



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

Pedro Danilo de Oliveira

**DESENVOLVIMENTO DE BASES LIPÍDICAS A PARTIR DE
INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DE ESTEARINA DE PALMA/AZEITE DE
PATAUÁ**

BELÉM-PA

Abril/2013

PEDRO DANILO DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE BASES LIPÍDICAS A PARTIR DE
INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DE ESTEARINA DE PALMA/AZEITE DE
PATAUÁ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Prof.^o Dr.^o Antonio Manoel da Cruz Rodrigues
(Orientador)

BELÉM-PA

Abril/2013

PEDRO DANILO DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE BASES LIPÍDICAS A PARTIR DE
INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DE ESTEARINA DE PALMA/AZEITE DE
PATAUÁ**

BANCA EXAMINADORA

Prof.º Dr.º Antonio Manoel da Cruz Rodrigues
Orientador (PPGCTA/ITEC/UFPA)

Profª Drª. Luiza Helena Meller da Silva
Membro (PPGCTA/ITEC/UFPA)

Prof.ª Dr.ª Gabriela Alves Macedo
Membro (DCA/FEA/UNICAMP)

Dr.ª Marinalda da Silva Soares
Suplente (Gerente de Produção-AGROPALMA-PA)

BELÉM – PA

Abril/2013

*“Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo.
Aquilo que colocarmos nela, corre por nossa conta.”*

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser o grande responsável pela minha vida e por este momento, e
está sempre comigo nas alegrias e tristezas

A todos os meus familiares que contribuíram para eu chegar até aqui.

À minha esposa, pelo amor, paciência, confiança, companhia e por tudo que
fez por mim.

Aos professores Antônio Rodrigues e Luiza Meller, pela disponibilidade,
compreensão e confiança em todos esses anos de amizade.

A Universidade federal do Pará e ao Programa de Pós Graduação em Ciência
e Tecnologia de Alimentos pela oportunidade de realização deste trabalho.

À companhia Refinadora da Amazônia (AGROPALMA-PA) e a cooperativa dos
municípios de Salvaterra e Cametá pelo fornecimento das matérias primas

À todos os companheiros de laboratório pela amizade construída durante esses
anos e pelos inesquecíveis momentos de descontração.

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

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 GERAL	15
2.2 ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS	16
3.1.1 Composição química	16
3.1.2 Gorduras e Óleos vegetais Amazônicos	18
3.1.3 Propriedades Físico-Químicas e Reológicas	22
3.1.4 Tecnologias de modificação de óleos e gorduras	28
4 MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1 MATÉRIA PRIMA	36
4.2 METODOLOGIA	36
4.2.1 Interesterificação Química	36
4.2.2 Propriedades físico-químicas e reológicas	38
4.2.3 Análise Estatística	41
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 TESTES PRELIMINARES	42
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA	43
5.2.1 Composição em ácidos graxos	43
5.2.2 Composição em Triacilgliceróis	47
5.2.3 Acidez, Índice de Peróxido e Umidade	51
5.2.4 Ponto de fusão	53
5.2.5 Conteúdo de Gordura Sólida	56
5.2.6 Consistência	62
5.2.7 Relação entre Conteúdo de Gordura Sólida e Consistência	66

