Adicionou-se hexano como solvente para a realização das análises. As misturas foram armazenadas a -20°C (HARTMAN & LAGO, 1973).

*Para a preparação do reagente de esterificação, adicionaram-se 2g de cloreto de amônio a 60 mL de metanol e a seguir, 3 mL de ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi refluxada em balão de fundo redondo por 15 min, usando um condensador de água.

3.7. *Composição em triacilgliceróis*

A composição em triacilgliceróis quanto ao seu grau de saturação foi calculada a partir da composição em ácidos graxos obtida experimentalmente e da composição em ácidos graxos na posição *sn-2* obtida na literatura (GUNSTONE, 1986). A teoria 1,2-random 3-random (SWERN, 1982), para gorduras naturais, foi utilizada para calcular as composições das amostras puras 1 e 6. A partir destes dados, fez-se a média ponderada para obter a composição das misturas 2, 3, 4 e 5. Nas misturas interesterificadas foi aplicada a teoria 1,2,3-random, para interesterificação ao acaso. Foram calculadas as porcentagens de triacilgliceróis trissaturados, dissaturados-monoin saturados, monossaturados-diinsaturados e triinsaturados.

A composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos foi calculada utilizando-se um programa estatístico modificado para a linguagem BASIC a partir de um programa em linguagem FORTRAN (MANI & LAKSHMINARAYANA, 1970), também a partir da composição em ácidos graxos experimental e a composição na posição *sn-2* obtida na literatura, com número de carbonos variando de 26 a 60, excluindo os átomos de carbono do glicerol (GUNSTONE, 1986).

3.8. *Índice de iodo*

Foi calculado a partir da composição em ácidos graxos, de acordo com o Método Cd 1c-85, segundo normas da American Oil Chemists' Society (AOCS, 1990).

3.9. *Índice de saponificação*

Foi calculado utilizando-se a equação abaixo, a partir da composição em ácidos graxos, segundo SINGHAL & KULKARNY (1990):

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

onde:

IS = índice de saponificação;

MM média = massa molar média dos ácidos graxos.

3.10. Ponto de amolecimento

Foi determinado pelo método do tubo capilar aberto, imerso em água sob agitação e aquecimento, de acordo com o método oficial Cc 3-25 da AOCS (1990). As amostras foram analisadas em triplicata.

3.11. Consistência

Foi determinada utilizando o equipamento analisador de textura TA-XT2, fabricado pela SMS (Stable Micro Systems), controlado pelo programa Texture Expert. As misturas foram aquecidas em forno de microondas, até a temperatura de 60-70°C, para a fusão completa dos cristais, e acondicionadas em béqueres de 250 mL. O condicionamento foi efetuado por 24 horas em geladeira comum (5-8°C) para a recristalização da gordura e posteriormente por 24 horas em estufa a temperatura controlada de 0 a 35°C, em intervalos de 5°C. Foi utilizado cone de acrílico com ponta não truncada e ângulo de 45°. Os testes foram operados em triplicata nas seguintes condições:

Retorno ao início;

Distância = 10 mm;

Velocidade = 2 mm/s;

Tempo = 5 s;

Determinação da força em compressão (kgf);

Triplicata: 3 compressões em pontos diferentes para cada amostra (D'AGOSTINI et al., 2000).

As amostras foram analisadas quanto ao “yield value”. Para o cálculo do “yield value” foi utilizada a seguinte equação, proposta por HAIGHTON (1959):

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

onde:

C = “yield value” (gf/cm²)

K = fator dependente do ângulo do cone

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

p = profundidade de penetração (0,1 mm).

3.12. *Conteúdo de gordura sólida*

O conteúdo de gordura sólida (CGS), analisado por ressonância nuclear magnética, utilizando aparelho Maran Ultra Bench Top NMR, de 20 MHz, foi determinado segundo normas da AOCS (1990), método Cd 16b-93, em série. As amostras foram analisadas em duplicata.

3.13. *Curvas de solidificação*

A construção das curvas de solidificação foi baseada nos métodos oficiais da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC 1987), seção 2.132, e da British Standard Institute (BSI, 1976), BS 684: seção 1.13. Foi utilizado o programa Datalogger for Windows 95 Versão 2.0 a partir de dados registrados pelo aparelho Datalogger modelo SK-L200T (Sato Keyrioki MFG. CO., LTD.) provido de termopares que mediam a temperatura da amostra a cada minuto durante 120 minutos. As misturas foram fundidas e então acondicionadas em tubos de vidro de 3,7 cm de diâmetro a uma altura de aproximadamente 12 cm. Os tubos foram fechados com rolhas de borracha perfuradas por um tubo de cobre que auxilia o posicionamento do termopar no centro da amostra. As amostras foram mantidas em banho a 40°C e então transferidas para outro banho a 10°C, momento a partir do qual se iniciaram as tomadas de temperatura.

3.14. *Cinética de cristalização*

A cinética de cristalização foi realizada através da determinação do conteúdo de gordura sólida por ressonância nuclear magnética (RNM), utilizando aparelho Maran Ultra Bench Top NMR, de 20 MHz. As amostras foram analisadas em série e em duplicata. O seguinte tratamento térmico foi usado: as misturas já acondicionadas nos tubos de RNM foram fundidas e mantidas a

60°C por 15 min, depois a 40°C por mais 15 minutos e então colocadas em banho na temperatura de cristalização. As temperaturas de cristalização foram 20, 10 e 3°C. O conteúdo de gordura sólida foi medido como função do tempo, até 90 min. A equação de Avrami original (WRIGHT et al., 2000) foi linearizada segundo a dedução a seguir e aplicada aos resultados obtidos.

$$\frac{CGS(t)}{CGS(\infty)} = 1 - e^{-kt^n}$$

$$1 - \frac{CGS(t)}{CGS(\infty)} = e^{-kt^n}$$

$$\ln\left[1 - \frac{CGS(t)}{CGS(\infty)}\right] = -kt^n$$

$$-\ln\left[1 - \frac{CGS(t)}{CGS(\infty)}\right] = kt^n$$

$$\ln\left\{-\ln\left[1 - \frac{CGS(t)}{CGS(\infty)}\right]\right\} = \ln k + n \ln t$$

Onde:

CGS(t) = conteúdo de gordura sólida no tempo t (%)

CGS(∞) = conteúdo de gordura sólida máximo (%), obtido quando a cristalização foi finalizada

k = constante de Avrami (min⁻ⁿ)

t = tempo (min)

n = expoente de Avrami (adimensional)

A partir da equação de Avrami linearizada foram calculados a constante e o expoente de Avrami. O meio-tempo de cristalização, $t_{1/2}$, também foi calculado e reflete a magnitude destes parâmetros de acordo com a seguinte equação (WRIGHT et al., 2000):

$$t_{1/2} = \left(\frac{0,693}{k}\right)^{1/n}$$

3.15. *Microscopia*

As amostras, para observação por microscopia, foram fundidas e usando um tubo capilar foi colocada uma gota de gordura sobre uma lâmina de vidro pré-aquecida à 50°C e cobriu-se com uma lamínula. O resfriamento das lâminas preparadas foi realizado de duas maneiras:

- Resfriamento rápido: A lâmina preparada foi colocada em banho de água com sistema de refrigeração a 15°C, por duas horas. As amostras foram então observadas em microscópio de luz polarizada com aumento de 100 vezes, em triplicata.
- Resfriamento lento: A lâmina preparada foi colocada em estufa B.O.D. a 15°C por 24 horas. As amostras foram observadas com aumento de 40 vezes, em duplicata.

O microscópio de luz polarizada (Olympus) é ligado a uma câmera de vídeo (Sony). A imagem é digitalizada pelo programa de computador Image Pro-Plus versão 1.3.2 (Media Cybernetics). A partir da imagens vistas através do microscópio, para cada lâmina foi escolhido um campo representativo da lâmina. A esta imagem digitalizada foi aplicada a ferramenta “threshold” com um valor fixo de 90/255, o que permite que todos os elementos microestruturais sejam vistos da cor branca, abrangendo os elementos sólidos que estão fora de foco, e todo o líquido se restrinja à cor preta. Foram determinados os diâmetros dos cristais, a razão entre a área cristalizada e a área total e as dimensões fractais (SIMÕES & GIOIELLI, 1999b; SIMÕES & GIOIELLI, 2000; SOTERO-SOLIS & GIOIELLI, 2001).

3.16. *Dimensão fractal*

A partir das imagens digitalizadas da microestrutura das amostras obtidas pela microscopia sob luz polarizada realizou-se o cálculo das dimensões fractais a partir da seguinte equação (NARINE & MARANGONI, 1999a; 1999b):

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

Onde:

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

c = constante;

D = dimensão fractal;

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

Para o cálculo da dimensão fractal, realizou-se a contagem de elementos microestruturais, $N(R)$, projetados em um quadrado de lado R. Esta contagem representa o número de partículas presentes em um cubo de longitude R através do fractal (NARINE & MARANGONI, 1999a; 1999b).

3.17. *Análise estatística*

Aos resultados obtidos referentes às misturas e às reações de interesterificação foi aplicado um modelo de regressão múltipla do tipo quadrático, representado pela seguinte equação (HARE, 1974; NETO et al., 2001):

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2$$

onde:

y = resposta

β = coeficientes gerados por regressão múltipla;

x = proporção do componente.

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

4. Resultados e Discussão

4.1. *Acidez*

Os valores médios de acidez das misturas constam na Tabela 8 e estão graficamente representados na Figura 5. As amostras foram analisadas em duplicata.

Tabela 8. Acidez das misturas

Mistura (n ^o)	Acidez (% em ácido oléico)
1	0,41 ± 0,018
2	0,36 ± 0
3	0,31 ± 0,018
4	0,23 ± 0,018
5	0,16 ± 0,018
6	0,11 ± 0

A Figura 5 mostra que a acidez das misturas é proporcional à quantidade de cada componente. Os valores obtidos experimentalmente estão de acordo com os valores encontrados na literatura, sendo que a legislação brasileira (BRASIL, 1999) estipula o máximo de 0,3 % em ácido oléico para o óleo de milho. Através da regressão múltipla obteve-se a seguinte equação:

$$\text{Acidez} = 0,4x_1 + 0,1x_2 \text{ (coeficiente de determinação } R^2=0,999, \text{ significativo a } p<0,05)$$

O nível de significância da interação x_1x_2 foi muito alto, ($p=0,49$), mostrando que a interação entre os componentes não influencia na acidez das misturas.

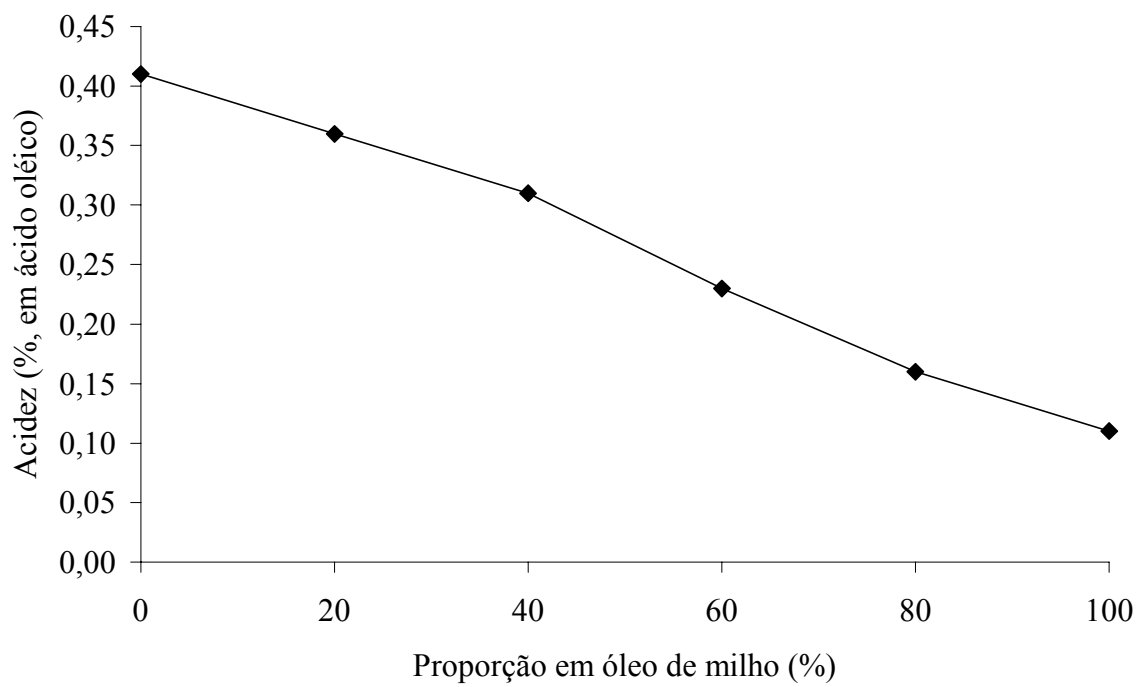


Figura 5. Acidez em ácido oléico em função da composição das misturas

4.2. *Composição em ácidos graxos*

A análise de ácidos graxos é uma das análises mais importantes e é usada muito frequentemente por cientistas que pesquisam os aspectos fisiológicos da produção e modificação da gordura do leite (JIMÉNES-FLORES, 1997).

Os resultados obtidos experimentalmente a partir de cromatografia gasosa estão apresentados na Tabela 9, onde estão listados 44 diferentes ácidos graxos, incluindo alguns não identificados. Isto confirma uma das propriedades características da gordura do leite, que é a grande variedade de ácidos graxos, com o número de carbonos das cadeias variando bastante, desde ácidos graxos de cadeia curta até os de cadeia longa (JENSEN et al., 1991). As misturas foram analisadas em duplicata e as tabelas apresentam as médias obtidas.

A Tabela 9 foi renormalizada excluindo-se os ácidos graxos não identificados. A nova composição está apresentada na Tabela 10, a partir da qual foram calculados posteriormente os índices de iodo e saponificação.

A composição em ácidos graxos da gordura do leite obtida experimentalmente está de acordo com a literatura consultada (GUNSTONE, 1986). Os ácidos graxos saturados constituem a grande maioria, sendo que os ácidos graxos predominantes são o palmítico e o oléico. Os ácidos mirístico e esteárico também aparecem em quantidades maiores e os demais, apenas em pequenas quantidades. A presença do ácido butírico, característico da gordura do leite e comumente utilizado para quantificar a presença de manteiga em alimentos (MOLKENTIN & PRECHT, 2000), foi detectada.

A composição do óleo de milho está em conformidade com o CODEX ALIMENTARIUS (1979) e a legislação brasileira (BRASIL, 1999). O ácido linoléico (ω -6), presente em quase 50% da composição do óleo, o caracteriza como uma gordura do grupo do ácido oléico/linoléico. Não foram encontrados ácidos graxos de cadeia curta e os saturados aparecem em pequena quantidade, características estas típicas de óleos vegetais.

A Tabela 11 foi obtida a partir da renormalização dos principais ácidos graxos constantes da Tabela 9, com o objetivo de comparar os valores experimentais das misturas com os valores calculados por média ponderada. As proporções de cada ácido graxo das misturas está muito próxima da calculada, o que significa que estão de acordo com as quantidades dos componentes das misturas.

A adição de óleo de milho à gordura do leite provocou aumento no teor de ácidos graxos poliinsaturados ω -6 (Tabela 9). A mistura que contém 20% de óleo de milho apresentou 11,5% deste ácido graxo e a que contém 40% apresentou 21,6%, contra apenas 1,9% da gordura do leite pura. Desta maneira, o grau de saturação da gordura do leite em um *spread* pode ser diminuído pela adição de um óleo vegetal, o que contribuiria não só para melhoras nas características físicas do produto, como também nas propriedades nutricionais e para menores custos de produção (ROUSSEAU et al., 1996a).

Tabela 9. Composição em ácidos graxos e teores de ácidos graxos saturados e insaturados (%)

Ácido Graxo	Tempo (min)	Mistura 1 (100:0)	Mistura 2 (80:20)	Mistura 3 (60:40)	Mistura 4 (40:60)	Mistura 5 (20:80)	Mistura 6 (0:100)
4:0	1,5	0,8	0,8	0,6	0,3	0,2	-
6:0	2,8	1,5	1,4	1,1	0,6	0,3	-
8:0	4,7	1,1	1,0	0,8	0,4	0,2	-
10:0	6,1	2,6	2,4	1,7	1,1	0,6	-
10:1	6,5	0,3	0,3	-	-	-	-
12:0	7,9	3,1	2,7	1,9	1,3	0,7	-
12:1	8,5	0,1	-	-	-	-	-
14:0 iso	9,8	0,2	-	-	-	-	-
14:0	10,6	10,6	8,9	6,4	4,3	2,2	-
14:1 ω-9	11,2	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	-
n.i.*	11,5	0,4	0,3	0,1	0,1	-	-
n.i.*	11,7	0,6	0,5	0,4	0,2	-	-
15:0	12,4	1,2	1,0	0,7	0,5	0,3	-
15:1 (16:0 iso)	13,4	0,3	0,2	-	-	-	-
16:0	14,6	29,3	26,4	23,0	19,7	16,5	13,0
n.i.*	14,8	0,2	0,1	-	-	-	-
16:1 ω-9	15,0	1,6	1,3	1,0	0,7	0,4	-
n.i.*	15,5	0,5	0,4	0,3	0,2	-	-
n.i.*	15,9	0,5	0,4	0,3	0,2	-	-
n.i.*	16,5	0,2	-	-	-	-	-
17:0	16,6	0,7	0,6	0,4	0,3	0,2	-
17:1 ω-9	17,1	0,3	0,3	-	0,1	-	-
18:0	19,2	11,8	9,7	8,0	6,0	4,0	2,1
18:1 ω-9	19,7	21,3	23,6	26,8	29,2	31,4	34,0
18:1 ω-9 trans	19,8	3,2	2,6	2,1	1,8	1,2	0,3
n.i.*	19,9	0,8	0,6	0,5	-	-	-
n.i.*	20,1	0,3	0,3	-	-	-	-
n.i.*	20,4	0,4	-	-	-	-	-
n.i.*	20,4	0,1	-	-	-	-	-
18:2 ω-6	20,6	1,9	11,5	21,6	30,9	40,0	48,7
n.i.*	21,1	0,4	0,3	0,1	-	-	-
18:3 ω-6	24,6	0,1	-	-	-	-	-
n.i.*	22,0	0,1	-	-	-	-	-
18:3 ω-3	22,2	0,6	0,6	0,7	0,8	0,8	0,8
18:4 ω-3	22,8	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	-
20:0	24,0	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5
n.i.*	24,3	0,2	-	-	0,1	0,2	-
20:1	24,4	-	-	-	-	-	0,3
n.i.*	26,4	0,1	-	-	-	-	-
n.i.*	26,9	0,2	-	-	-	-	-
22:0	29,2	-	-	-	-	-	0,1
n.i.*	31,9	0,1	-	-	-	-	-
n.i.*	32,9	0,1	-	-	-	-	-
24:0	37,2	-	-	-	-	-	0,2
Total		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Saturados		63,1	55,1	44,9	34,9	25,6	15,9
Monoinsaturados		28,1	29,1	30,5	32,2	33,2	34,6
Poliinsaturados		3,6	12,9	22,9	32,1	41,0	49,5
Total		94,8	97,1	98,3	99,2	99,8	100,0

* não identificados

*Tabela 10. Composição em ácidos graxos e teores de ácidos graxos saturados e insaturados (%)
(tabela renormalizada)*

Ácido Graxo	Tempo (min)	Mistura 1 (100:0)	Mistura 2 (80:20)	Mistura 3 (60:40)	Mistura 4 (40:60)	Mistura 5 (20:80)	Mistura 6 (0:100)
4:0	1,5	0,8	0,8	0,6	0,3	0,2	-
6:0	2,8	1,6	1,4	1,1	0,6	0,3	-
8:0	4,7	1,2	1,0	0,8	0,4	0,2	-
10:0	6,1	2,7	2,5	1,7	1,1	0,6	-
10:1	6,5	0,3	0,3	-	-	-	-
12:0	7,9	3,3	2,8	1,9	1,3	0,7	-
12:1	8,5	0,1	-	-	-	-	-
14:0 iso	9,8	0,2	-	-	-	-	-
14:0	10,6	11,2	9,2	6,5	4,3	2,2	-
14:1 n-9	11,2	1,1	0,8	0,6	0,4	0,2	-
15:0	12,4	1,3	1,0	0,7	0,5	0,3	-
15:1 (16:0 iso)	13,4	0,3	0,2	-	-	-	-
16:0	14,6	30,9	27,3	23,5	20,0	16,6	13,0
16:1 n-9	15,0	1,7	1,3	1,0	0,7	0,4	-
17:0	16,6	0,7	0,6	0,4	0,3	0,2	-
17:1 n-9	17,1	0,3	0,3	-	0,1	-	-
18:0	19,2	12,4	10,0	8,1	6,0	4,0	2,1
18:1 n-9	19,7	22,5	24,4	27,4	29,5	31,5	34,0
18:1 n-9 trans	19,8	3,4	2,7	2,1	1,8	1,2	0,3
18:2 n-6	20,6	2,0	11,6	22,0	31,1	40,0	48,7
18:3 n-6	24,6	0,1	-	-	-	-	-
18:3 n-3	22,2	0,6	0,6	0,7	0,8	0,8	0,8
18:4 n-3	22,8	1,1	0,8	0,6	0,4	0,2	-
20:0	24,0	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5
20:1	24,4	-	-	-	-	-	0,3
22:0	29,2	-	-	-	-	-	0,1
24:0	37,2	-	-	-	-	-	0,2
Total		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Saturados		66,5	56,8	45,6	35,2	25,7	15,9
Monoinsaturados		29,7	30,0	31,1	32,5	33,3	34,6
Poliinsaturados		3,8	13,2	23,3	32,3	41,0	49,5
Total		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela 11. Comparação entre as composições em ácidos graxos experimental e calculada das misturas (%)

Ácido graxo	Mistura 1	Mistura 2		Mistura 3		Mistura 4		Mistura 5		Mistura 6
	(100:0)	(80:20)	(80:20)	(60:40)	(60:40)	(40:60)	(40:60)	(20:80)	(20:80)	(0:100)
	E	E	C	E	C	E	C	E	C	E
4:0	0,9	0,9	0,7	0,6	0,5	0,3	0,4	0,2	0,2	-
6:0	1,7	1,5	1,3	1,2	1,0	0,6	0,7	0,3	0,3	-
8:0	1,2	1,0	1,0	0,8	0,7	0,4	0,5	0,2	0,2	-
10:0	2,9	2,6	2,3	1,8	1,7	1,1	1,2	0,6	0,6	-
12:0	3,5	2,9	2,8	2,0	2,0	1,3	1,4	0,7	0,7	-
14:0	12,0	9,6	9,6	6,7	7,2	4,4	4,8	2,2	2,4	-
16:0	32,6	28,4	28,7	24,0	24,9	20,2	20,8	16,6	17,0	13,0
16:1	1,8	1,4	1,4	1,0	1,0	0,7	0,7	0,4	0,4	-
18:0	13,1	10,4	10,9	8,3	8,7	6,2	6,5	4,0	4,3	2,1
18:1	27,2	28,1	28,7	30,1	30,2	31,9	31,4	33,1	33,0	34,4
18:2	2,1	12,4	11,5	22,5	20,9	31,7	30,2	40,5	39,4	48,9
18:3	0,8	0,6	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
20:0	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5
22:0	-	-	-	-	-	-	0,1	-	0,1	0,1
24:0	-	-	-	-	0,1	0	0,1	-	0,2	0,2
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

E = valor experimental; C = valor calculado

4.3. Composição em triacilgliceróis

Os dados calculados a partir das teorias 1,3-random-2-random e 1,2,3-random encontram-se na Tabela 12, que compara as misturas antes e depois da reação química, quanto aos teores de triacilgliceróis trissaturados (SSS), dissaturados ($S_2I=SSI/ISS+SIS$), monossaturados ($SI_2=SII/IIS+ISI$) e triinsaturados (III). Esta tabela está representada nas Figuras 6, 7, 8, 9, 10 e 11 referentes às composições das misturas 1, 2, 3, 4, 5 e 6, respectivamente. Nas figuras, IE = interesterificação química.