5.2.8 Viscosidade	68
7 CONCLUSÕES	74
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura da molécula de um triacilglicerol.....	16
Figura 2 Fruto do patauá (<i>Oenocarpus bataua</i>).....	19
Figura 3 Óleo de Palma bruto (a) fração líquida – oleína (b) e fração sólida - estearina (c).....	20
Figura 4 Mecanismo da reação da interesterificação química com metóxido de sódio como catalisador.....	33
Figura 5 Esquema experimental da reação de interesterificação química realizada em laboratório.....	37
Figura 6 Perfil de gordura sólida das misturas interesterificadas em função da temperatura comparado ao perfil de alguns tipos de margarinas.....	61
Figura 7 Perfil de gordura sólida das misturas interesterificadas em função da temperatura comparado ao perfil de algumas margarinas de mesa suave.....	62
Figura 8 Conteúdo de gordura sólida em função da consistência a 10 °C da mistura de estearina e azeite de patauá antes da interesterificação.....	67
Figura 9 Conteúdo de gordura sólida em função da consistência a 10 °C da mistura de estearina e azeite de patauá após a interesterificação.....	67
Figura 10 Comportamento reológico da mistura estearina e patauá em diversas proporções e temperaturas antes e após a Interesterificação Química.....	69
Figura 11 Viscosidade em função da taxa de deformação das misturas que apresentaram modificações após a interesterificação química.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 ácidos graxos geralmente encontrados nos principais óleos vegetais.....	17
Tabela 2 Composição em ácidos graxos da polpa do fruto de Patauá.....	20
Tabela 3 Composição em ácidos graxos da estearina de palma.....	21
Tabela 4 Classificação de produtos gordurosos segundo o <i>yield value</i>	26
Tabela 5 Catalisadores utilizados para interesterificação.....	31
Tabela 6 Inativação de catalisadores de interesterificação.....	32
Tabela 7 Planejamento experimental da mistura binária estearina de palma e azeite de patauá.....	36
Tabela 8 Ponto de fusão e acidez da mistura de estearina de palma e azeite de patauá antes e após a interesterificação em diferentes concentrações de catalisador.....	42
Tabela 9 Composição em ácidos graxos (g/100g) do azeite de patauá e estearina de palma e suas misturas antes e após a interesterificação química..	44
Tabela 10 Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura de estearina de palma e azeite de patauá (30/70) antes e após a interesterificação química....	47
Tabela 11 Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura de estearina de palma e azeite de patauá (40/60) antes e após a interesterificação química....	48
Tabela 12 Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura de estearina de palma e azeite de patauá (50/50) antes e após a interesterificação química....	49
Tabela 13 Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura de estearina de palma e azeite de patauá (60/40) antes e após a interesterificação química....	50
Tabela 14 Acidez, Peróxido e Umidade das misturas antes e após a interesterificação química.....	52
Tabela 15 Ponto de fusão das misturas antes e após a interesterificação	

química.....	53
Tabela 16 Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de Ponto de fusão e coeficientes de determinação R ² para a mistura antes e após da interesterificação química.....	54
Tabela 17 Conteúdo de gordura sólida da mistura de Estearina de palma e azeite de patauá antes da interesterificação química.....	56
Tabela 18 Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de conteúdo de gordura sólida e coeficientes de determinação R ² para a mistura antes da interesterificação química.....	57
Tabela 19 Conteúdo de gordura sólida da mistura de Estearina de palma e azeite de patauá antes e após a interesterificação química.....	58
Tabela 20 Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de conteúdo de gordura sólida e coeficientes de determinação R ² para a mistura após a interesterificação química.....	59
Tabela 21 Consistência a 5 e 10°C da mistura de Estearina de palma e azeite de patauá antes e após a interesterificação química.....	62
Tabela 22 Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de consistência e coeficientes de determinação R ² para a mistura antes e após a interesterificação química.....	64
Tabela 23 Viscosidade da mistura de Estearina de palma e azeite de patauá antes e após a interesterificação química.....	70
Tabela 24 Coeficientes de determinação (R ²) do ajuste do modelo de Newton aos dados experimentais das misturas antes e após da interesterificação química.....	71

DESENVOLVIMENTO DE BASES LIPÍDICAS A PARTIR DE INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DE ESTEARINA DE PALMA/AZEITE DE PATAUÁ.

Pedro Danilo de Oliveira

RESUMO

Diversos trabalhos relacionados com a interesterificação química de óleos e gorduras e suas misturas vêm sendo estudados na literatura. Entretanto, em relação a óleos típicos da Amazônia, os dados são relativamente escassos. Neste contexto, verifica-se que a realização de estudos relacionados a novas matérias primas e/ou suas combinações é fator preponderante para obtenção de novas frações gordurosas que possam ser empregadas na maior variedade possível de produtos alimentícios. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi desenvolver bases lipídicas a partir da mistura de azeite de patauá e estearina de palma em distintas proporções, visando à obtenção de um produto com melhores propriedades físico-químicas, reológicas e nutricionais para aplicação na indústria alimentícia. Essas misturas foram analisadas em diferentes proporções antes e após a interesterificação química quanto à composição em ácidos graxos, acidez, índice de peróxido, ponto de fusão, consistência, conteúdo de gordura sólida e viscosidade. Foram obtidas misturas com teores entre 60 e 70% de ácidos graxos insaturados alcançando uma boa relação entre saturados e insaturados. A interesterificação diminuiu a viscosidade das misturas 40/60 e 60/40. A mistura com proporção de 50 % de estearina e 50% de azeite de patauá apresentou melhores resultados depois da reação de interesterificação química quanto às possibilidades de aplicação em produtos gordurosos apresentando bom ponto de fusão, perfil de sólidos semelhante ao perfil de margarinas de mesa suave, consistência plástica e espalhável na temperatura de refrigeração, além de conter mais de 60% de ácidos graxos insaturados, reunindo boas propriedades físicas e nutricionais.

Palavras-chave: estearina de palma, azeite de patauá, interesterificação química.

DEVELOPMENT OF LIPID BASES FROM CHEMICAL INTERESTERIFICATION PALM STEARIN / PATAWA OIL

Pedro Danilo de Oliveira

ABSTRACT

Several studies related to chemical interesterification of fats and oils and their mixtures have been studied in the literature. However, for typical oils of the Amazon, the data are relatively scarce. In this context, it appears that the studies related to new materials and/or combinations thereof is decisive for obtaining new fat fractions that can be used in the widest variety of food products. Thus, the objective of this study was to develop lipid bases from the mixture of patawa oil and palm stearin in different proportions, aiming to produce a product with better physicochemical properties, rheological and nutritional application in the food industry. These mixtures were analyzed in different proportions before and after the chemical interesterificação as the fatty acid composition, acidity, peroxide index, melting point, consistency, solid fat content and viscosity. Mixtures were obtained with levels between 60 and 70% of unsaturated fatty acids reaching a good relationship between saturated and unsaturated. The interesterification decreased the viscosity of the mixtures 40/60 and 60/40. A mixture with a ratio of 50% of palm stearin and 50% patawa oil showed better results after chemical interesterification as to possible applications in fat products having good melting point, solids profile similar to the profile table soft margarine, plastic consistency and spreadable at refrigeration temperature, and contain more than 60% unsaturated fatty acids, combining good physical properties and nutritional quality.

Keywords: palm stearin, patawa oil, chemical interesterification.

1 INTRODUÇÃO

A maioria dos óleos vegetais em seu estado natural tem aplicações limitadas devido à sua composição química específica e seu baixo ponto de fusão, uma vez que as gorduras têm maior aplicação na formulação de produtos comerciais. Para ampliar sua utilização, os óleos vegetais são modificados quimicamente, pela hidrogenação, interesterificação, ou fisicamente pelo fracionamento (SILVA e GIOIELLI, 2006).

Embora tenha sido utilizada por um longo tempo, a hidrogenação parcial promove a formação de ácidos graxos trans, que têm efeitos nocivos na saúde humana (SHIBASAKI e YAMANE, 2000; SEMMA, 2002). Por isso que é comum na indústria, a substituição da hidrogenação parcial de lipídeos pelos métodos combinados de fracionamento e interesterificação para a fabricação de margarinas e bases gordurosas, isentas de ácidos graxos trans, com diversas aplicações (GUNSTONE, 2001; PISKA, et al.,2006).

Além da ausência de ácidos graxos trans nesses produtos, o crescimento da demanda do consumidor por margarinas, gorduras, *spreads* e *shortenings* que associem boas propriedades físicas e sensoriais, como textura, cremosidade e sabor agradável, têm servido como impulso para a produção industrial de lipídeos estruturados, que são misturas de triacilgliceróis modificadas normalmente por interesterificação (ROUSSEAU, et al., 1996; SILVA e GIOIELLI, 2006; ZARUBOVA, et al. 2010)

Essas misturas, compostas de matérias-primas com composições bem variadas fornece boa heterogeneidade em relação aos tipos de triacilgliceróis e, conseqüentemente, pode produzir gorduras interesterificadas com propriedades físico-químicas substancialmente modificadas (RIBEIRO, et al.,2009).