Tabela 12. Composição em triacilgliceróis quando a seu grau de saturação antes e depois da interesterificação (%)

Tipo de TAG	Mistura 1 (100:0)		Mistura 2 (80:20)		Mistura 3 (60:40)		Mistura 4 (40:60)		Mistura 5 (20:80)		Mistura 6 (0:100)	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
SSS	27,7	29,4	22,2	18,3	16,7	9,5	11,1	4,4	5,6	1,7	0,1	0,4
SSI/ISS	40,9	29,6	32,8	27,9	24,9	22,6	16,8	16,1	8,8	9,8	0,8	4,3
SIS	5,4	14,8	5,2	13,9	5,1	11,3	4,9	8,0	4,8	4,9	4,6	2,1
$S_2I=SSI/ISS+SIS$	46,3	44,4	38,0	41,8	30,0	33,9	21,7	24,1	13,6	14,7	5,4	6,4
SII/IIS	8,0	14,9	13,1	21,2	18,1	27,0	23,2	29,5	28,2	28,4	33,3	22,5
ISI	15,1	7,5	12,4	10,6	9,6	13,5	6,9	14,8	4,1	14,2	1,4	11,2
$SI_2=SII/IIS+ISI$	23,1	22,4	25,5	31,8	27,7	40,5	30,1	44,3	32,3	42,6	34,7	33,7
III	2,9	3,8	14,3	8,1	25,6	16,1	37,1	27,2	48,5	41,0	59,8	59,5
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

A composição em triacilgliceróis (TAG) do óleo de milho apresenta-se próxima da encontrada na literatura, na qual este não contém triacilgliceróis trissaturados, estando presentes 6% de dissaturados, 38% de monossaturados e 56% de triinsaturados (GUNSTONE, 1986).

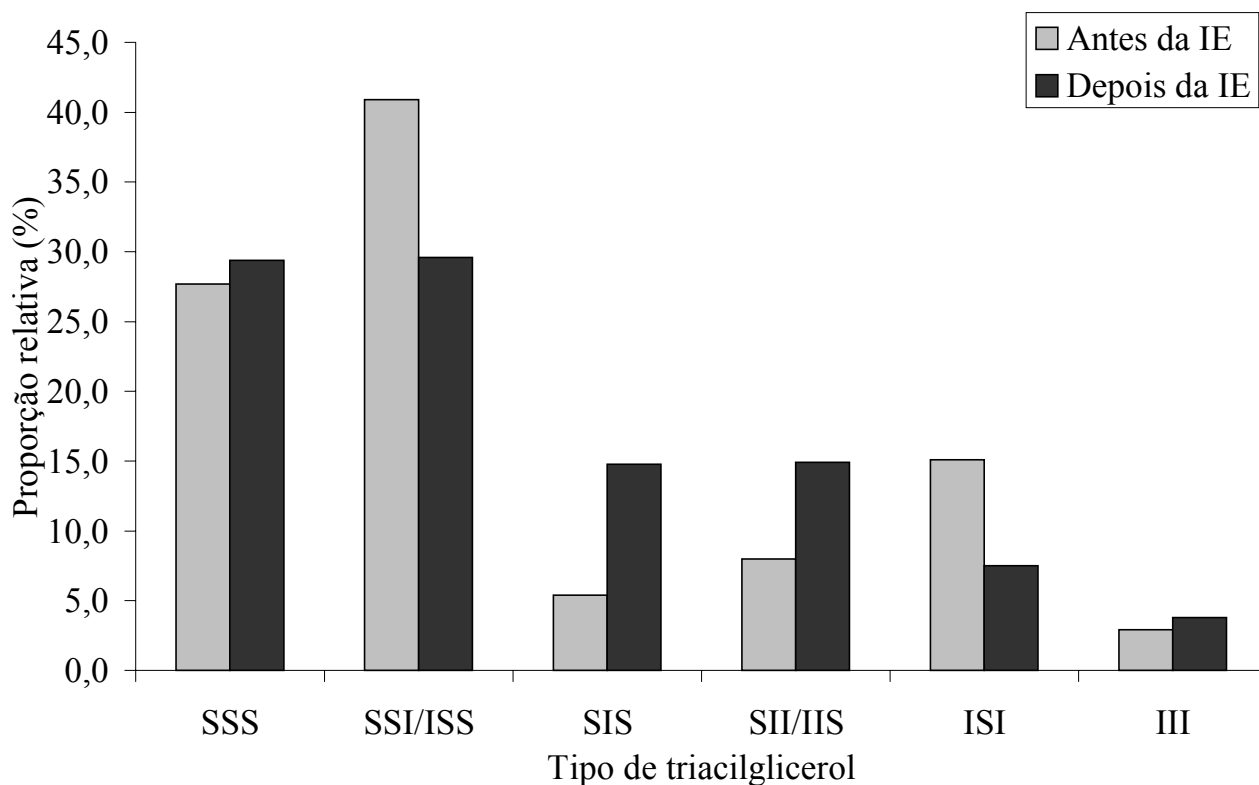


Figura 6. Composição em triacilgliceróis da mistura 1 antes e depois da interesterificação

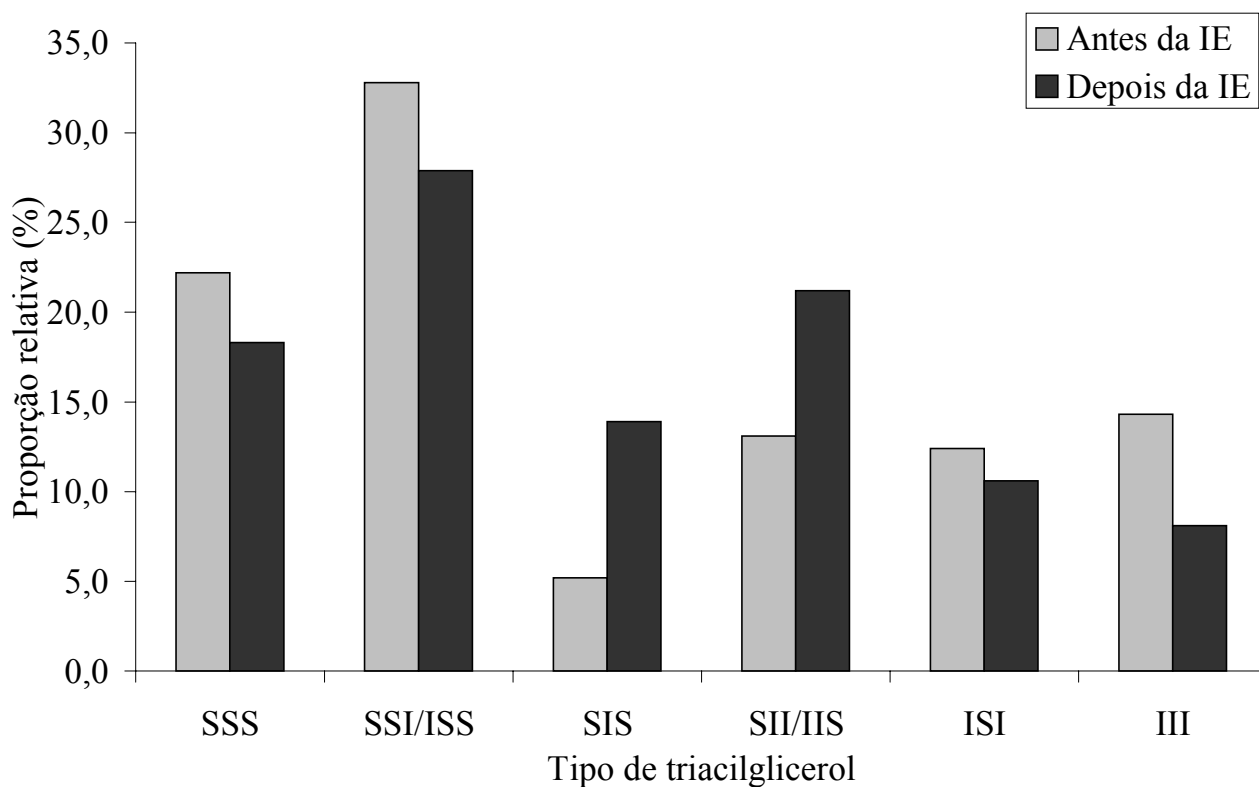


Figura 7. Composição em triacilgliceróis da mistura 2 antes e depois da interesterificação

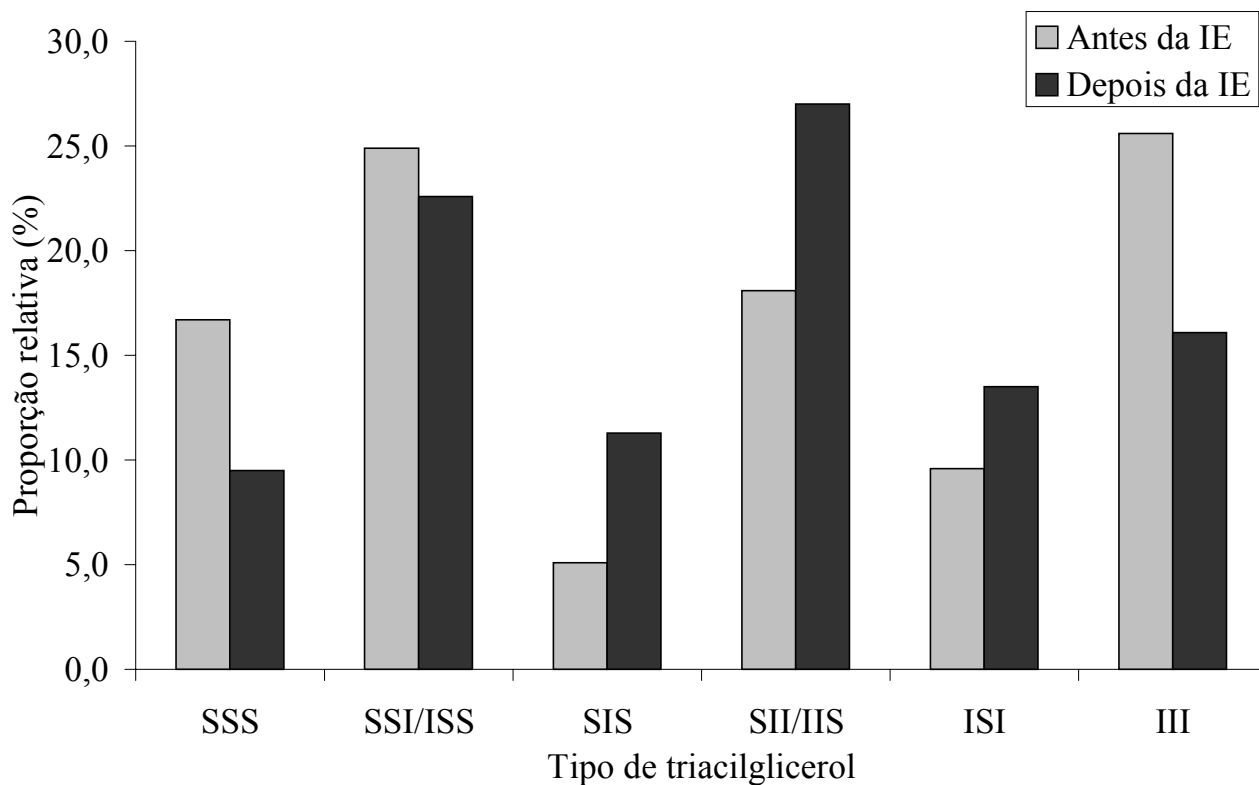


Figura 8. Composição em triacilgliceróis da mistura 3 antes e depois da interesterificação

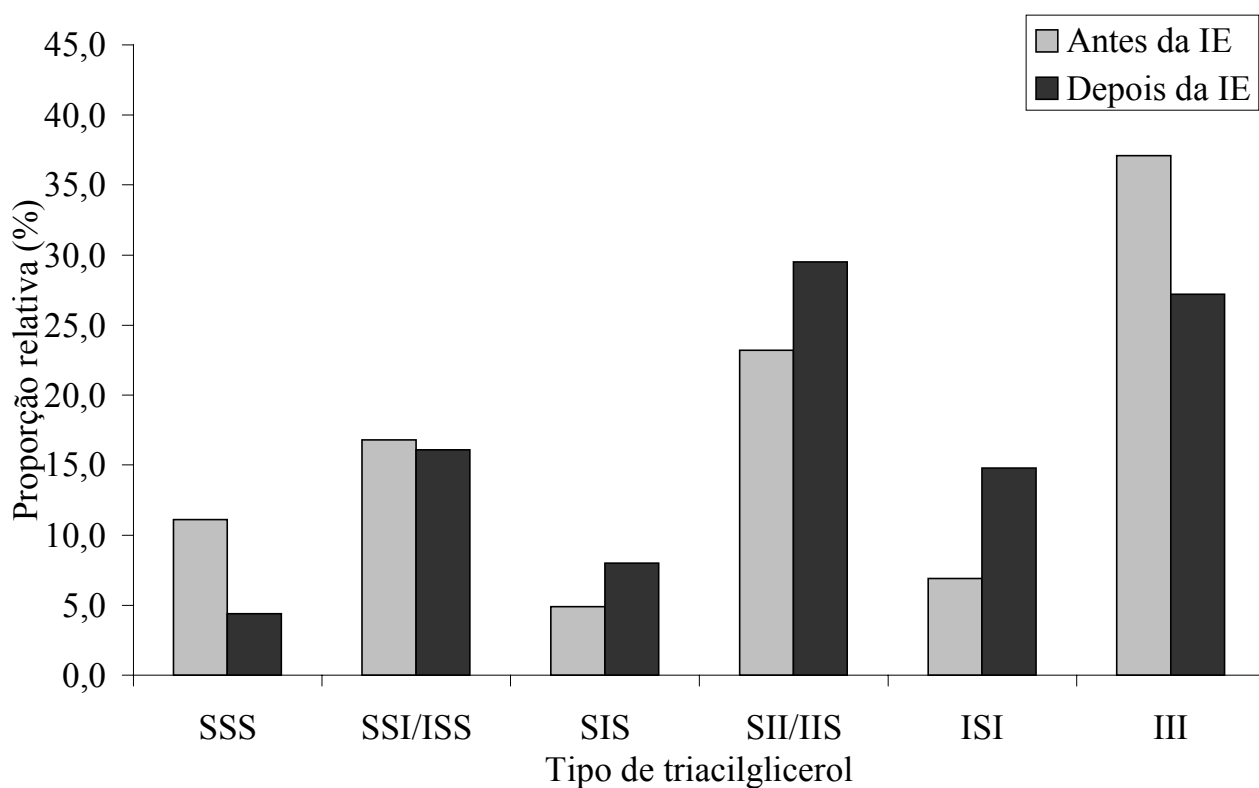


Figura 9. Composição em triacilgliceróis da mistura 4 antes e depois da interesterificação

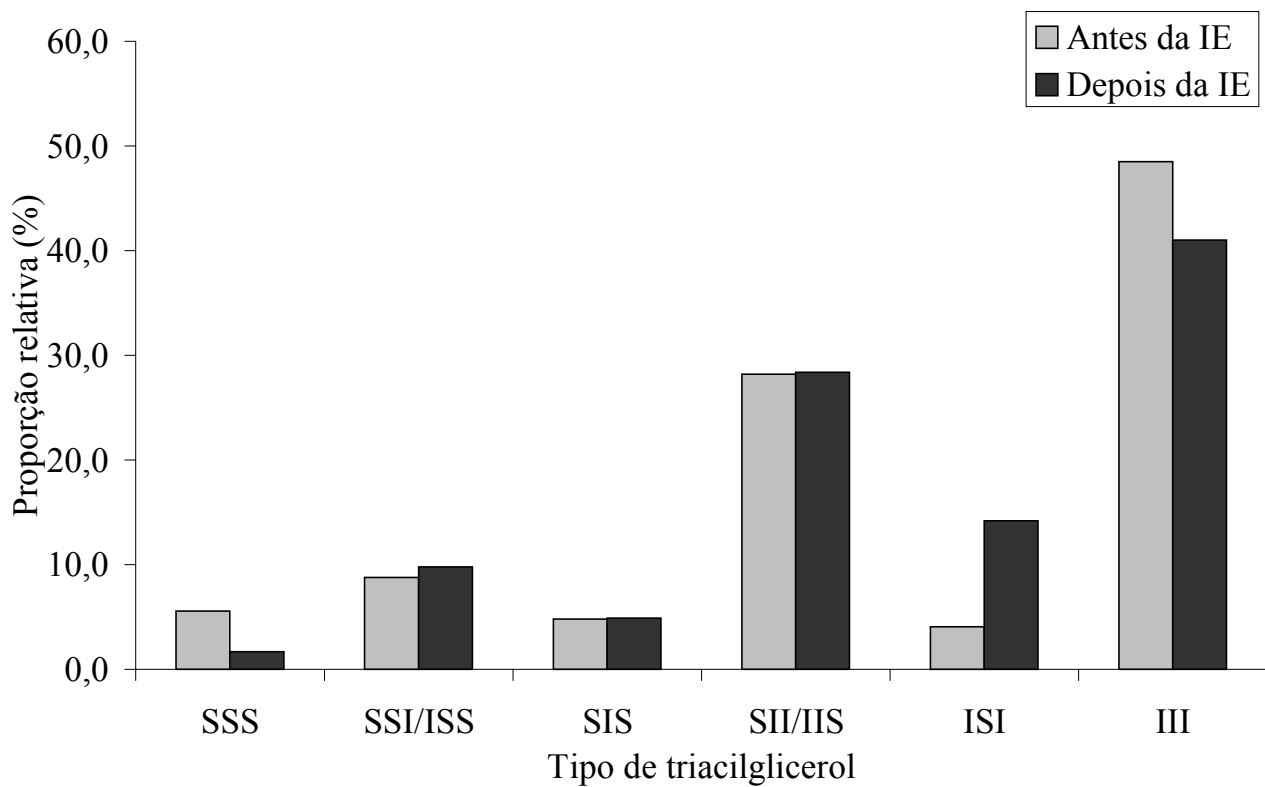


Figura 10. Composição em triacilgliceróis da mistura 5 antes e depois da interesterificação

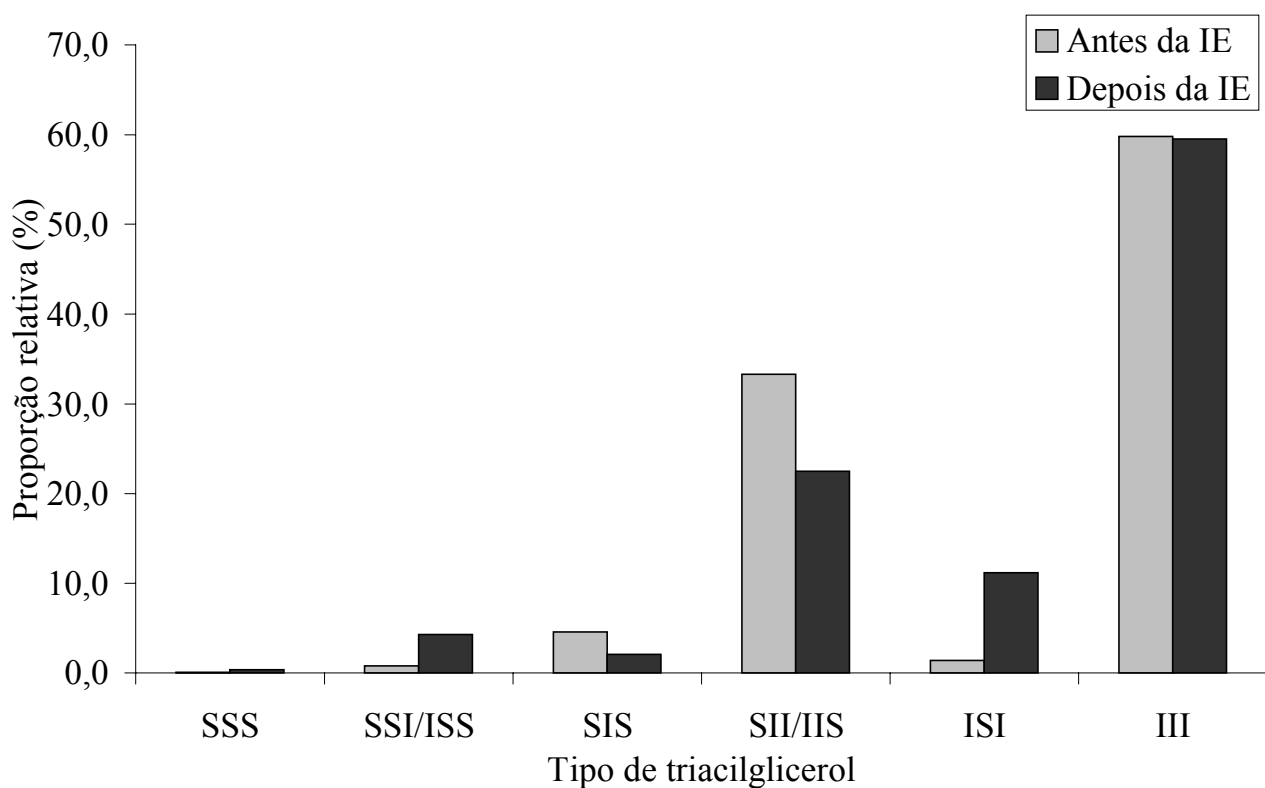


Figura 11. Composição em triacilgliceróis da mistura 6 antes e depois da interesterificação

As diferenças dos triacilgliceróis (TAGs) mono- e diinsaturados antes e depois da reação não foi muito acentuada, porém a quantidade de monoinsaturados simétricos (SIS) aumentou, enquanto que a de assimétricos (SSI/ISS) diminuiu. Isto ocorreu porque os ácidos palmítico e mirístico, ambos saturados, tendem a se situar na posição *sn-2* na gordura do leite natural e, em função da interesterificação química, tendem a se distribuir igualmente entre as três posições do glicerol (GUNSTONE, 1986).

Nos óleos vegetais, os ácidos graxos insaturados tendem a estar ligados na posição *sn-2*, enquanto que os saturados tendem a ficar nas posições *sn-1* e *sn-3* (BROCKERHOFF, 1971). Isto foi verificado na composição em TAGs do óleo de milho, onde os TAGs monoinsaturados simétricos (SIS) aparecem em maior quantidade antes da reação e diminuem depois da interesterificação; com os assimétricos (SSI/ISS) ocorre o contrário. Os monossaturados assimétricos (SII/IIS) são muito mais abundantes que os simétricos (ISI) antes da reação do que depois, confirmando a existência da tendência na gordura natural e sua ausência depois da reação ao acaso. Os triacilgliceróis trissaturados e triinsaturados apresentam mudanças muito pequenas antes e depois da reação, pois os ácidos graxos saturados estão presentes em pequena quantidade, tornando mais difícil que ocorram TAGs trissaturados mesmo depois da reação, e os ácidos graxos insaturados são muito abundantes, fazendo com que os TAGs triinsaturados estejam presentes em grande quantidade, mesmo antes da reação.

Nas misturas, a interesterificação provocou diminuição de TAGs trissaturados e triinsaturados, em função da distribuição probabilística dos ácidos graxos nos triacilgliceróis.

A Tabela 13 apresenta a composição em triacilgliceróis quanto ao número de carbonos da cadeia antes e depois da interesterificação das amostras puras 1 e 6, com número de carbonos variando de 26 a 60.

Segundo ROUSSEAU & MARANGONI (1999), os TAGs com 38 e 50 carbonos são os mais abundantes na gordura do leite antes da interesterificação, contribuindo com cerca de 12 e 11% respectivamente em sua composição e os TAGs com 48 e 50 carbonos estão presentes em aproximadamente 13% cada na gordura do leite interesterificada. Com a aplicação da teoria 1,3 random-2-random para a gordura do leite antes da reação, foram obtidos valores muito diferentes dos acima citados. Isto pode ser explicado pelo fato de que esta teoria não se aplica bem a gorduras que possuem ácidos graxos com cadeias de tamanhos muito diferentes, que é o caso da gordura do leite. Esta teoria dá uma representação precisa da composição em triacilgliceróis de óleos naturais que contenham principalmente ácidos graxos de 16 e 18 átomos de carbono (TAN & HAMILTON,

1981). Assim sendo, o óleo de milho apresentou resultados mais satisfatórios, pois possui apenas ácidos graxos com número de carbonos de 16 a 20. A interesterificação não provocou grandes mudanças na composição em triacilgliceróis em relação ao número de carbonos. Pelo fato deste óleo possuir quase 86% de ácidos graxos com 18 carbonos, há predominância de formação de TAGs com 54 carbonos em decorrência da reação. Devido à semelhança entre as composições dos óleos de milho e canola, pode-se comparar sua resposta à interesterificação. Segundo ROUSSEAU et al. (1996a), o óleo de canola também apresentou pequenas mudanças depois da reação. O C54 foi o mais abundante, presente em aproximadamente 75% antes e 65% depois da reação.