Diversos trabalhos relacionados com a interesterificação de óleos e gorduras e suas misturas vêm sendo estudados na literatura; Rousseau e Marangoni (1999) avaliaram o efeito da interesterificação nas propriedades físicas e sensoriais de um “*spread*” a base de manteiga e óleo de canola. Piska, et al. (2006) estudaram as propriedades reológicas e de cristalização de

uma mistura binária de óleo de colza e óleo de coco. Silva e Gioielli (2006) obtiveram lipídeos estruturados com características semelhantes às da gordura do leite humano misturando banha e óleo de soja. Ract e Gioielli (2008) desenvolveram um lipídeo estruturado a partir de uma mistura ternária (gordura de leite, óleo de girassol e ésteres de fitoesteróis) para aplicação em “*spreads*”. Na conclusão do trabalho revelaram a importância da interesterificação na modificação no perfil de textura das misturas. Siddique et al.(2010) misturaram óleo de palma com outros óleos comestíveis, encontrando resultados bastante satisfatórios quanto à qualidade e propriedades físico-químicas.

Em relação a óleos típicos da Amazônia e suas modificações estruturais os dados são relativamente escassos na literatura. Neste contexto, verifica-se que a realização de estudos relacionados a novas matérias primas e/ou suas combinações é fator preponderante para obtenção de novas frações gordurosas que possam ser empregadas na maior variedade possível de produtos alimentícios, sem restrições de ordem tecnológica ou funcional, visando atender as exigências do consumidor quanto às propriedades físicas, nutricionais e sensoriais desses produtos.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

- Desenvolver bases lipídicas a partir da mistura de azeite de patauá e estearina de palma em distintas proporções, visando à obtenção de um produto com melhores propriedades físico-químicas e reológicas para aplicação na indústria alimentícia como produção de margarinas, *shortenings* ou *spreads*.

2.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar o comportamento da mistura óleo/gordura em diversas proporções em relação as suas propriedades físico-químicas e reológicas.

- Estudar a interesterificação química dessa mistura em diferentes concentrações de catalisador;

- Analisar as propriedades físico-químicas e reológicas das misturas antes e após a interesterificação química;

- Selecionar a melhor proporção de estearina de palma e azeite de patauá para a elaboração de produtos como margarinas, *shortenings* ou *spreads*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS

3.1.1 Composição química

Óleos e gorduras comestíveis são nutrientes essenciais da dieta humana, apresentando papel vital mediante o fornecimento de ácidos graxos essenciais e energia. Em adição às qualidades nutricionais, os óleos e gorduras oferecem consistência e características de fusão específicas aos produtos que os contêm, atuam como meio de transferência de calor durante o processo de fritura e como carreadores de vitaminas lipossolúveis e aroma. Além disso, os lipídeos afetam a estrutura, estabilidade, sabor, aroma, qualidade de estocagem, características sensoriais e visuais dos alimentos (RIBEIRO, et al., 2007).

Sobre aspecto molecular os óleos e gorduras são constituídos principalmente por triacilgliceróis (TAGs). Estes são compostos por ácidos graxos unidos por ligações éster a cada uma das três posições estereoespecíficas (*sn-1*, *sn-2* e *sn-3*) de um glicerol (Figura 1) (CAHOON; SCHMID, 2008).