Tabela 13. Composição em triacilgliceróis quanto ao seu número de carbonos (%)

TAG	Mistura 1 (Gordura do leite)		Mistura 6 (Óleo de milho)	
	Antes	Depois	Antes	Depois
C26	0.1	0.1	-	-
C28	0.1	0.1	-	-
C30	0.2	0.2	-	-
C32	0.4	0.4	-	-
C34	0.8	0.7	-	-
C36	1.7	1.5	-	-
C37	0.1	1.5	-	-
C38	2.8	2.7	-	-
C39	0.2	0.2	-	-
C40	3.4	4.0	-	-
C42	4.1	5.1	-	-
C44	6.6	7.1	-	-
C46	10.8	10.8	-	-
C48	17.9	16.3	0.1	0.2
C50	24.9	20.9	4.0	4.4
C51	1.9	1.8	-	-
C52	19.1	18.2	30.2	28.8
C53	0.4	0.5	-	-
C54	4.5	7.9	62.9	63.9
C56	-	-	1.9	1.9
C58	-	-	0.4	0.4
C60	-	-	0.5	0.4
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

As misturas interesterificadas apresentaram odor característico do catalisador. Para que se tornem próprias para consumo, devem ser submetidas a um processo de desodorização para eliminar os componentes voláteis.

4.4. Índice de iodo

De acordo com a literatura (HUI, 1996), o índice de iodo médio da gordura do leite é 37, podendo variar de 28 a 43 g de iodo/100g gordura. O índice de iodo do óleo de milho, de acordo com a legislação brasileira (BRASIL, 1999) é de 103 a 128. Os índices de iodo das amostras estão apresentados na Tabela 14 e representados graficamente na Figura 12. Os índices de iodo da gordura do leite e do óleo de milho apresentaram-se nas faixas constantes na literatura e na legislação brasileira.

Tabela 14. Índice de iodo das misturas calculado a partir de sua composição em ácidos graxos

Mistura	Índice de Iodo (g de iodo/100g)
1 (100:0)	35,38
2 (80:20)	51,17
3 (60:40)	69,10
4 (40:60)	85,59
5 (20:80)	100,94
6 (0:100)	116,34

A Figura 12 mostra que o índice de iodo das misturas é proporcional à quantidade de cada componente. Através da regressão múltipla obteve-se a seguinte equação:

$$\text{Índice de iodo} = 34,9x_1 + 116,4x_2 \text{ (coeficiente de determinação } R^2=0,999, \text{ significativo a } p<0,05)$$

O nível de significância da interação x_1x_2 foi maior que 0,05, (0,1404), mostrando que a interação entre os componentes não influencia no índice de iodo das misturas.

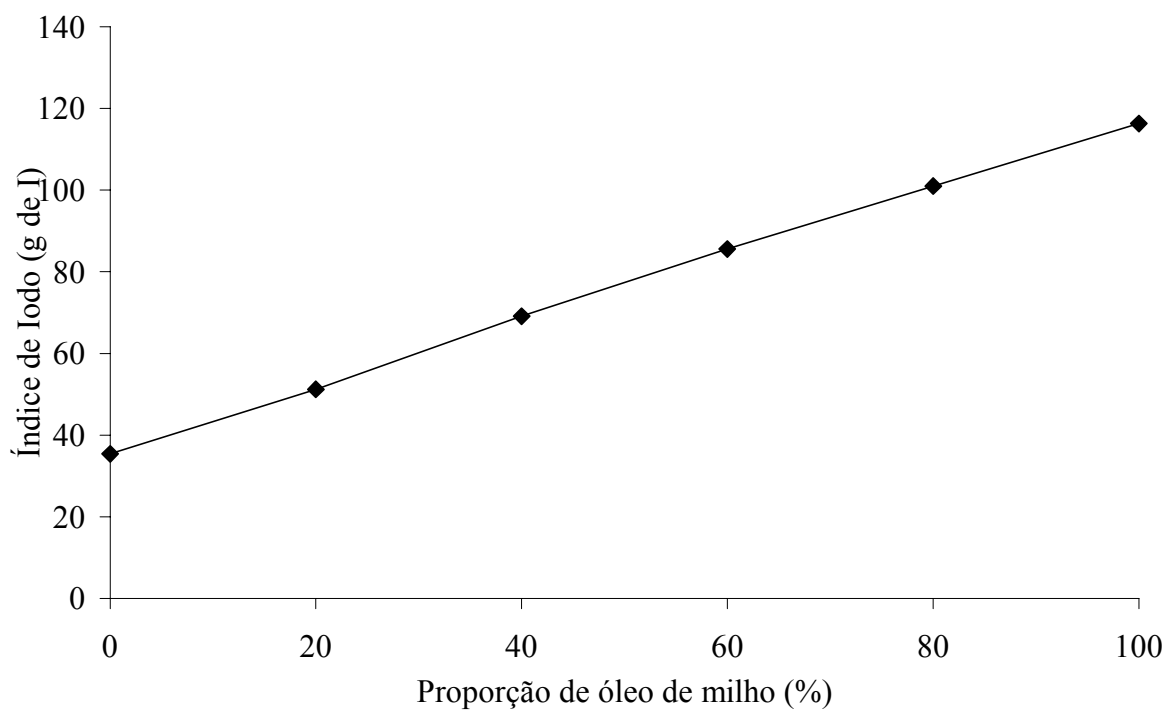


Figura 12. Índice de iodo das misturas em função da proporção de óleo de milho

4.5. Índice de saponificação

De acordo com a literatura (HUI, 1996) e com a legislação brasileira (BRASIL, 1999), o índice de saponificação da gordura do leite apresenta valores que variam de 210 a 250, enquanto o do óleo de milho vai de 187 a 195. A Tabela 15 mostra os valores experimentais dos índices de saponificação das misturas e a Figura 13 os representa graficamente. Os valores obtidos para a gordura do leite e para o óleo de milho estão compreendidos nas faixas acima citadas.

Tabela 15. Índice de saponificação das misturas calculado a partir de sua composição em ácidos graxos

Mistura	Índice de Saponificação (mg KOH/g)
1 (100:0)	210,25
2 (80:20)	207,39
3 (60:40)	203,02
4 (40:60)	199,20
5 (20:80)	196,32
6 (0:100)	192,92

A Figura 13 mostra que o índice de saponificação das misturas é proporcional à quantidade de cada componente. Através da regressão múltipla obteve-se a seguinte equação:

$$\text{Índice de saponificação} = 210,5x_1 + 192,9x_2 \text{ (coeficiente de determinação } R^2=0,999, \text{ significativo a } p<0,05)$$

O nível de significância da interação x_1x_2 foi muito alto, (0,5), mostrando que a interação entre os componentes não influencia no índice de saponificação das misturas.

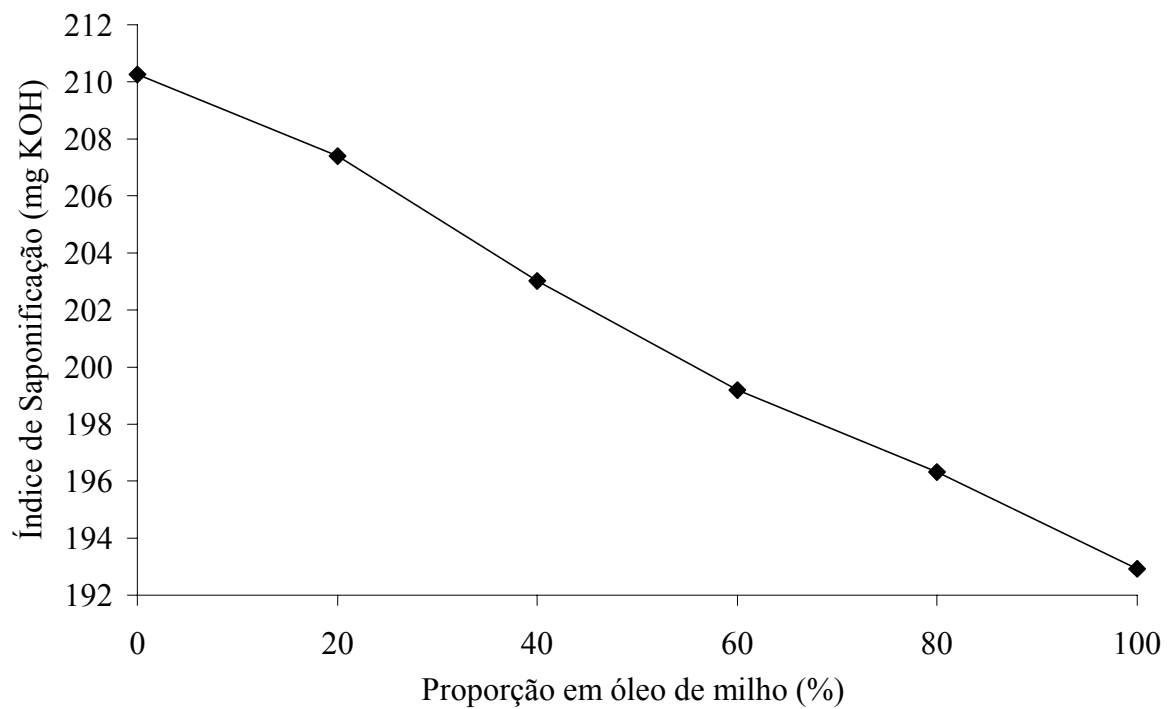


Figura 13. Índice de saponificação das misturas em função da proporção de óleo de milho

4.6. Ponto de amolecimento

O ponto de amolecimento das misturas está representado na Tabela 16 e a curva correspondente é apresentada na Figura 14. De acordo com a literatura (O'BRIEN, 1998; BOCKISCH, 1998), o ponto de fusão do óleo de milho está na faixa de -10 a -12°C. Não foi possível a obtenção destes valores pelo método utilizado, já que este era realizado com água e o ponto de fusão do óleo é menor que o da água.

Tabela 16. Ponto de amolecimento das misturas antes e depois da interesterificação

Mistura	Ponto de Amolecimento (°C)	
	Antes	Depois
1 (100:0)	34,0 ± 0	37,0 ± 0,118
2 (80:20)	33,0 ± 0,094	35,0 ± 0,205
3 (60:40)	31,0 ± 0,236	32,5 ± 0
4 (40:60)	27,0 ± 0,471	29,5 ± 0,141
5 (20:80)	18,0 ± 0,953	21,5 ± 0
6 (0:100)	-12,0	-10,0

O ponto de amolecimento das misturas, antes e depois da interesterificação, decresce com o aumento na proporção de óleo de milho. Porém, esta relação não é linear, pois ambas as curvas apresentam pontos de amolecimento maiores que o esperado por interpolação linear. A resposta para a regressão múltipla confirma isso nas equações abaixo, que revelam que esta propriedade não depende do óleo de milho, que teve nível de significância maior que 5%, mas sim da gordura do leite e da interação entre as duas gorduras.

$$\text{Ponto de amolecimento (antes)} = 31,46x_1 + 77,23 x_1x_2 \quad (R^2=0,983, \text{ significativo a } p<0,05)$$

$$\text{Ponto de amolecimento (depois)} = 33,93x_1 + 77,68 x_1x_2 \quad (\text{coeficiente de determinação } R^2=0,979, \text{ significativo a } p<0,05)$$

As propriedades funcionais de manteiga e margarinas podem ser relacionadas aos triacilgliceróis componentes da fase gordurosa. Os trissaturados, com pontos de fusão 54-65°C, e alguns dissaturados, com pontos de fusão 27-42°C, são os responsáveis pela estrutura do produto. Estes últimos também são importantes para as propriedades orais próximo à temperatura corporal. Os monossaturados, com pontos de fusão 1-23°C, são importantes para as propriedades orais e estão relacionados ao desempenho à temperatura ambiente. Os triinsaturados, com pontos de fusão -14 a 1°C, são importantes para a maciez do produto, além de serem fatores nutricionais, contendo os ácidos graxos poliinsaturados (HOFFMANN, 1989; WIEDERMANN, 1978; BESSLER & ORTHOEFER, 1983).

Observa-se que a adição de até 40% de óleo de milho na gordura do leite produziu pequena alteração no ponto de amolecimento, com diminuição de apenas 3°C. Isto ocorre porque o ponto de amolecimento depende da passagem para o estado líquido dos triacilgliceróis de maior ponto de fusão, que ainda estão presentes em maior proporção quando o teor de óleo de milho é de até 40%. Para teores de óleo de milho acima de 60% a queda no ponto de amolecimento é acentuada, pelo efeito de diluição dos triacilgliceróis de maior ponto de fusão. O mesmo comportamento foi observado para as gorduras interesterificadas, quando a adição de até 40% de óleo de milho provocou diminuição de apenas 4,5°C no ponto de amolecimento.

A interesterificação da gordura do leite e de suas misturas com óleo de milho ocasionou aumento no ponto de amolecimento. Isto é decorrente do aumento no teor de triacilgliceróis dissaturados simétricos e da diminuição no teor de dissaturados assimétricos (Tabela 12), visto que triacilgliceróis com distribuição assimétrica tendem a apresentar pontos de fusão mais baixos (ROUSSEAU et al., 1996a).

A Figura 15 apresenta a relação entre o ponto de amolecimento das misturas e a somatória do teor de triacilgliceróis trissaturados e dissaturados simétricos. Foram estabelecidas as seguintes relações matemáticas entre estas características:

$$\text{Ponto de amolecimento (antes)} = 23,39 \ln(x) - 42,70 \text{ (coeficiente de determinação } R^2 = 0,922, \text{ significativo a } p < 0,05)$$

$$\text{Ponto de amolecimento (depois)} = 15,29 \ln(x) - 15,53 \text{ (coeficiente de determinação } R^2 = 0,859, \text{ significativo a } p < 0,05)$$

onde x = somatória do teor de triacilgliceróis trissaturados e dissaturados simétricos

Observa-se que nas misturas apresentando teores acima de 20% destes TAGs, para as misturas contendo até 60% de óleo de milho, ocorreu pequena diminuição no ponto de amolecimento. Porém, abaixo deste teor de TAGs trissaturados e dissaturados simétricos, a diminuição no ponto de amolecimento foi mais intensa. SOTERO SOLIS et al. (2001) obtiveram correlação linear entre o ponto de fusão e a somatória dos teores de TAGs trissaturados e dissaturados de misturas de diferentes proporções de gordura da castanha do Pará interesterificadas. Esta relação linear pode ser devida à composição desta gordura, que apresenta predominância dos ácidos graxos saturados palmítico e esteárico, com alto ponto de fusão. A gordura do leite, por sua vez, apresenta ácidos graxos saturados de cadeias de tamanhos diversificados, incluindo as de cadeia curta, que têm pontos de fusão baixos e são líquidos mesmo a baixas temperaturas.

ROUSSEAU & MARANGONI (1999) observaram que o ponto de amolecimento da gordura do leite aumentou de 33,4 para 37,4°C depois da interesterificação. A mistura de proporção 80:20 (gordura do leite: óleo de canola) apresentou aumento no ponto de amolecimento de 31,1 para 32,3°C depois da interesterificação, uma variação um pouco menor, o mesmo tendo ocorrido com a gordura do leite pura e com a mistura 80:20 de gordura do leite: óleo de milho. No trabalho citado, os pontos de amolecimento não tiveram relação com os resultados de consistência pelo método da penetrometria de cone.

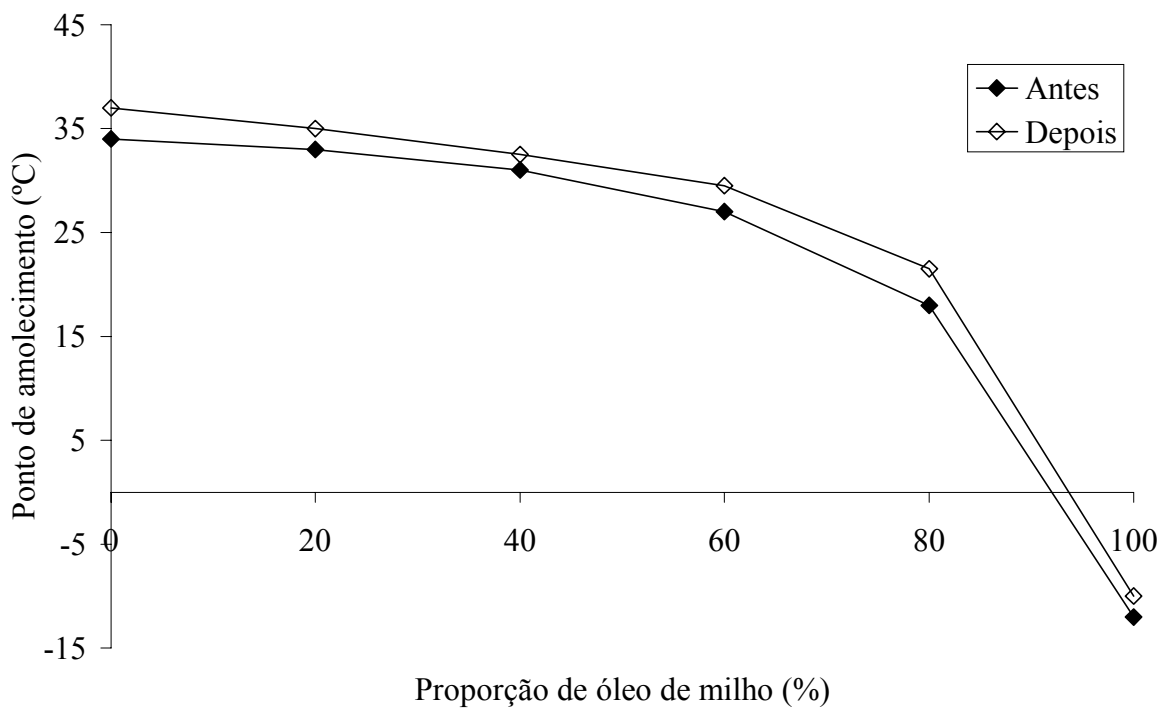


Figura 14. Ponto de amolecimento das misturas antes e depois da interesterificação, em função da proporção de óleo de milho.

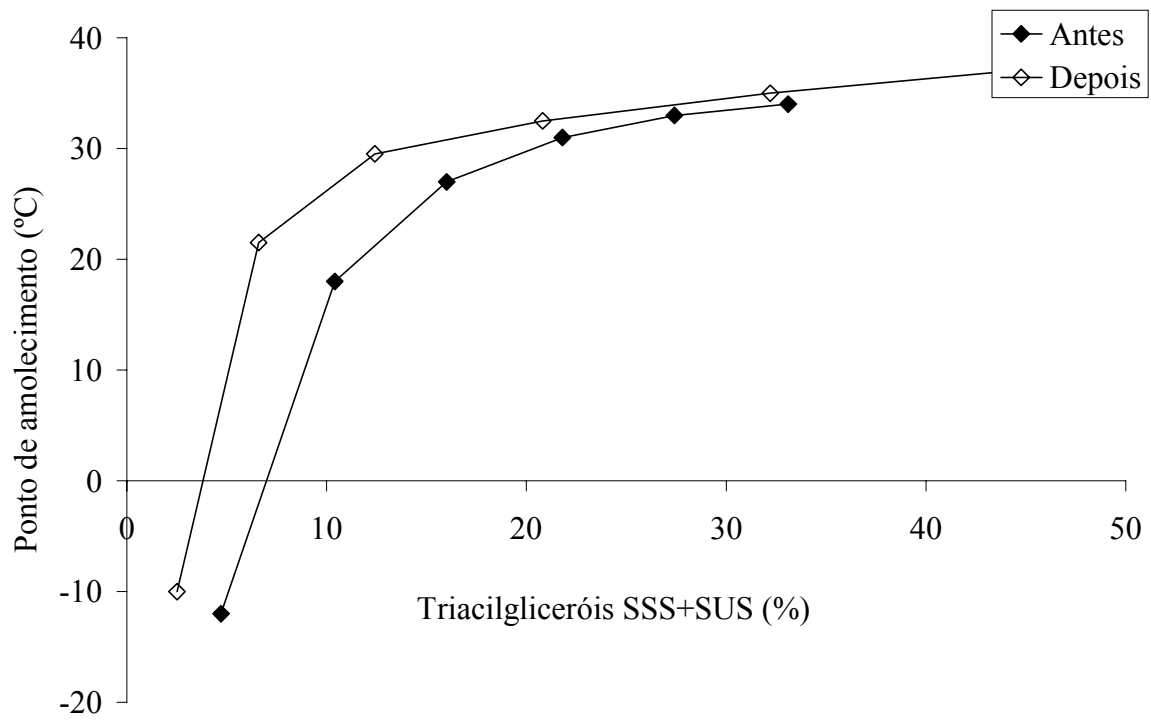


Figura 15. Ponto de amolecimento das misturas antes e depois da interesterificação em função do teor de triacilgliceróis trissaturados e dissaturados simétricos

4.7. Consistência

A Tabela 17 apresenta a consistência das misturas antes e depois da interesterificação, calculada como “yield value” em gf/cm^2 , em temperaturas de 0 a 30°C, com intervalos de 5°C. Os resultados mostraram que a adição de óleo de milho provocou diminuição na consistência de todas as misturas pelo fato de ser um óleo líquido e assim provocar a diluição da rede cristalina da gordura do leite. A adição de apenas 20% de óleo de milho já provocou grande queda na consistência da mistura, o que é devido a uma rede cristalina estruturalmente mais frágil (ROUSSEAU et al., 1996c). Por outro lado, o ponto de amolecimento somente foi afetado em maior escala quando o percentual de óleo de milho adicionado à gordura do leite foi de 60%.

Também pôde-se observar que a consistência é diminuída com o aumento da temperatura, que provoca a fusão gradual dos cristais e conseqüentemente a destruição da rede cristalina, que confere plasticidade à gordura (deMAN, 1983). Nenhuma das misturas apresentou consistência a 30°C. Não foi possível determinar a consistência da mistura 6, pois o óleo de milho é líquido às temperaturas em que foi analisado.

A interesterificação provocou aumento na consistência das misturas na maioria dos casos. Todavia, principalmente a temperaturas mais baixas (0 e 5°C), provocou diminuição na consistência, o que pode ser devido à incorporação dos ácidos graxos insaturados do óleo de milho pelos triacilgliceróis (ROUSSEAU et al., 1996c). Esta diferença de comportamento da propriedade de consistência em função da temperatura pode ser explicada pela estrutura da rede cristalina das gorduras, que pode cristalizar em diferentes formas polimórficas, dependendo do tratamento térmico a que são submetidas, ou simplesmente da temperatura de cristalização (SIMÕES & GIOIELLI, 1999a).

As gorduras podem ser classificadas quanto à sua espalhabilidade em função de seu “yield value”, segundo HAIGHTON (1959), como apresentado na Tabela 18. Uma gordura pode ser considerada espalhável na faixa entre 100 e 1000 gf/cm^2 , mas os valores ideais de “yield value” estão compreendidos na faixa de 200 a 800 gf/cm^2 . A gordura do leite demonstrou ser muito dura até 15°C. Pela adição de óleo de milho as gorduras foram se tornando mais espalháveis a temperaturas mais baixas. Assim sendo, do ponto de vista exclusivo da consistência, à temperatura de refrigeração doméstica (10-15°C), a mistura 3 interesterificada seria a mais adequada para o preparo de um *spread*, porém existem outros fatores que influenciariam na escolha da mistura ideal, 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 (estrutura cristalina) e estado de emulsão. A consistência é pouco influenciada pelos métodos de emulsificação do produto ou por variações nas proporções relativas de leite e gordura (GIOIELLI, 1996a).

Tabela 17. Consistência das misturas antes e depois da interesterificação (gf/cm²)

T (°C)	Mistura 1 (100:0)		Mistura 2 (80:20)		Mistura 3 (60:40)		Mistura 4 (40:60)		Mistura 5 (20:80)		Mistura 6 (0:100)	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
0	20003,2	8891,2	7296,9	6247,1	2824,6	2855,2	742,0	556,6	153,6	203,4	0	0
5	11609,6	8859,7	4832,0	5203,6	1622,4	1575,5	380,5	462,6	0	0	-	-
10	6359,5	6490,3	3239,8	4240,7	1118,6	977,7	169,0	274,3	-	-	-	-
15	3416,3	5049,7	1445,7	2033,4	292,7	387,0	0	0	-	-	-	-
20	607,3	4176,1	259,2	1380,1	0	249,3	-	-	-	-	-	-
25	260,4	1710,2	0	658,8	-	0	-	-	-	-	-	-
30	0	0	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 18. Classificação de produtos gordurosos segundo “yied value”

“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

As Figuras 16 e 17 representam a consistência das misturas antes da interesterificação em função da temperatura e da proporção de óleo de milho, respectivamente. As curvas representadas na Figura 17 apresentam consistência menor que a esperada por interpolação linear, o que revela interação monotética entre a gordura do leite e o óleo de milho. Este tipo de interação é confirmado pelos coeficientes de regressão múltipla para a interação β_{12} , contidos na Tabela 19, que são todos negativos. Estatisticamente, para $p < 0,05$, a consistência foi dependente da gordura do leite, e não do óleo de milho. Esta dependência diminui com o aumento de temperatura; tanto β_1 quanto β_{12}

tendem a se aproximar de zero, já que com o aumento de temperatura, a propriedade de consistência tende a não existir mais.