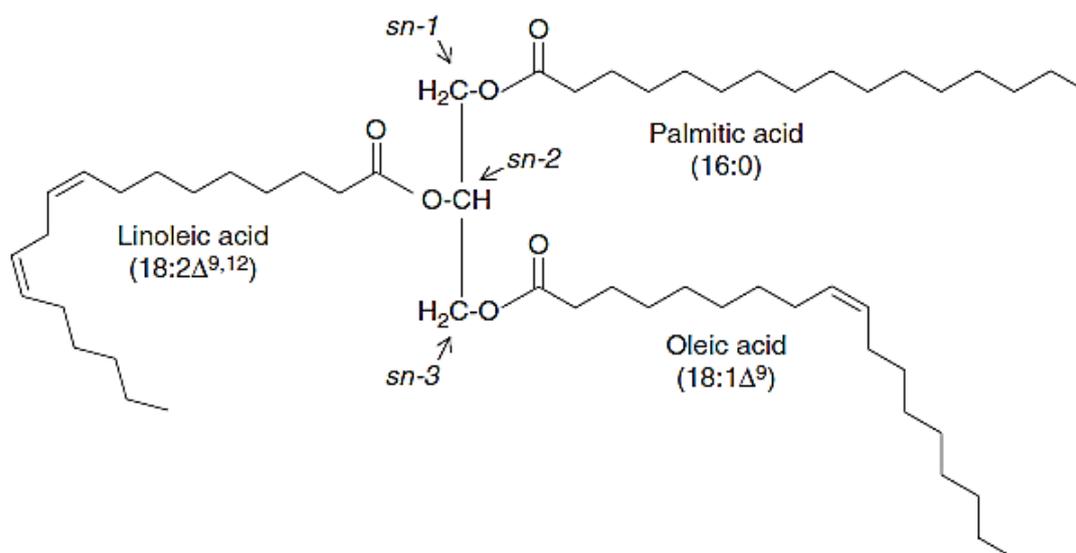


Figura 1 Estrutura da molécula de um triacilglicerol.

Fonte: CAHOON; SCHMID, 2008

Os principais fatores químicos e estruturais que têm os maiores efeitos

sobre as propriedades físicas dos TAGs são: o comprimento da cadeia dos ácidos graxos (cadeia curta, média e longa), a sua posição na molécula de glicerol (*sn-1*, *sn-2* e *sn-3*) e o número e posição das ligações duplas de carbono no ácido graxo (saturados, insaturados e poli-insaturados)(CAHOON; SCHMID, 2008).

Os ácidos graxos saturados, geralmente ocupam apenas as posições *sn-1* ou *sn-3*. São menos reativos e apresentam ponto de fusão superior em relação ao ácido graxo correspondente de mesmo tamanho de cadeia com uma ou mais duplas ligações (CAHOON; SCHMID, 2008; RIBEIRO, et al., 2007).

Os ácidos graxos insaturados podem ser encontrados em qualquer uma das três posições estereoespecíficas. Existem nas configurações *cis* e *trans*, com diferentes propriedades físico-químicas. Por suas características estruturais, os ácidos graxos na forma *trans* (AGT) têm ponto de fusão mais elevado quando comparado com seu isômero *cis* correspondente, mas inferior ao ponto de fusão do ácido graxo saturado com mesmo número de átomos de carbono. Assim, os isômeros *trans* podem ser considerados como intermediários entre um ácido graxo original insaturado e um ácido graxo completamente saturado. (RIBEIRO, et al., 2007; CAHOON; SCHMID, 2008).

A Tabela 1 apresenta os ácidos graxos geralmente encontrados nos principais óleos vegetais.

Tabela 1 ácidos graxos geralmente encontrados nos principais óleos vegetais.

Ácido graxo	Abrev.	Tipo	Ponto de fusão (°C)
Ácido palmítico	16:0	Saturado	64
Ácido esteárico	18:0	Saturado	70
Ácido oleico	18:1 Δ^9	Monoinsaturado	13
Ácido linoleico	18:2 $\Delta^{9,12}$	Poliinsaturado	-9
Ácido α -linolênico	18:3 $\Delta^{9,12,15}$	Poliinsaturado	-17

Fonte: CAHOON; SCHMID, 2008.

3.1.2 Gorduras e Óleos vegetais Amazônicos

A Amazônia é o mais importante ecossistema do mundo, pois inclui territórios pertencentes a nove países sul-americanos. O Brasil corresponde a 61% desse território. Das estimadas 30 milhões de espécies de plantas encontradas na Amazônia, somente algumas foram estudadas e identificadas até o momento, com base no conhecimento popular e estudos científicos (FERREIRA, et al, 2011).