As consistências das misturas interesterificadas estão representadas nas Figuras 18 e 19. As curvas representadas na Figura 19 também permitem observar a interação monotética entre as gorduras, assim como representam os coeficientes negativos β_{12} , na Tabela 20. A interação monotética ocorre em função do empacotamento das moléculas ser dificultado, por diferenças no tamanho molecular e de polimorfismo. (TIMMS, 1984; ROSSELL, 1973). A gordura do leite contém ácidos graxos de cadeia curta e média e cristaliza na forma beta-prima, ao passo que o óleo de milho contém ácidos graxos de cadeia longa e tende a cristalizar na forma beta (WIEDERMANN, 1978; CHRYSAM, 1985).

Tabela 19. Coeficientes de regressão múltipla dos valores de consistência das misturas antes da interesterificação e coeficiente de determinação R^2

Temperatura (°C)	Coeficientes			R^2
	β_1	β_2	β_{12}	
0	18654,2	0	-34955,0	0,977
5,0	8831,5	0	-15603,4	0,992
10,0	6241,1	0	-10450,0	0,994
15,0	3270,9	0	-6457,6	0,977
20,0	582,2	0	-1239,9	0,957

Tabela 20. Coeficientes de regressão múltipla dos valores de consistência das misturas interesterificadas e coeficiente de determinação

Temperatura (°C)	Coeficientes			R^2
	β_1	β_2	β_{12}	
0	9210,2	0	-10874,2	0,994
5,0	7575,3	0	-12681,9	0,995
10,0	6655,2	0	-10358,4	0,988
15,0	4801,6	0	-9672,8	0,983
20,0	3874,0	0	-8260,4	0,970

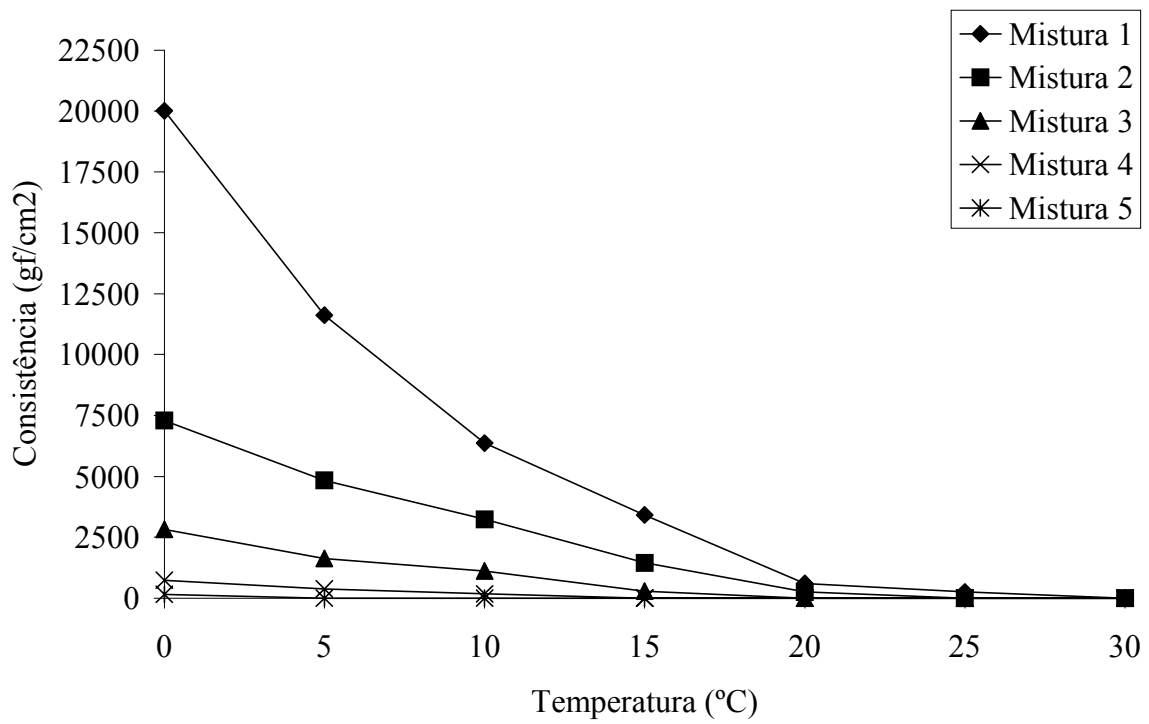


Figura 16. Consistência das misturas antes da interesterificação em função da temperatura

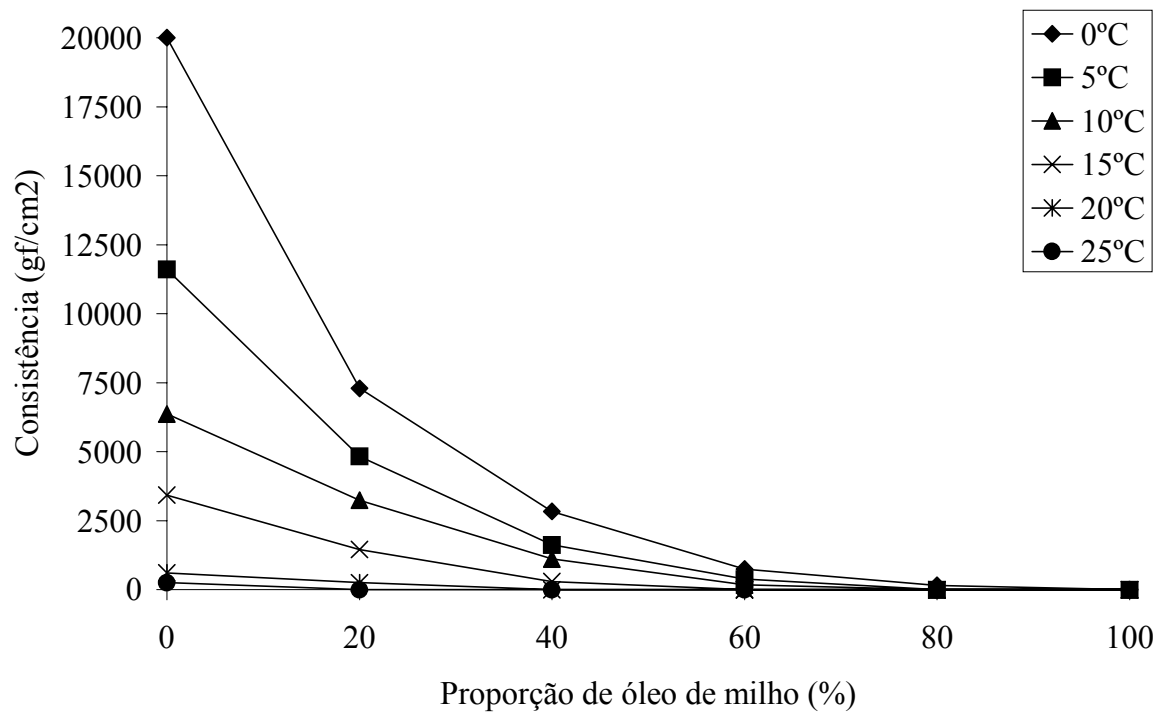


Figura 17. Consistência das misturas antes da interesterificação em função da proporção de óleo de milho

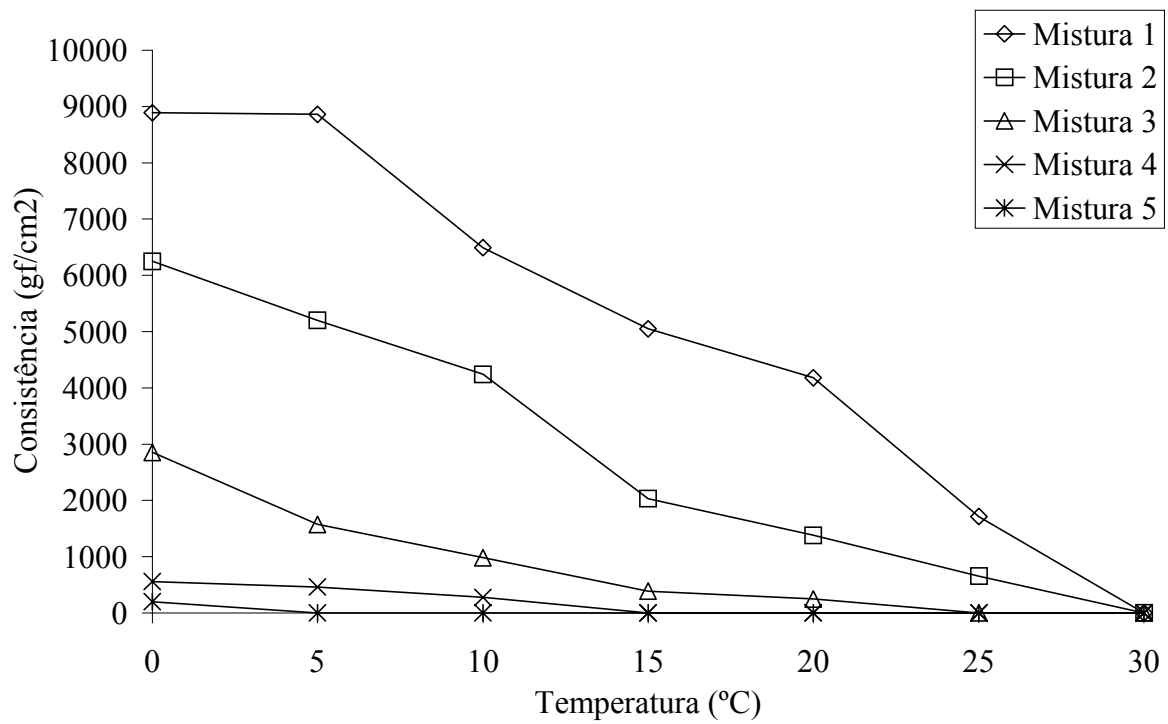


Figura 18. Consistência das misturas depois da interesterificação em função da temperatura

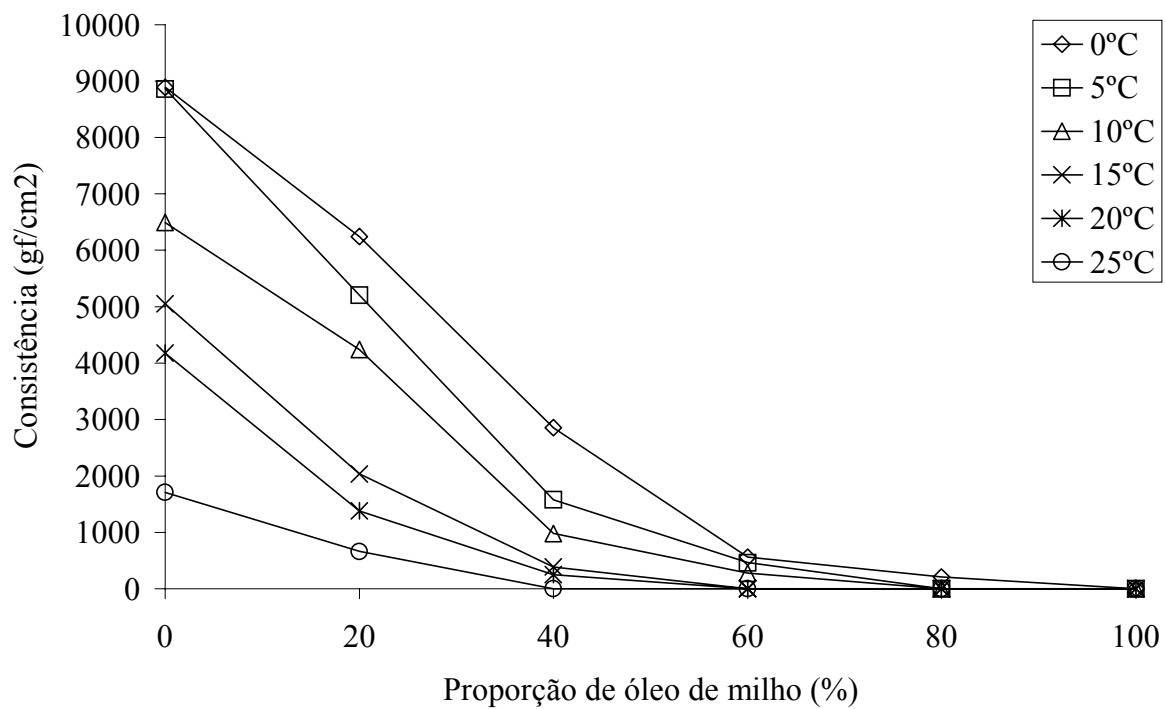


Figura 19. Consistência das misturas depois da interesterificação em função da proporção de óleo de milho

4.8. Conteúdo de gordura sólida

A ressonância nuclear magnética (RNM) é uma técnica de espectroscopia que possui diversas aplicações em análises de estrutura e composição. É baseada no princípio de que os *spins* dos núcleos dos átomos alinham-se em um campo magnético (todos os átomos de hidrogênio possuem um *spin*). Estes *spins* alinhados podem ser tirados de seu estado de equilíbrio (excitação) por um pulso eletromagnético curto. Em seguida, estes *spins* retornarão à sua posição de equilíbrio pelo processo chamado relaxamento. A eficiência (e taxa) destes processos de relaxamento é determinada pela mobilidade das moléculas às quais os *spins* nucleares pertencem. Este é o princípio básico da determinação do conteúdo de gordura sólida por ressonância nuclear magnética, que depende da grande diferença do tempo de duração dos sinais das fases sólida e líquida. Nas últimas três décadas a RNM tornou-se a principal técnica para a determinação de gordura sólida. Anteriormente esta determinação era feita por dilatométrica, que fornece o chamado índice de gordura sólida, porém este método é subjetivo e demorado (van DUYNHOVEN et al., 1999).

Os resultados de conteúdos de gordura sólida (CGS) das misturas antes e depois da interesterificação nas temperaturas de 10 a 40°C, estão contidos nas Tabelas 21 e 22, respectivamente. Os resultados obtidos antes da interesterificação estão representados graficamente nas Figuras 20 e 21. Em todas as misturas observa-se que o aumento de temperatura provocou a diminuição do CGS devido à fusão dos cristais. Pode-se observar que a adição de óleo de milho provocou diminuição no CGS, por ser um líquido, e provocou certa linearização do perfil de fusão da gordura do leite. O óleo de milho não apresentou sólidos em nenhuma das temperaturas analisadas. Nota-se que houve uma queda mais intensa do CGS entre 10 e 20°C para as misturas 1, 2 e 3, devido à grande proporção de triacilgliceróis que se fundem e se solubilizam nesta faixa (ROUSSEAU et al., 1996a). Acima de 20°C, as inclinações das curvas são menos pronunciadas.

Observa-se também que as curvas representadas na Figura 21 apresentam pontos abaixo dos esperados por interpolação linear, confirmando a interação monotética entre as gorduras, já observada com as análises de consistência. Os coeficientes de interação β_{12} negativos apresentados na Tabela 19 também confirmam a interação. Esta mesma tabela também revela que o CGS não foi dependente do óleo de milho, mas da gordura do leite e da interação entre eles. As misturas interesterificadas apresentaram o mesmo comportamento, como mostram as Figuras 22 e 23, com exceção do coeficiente β_{12} , que não foi significativo a 10°C.

A Figura 24 apresenta uma comparação entre o CGS das misturas antes e depois da interesterificação em função da temperatura. O rearranjo provocou diminuição no CGS da gordura do leite (mistura 1) abaixo de 15°C, mas provocou aumento de 15 a 20°C até fusão total. O mesmo comportamento foi observado por ROUSSEAU et al. (1996b) para misturas de gordura do leite e óleo de canola, por interesterificação química. A explicação pode residir no fato de que na gordura do leite natural há grande quantidade de triacilgliceróis que se fundem nesta faixa de temperatura, refletindo-se em uma linha mais inclinada no gráfico, enquanto que a interesterificação provoca um efeito de diluição na gordura, fazendo com que a fusão ocorra mais lentamente neste intervalo e provocando o cruzamento das linhas na figura citada.

As mudanças no CGS induzidas pela interesterificação enzimática podem ser diferentes daquelas induzidas pela interesterificação química. ROUSSEAU & MARANGONI (1998b) submeteram a gordura do leite e misturas de gordura do leite com até 40% de óleo de canola à interesterificação enzimática. Foram obtidos valores de CGS mais baixos que antes da reação para todas as misturas nas temperaturas de 5 a 40°C.

Conforme as Tabelas 21 e 22, a mistura 2 teve o CGS diminuído apenas a 10°C, em decorrência da interesterificação. A partir da faixa entre 10 e 15°C o CGS aumentou após o rearranjo. A mistura 3 apresentou pequeno aumento no CGS em todas as temperaturas, apresentando comportamentos muito semelhantes antes e depois da reação. As misturas 4 e 5, ao contrário das misturas 1 e 2, apresentaram aumento no CGS a 10°C e a partir da faixa entre 10 e 15°C começaram a apresentar diminuição, que continuou até fusão total. Pela Figura 24 observa-se que, conforme os teores de gordura do leite nas misturas diminuem, ocorre inversão do comportamento de fusão entre 10 e 20°C.

A interesterificação provocou a linearização das curvas de CGS em função da temperatura. As quedas no CGS decorrentes da interesterificação são devidas à reposição de ácidos graxos saturados por insaturados nos triacilgliceróis da gordura do leite, que contém muitos di- e trissaturados. Devido à presença de duplas ligações, os ácidos graxos insaturados apresentam menor ponto de fusão (ROUSSEAU et al., 1996a).

Tabela 21. Conteúdo de gordura sólida das misturas antes da interesterificação

T (°C)	Conteúdo de gordura sólida (%)					
	Mistura 1 (100:0)	Mistura 2 (80:20)	Mistura 3 (60:40)	Mistura 4 (40:60)	Mistura 5 (20:80)	Mistura 6 (0:100)
10	50,6 ± 0,25	38,1 ± 0,25	25,5 ± 0	13,8 ± 0,15	4,1 ± 0,35	0
15	35,9 ± 0,45	24,3 ± 0,15	14,2 ± 0,25	6,7 ± 0,15	1,5 ± 0,10	-
20	17,8 ± 0	12,0 ± 0,15	7,5 ± 0,05	3,7 ± 0,20	0,3 ± 0,25	-
25	12,0 ± 0,20	8,0 ± 0,20	4,5 ± 0,55	1,5 ± 0,25	0,1 ± 0,05	-
30	4,1 ± 0	2,5 ± 0,15	0,9 ± 0,10	0	0	-
35	0,3 ± 0,25	0	0	-	-	-
40	0	-	-	-	-	-

Tabela 22. Conteúdo de gordura sólida das misturas depois da interesterificação

T (°C)	Conteúdo de gordura sólida (%)					
	Mistura 1 (100:0)	Mistura 2 (80:20)	Mistura 3 (60:40)	Mistura 4 (40:60)	Mistura 5 (20:80)	Mistura 6 (0:100)
10	46,3 ± 0	37,1 ± 0,25	25,6 ± 0,45	14,0 ± 1,8	4,6 ± 0,25	0
15	34,8 ± 0,15	25,5 ± 0,20	14,7 ± 0,05	6,3 ± 2,55	0,2 ± 0,3	-
20	22,9 ± 0,25	15,6 ± 0,05	7,6 ± 0,20	3,1 ± 1,55	0,2 ± 0,20	-
25	17,2 ± 0,65	11,0 ± 0	4,9 ± 0,15	0	0	-
30	9,7 ± 0,05	5,0 ± 0,10	1,5 ± 0,05	-	-	-
35	3,7 ± 0,05	1,2 ± 0	0	-	-	-
40	0	0	-	-	-	-

Tabela 23. Coeficientes de regressão múltipla dos valores de conteúdo de gordura sólida das misturas antes da interesterificação e coeficiente de determinação R²

Temperatura (°C)	Coeficientes			R ²
	β_1	β_2	β_{12}	
10	51,4	0	-23,9	0,999
15	36,2	0	-31,3	0,999
20	17,9	0	-14,2	0,999
25	12,2	0	-12,5	0,999
30	4,2	0	-6,4	0,996

Tabela 24. Coeficientes de regressão múltipla dos valores de conteúdo de gordura sólida das misturas depois da interesterificação e coeficiente de determinação R²

Temperatura (°C)	Coeficientes			R ²
	β_1	β_2	β_{12}	
10	47,5	0	0	0,998
15	35,9	0	-28,7	0,996
20	23,4	0	-25,0	0,998
25	17,7	0	-24,7	0,995
30	9,6	0	-16,7	0,996
35	3,4	0	-7,7	0,961

O comportamento reológico da gordura do leite, ou seja, todos os fenômenos relacionados a escoamento e deformação, são influenciados por um grande número de variáveis. Normalmente, muitas delas operam ao mesmo tempo e torna-se difícil separar estes fatores de modo que seu efeito relativo possa ser estudado. Entre estes fatores estão temperatura, conteúdo de gordura sólida, tamanho, distribuição do tamanho e forma dos cristais, forças de interação entre as partículas e tratamento mecânico dado à gordura. Destes, um dos fatores mais importantes que afetam a consistência é o teor de sólidos da gordura do leite (deMAN, 1964). Assim, foi efetuada uma correlação entre os valores experimentais de conteúdo de gordura sólida e consistência das misturas 1, 2 e 3 às temperaturas de 10 a 30°C por regressão linear simples. Os coeficientes da regressão e os

de determinação R^2 estão apresentados na Tabela 25. A equação da reta correspondente é a seguinte:

$$y = ax + b$$

onde: y = conteúdo de gordura sólida (%)

x = consistência (g/cm^2)

a = coeficiente angular

b = coeficiente linear

Os resultados mostraram que houve relação linear significativa a $p < 0,05$ entre as propriedades para as misturas 1, 2 e 3, tanto antes quanto após a interesterificação. As misturas 4, 5 e 6 não apresentaram valores de consistência suficientes para se estabelecer uma correlação. O coeficiente linear representa o conteúdo de gordura sólida quando a consistência é igual a zero. Os valores vão de 9,7 a 5,2% para proporção de óleo de milho de 0 a 40% antes da interesterificação e de 7,6 a 3,3% para as correspondentes misturas interesterificadas. Isto mostra que, quando o teor de sólidos na gordura é muito baixo, o material apresenta-se como um líquido viscoso, ao invés de se comportar como uma gordura plástica. Quando a proporção de gordura no estado sólido é maior que cerca de 10%, o óleo líquido é imobilizado pela matriz cristalina, tornando a gordura plástica (LARSSON, 1994).

Tabela 25. Coeficientes de regressão linear simples para conteúdo de gordura sólida e consistência antes e depois da interesterificação e coeficiente de determinação R^2

Mistura	Coeficientes		R^2
	a	b	
1 antes	0,0068	9,6907	0,9568
1 depois	0,0053	7,6291	0,9169
2 antes	0,01	7,0803	0,9549
2 depois	0,0076	6,1246	0,9701
3 antes	0,019	5,1569	0,9016
3 depois	0,0233	3,3319	0,9618

As Figuras 25 e 26 comparam os comportamentos de sólidos das misturas 1, 2 e 3 antes e depois da reação, respectivamente, com margarinas comerciais duras e cremosas (GIOIELLI, 1996b). A manteiga (mistura 1) contém cerca de 10% a mais de gordura sólida a 10°C (temperatura de refrigeração doméstica) do que a média de margarinas duras, sendo um produto muito duro para passar no pão. Porém, à temperatura ambiente apresenta teor de sólidos menor, estando totalmente fundida a 35°C, enquanto que a margarina dura resiste até quase 40°C. A gordura do leite apresenta então faixa de fusão mais estreita e, portanto, menos plasticidade. A gordura do leite interesterificada também possui mais sólidos a temperatura de refrigeração, porém a diferença caiu para 5%. A gordura do leite interesterificada apresenta comportamento mais próximo ao das margarinas duras do que a gordura do leite normal, principalmente conforme a temperatura aumenta. A faixa de fusão aumentou com a reação, tornando a gordura do leite mais plástica. A mistura 2 apresenta comportamento muito próximo de uma margarina cremosa a partir de 20°C, porém a temperatura de refrigeração a mistura 3 possui teor de sólidos mais próximo. A interesterificação aumentou a semelhança entre os comportamentos das misturas contendo gordura do leite com as margarinas comerciais, pois provocou linearização de suas curvas. Assim, a mistura 3 interesterificada continua apresentando teor de sólidos muito próximo ao da margarina a temperatura de refrigeração, mas o comportamento da margarina cremosa é intermediário entre as misturas 2 e 3 interesterificadas, sendo que maior aproximação poderia ser obtida com uma mistura de 70% de gordura do leite e 30% de óleo de milho interesterificada.