A floresta amazônica é muito rica em frutos oleaginosos, representando grande potencial econômico para a região. Um dos principais desafios que os pesquisadores enfrentam, é explorar e compreender as propriedades físicas e químicas desses produtos naturais, ou seja, promover uma alternativa para transformar estes recursos em matérias-primas renováveis para a indústria (ZANATTA, et al., 2008; MANZI e COOMES, 2009; FERREIRA, et al, 2011; ALBUQUERQUE, et al.,2003).

O fruto do buriti (*Mauritia flexuosa*) e do patauá (*Oenocarpus bataua*), por exemplo, têm valor nutricional significativo e são bastante apreciados pela população desta região. Esses frutos pertencem à família *Arecaceae*, e estão distribuídos por toda a Amazônia e norte da América do Sul (RODRIGUES, et al., 2010).

Além destes, outros frutos da região amazônica como babaçu, tucumã, pequi, murumuru, pupunha, dentre outros, também são exemplos de espécies economicamente importantes, cujos óleos e gorduras têm encontrado diversas aplicações na indústria de alimentos, fármacos, cosméticos e têxteis (FERREIRA, et al., 2011; ARAÚJO, et al., 2007).

3.1.2.1 Patauá

O Patauá (*Oenocarpus bataua*) pertence à subfamília *Arecoideae* e é uma palmeira da floresta tropical ao longo do Rio Amazonas que cresce até 25 m de altura. Produz grandes aglomerados de frutas escuras púrpuras (Figura 2) que são usadas principalmente como fonte de óleo para fins medicinais,

cosméticos ou culinários e preparar bebidas (MILLER, 2002; LINS, et al., 2011; MONTÚFAR, et al., 2010).



Figura 2 Fruto do patauá (*Oenocarpus bataua*).

Fonte: MACHADO, 2008

Estas bebidas são importantes fontes de calorias e proteínas na dieta indígena. A qualidade da proteína da polpa do fruto é comparável ao das proteínas animais e sendo superior àquelas encontradas na maioria dos cereais e leguminosas (MONTÚFAR, et al., 2010; HERNÁNDEZ, et al., 2009).

Os frutos e seus derivados (celulose, bebidas, óleo) são vendidos em mercados regionais da Amazônia. O óleo é extraído por fervura dos frutos seguido da coleta do sobrenadante lipídico (MONTÚFAR, et al., 2010). Este óleo apresenta-se como um líquido amarelo esverdeado, transparente, com odor pouco pronunciado e gosto semelhante ao do óleo de oliva (ARAUJO, et al., 2007).

O azeite de patauá é rico em ácidos graxos monoinsaturados (Tabela 2), destacando-se, assim como no óleo de buriti, o ácido oleico (C18:1). A proporção de ácidos graxos saturados/ácidos graxos insaturados para polpa do fruto de patauá é de 18,5%: 81,5%, similar ao azeite de oliva, indicando um conteúdo de ácidos graxos saudáveis (LINS, et al., 2011).

Tabela 2 Composição em ácidos graxos da polpa do fruto de Patauá

Ácido graxo	Polpa do fruto de Patauá (<i>Oenocarpus bataua</i>)(%)
C15:0 (Pentadenóico)	0,3 ± 0,06
C16:0 (Palmítico)	13,5 ± 0,31
C16:1 (Palmitoléico)	0,7 ± 0,1
C18:0 (Esteárico)	4,2 ± 0,42
C18:1 (Oléico)	76,8 ± 0,50
C18:2 (Linoléico)	3,9 ± 0,38
C18:3 (Linolênico)	Traços
C20:0 (Aracnídico)	0,6 ± 0,1
AGs saturados	18,6
AGs monoinsaturados	77,5
AGs poli-insaturados	3,9

Fonte: LINS, et al., 2011

3.1.2.2 Estearina de Palma

Óleo de palma contém uma mistura de triglicerídeos de altos e baixos pontos de fusão. À temperatura ambiente, os triacilgliceróis de ponto de fusão mais elevado se cristalizam em uma fração sólida chamada estearina, enquanto que os de ponto de fusão mais baixo permanecem na forma líquida chamada oleína (Figura 3). Portanto, uma diferença importante entre a oleína e a estearina de palma é o grau de insaturação, onde a oleína contém maior grau de insaturação (ZALIHA, et al., 2004; PATTAMAPROM, et al., 2012).