O conteúdo de gordura sólida da mistura de proporção 70:30 de gordura do leite:óleo de milho, antes e depois da interesterificação, foi calculado a partir dos coeficientes da regressão múltipla e está representado na Tabela 26. Os cálculos confirmam seu comportamento intermediário às misturas 2 e 3, o que pode ser observado comparando-se estes valores com os das Tabelas 21 e 22. Esta proporção, tanto antes quanto depois da reação, resultaria em um produto com teor de sólidos ideal à temperatura de refrigeração (cerca de 30%), cuja plasticidade resistiria até aproximadamente 20°C. A mistura interesterificada apresentou maior CGS em todas as temperaturas, mostrando-se um pouco mais consistente a temperaturas mais altas. Este comportamento é desejado em um país de clima quente, como o Brasil.

As Figuras 27 e 28 comparam as misturas 1, 2 e 3 antes e depois da interesterificação, respectivamente, com manteigas e misturas manteiga-margarina comerciais (RICHARDS & GIOIELLI, 1999). A gordura do leite (mistura 1) apresentou comportamento muito semelhante às manteigas comerciais analisadas. A mistura 1 interesterificada apresentou cerca de 4% menos gordura sólida que as manteigas comerciais a temperatura de refrigeração. A 15°C o conteúdo de

gordura sólida foi praticamente o mesmo. A partir de 15°C começou a apresentar mais sólidos, sendo um pouco mais resistente a temperaturas mais altas, apesar de ambas estarem totalmente fundidas apenas a partir de 40°C. A mistura 2 interesterificada apresentou grande semelhança com a mistura manteiga-margarina 2, com maior semelhança do que antes da reação. A mistura 3 possui conteúdo de gordura sólida mais baixo que a mistura manteiga-margarina 1, que é a mais macia. Assim, novamente sugere-se que uma mistura 70:30 de gordura do leite com óleo de milho apresente o melhor comportamento de sólidos, pois se assemelharia mais à mistura comercial 1, que contém cerca de 30% de sólidos à temperatura de refrigeração, teor este ideal para melhor espalhabilidade, segundo ROUSSEAU et al. (1996a), atingido pela manteiga apenas a 15°C.

Tabela 26. Conteúdo de gordura sólida calculado da mistura 70:30, antes e depois da interesterificação, em função da temperatura

Temperatura (°C)	Conteúdo de gordura sólida (%)	
	Antes	Depois
10	31,0	33,3
15	18,8	19,1
20	9,5	11,1
25	5,9	7,2
30	1,6	3,2
35	-	0,8

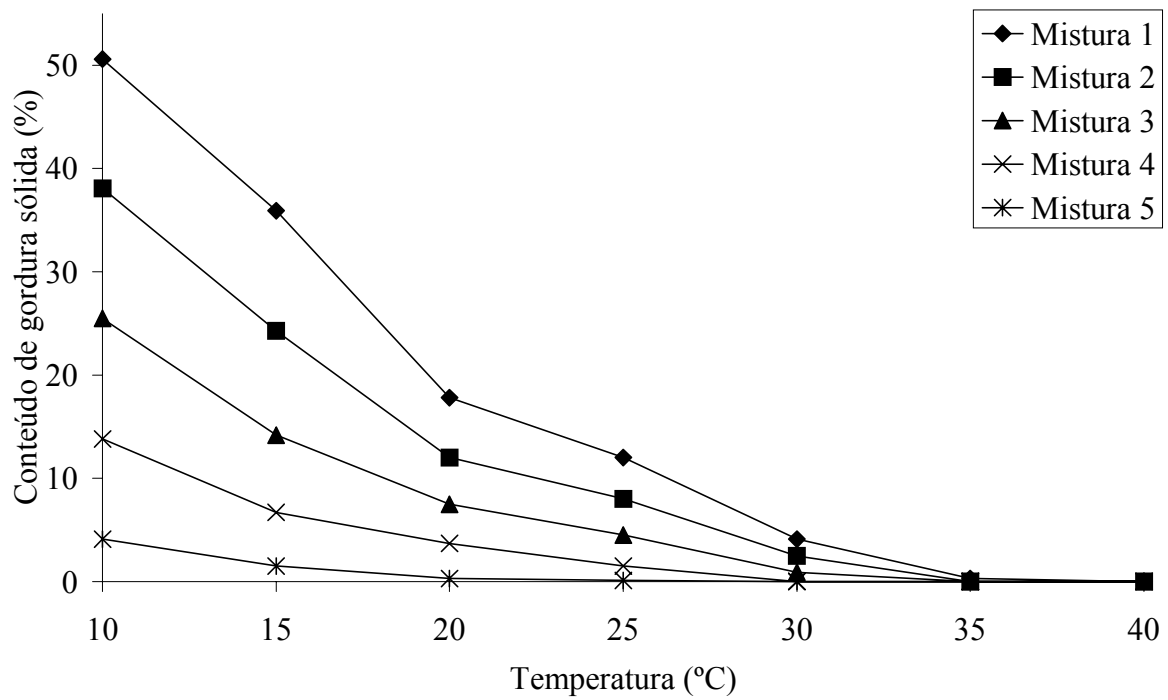


Figura 20. Conteúdo de gordura sólida das misturas antes da interesterificação em função da temperatura

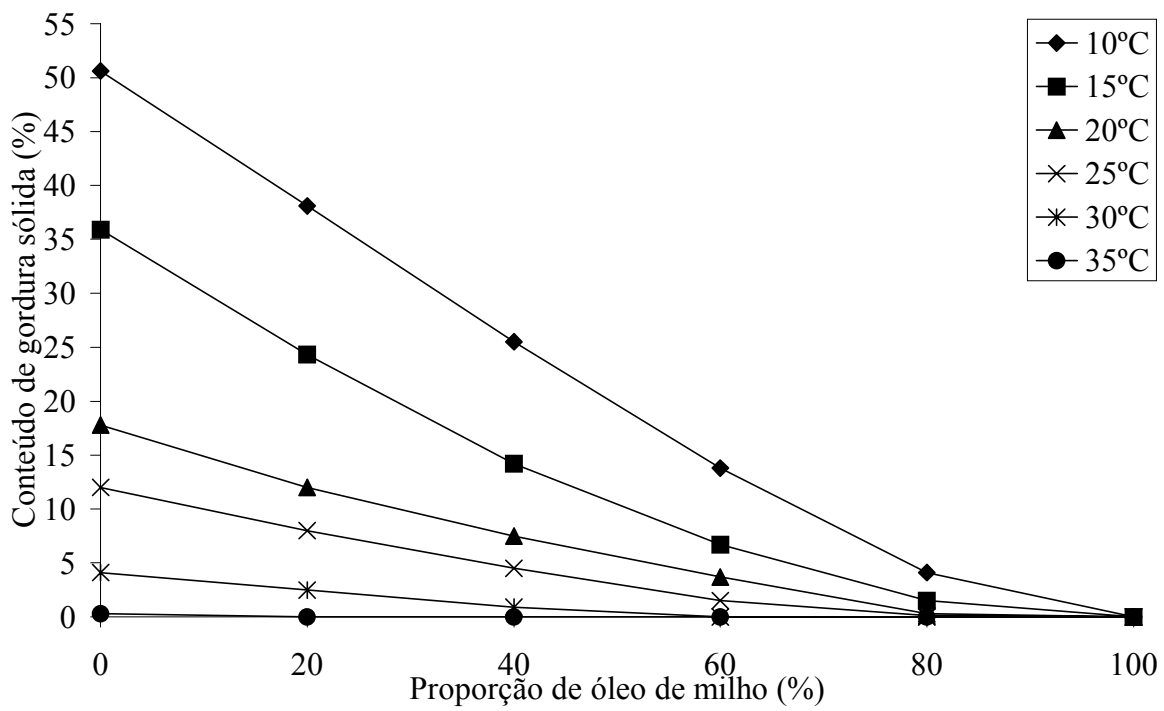


Figura 21. Conteúdo de gordura sólida das misturas antes da interesterificação em função da proporção de óleo de milho

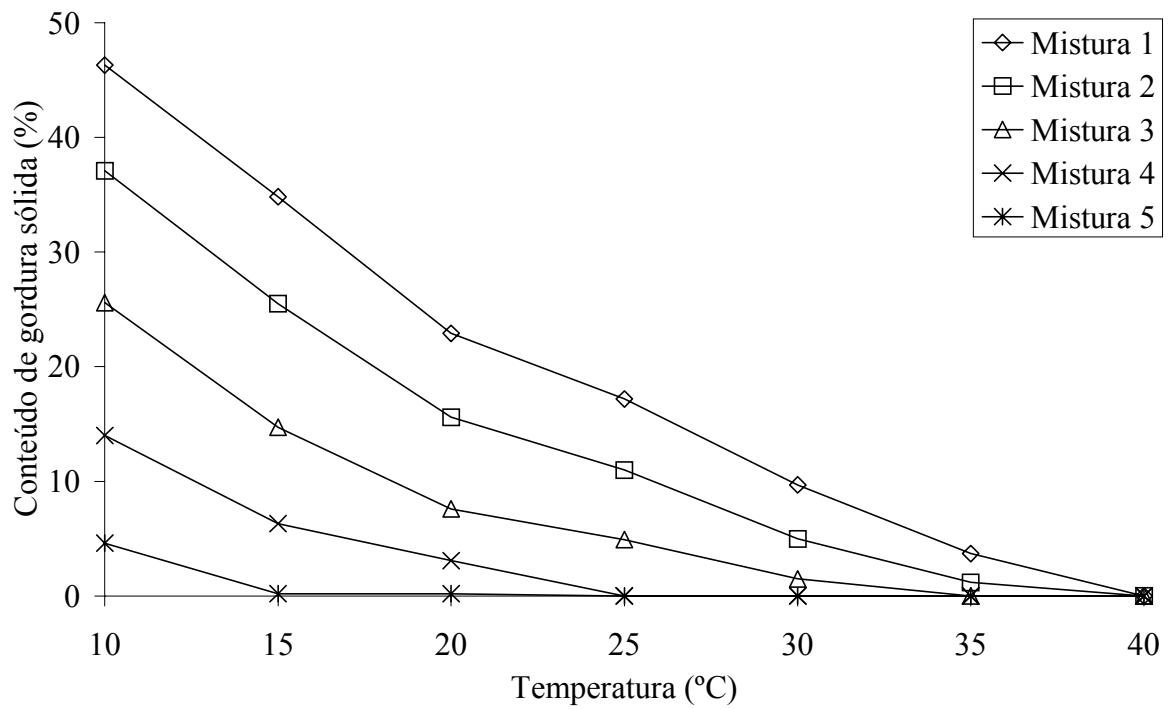


Figura 22. Conteúdo de gordura sólida das misturas depois da interesterificação em função da temperatura

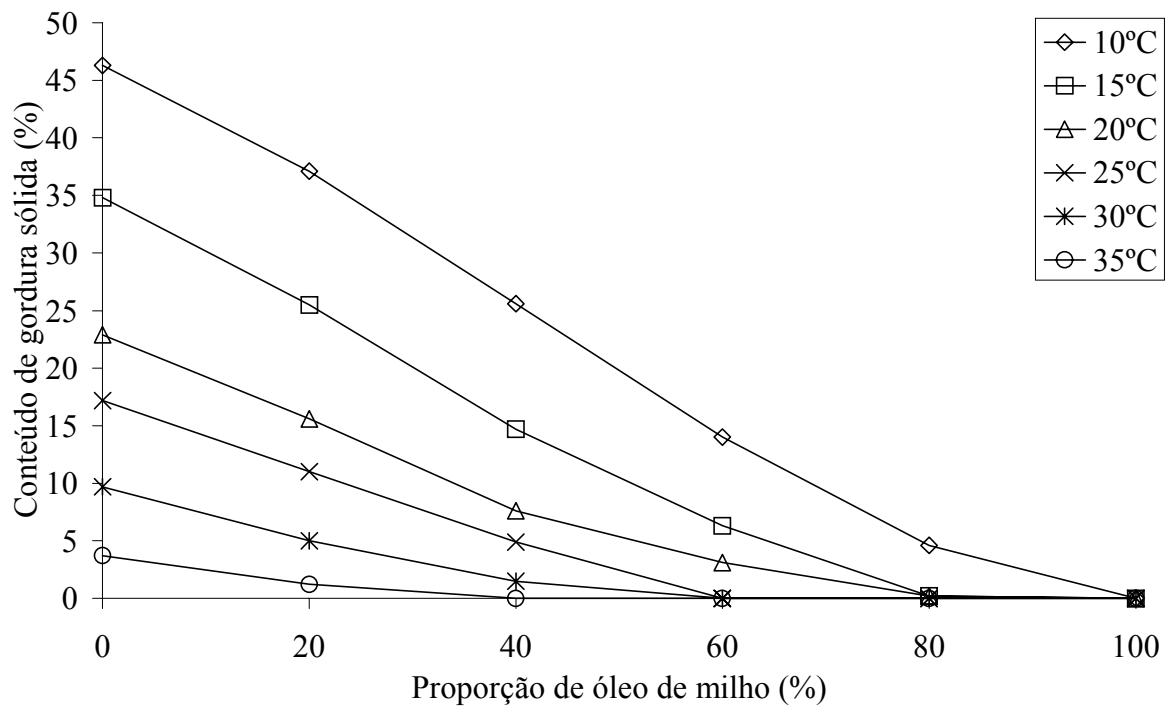


Figura 23. Conteúdo de gordura sólida das misturas depois da interesterificação em função da proporção de óleo de milho

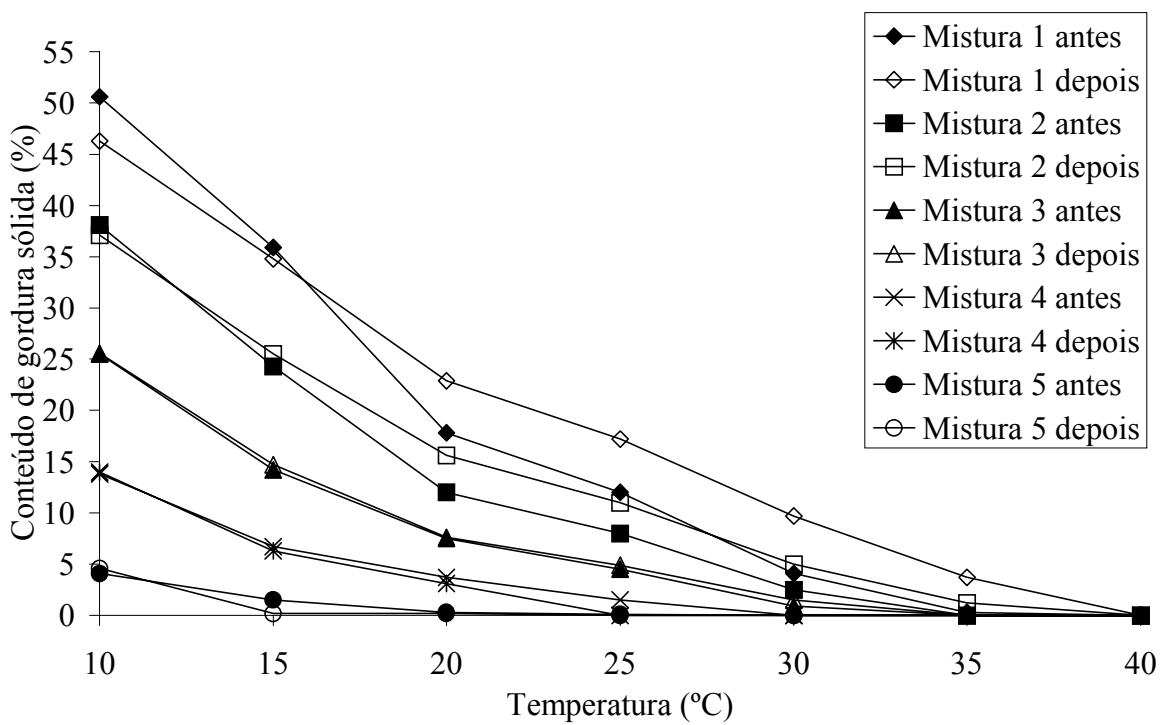


Figura 24. Conteúdo de gordura sólida das misturas antes e depois da interesterificação em função da temperatura

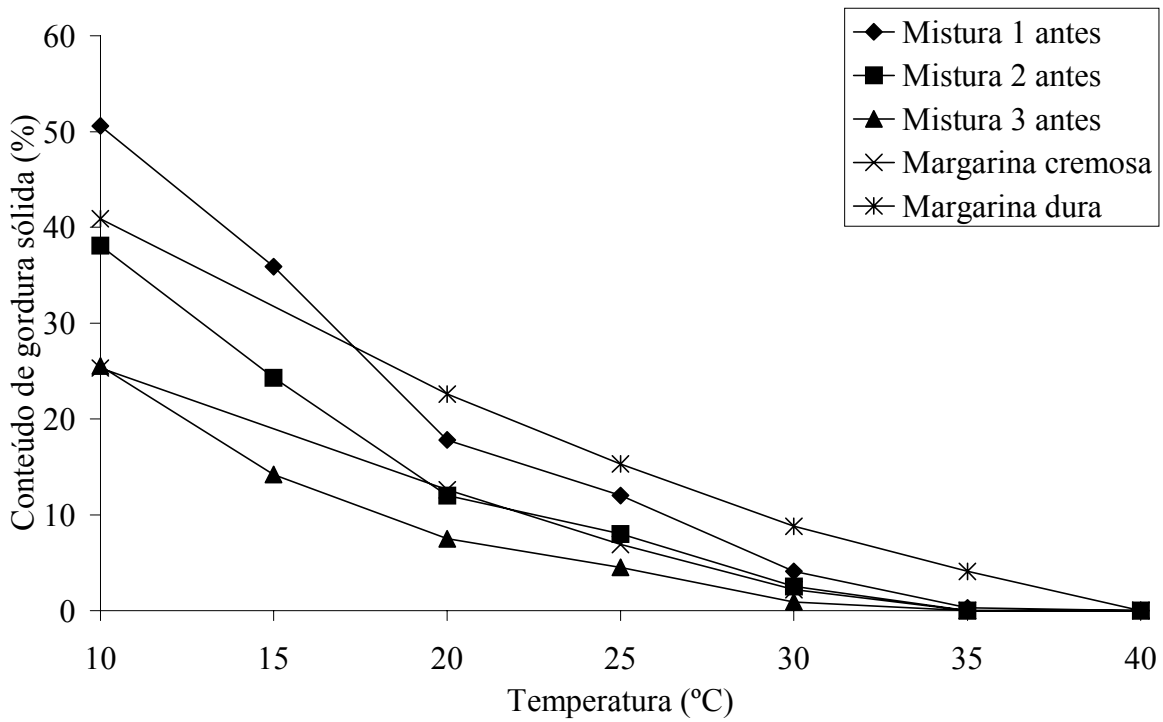


Figura 25. Conteúdo de gordura sólida das misturas 1, 2 e 3 antes da interesterificação e de margarinas comerciais em função da temperatura

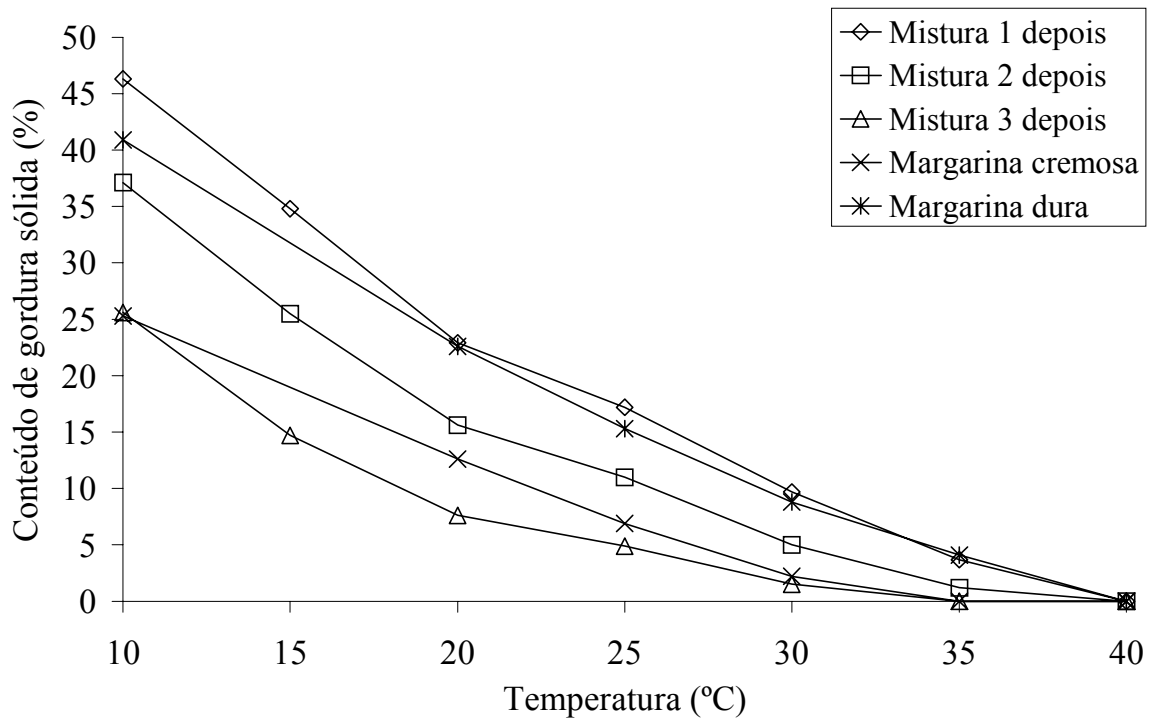


Figura 26. Conteúdo de gordura sólida das misturas 1, 2 e 3 depois da interesterificação e de margarinas comerciais em função da temperatura

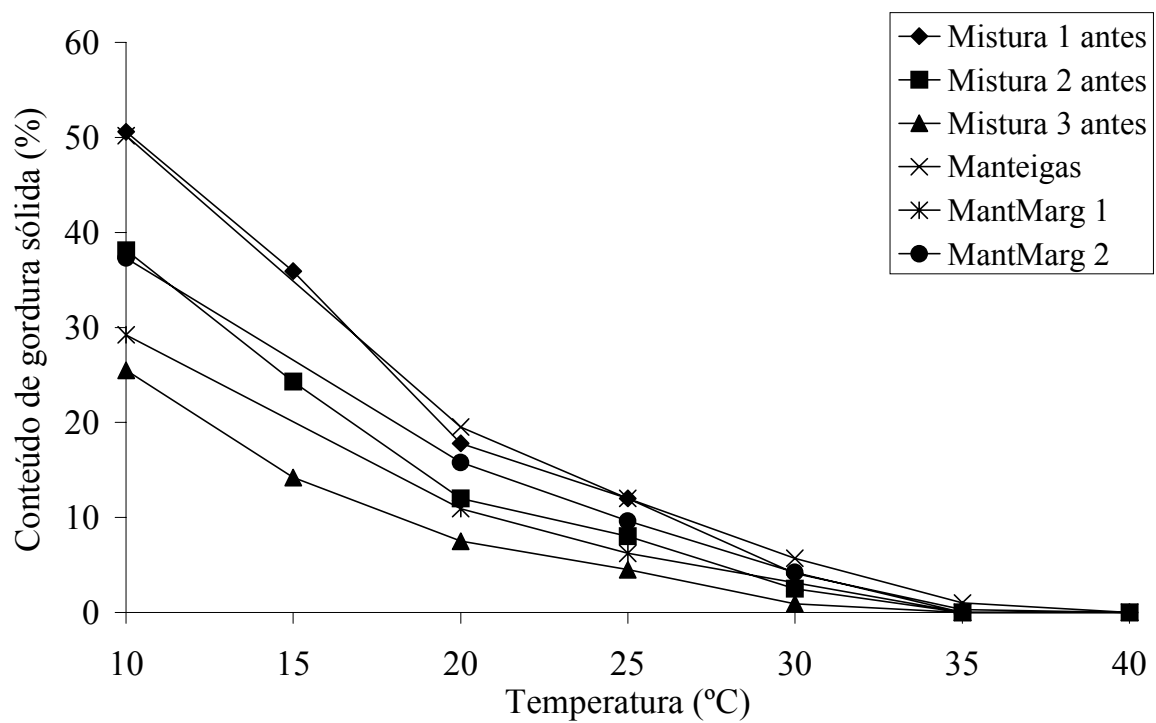


Figura 27. Conteúdo de gordura sólida das misturas 1, 2 e 3 antes da interesterificação, manteigas e misturas manteiga-margarina comerciais em função da temperatura

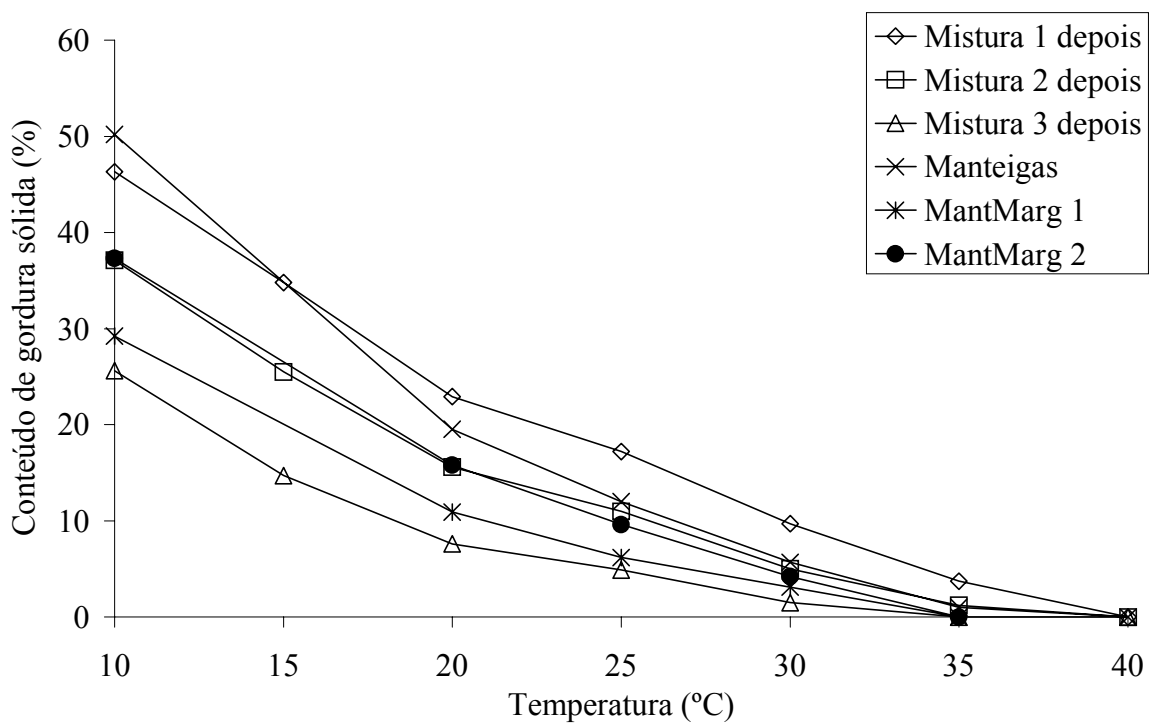


Figura 28. Conteúdo de gordura sólida das misturas 1, 2 e 3 depois da interesterificação, manteigas e misturas manteiga-margarina comerciais em função da temperatura

4.9. *Curvas de solidificação*

As curvas de solidificação representavam uma ferramenta importante no estudo da cristalização de óleos e gorduras (JACOBSON et al., 1961). Atualmente são mais comumente obtidas por DSC (differential scanning calorimetry), que é um método mais sensível e moderno e que mede o fluxo de calor total associado às mudanças de fase (ten GROTENHUIS et al., 1999). Porém, o método utilizado nas curvas de solidificação é rápido e de baixo custo. O ponto de solidificação da gordura pode ser estimado a partir da temperatura onde ocorrem os picos no gráfico (GRALL & HARTEL, 1992).

As Figuras 29 e 30 mostram as curvas de solidificação das misturas 1, 2, 3 e 4 antes e depois da interesterificação, respectivamente. As misturas 5 e 6 não foram apresentadas pois não cristalizam o suficiente para haver liberação de calor e consequente formação de picos.

A mistura 1 antes da interesterificação apresentou pico à temperatura de 16,5°C, que permaneceu de 53 até 57 minutos do experimento. A mistura 2 apresentou pico a 17,1°C, de 46 a 50 minutos. As misturas 3 e 4 não apresentaram picos. As curvas foram se tornando mais lineares, antes da estabilização, em função do aumento do teor de óleo de milho. Isto ocorre porque os picos observados nas curvas de solidificação correspondem à cristalização dos triacilgliceróis que estão presentes em grande quantidade em uma gordura e que, por cristalizarem todos mais ou menos ao mesmo tempo, liberam calor, já que a cristalização é uma reação exotérmica, provocando este aumento na temperatura da mistura. Esta temperatura de solidificação corresponde aproximadamente ao ponto de fusão da forma menos estável da gordura (LANNES & GIOIELLI, 1999). O óleo de milho possui composição em triacilgliceróis bem menos variada que a gordura do leite, mas os triacilgliceróis apresentam pontos de fusão mais baixos por apresentarem teores maiores de ácidos graxos insaturados. A cristalização ocorre, portanto, em pequena quantidade, com pequena liberação de calor, sem o aparecimento dos picos.

Com relação às misturas interesterificadas, a mistura 1 não apresentou pico, apenas um pequeno patamar, do minuto 12 ao 15, com temperatura de 22,8°C. A mistura 2 apresentou o mesmo comportamento, com patamar um pouco maior, do minuto 12 ao 19, com temperatura de 20,4°C. a mistura 3 apresentou um pico muito pequeno, no tempo de 20 a 22 minutos, quando a temperatura subiu de 17,8 para 18,0°C, voltando a cair em seguida. a mistura 4 já apresentou um pico mais marcante, do minuto 22 ao 29, quando subiu de 14,3 para 14,6°C, voltando a cair em seguida. As misturas interesterificadas apresentaram comportamento oposto ao das não

interesterificadas. Antes da reação, a adição de óleo de milho contribuía para o desaparecimento dos picos de temperatura. As misturas interesterificadas, por sua vez, apresentaram aumento no tempo de duração do patamar de temperatura ou aumento no tempo de aumento de temperatura nos pequenos picos que surgiram conforme aumentava o teor de óleo de milho. Os picos ou patamares também ocorreram em temperaturas mais elevadas. Com a interesterificação a composição em triacilgliceróis foi modificada e podem ter surgido TAGs trissaturados e dissaturados-monoin saturados contendo ácidos graxos de maior peso molecular provenientes do óleo de milho que favorecem um melhor empacotamento das moléculas, aumentando o ponto de fusão da gordura interesterificada. A reação também pode ter provocado uma distribuição mais homogênea dos ácidos graxos, fazendo com que houvesse maior variedade de triacilgliceróis e conseqüentemente maior variedade nos pontos de fusão, provocando diminuição na intensidade dos picos depois da reação.

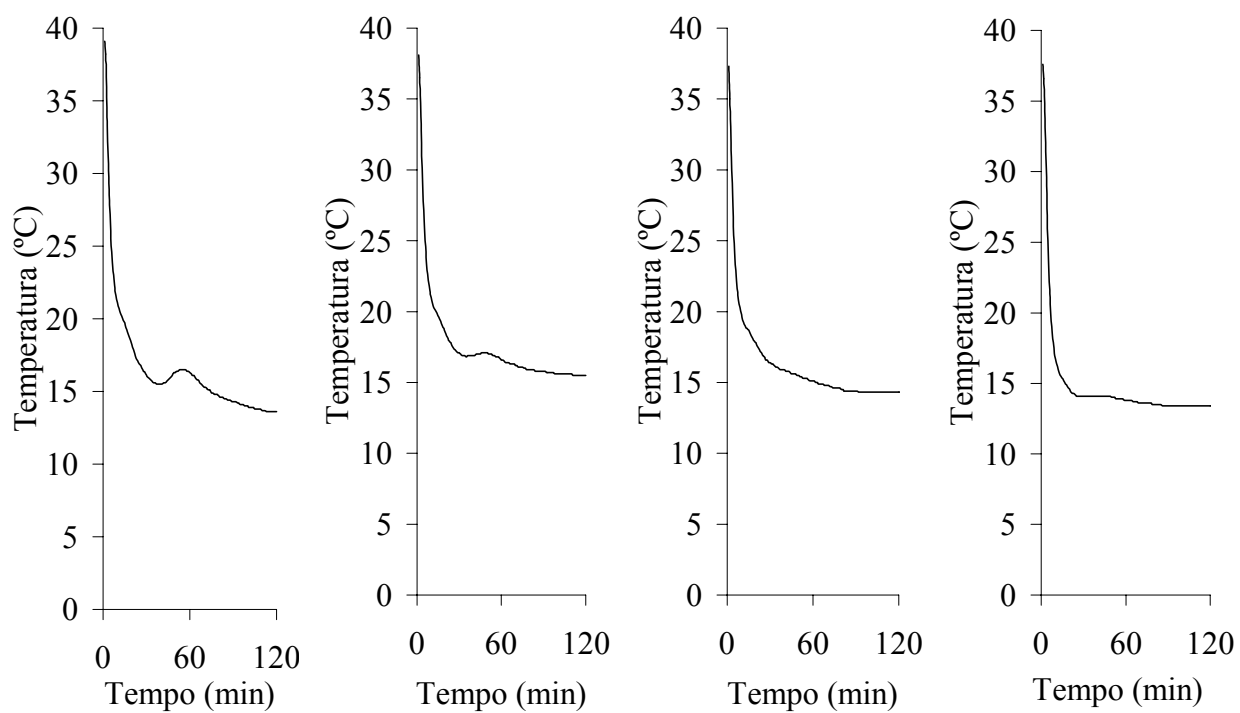


Figura 29. Curvas de solidificação das misturas 1 (100:0), 2 (80:20), 3 (60:40) e 4 (40:60) antes da interesterificação.

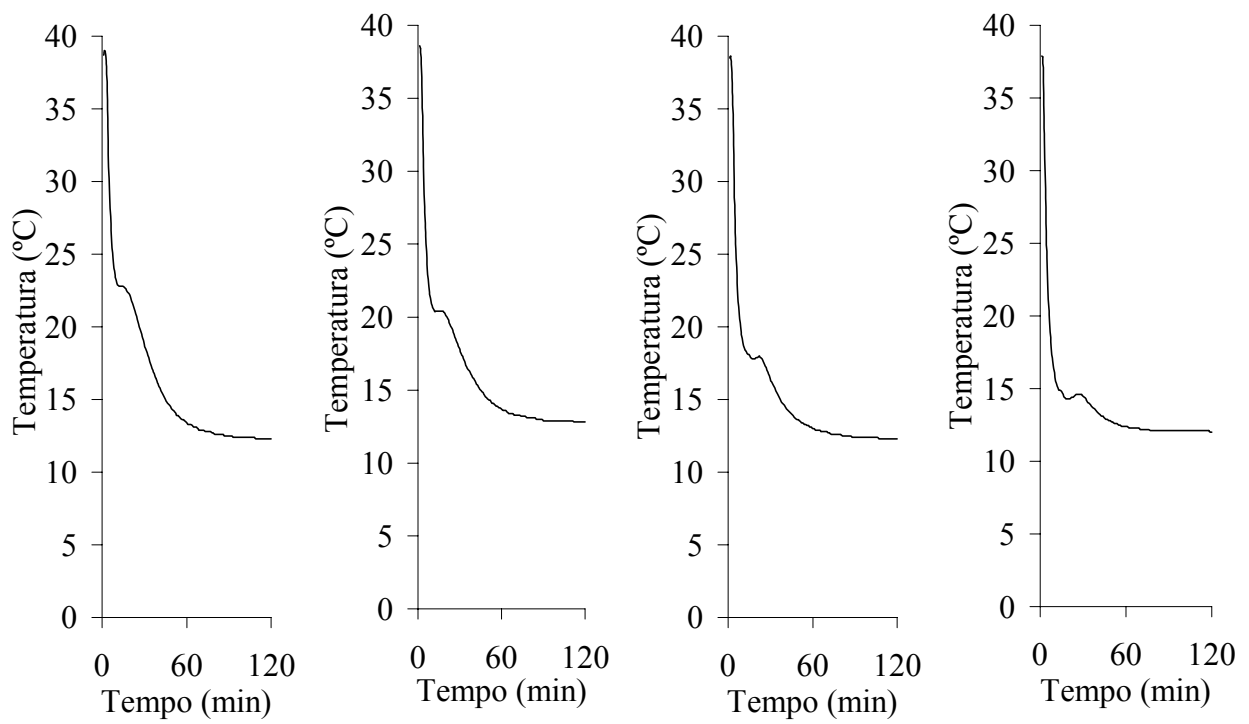


Figura 30. Curvas de solidificação das misturas 1 (100:0), 2 (80:20), 3 (60:40) e 4 (40:60) depois da interesterificação.

4.10. Cinética de cristalização

As Tabelas 27, 28, 29 e 30 apresentam o conteúdo de gordura sólida das misturas 1, 2, 3 e 4, respectivamente, antes e depois da interesterificação, em função do tempo. A partir destes dados foram contruídas as curvas de cinética de cristalização, representadas nas Figuras 31, 32, 33 e 34.

As curvas de CGS em função do tempo da misturas 1 a 3 e a 10°C não apresentaram período de indução, onde a cristalização ocorre lentamente. Estas curvas apresentaram duas fases de aumento rápido no CGS: uma no início, seguida de um período de lentidão, que pode ser devido à liberação de calor proveniente da cristalização de grande parte dos triacilgliceróis da gordura do leite, outra fase de aumento rápido no CGS e por fim o equilíbrio atingido no ponto máximo de cristalização. A 20°C o período de indução foi observado e a curva apresentou formato sigmoidal, característico do modelo de Avrami.

Segundo HERRERA et al. (1999b), para resfriamento lento das misturas de gordura do leite, com temperaturas de cristalização acima de 25°C, as curvas de CGS em função do tempo apresentaram formato sigmoidal com um período de indução de cristalização no começo. Para resfriamento rápido, a temperatura abaixo de 25°C, não se observou período de indução e a cristalização ocorreu rapidamente.

A mistura 2, contendo 20% de óleo de milho, apresentou o mesmo comportamento da mistura 1, porém os conteúdos de gordura sólida atingidos no equilíbrio foram menores. A mistura 1 chegou a 50,9% de CGS a 3°C, a 34,8% a 10°C e a 11,3% a 20°C. Já a mistura 2 chegou a 36,8% a 3°C, 23,0% a 10°C e a 5,9% a 20°C. A mistura 3, com 40% de óleo de milho, apresentou CGS máximo de 25,5% a 3°C. A 10 e a 3°C as curvas tiveram o mesmo formato que os das misturas 1 e 2. A 20°C, a mistura 3 não apresentou sólidos.

As curvas de cinética de cristalização da mistura 4 não apresentaram formado condizente com o modelo de Avrami, possivelmente porque o CGS máximo atingido foi de 5,5% a 10°C e de 14% a 3°C, valores que por serem muito baixos, podem levar a erros. Conclui-se então que a adição de até 40% de óleo de milho não modificou o formato das curvas de cristalização das misturas, apenas diminuiu seu CGS durante todo o tempo da análise.

A interesterificação, por outro lado, modificou o formato das curvas da mistura 1 a 10 e a 20°C. Nestas temperaturas, a mistura 1 interesterificada apresentou curva hiperbólica, sem período de indução. A 3°C, porém, não houve mudança no formato da curva, cujo comportamento foi igual

ao da mistura 1 antes da reação, com CGS algumas vezes maior, outras menor, mas no equilíbrio, menor.

No caso da mistura 2 (80:20), a interesterificação não modificou o comportamento das curvas. A 20°C a curva também apresentou formato sigmoidal, porém com período de indução muito mais curto. A mistura 3 interesterificada, assim como antes da reação, não apresentou sólidos a 20°C. A 3 e a 10°C a reação não modificou o formato das curvas, que não apresentaram período de indução e tiveram as duas fases de aumento de CGS já comentadas. Não foram observadas mudanças no comportamento da mistura 4 depois da interesterificação.

Medidas de CGS não servem para distinguir entre a nucleação e o crescimento dos cristais. Ambos os passos são considerados simultaneamente (HERRERA et al., 1999a).

Comparando-se os resultados obtidos na cinética de cristalização com os obtidos pelo método oficial da AOCS (Tabela 21), observa-se que o conteúdo de gordura sólida é superior nos resultados do método oficial. Neste método a gordura é cristalizada a 0°C (resfriamento a baixa temperatura) e posteriormente é colocada em banhos a 10 e 20°C, respectivamente. As misturas, portanto, já estavam na forma cristalizada. No método de cinética de cristalização as misturas estavam líquidas e a partir daí foram cristalizadas.

Tabela 27. Conteúdo de gordura sólida da mistura 1 (100:0) antes e depois da interesterificação em função do tempo.

Tempo (min)	Conteúdo de Gordura Sólida (%)					
	20°C		10°C		3°C	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
0	0	0	0	0	0	0
2	0	5,7 ± 0,25	10,8 ± 0	13,1 ± 0,40	25,6 ± 0,35	22,4 ± 0,25
5	0	11,1 ± 0,55	15,0 ± 0,85	19,0 ± 0,10	33,5 ± 0,30	29,3 ± 1,25
10	0,5 ± 0	15,2 ± 0,20	17,2 ± 0,20	25,3 ± 0	35,9 ± 1,00	32,7 ± 0,95
15	1,7 ± 0,40	16,2 ± 0	18,3 ± 0,10	28,1 ± 0,05	35,9 ± 0,75	36,9 ± 1,05
20	2,2 ± 0,10	16,3 ± 0,25	18,0 ± 0,25	29,5 ± 0,15	37,8 ± 0,80	41,6 ± 0,60
30	4,0 ± 0,75	16,9 ± 0,20	22,4 ± 0,15	31,0 ± 0,75	40,5 ± 0,25	43,3 ± 0,75
45	7,0 ± 0,20	17,6 ± 0,35	31,0 ± 0,10	32,0 ± 0,15	45,6 ± 0,70	45,4 ± 1,05
60	10,3 ± 0,55	17,7 ± 0,45	33,7 ± 0,15	33,2 ± 0,10	49,4 ± 1,15	46,9 ± 0,75
75	11,4 ± 0,85	18,2 ± 0,05	34,0 ± 0,25	33,4 ± 0,45	50,8 ± 1,00	47,1 ± 1,35
90	11,3 ± 0,10	17,4 ± 0,25	34,8 ± 0,30	33,7 ± 0,40	50,9 ± 0,85	46,5 ± 0,65

Tabela 28. Conteúdo de gordura sólida da mistura 2 (80:20) antes e depois da interesterificação em função do tempo.

Tempo (min)	Conteúdo de Gordura Sólida (%)					
	20°C		10°C		3°C	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
0	0	0	0	0	0	0
2	0	0,2 ± 0,20	5,3 ± 0,15	8,3 ± 0,40	16,9 ± 0,25	13,6 ± 0,50
5	0	2,6 ± 0,45	7,4 ± 0,50	9,6 ± 0,35	23,0 ± 0,05	17,4 ± 0,10
10	0	6,0 ± 0,30	7,2 ± 0,75	12,6 ± 0,60	23,0 ± 0,10	19,0 ± 0,25
15	0	8,7 ± 0,45	8,6 ± 0,10	16,6 ± 0,35	24,2 ± 0,55	23,9 ± 0,30
20	0	9,7 ± 0	8,6 ± 0,05	18,9 ± 0,10	24,4 ± 0,20	28,6 ± 0,20
30	0	10,4 ± 0,85	10,7 ± 0,65	23,0 ± 0,50	27,4 ± 0,10	32,1 ± 0,25
45	0,5 ± 0,45	10,3 ± 0,60	18,0 ± 0,45	24,8 ± 0,15	33,2 ± 0,30	34,4 ± 0,50
60	1,2 ± 0,35	10,0 ± 0,60	22,2 ± 0,20	25,1 ± 0,35	35,3 ± 0,70	35,8 ± 0,35
75	3,3 ± 0,35	10,7 ± 0,15	22,8 ± 0,60	25,0 ± 0,30	37,1 ± 0,35	36,5 ± 0,25
90	5,9 ± 0,10	11,0 ± 0,10	23,0 ± 0,40	25,5 ± 0,35	36,8 ± 0,35	37,1 ± 0,10

Tabela 29. Conteúdo de gordura sólida da mistura 3 (60:40) antes e depois da interesterificação em função do tempo.

Tempo (min)	Conteúdo de Gordura Sólida (%)					
	20°C		10°C		3°C	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	3,2 ± 0,45	3,8 ± 0,55	9,0 ± 0,40	7,6 ± 0,25
5	0	0	3,5 ± 0,45	4,9 ± 0,75	13,2 ± 0,25	8,9 ± 0,20
10	0	0	5,0 ± 0,85	5,6 ± 0,30	14,0 ± 0,50	9,7 ± 0,15
15	0	0	4,0 ± 0,30	8,4 ± 0,25	14,0 ± 0,45	12,4 ± 0,10
20	0	0	4,0 ± 0,55	10,3 ± 0,20	13,8 ± 0	15,7 ± 0,35
30	0	0	6,1 ± 0,30	13,2 ± 0,65	18,6 ± 0,20	21,2 ± 0,30
45	0	0	9,5 ± 0,05	15,7 ± 0,30	23,0 ± 0,60	23,0 ± 0,60
60	0	0	11,9 ± 0,70	16,0 ± 0,15	23,3 ± 0,15	23,9 ± 0,45
75	0	0	11,7 ± 0,30	15,5 ± 0,35	24,9 ± 0,40	25,0 ± 0,40
90	0	0	12,8 ± 0,10	16,1 ± 0,10	24,4 ± 0,10	25,5 ± 0,10

Tabela 30. Conteúdo de gordura sólida da mistura 4 (40:60) antes e depois da interesterificação em função do tempo.

Tempo (min)	Conteúdo de Gordura Sólida (%)					
	20°C		10°C		3°C	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
0	-	-	0		0	0
2	-	-	1,8 ± 0,20	1,9 ± 0,40	3,1 ± 0	2,4 ± 0,30
5	-	-	1,3 ± 0,35	2,8 ± 0	4,4 ± 0,05	3,5 ± 0,15
10	-	-	2,3 ± 0,35	2,7 ± 0,10	5,6 ± 0,15	3,2 ± 0,25
15	-	-	1,8 ± 0,35	4,9 ± 0,30	4,2 ± 0,20	4,2 ± 0,25
20	-	-	2,9 ± 0,05	6,8 ± 0,30	5,7 ± 0,15	6,2 ± 0,20
30	-	-	3,6 ± 0,15	7,7 ± 0,40	7,8 ± 1,00	10,2 ± 0,80
45	-	-	4,7 ± 0,10	8,7 ± 0,10	11,5 ± 0,05	12,8 ± 0,10
60	-	-	5,4 ± 0,10	8,2 ± 0,30	12,6 ± 0,15	14,3 ± 0,70
75	-	-	5,6 ± 0,40	8,4 ± 0,20	13,9 ± 0,05	14,8 ± 0,35
90	-	-	5,5 ± 0	7,5 ± 0,05	14,0 ± 0,60	15,1 ± 0,30

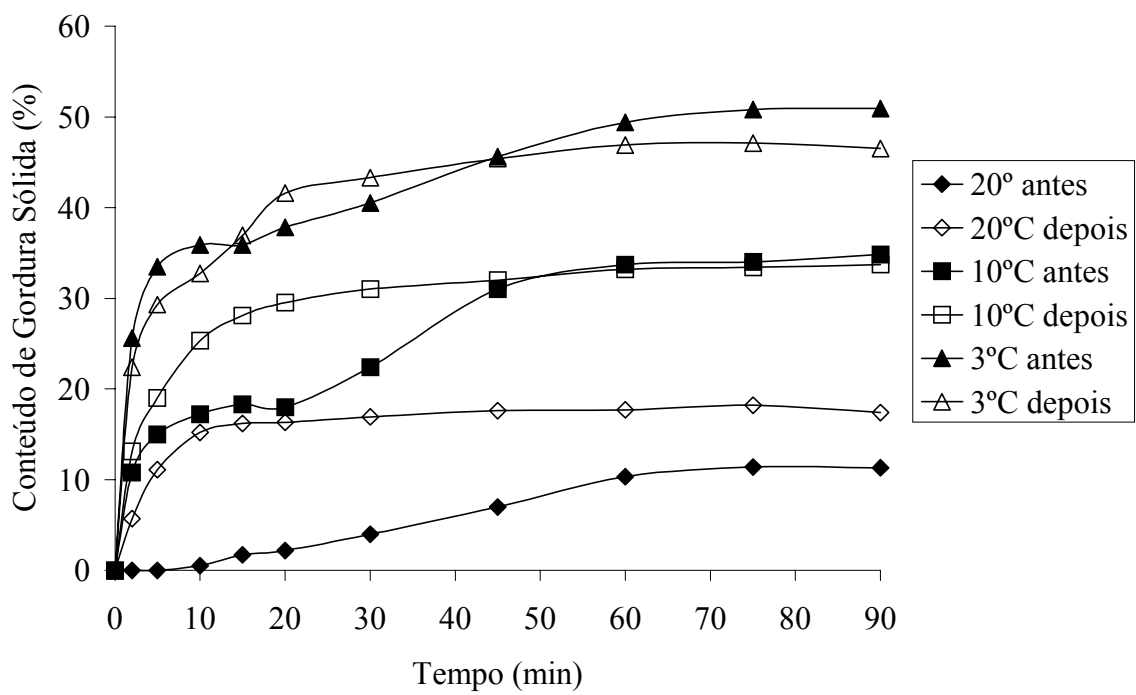


Figura 31. Cinética de cristalização da mistura 1 (100:0) antes e depois da interesterificação.