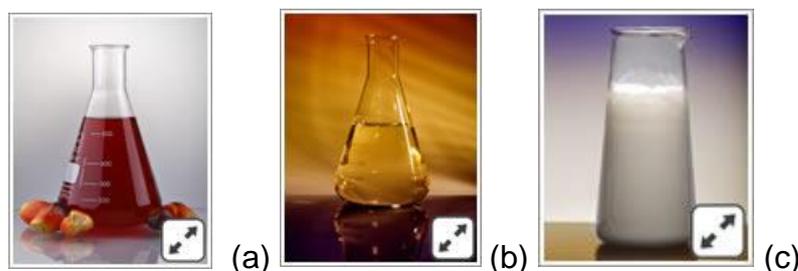


Figura 3- Óleo de Palma bruto (a) fração líquida – oleína (b) e fração sólida - estearina (c).

Fonte: ACEPALMA, 2011

A estearina é obtida pelo fracionamento de óleo de palma, que consiste numa separação termomecânica, envolvendo o resfriamento em condições controladas para a formação de cristais grandes. A filtração separa as frações de estearina (20-30%) e oleína (70-80%) (SOARES, 2010). Não é usada diretamente para fins comestíveis devido ao seu alto ponto de fusão variando de 44-56 °C dando a baixa plasticidade aos produtos e fusão incompleta à temperatura do corpo (NORIZZAH, et al., 2004; SOARES, et al., 2009;)

A estearina de palma exibe uma larga faixa de triacilgliceróis com diferentes perfis de fusão. Mesmo após o fracionamento, a estearina contém triacilgliceróis muito variados com temperaturas de fusão e cristalização largamente distribuídas (SONODA, et al., 2004)..

Os principais ácidos graxos presentes na estearina de palma (Tabela 3) são o ácido palmítico (C16:0) e o ácido oleico (C18:1) (SILVA, et al., 2010).

Tabela 3 Composição em ácidos graxos da estearina de palma.

Ácido graxo	Estearina de palma (%)
C12:0	0,1-0,6
C14:0	1,1-1,9
C16:0	47,2-73,8
C16:1	0,05-0,2
C18:0	4,4-5,6
C18:1	15,6-37
C18:2	3,2-9,8
C18:3	0,1-0,6
C20:0	0,1-0,6

Fonte: GUSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007.

A estearina e a oleína de palma, por sua composição versátil em ácidos graxos e triacilgliceróis, são matérias-primas para a interesterificação, produzindo uma variedade de produtos como margarinas, gorduras vegetais, biscoitos, sorvetes, chocolates, bolos e outros (SOARES, et al., 2009).

3.1.3 Propriedades Físico-Químicas e Reológicas

As propriedades químicas e físicas são fatores fundamentais para determinar a aplicação de óleos e gorduras. Estas propriedades (ponto de fusão e amolecimento, viscosidade, o comportamento de fases e o perfil de sólidos das gorduras, dentre outras) são ditadas pela composição e pelo arranjo dos ácidos graxos nos triacilgliceróis. Uma vez que os ácidos graxos contribuem com cerca de 95% do peso total da molécula do triacilglicerol e por serem a porção reativa da molécula, estes influenciam significativamente as características dos glicerídeos (SILVA, et al., 2010; ALMEIDA, 2008 ; SOARES, 2010).

A qualidade dos óleos e gorduras depende também de propriedades químicas, como índice de iodo, índice de peróxidos, valor p-anisidina, acidez, dentre outras (SIDDIQUE, et al., 2010).

O estado de conservação do óleo está intimamente relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, enquanto a rancidez é quase sempre acompanhada da formação de ácido graxo livre (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

O índice de acidez e o índice de peróxido de óleos e gorduras são determinados para a comprovação de sua autenticidade e avaliação de sua qualidade. O índice de acidez representa a concentração de ácidos graxos livres de uma gordura ou óleo oriundos da degradação hidrolítica.