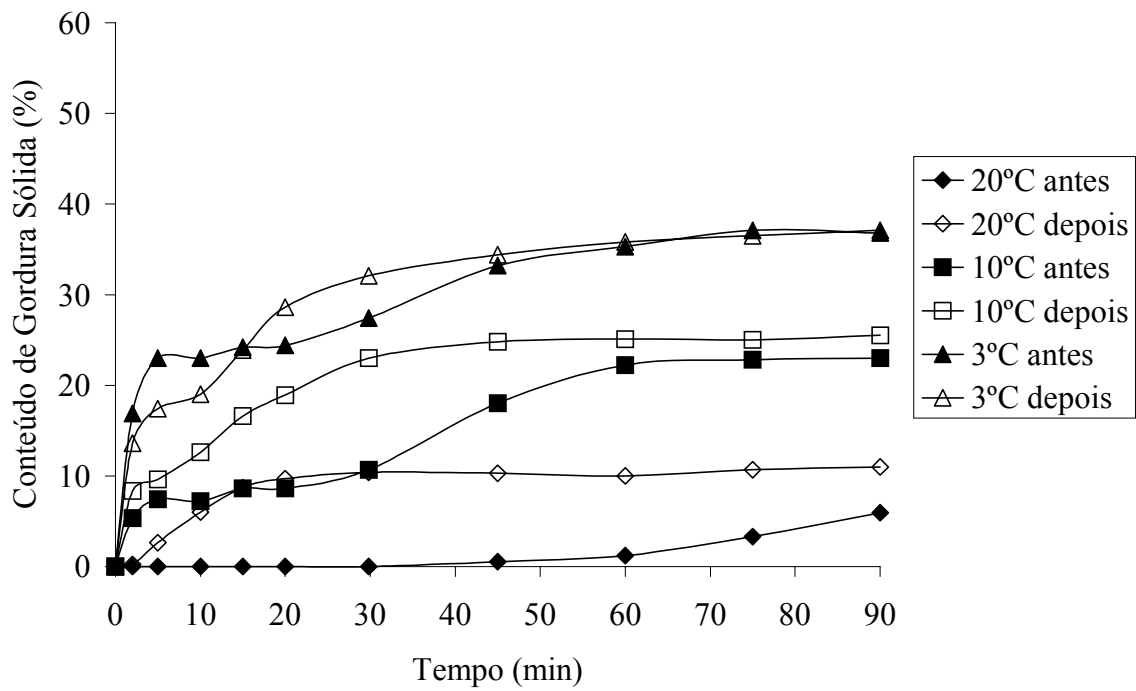


Figura 32. Cinética de cristalização da mistura 2 (80:20) antes e depois da interesterificação.

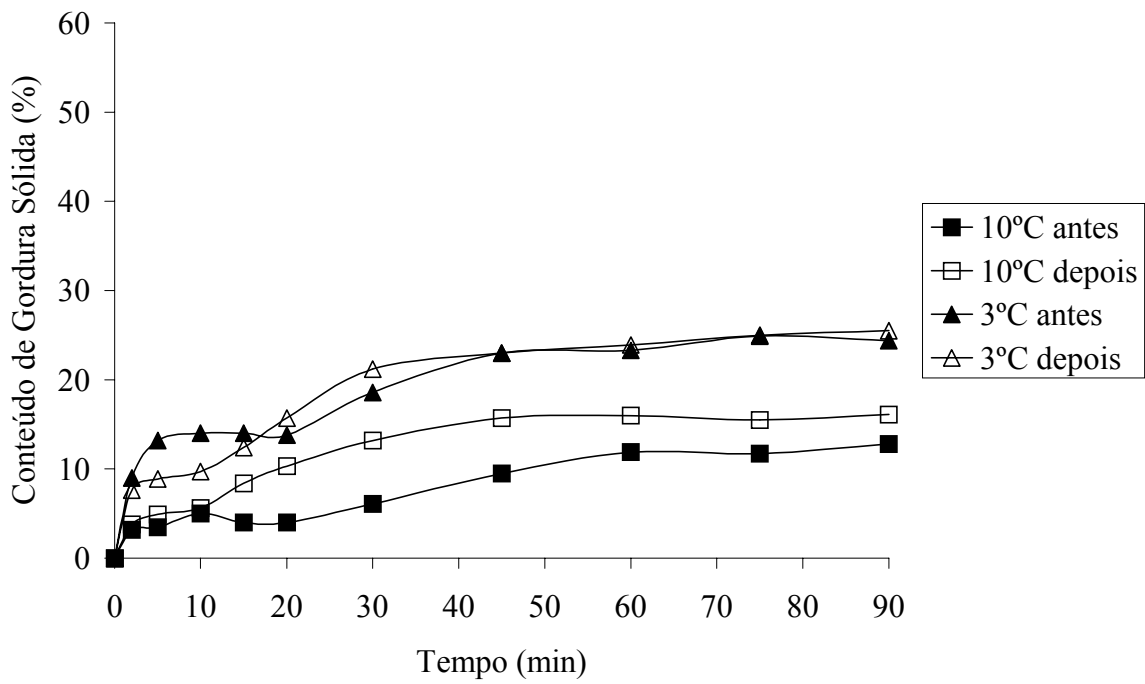


Figura 33. Cinética de cristalização da mistura 3 (60:40) antes e depois da interesterificação.

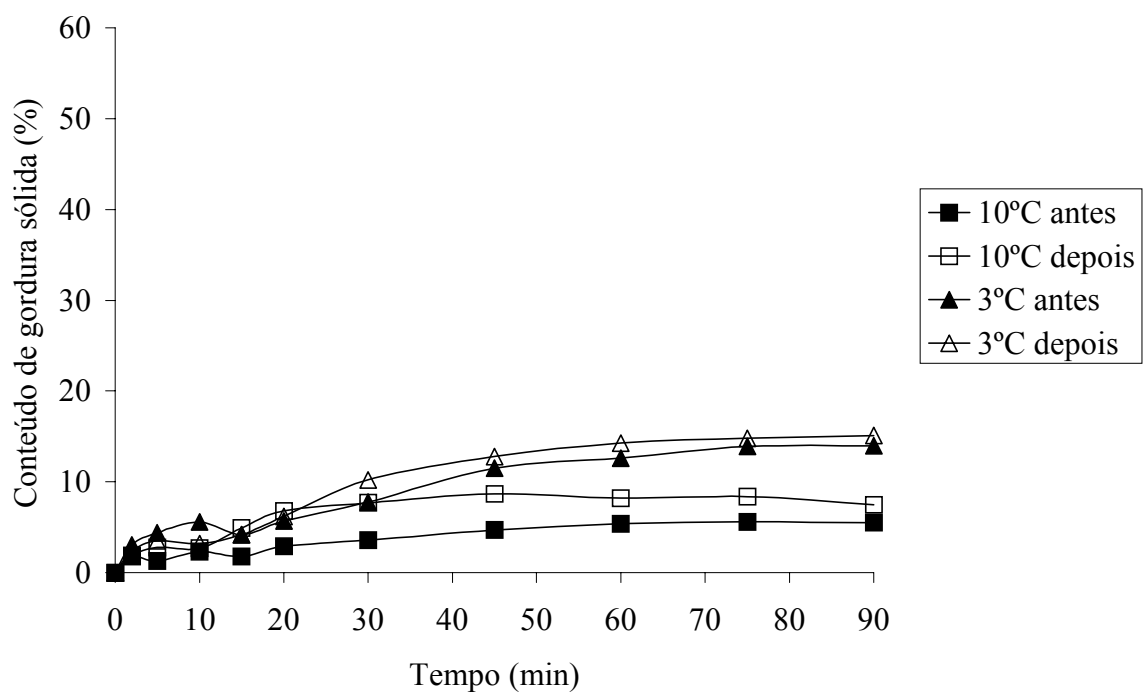


Figura 34. Cinética de cristalização da mistura 4 (40:60) antes e depois da interesterificação.

As Tabelas 31 e 32 apresentam os parâmetros de Avrami, os coeficientes de determinação R^2 e o meio-tempo de cristalização das misturas 1, 2, 3 e 4 antes e depois da interesterificação, respectivamente. As constantes de Avrami, k , das misturas 1, 2 e 3 antes e depois da interesterificação aumentaram com a diminuição da temperatura, o que era esperado, já que esta constante representa a taxa de cristalização e este processo ocorre mais rapidamente quanto mais baixa for a temperatura. A exceção foi a mistura 4, que manteve constante seu valor de k antes da reação e teve k diminuído depois da interesterificação. O valor de k decresce conforme a porcentagem de gordura do leite diminui, pois no processo de cristalização é necessária a supersaturação da solução a uma dada temperatura (SIMÕES & GIOIELLI, 1999A). Em misturas com menores teores de gordura de leite a cristalização é dificultada, devido a menor supersaturação do meio a uma dada temperatura, causando diminuição da velocidade de cristalização.

Em relação aos valores de k obtidos, não foi possível verificar a influência da interesterificação na velocidade de cristalização, pois os valores de k apresentaram oscilações. Observando-se as curvas de cinética de cristalização, verifica-se que a maioria das misturas depois da reação, apresentava maior porcentagem de gordura sólida ao final da cristalização.

O expoente de Avrami (n), que indica o mecanismo de crescimento dos cristais, não apresentou diferenças substanciais com a diminuição da temperatura de cristalização, nem com a adição de óleo de milho para todas as misturas nas três temperaturas analisadas. Os valores de n permaneceram na mesma faixa, indicando o mesmo tipo de nucleação e formato de cristais, não atingindo valores maiores que 1,0, apresentando cristais agulha.

A gordura do leite cristaliza predominantemente sob a forma de cristais β' , embora sob altas taxas de resfriamento a forma α será formada abaixo de 20°C. O cristal α não é um cristal muito estável e a 20°C os triacilgliceróis são transformados em uma forma mais estável, o cristal β' . A mudança de forma observada no modo de cristalização em torno de 20°C é talvez relacionada à formação de cristais α a baixas temperaturas (WRIGHT et al., 2000). A gordura do leite à temperatura de 20°C apresentou valor de n um pouco maior, 2,01.

WRIGHT et al (2000) obtiveram resultados da constante de Avrami (k) e do expoente de Avrami (n) para misturas de gordura do leite. Para 20 e 10 °C, respectivamente, obtiveram valores de $4,0 \times 10^{-3}$ e $1,7 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ para a constante k e 1,52 e 0,61 para o expoente n . Comparando-se estes resultados aos valores obtidos na cinética de cristalização para k e n da mistura 1, verifica-se que há excelente concordância entre os resultados.

Tabela 31. Constante de Avrami, k, expoente de Avrami, n, coeficiente de determinação, R², e meio-tempo, t_{1/2}, das misturas antes da interesterificação.

Temperatura (°C)	k (min ^{-k})	n	R ²	t _{1/2} (min)
Mistura 1 (100:0)				
20	4,7x10 ⁻³	2,05	0,981	11,43
10	1,9x10 ⁻¹	0,60	0,800	8,64
3	4,9x10 ⁻¹	0,40	0,859	2,38
Mistura 2 (80:20)				
20	-	-	-	-
10	1,2x10 ⁻¹	0,63	0,706	16,17
3	4,2x10 ⁻¹	0,41	0,821	3,39
Mistura 3 (60:40)				
20	-	-	-	-
10	1,3x10 ⁻¹	0,60	0,650	16,27
3	2,8x10 ⁻¹	0,51	0,823	5,91
Mistura 4 (40:60)				
20	-	-	-	-
10	1,3x10 ⁻¹	0,64	0,726	13,66
3	1,3x10 ⁻¹	0,60	0,786	16,27

Tabela 32. Constante de Avrami, k, expoente de Avrami, n, coeficiente de determinação, R², e meio-tempo, t_{1/2}, das misturas depois da interesterificação

Temperatura (°C)	k (min ^{-k})	n	R ²	t _{1/2} (min)
Mistura 1ie (100:0)				
20	2,8x10 ⁻¹	0,73	0,730	3,46
10	3,2x10 ⁻¹	0,63	0,991	3,41
3	4,1x10 ⁻¹	0,54	0,968	2,64
Mistura 2ie (80:20)				
20	1,8x10 ⁻²	1,43	0,860	12,84
10	1,5x10 ⁻¹	0,80	0,923	6,77
3	2,4x10 ⁻¹	0,62	0,939	5,53
Mistura 3ie (60:40)				
20	-	-	-	-
10	1,0x10 ⁻¹	0,87	0,839	9,25
3	1,5x10 ⁻¹	0,67	0,880	9,82
Mistura 4ie (40:60)				
20	-	-	-	-
10	1,1x10 ⁻¹	0,89	0,824	7,91
3	5,9x10 ⁻²	0,84	0,832	18,78

4.11. Microscopia

A Figura 35 mostra a estrutura cristalina das amostras antes e depois da interesterificação por cristalização rápida a 15°C. A partir da análise destas imagens, foi elaborada a Tabela 33, que mostra o número total de cristais contados em uma imagem, os valores médios dos diâmetros dos cristais das misturas, e as razões entre a área cristalizada e a área total da imagem.

Tabela 33. Diâmetro e área dos cristais das misturas antes e depois da interesterificação, por cristalização rápida a 15°C.

Mistura	Contagem Total (n ^o)	D _{Med} (µm)	Área (%)
Antes			
1	4.264	7,51 ± 3,75	19,79 ± 1,24
2	1.677	6,90 ± 3,22	3,54 ± 0,65
Depois			
1	5.572	6,05 ± 2,00	32,19 ± 0,91
2	5.170	5,83 ± 1,94	28,28 ± 7,90
3	4.097	5,42 ± 1,83	15,04 ± 3,27
4	681	8,98 ± 3,27	6,22 ± 0,47

Contagem total = número total de cristais presentes em uma imagem.

D_{Med} = média dos diâmetros dos cristais.

Área = razão entre a soma das áreas de todos os cristais e a área total da imagem.

A tabela acima mostra que tanto a adição de óleo de milho quanto a interesterificação não provocaram diferença significativa entre os diâmetros dos cristais das amostras. É provável que o aplicativo Image Pro Plus tenha considerado aglomerados de cristais das misturas 1, 2 e 3 como sendo um único cristal. Dessa forma, os diâmetros reais talvez sejam efetivamente menores que os valores descritos na Tabela 33.

A mesma justificativa pode ser aplicada ao número total de cristais. Para as misturas após a interesterificação, o número total de cristais diminuiu em grande extensão para a mistura 4. O ponto de amolecimento das misturas também começou a apresentar diminuição acentuada apenas a partir da mistura contendo 60% de óleo de milho (mistura 4), caracterizando, portanto, uma relação entre

as duas propriedades. Pela Figura 35, observa-se que houve formação de aglomerados irregulares de pequenos cristais nas amostras com até 40% de óleo de milho (mistura 3). A maioria dos cristais apresentou diâmetro na faixa de 5 - 8 μm . Os altos valores do desvio-padrão em relação à média do diâmetro, ou seja, altos coeficientes de variação, são característicos de gorduras cristalizadas quando observadas pelo método de microscopia sob luz polarizada (ROUSSEAU et al. 1996b).

As áreas de gordura cristalizada, apresentadas na Tabela 33, diminuíram com a adição de óleo de milho. Assim, a adição de óleo de milho provocou diminuição da quantidade de gordura cristalizada, porém sem provocar alterações na microestrutura da rede cristalina. Esta afirmação pode ser confirmada pelos valores obtidos para os parâmetros de Avrami, da cinética de cristalização. A constante de Avrami (k), que representa a velocidade de cristalização das gorduras, em geral diminuiu com a adição de óleo de milho para amostras cristalizadas à mesma temperatura. Se a velocidade de cristalização diminuiu, foram formados cristais em menor quantidade. O expoente de Avrami (n), que representa a forma de nucleação e tipo dos cristais, apresentou valores próximos de 1 para todas as misturas (com exceção da mistura 1 a 20°C, que apresentou $n = 2,05$), o que significa que não houve mudança da estrutura dos cristais com a adição de óleo de milho.

Pelo fato de a taxa de nucleação aumentar exponencialmente com o aumento da supersaturação e a taxa de crescimento dos cristais aumentar apenas proporcionalmente à supersaturação, o número de cristais aumenta e o tamanho dos cristais diminui quando a cristalização ocorre a baixas temperaturas. O resfriamento rápido a uma baixa temperatura seguido de agitação intensa leva à formação dos cristais pequenos encontrados na margarina, na faixa de 0,1 a 20 μm (TIMMS, 1995; GIOIELLI, 1996a). Os processos industriais de fabricação de manteiga e de *spreads* em geral se utilizam da cristalização rápida das gorduras (RICHARDS & GIOIELLI, 1999). Por este motivo o método de resfriamento rápido das lâminas foi o escolhido para se realizarem as análises quantitativas relativas à cristalização.

As Figuras 36 e 37 mostram a estrutura cristalina das misturas por cristalização lenta a 15°C antes e depois da interesterificação, respectivamente.

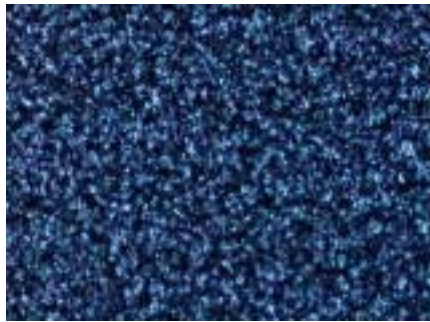
A gordura do leite apresentou uma densa rede de esferulitos irregulares de tamanhos variados, em geral, pequenos. Outras formas irregulares e mal definidas também puderam ser observadas. A adição de óleo de milho não provocou mudanças na estrutura cristalina da gordura do leite. Apenas pode-se notar o efeito da diminuição da quantidade de cristais presentes nas amostras, assim como ocorreu na cristalização rápida. O método lento, porém, possibilitou a observação de cristais em amostras contendo até 80% de óleo de milho, enquanto que o método rápido permitiu a observação das misturas com até 20% de óleo de milho apenas, antes da interesterificação.

ROUSSEAU et al. (1996b) observaram que a adição de 10% de óleo de canola à gordura do leite resultou na diluição de sua estrutura, sem mudanças substanciais na sua morfologia. Uma quantidade menor de grandes cristais podia ser vista, com a presença de apenas alguns agregados de formas irregulares. A adição de 20% de óleo de canola, porém provocou mudanças morfológicas substanciais na gordura do leite, sendo que a rede cristalina era constituída de esferulitos grandes e densos, medindo aproximadamente 20 μm . Há, portanto, divergência entre os resultados com óleo de canola e óleo de milho, mas as diferenças provavelmente são devidas ao tipo de preparação das lâminas. O método de cristalização lenta apresenta pouca reprodutibilidade, sendo encontradas grandes divergências entre uma mesma amostra cristalizada sob as mesmas condições em experimentos diferentes.

As misturas interesterificadas apresentaram mudanças morfológicas na rede cristalina com a adição de óleo de milho. As misturas 1 e 2 interesterificadas mostraram cristais pequenos, densos e brilhantes. As misturas 3, 4 e 5 apresentaram esferulitos tipo B, que são um pouco maiores e menos densos. O óleo de milho (mistura 6) interesterificado apresentou apenas cristais tipo agulha em pequena quantidade.

A interesterificação provocou aumento na proporção de gordura cristalizada nas misturas, além de tornar a cristalização mais homogênea. Além disso, provocou diminuição no tamanho dos cristais das misturas 1 e 2. ROUSSEAU et al. (1996b) também observaram este efeito na gordura do leite, porém na mistura contendo 20% de óleo de canola houve aumento no tamanho dos cristais, que também se tornaram mais dispersos. Nas misturas 3, 4 e 5 de gordura do leite com óleo de milho, os cristais mudaram de esferulitos tipo A para esferulitos tipo B, em decorrência da interesterificação.

A Figura 38 mostra imagens da gordura do leite pura antes e depois da interesterificação cristalizada em diferentes temperaturas, desde 15°C até que não houvesse mais formação de cristais. O aumento da temperatura provocou aumento no tamanho dos cristais. As amostras antes da interesterificação apresentaram cristais predominantemente do tipo esferulito A, que mudaram para esferulito B depois da reação até 30°C. A 35°C a imagem da gordura do leite interesterificada mostra um típico cristal esferulito A.



Mistura 1



Mistura 2



Mistura 1
interesterificada



Mistura 2
interesterificada



Mistura 3
interesterificada

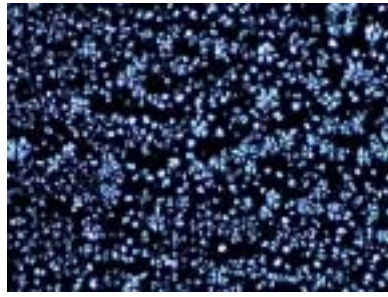


Mistura 4
interesterificada

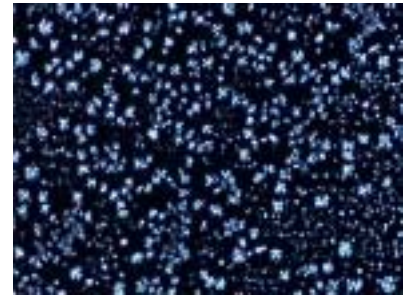
Figura 35. Imagens digitalizadas das misturas 1 e 2 antes da interesterificação e das misturas 1, 2, 3 e 4 depois da reação, por resfriamento rápido a 15°C, com aumento de 100x.



Mistura 1



Mistura 2



Mistura 3



Mistura 4



Mistura 5

Figura 36. Imagens digitalizadas das misturas 1, 2, 3, 4 e 5 antes da interesterificação, por resfriamento lento a 15°C, com aumento de 40x.



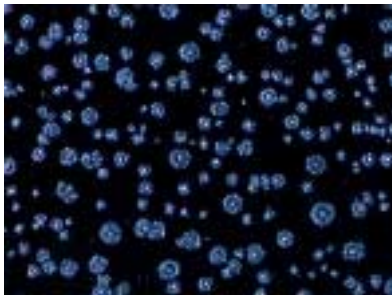
Mistura 1
interesterificada



Mistura 2
interesterificada



Mistura 3
interesterificada



Mistura 4
interesterificada



Mistura 5
interesterificada



Mistura 6
interesterificada

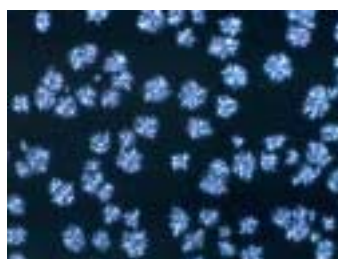
Figura 37. Imagens digitalizadas das misturas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 depois da interesterificação, por resfriamento lento a 15°C, com aumento de 40x.



Gordura do leite
15°C



Gordura do leite
20°C



Gordura do leite
25°C



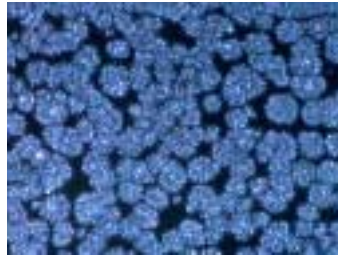
Gordura do leite
30°C



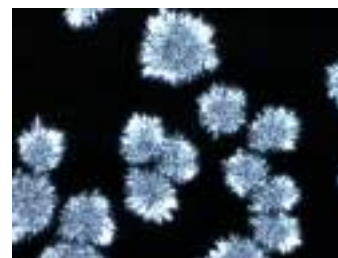
Gordura do leite
interesterificada
15°C



Gordura do leite
interesterificada
20°C



Gordura do leite
interesterificada
25°C



Gordura do leite
interesterificada
30°C



Gordura do leite
interesterificada
35°C

Figura 38. Imagens digitalizadas da mistura 1 antes e depois da interesterificação, por resfriamento lento a 15, 20, 25, 30 e 35°C, com aumento de 40x.

4.12. Dimensão fractal

A Tabela 34 apresenta as dimensões fractais das misturas 1 e 2 antes da interesterificação e das misturas 1, 2, 3 e 4 depois da reação, resfriadas pelo método rápido a 15°C. Assim como o expoente de Avrami (n), as dimensões fractais das misturas apresentaram pequena variação, de 1,69 a 2,00. NARINE & MARANGONI (1999a; 1999b) obtiveram resultado semelhante, em que a gordura do leite apresentou valor de 2,01 e a gordura do leite interesterificada quimicamente apresentou valores de 1,96. RICHARDS (2001) observou valores da dimensão fractal da gordura do leite na mesma faixa, variando de 1,81 a 2,15.

Tabela 34. Dimensão fractal das misturas a 15°C antes e depois da interesterificação

Mistura	Dimensão fractal
Antes	
1	1,98 ± 0,02
2	1,69 ± 0,01
Depois	
1	1,93 ± 0,08
2	1,95 ± 0,10
3	1,99 ± 0,01
4	2,00 ± 0,21

A Figura 39 é um exemplo do cálculo das dimensões fractais das misturas, exemplificada para a gordura do leite antes da interesterificação a 15°C.

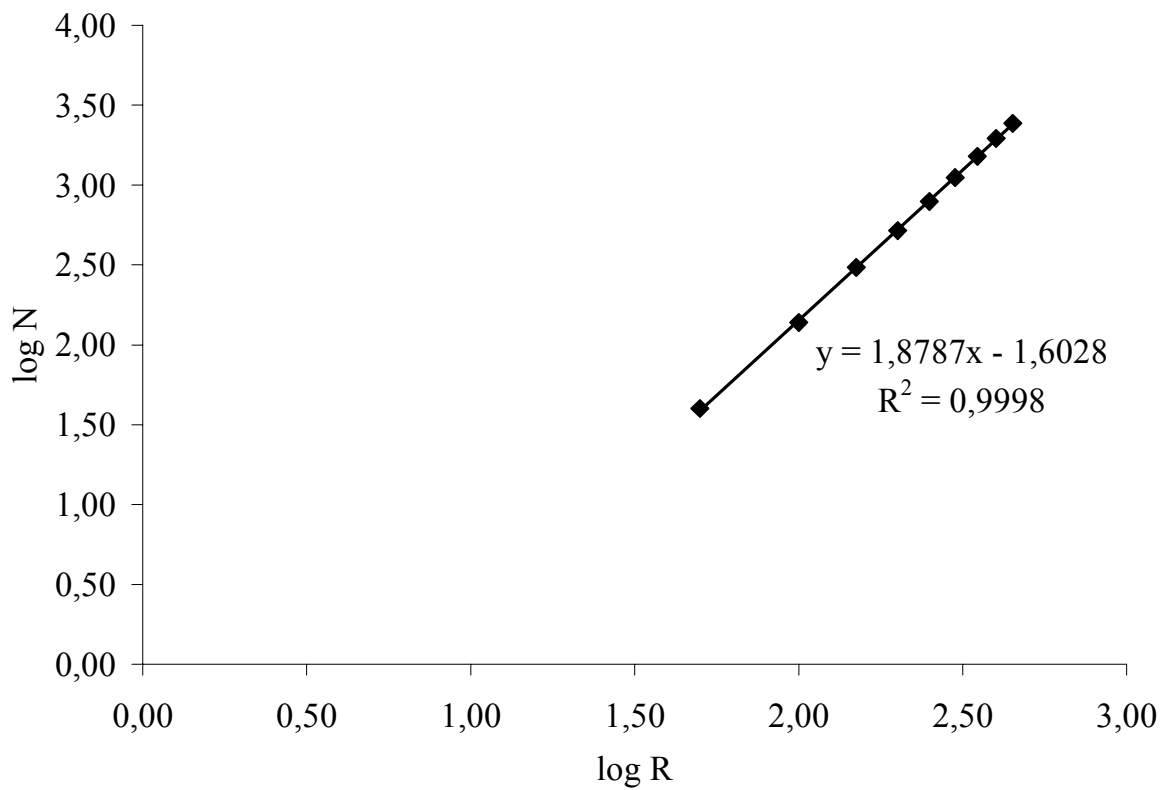


Figura 39. Determinação da dimensão fractal (D) para a gordura do leite a 15°C

5. Conclusões

Foram obtidos lipídios estruturados contendo teores de até 22% de ácidos graxos poliinsaturados ω -6 pela adição de até 40% óleo de milho à gordura do leite, que originalmente possuía apenas cerca de 2%.

Os resultados mostraram relação linear significativa entre o conteúdo de gordura sólida e a consistência das misturas. Os coeficientes significativos relativos às interações entre as gorduras foram sempre negativos, demonstrando efeito antagonico, característico de interações monotéticas entre as gorduras. A mistura contendo 70% de gordura do leite e 30% de óleo de milho apresentou plasticidade própria de um *spread*, propriedade que foi melhorada com a reação de interesterificação.

A adição de óleo de milho não provocou mudanças substanciais na estrutura da rede cristalina da gordura do leite, apenas diminuiu a quantidade de gordura cristalizada. A interesterificação provocou aumento na proporção de gordura cristalizada nas misturas, além de tornar a cristalização mais homogênea.

O expoente de Avrami (n), que indica o mecanismo de crescimento dos cristais, aumentou conforme a porcentagem de gordura do leite diminuiu. Contudo, a presença de óleo de milho não teve grande influência para o formato dos cristais, visto que os valores de n permaneceram na mesma faixa, indicando o mesmo tipo de nucleação e formato de cristais, não atingindo valores maiores que 1, característicos de cristais tipo agulha. Não foi possível verificar a influência da interesterificação na velocidade de cristalização, pois os valores de k apresentaram oscilações.

As misturas interesterificadas apresentaram odor característico do catalisador. Para que se tornem próprias para consumo, devem ser submetidas a um processo de desodorização para eliminar os componentes voláteis.

Para continuidade deste trabalho, sugere-se o fracionamento da gordura do leite e a utilização das frações para aprimorar a plasticidade da manteiga; a adição de ésteres de fitosteróis/fitostanóis a misturas de gordura do leite com óleos vegetais, incluindo estudos para avaliar o limite da adição destes fitoquímicos em termos de propriedades físicas; aplicação da interesterificação enzimática nas misturas e comparação desta com a interesterificação química; análises sensoriais de emulsões obtidas a partir destas bases gordurosas também seriam de grande valia.

6. Referências Bibliográficas

- AOCS, AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. *Official methods and recommended practices of the AOCS*. 4a. ed. Champaign, 1990.
- ANUÁRIO brasileiro da soja. Santa Cruz do Sul: Gazeta; Passo Fundo: Nacional, 2000. p. 109-134.
- BALCÃO, V. M., KEMPPINEM, A., MALCATA, F. X., KALO, P. J. Modification of butterfat by selective hydrolysis and interesterification by lipase: Process and product characterization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign. v. 75, n. 10, p. 1347-1358, 1998.
- BALCÃO, V. M., MALCATA, F. X. Interesterification and acidolysis of butterfat with oleic acid by *Mucor javanicus* lipase: Changes in the pool of fatty acid residues. *Enzyme and Microbial Technology*, New York, v. 22, n. 6, p. 511-519, 1998.
- BERGER, K. G., JEWELL, G. G., POLLITT, R. J. M. Oils and fats. In: VAUGHAN, J. G. Food microscopy. London, Academic Press, 1979. p. 445-497.
- BESSLER, T. R., ORTHOEFER, F. T. Providing lubricity in food fat systems. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 60, n. 10, p. 1765-1768, 1983.
- BOCKISCH, M. Fats and Oils Handbook. Champaign: AOCS Press, 1998. p. 296.
- BRASIL, Leis, decretos, etc. *Portaria do Ministério da Agricultura, Abastecimento e Reforma Agrária (MAARA) n. 146 de 07 de março de 1996*. Aprova padrões microbiológicos, físicos e químicos para leite e derivados. Diário Oficial. Brasília, 11 de março de 1996, seção 1, p. 3977-3986.
- BRASIL, Leis, decretos, etc. Resolução n. 482 de 23 de setembro de 1999. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm. Acesso em: 30 de outubro de 2001.
- BSI, BRITISH STANDARD INSTITUTE. *British Standard Methods of Analysis of Fats and Fatty Oils.*, 1976.
- BROCKERHOFF, H. Stereospecific analysis of triglycerides. *Lipids*, Champaign, v. 6, n. 12, p. 942-956, 1971.
- CHRYSAM, M. M. - Table spreads and shortenings. In: APPLEWHITE, T. H., ed. - *Bailey's industrial oil and fat products*. 4a. ed. New York: Wiley-Interscience, 1985. v. 3, p. 41-126.
- CIARA, Cámara de la Industria Aceitera de la República Argentina. Disponível em: <http://www.ciara.com.ar/ciara111.xls>. Acesso em: 9/4/2002.
- CORAÇÃO nas mãos: *Veja*, v. 34, n. 12 (especial), p. 22-27, 2001.

- 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.
- deMAN, J. M. Consistency of fats: a review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 60, n. 1, p. 82-87, 1983.
- deMAN, J. M. Physical properties of milk fat. *Journal of Dairy Science*, Savoy, v. 47, p. 1194-1200, 1964.
- DIMICK, P. S., REDDY, S. Y., ZIEGLER, G. R. Chemical and thermal characteristics of milk-fat fractions isolated by a melt crystallization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 73, n. 12, p. 1647-1652, 1996.
- DUNCAN, S. E. Dairy products: The next generation. Altering the image of dairy products through technology. *Journal of Dairy Science*, Savoy, v. 81, n. 4, p. 877-883, 1998.
- FITZPATRICK, K.C. Stanol ester products face U. S. hurdles. *INFORM*, Champaign, v. 10, n. 2, p. 172-177, 1999.
- GARCIA, D. J. Omega-3 long-chain PUFA nutraceuticals. *Food Technology*, Chicago, v. 52, n. 6, p. 44-49, 1998.
- GERMAN, J. B., DILLARD, C. J. Fractionated milk fat: Composition, structure, and functional properties. *Food Technology*, Chicago, v. 52, n. 2, p. 33-38, 1998.
- GIOIELLI, L. A. Interesterificação de óleos e gorduras. *Revista Engenharia de Alimentos*, São Paulo, v. 4, n. 21, p. 22-24, 1998.
- GIOIELLI, L. A. Margarinas e cremes vegetais: composição e tecnologia. *Óleos e Grãos*, São Caetano do Sul, v. 7, n. 33, p. 21-27, 1996a.
- GIOIELLI, L.A. Misturas binárias e ternárias de gorduras hidrogenadas na formulação de margarinas. 253 p. Tese de Livre-Docência. [Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP]. 1996b.
- GRALL, D. S., HARTEL, R. W. Kinetics of butterfat crystallization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 69, n. 8, p. 741-747, 1992.
- GUNSTONE, F. D., HARWOOD, J. L., PADLEY, F. B. *The lipid handbook*. Londres: Chapman and Hall, 1986. 896p.
- HAIGHTON, A. J. The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 36, n. 8, p. 345-348, 1959.

- HARE, L.B. Mixture designs applied to food formulation. *Food Technology*, Chicago, v.28, n.3, p.50-56, 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 Technology*, Chicago, v. 52, n. 11, p. 63-70, 1998.
- HAUMANN, B. F. Health benefits may be key for foods in the future. *INFORM*, Champaign, v. 10, n. 1, p. 18, 1999.
- HAZEBROEK, J. P. Analysis of genetically modified oils. *Progress in Lipid Research*, Oxford, v. 39, n. 6, p. 477-506, 2000.
- HERRERA, M. L., FALABELLA, C., MELGAREJO, M., AÑÓN, M. C. Isothermal crystallization of hydrogenated sunflower oil. 1. Nucleation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 75, n. 10, p. 1273-1280, 1998.
- HERRERA, M. L., FALABELLA, C., MELGAREJO, M., AÑÓN, M. C. Isothermal crystallization of hydrogenated sunflower oil. 2. Growth and solid fat content. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 75, n. 11, p. 1617-1624, 1999a.
- HERRERA, M. L., GATTI, M. L., HARTEL, R. W. A kinetic analysis of crystallization of a milkfat model system. *Food Research International*, Amsterdam, v. 32, n. 4, p. 289-298, 1999b.
- HOFFMAN, G. *The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products*. London: Academic Press, 1989. p. 1-28.
- HORNSTRA, G. Lipids in functional foods in relation to cardiovascular disease. *Fett/Lipid*, Berlin, v. 101, n. 12, p. 456-466, 1999.
- HUI, Y. H., ed. - *Bailey's industrial oil and fat products*. 5a. ed., New York: Wiley, v. 2: p. 125-158, v. 3: p. 1-63, 1996.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 3a. ed., v. 1, São Paulo, 1985.
- IUPAC, INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*. 7a. ed. Oxford, 1987.
- JACOBSON, G. A., TIEMPSTRA, P. J., POHLE, W. D. The differential cooling curve. A technique for measuring certain fat characteristics. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 38, p. 399-402, 1961.

- JENSEN, R. G., FERRIS, A. M., LAMMI-KEEFE, C. J. Milk fat composition, function, and potential for change - The composition of milk fat. *Journal of Dairy Science*, Savoy, v. 74, p. 3228-3243, 1991.
- JIMÉNEZ-FLORES, R. Trends in research for alternate uses of milk fat. *Journal of Dairy Science*, Savoy, v. 80, n. 10, p. 2644 - 2650, 1997.
- KAWANARI, M. Butter's characteristics: Effect of processing. *INFORM*, Champaign, v. 7, n. 10, p. 1104-1110, 1996.
- KAYLEGIAN, K. E. The production of specialty milk fat ingredients. *Journal of Dairy Science*, Savoy, v. 82, n. 7, p. 1433 - 1439, 1999.
- KAYLEGIAN, K. E., HARTEL, R. W., LINDSAY, R. C. Applications of modified milk fat in food products. *Journal of Dairy Science*, Savoy, v. 76, n. 6, p. 1782-1796, 1993.
- KAYLEGIAN, K. E., LINDSAY, R. C. Handbook of milkfat fractionation technology and applications, Champaign, American Oil Chemists' Society Press, 1995.
- LAJOLO, F. *Alimentos funcionais: Legislação brasileira*. In: I Seminário Internacional sobre Alimentos Funcionais, São Paulo, 1999. CD-ROM.
- LANNES, S. C. S., GIOIELLI, L. A. Cooling curve of fats and coatings. *Alimentaria*, Madri, v. 36, n. 300, p. 83-86, 1999.
- LARSSON, K. A. Lipids: molecular organization, physical functions and technical applications. Dundee: The Oily Press, 1994.
- LIEVENSE, L. C. *Plant sterols: A new way to effectively reduce cholesterol*. In: I SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE ALIMENTOS FUNCIONAIS, São Paulo, 1999. CD-ROM.
- LONG, K., GHAZALI, H. M., ARIFF, A., BUCKE, C. Acidolysis of several vegetable oils by mycelium-bound lipase of *Aspergillus flavus* link. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 74, n. 9, p. 1121-1128, 1997.
- MANI, V. V. S., LAKSHMINARAYANA, G. Pancreatic hydrolysis of four seed fats and calculation of the glyceride compositions using a computer. *Fette, Seifen, Anstrich*. Hamburg, v. 72, n. 6, p. 434-438, 1970.
- MARANGONI, A. G. On the use and misuse of the Avrami equation in characterization of the kinetics of fat crystallization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 75, n. 10, p. 1465-1467, 1998.
- MARANGONI, A. G., ROUSSEAU, D. Chemical and enzymatic modification of butterfat and butterfat-canola oil blends. *Food Research International*. Amsterdam, v. 31, n. 8, p. 595-599, 1998a.

- MARANGONI, A. G., ROUSSEAU, D. Is plastic fat rheology governed by the fractal nature of the fat crystal network? *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 73, n. 8, p. 991-994, 1996.
- MARANGONI, A. G., ROUSSEAU, D. The influence of chemical interesterification on physicochemical properties of complex fat systems. 1 Melting and crystallization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 75, n. 10, p. 1265-1271, 1998b.
- MARANGONI, A. G., ROUSSEAU, D. The influence of chemical interesterification on physicochemical properties of complex fat systems. 3. Rheology and fractality of the crystal network. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 75, n. 11, p. 1633-1636, 1998c.
- MARTINEZ, C. E., VINAY, J. C., BRIEVA, R., HILL, C. G., GARCIA, H. S. Lipase-catalyzed interesterification (acidolysis) of corn oil and conjugated linoleic acid in organic solvents. *Food Biotechnology*, New York, v. 13, n. 2, p. 183-193, 1999.
- MEAD, J. F., ALFIN-SLATER, R. B., HOWTON, D. R., POPJÁK, G. Lipids: Chemistry, biochemistry, and nutrition. 1a. ed., New York, Plenum Press, 1986. p. 49-68.
- METIN, S., HARTEL, R. W. Thermal analysis of isothermal crystallization kinetics in blends of cocoa butter with milk fat or milk fat fractions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 75, n. 11, p. 1617-1624, 1998.
- MOLKENTIN, J., PRECHT, D. Validation of a gas-chromatographic method for the determination of milk fat contents in mixed fats by butyric acid analysis. *European Journal of Lipid Science and Technology*, Berlin, v. 102, n. 3, p. 194-201, 2000.
- NARINE, S. S., MARANGONI, A. G. Factors affecting the texture of plastic fats. *INFORM*, Champaign, v. 10, n. 6, p. 565-570, 1999a.
- NARINE, S. S., MARANGONI, A. G. Fractal nature of fat crystal networks. *Physical Review E*, Lancaster, v. 59, n. 2-B, p. 1908-1920, 1999b.
- NARINE, S. S., MARANGONI, A. G. Microscopic and rheological studies of fat crystal networks. *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v. 198/199, n. 2, p. 1315-1319, 1999c.
- NARINE, S. S., MARANGONI, A. G. Relating structure of fat crystal networks to mechanical properties: a review. *Food Research International*, Amsterdam, v. 32, n. 4, p. 227-248, 1999d.
- NEFF, W. E., LIST, G. R., BYRDWELL, W. C. Effect of triacylglycerol composition on functionality of margarine basestocks. *Food Science and Technology*, London, v. 32, n. 7, p. 416-424, 1999.

- NETO, B. B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, Editora da Unicamp, 2001. cap. 7, p. 301-347.
- NG, W. L., OH, C. H. A kinetic study on isothermal crystallization of palm oil by solid fat content measurements. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 71, n. 10, p. 1135-1139, 1994.
- NTANIOS, F. Plant sterol-ester-enriched spreads as an example of a new functional food. *European Journal of Lipid Science and Technology*, Berlin, v. 103, n. 2, p. 102-106, 2001.
- O'BRIEN, R. D. Fats and oils: formulating and processing for applications. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc, 1998. p. 14-15.
- PENNA, A. L. B. Tecnologia de leite e derivados. São José do Rio Preto: Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, UNESP, 1999. p. 115-131 [Apostila].
- PSZCZOLA, D.E. The ABCs of nutraceutical ingredients. *Food Technology*, Chicago, v. 52, n. 3, p. 30-37, 1998.
- RICHARDS, N. S. P. S. Desenvolvimento e caracterização de manteigas aromatizadas. 225 p. Tese de Doutorado. [Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP]. 2001.
- RICHARDS, N. S. P. S., GIOIELLI, L. A. Características de identidades de manteigas comerciais e misturas manteiga-margarina disponíveis no mercado brasileiro. In: ANAIS DO XVI CONGRESSO NACIONAL DE LATICÍNIOS, p. 204-210, 1999.
- ROSSELL, J. B. Interactions of triglycerides and of fats containing them. *Chem. Ind.*, London, n. 9, p. 832-835, 1973.
- ROUSSEAU, D., FORESTIERE, K., HILL, A. R., MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 1. Melting behavior and triacylglycerol modifications. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 73, n. 8, p. 963-972, 1996a.
- ROUSSEAU, D., HILL, A. R., MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 2. Microstructure and polymorphism. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 73, n. 8, p. 973-981, 1996b.
- ROUSSEAU, D., HILL, A. R., MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 3. Rheology. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 73, n. 8, p. 983-989, 1996c.
- ROUSSEAU, D., MARANGONI, A. G. Tailoring the textural attributes of butter fa/canola oil blends via *Rhizopus arrhizus* lipase-catalyzed interesterification. 1. Compositional

- modifications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v. 46, n. 6, p. 2368-2374, 1998a.
- ROUSSEAU, D., MARANGONI, A. G. Tailoring the textural attributes of butter fa/canola oil blends via *Rhizopus arrhizus* lipase-catalyzed interesterification. 2. Modifications of physical properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v. 46, n. 6, p. 2375-2381, 1998b.
- ROUSSEAU, D., MARANGONI, A. G. The effects of interesterification on physical and sensory attributes of butterfat and butterfat-canola oil spreads. *Food Research International*, Amsterdam, v. 31, n. 5, p. 381-388, 1999.
- ROUSSEAU, D., MARANGONI, A. G., JEFFREY, K. R. The influence of chemical interesterification on physicochemical properties of complex fat systems. 2. Morphology and polymorphism. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 75, n. 12, p. 1833-1839, 1998.
- ROZENAAL, A. Interesterification of oils and fats. *INFORM*, Champaign, v. 3, n. 11, p. 1232-1237, 1992.
- SATO, K. Crystallization behaviour of fats and lipids - a review. *Chemical Engineering Science*, City, v. 56, n. 7, p. 2255-2265, 2001.
- SEHANPUTRI, P. S., HILL, C. G., Jr Biotechnology for the production of nutraceuticals enriched in conjugated linoleic acid. 1. Uniresponse kinetics of the hydrolysis of corn oil by a *Pseudomonas sp.* lipase immobilized in a hollow fiber reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, New York, v. 64, n. 5, p. 568-579, 1999.
- SEHANPUTRI, P. S., HILL, C. G., Jr Biotechnology for the production of nutraceuticals enriched in conjugated linoleic acid. 2. Multiresponse kinetics of the hydrolysis of corn oil by a *Pseudomonas sp.* lipase immobilized in a hollow fiber reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, New York, v. 69, n. 4, p. 450-456, 2000.
- SIMÕES, I. S., GIOIELLI, L. A. Cristalização e polimorfismo de gorduras. *Óleos e Grãos*, São Caetano do Sul, v. 8, n. 50, p. 20-29, 1999a.
- 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, p. 241-248, 2000.
- SIMÕES, I. S., GIOIELLI, L. A. Microscopia da cristalização parcial de misturas de gorduras hidrogenadas e óleo de soja. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, São Paulo, v. 35, p. 259-266, 1999b.

- SINCLAIR, R. Good, bad or essential fats: What is the story with Omega-3? *Nutrition and Food Science*, Bradford, v. 30, n. 4-5, p. 178-182, 2000.
- SINGHAL, R.S., KULKARNY, P.R. - Effect of puffing on oil characteristics of amaranth (Rajgeera) seeds. *Journal of The American Oil Chemists' Society*, Champaign, v.67, n.12, p.952-954, 1990.
- 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, 2001a.
- SOTERO SOLIS, V. E., GIOIELLI, L.A., POLAKIEWICZ, B. Hidrogenación y interesterificación del aceite de castaña de Brasil (*Bertholletia excelsa*). *Grasas y Aceites*, Sevilla, v. 52, n. 3/4, p. 192-197, 2001b.
- SREENIVASAN, B. Interesterification of fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 55, n. 11, p. 796-805, 1978.
- SWERN, D., ed. - *Bailey's industrial oil and fat products*. 4a. ed., New York: Wiley, v. 2, p. 97-173, 1982.
- TAN, B. K., HAMILTON, R. J. Glyceride analysis of palm oil after solvent fractionation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 58, n. 1, p. 1-5, 1981.
- ten GROTENHUIS, E., van AKEN, G. A., van MALSSSEN, K. F., SCHENK, H. Polymorphism of milk fat studied by differential scanning calorimetry and real-time X-ray powder diffraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 76, n. 9, p. 1031-1039, 1999.
- TIMMS, R. E. Crystallisation of fats. In: HAMILTON, R. J. *Developments in oils and fats*. 1a. ed., London, Blackie Academic and Professional; Chapman & Hall, 1995, p. 204-223.
- TIMMS, R. E. Phase behaviour of fats and their mixtures. *Progress in Lipid Research*, Oxford, v. 23, n. 1, p. 1-38, 1984.
- TORO-VAZQUEZ, J. F., BRICEÑO-MONTELONGO, M., DIBILDOX-ALVARADO, E., CHORÓ-ALONSO, M., REYES-HERNÁNDEZ, J. Crystallization kinetics of palm stearin in blends with sesame seed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 77, n. 3, p. 297-310, 2000.
- van DUYNHOVEN, J., GOUDAPPEL, G-J., GRIBNAU, M. C. M., SHUKLA, V. K. S. Solid fat content determination by NMR, *INFORM*, Champaign, v. 10, n. 5, p. 479-484, 1999.
- WIEDERMANN, L. H. Margarine and margarine oil, formulation and control. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 55, n. 11, p. 823-829, 1978.

WRIGHT, A. J., HARTEL, R. W., NARINE, S. S., MARANGONI, A. G. The effect of minor components on milk fat crystallization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 77, n. 5, p. 463-475, 2000.