O índice de peróxido representa o grau de oxidação lipídica, uma vez que os peróxidos são os principais produtos iniciais da autooxidação. É um dos métodos mais utilizados para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras (CECCHI , 2003; CASTRO, 2002).

O índice de iodo é uma medida de insaturação de óleos e gorduras. É definido como o iodo absorvido pelas duplas ligações dos ácidos graxos e expresso em g iodo por 100 g de óleo nas condições de ensaio. Segundo esta determinação é importante para a classificação de óleos e gorduras e para o

controle de alguns processamentos (CHU et al., 2002; CECCHI , 2003).

3.1.3.1 Ponto de Fusão

O ponto de fusão (PF) é definido como a temperatura na qual um material passa do estado sólido para o líquido. No entanto, gorduras naturais ou randomizadas não mostram um ponto de fusão bem definido como as substâncias puras, pois consistem em misturas complexas de triacilgliceróis que se submetem a fusão gradual de acordo com os pontos de fusão individuais, até se tornarem completamente líquidas. Portanto, as gorduras não apresentam um ponto de fusão específico, mas sim uma faixa de fusão. (CHIU; GIOIELLI, 2002; SIKORSKI; KOLAKOWSKA, 2003).

O ponto de fusão é influenciado pelo comprimento da cadeia (quanto mais longa a cadeia, maior o PF), o grau de insaturação (quanto mais insaturações, menor o PF) e ácidos graxos trans (AGT) (os AGT insaturados possuem maior PF do que os isômeros cis correspondentes) (MISKANDAR, et al., 2005).

A principal vantagem da maioria dos métodos de determinação do ponto de fusão das gorduras é a sua relativa simplicidade. Os dois métodos mais amplamente utilizados para a determinação da fusão das gorduras são por capilaridade. O “*capillary melting point*” e o “*softening Point*” ou ponto de amolecimento, que são padronizados pela American Oil Chemist’s Society (AOCS). A diferença entre os métodos consiste em que o primeiro utiliza capilares fechados em uma das extremidades e o segundo capilares abertos. Este caracteriza-se por apresentar melhor reprodutibilidade dos resultados (RIBEIRO, et al., 2009).

Outra forma de determinação do ponto de fusão é através do conteúdo de gordura sólida. Segundo TIMMS (1985), a gordura escorre no tubo capilar quando há aproximadamente 5% de gordura sólida, o que permite caracterizar o ponto de fusão quando o teor de sólidos ou conteúdo de gordura sólida estiver entre 1 e 5%.

3.1.3.2 Conteúdo de Gordura Sólida

O Conteúdo de Gordura Sólida (CGS) é um parâmetro que expressa a relação de sólido e líquido em diferentes temperaturas. Ou seja, indica o percentual de gordura que se encontra no estado sólido a uma determinada temperatura. Tem uma relação importante com a consistência e a plasticidade das gorduras. (KARABULUT; TURAN, 2006; CHIU; GIOIELLI, 2002).

Os métodos mais utilizados para determinação do teor de sólidos são: Conteúdo de gordura sólida (CGS) determinado por espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Índice de gordura sólida (IGS) determinado por dilatometria (TIMMS, 1985).

Até o início da década de 70, a dilatometria foi o método padrão utilizado. Baseava-se na mudança de volume específico resultante da fusão completa da gordura em uma determinada temperatura. Essa alteração de volume era medida por dilatometria. Entretanto, essa metodologia é muito demorada (RIBEIRO, et al., 2009).

A espectrometria de ressonância magnética nuclear é atualmente o método de escolha para a determinação do conteúdo de gordura sólida. O método se baseia nas diferenças entre os decaimentos de energia das fases sólida e líquida de uma gordura quando exposta a um intenso pulso de radiofrequência. A medida da intensidade da energia em vários pontos de decaimento permite a determinação da quantidade de prótons presentes nas fases sólida e líquida. O método de ressonância magnética nuclear é mais rápido, mais preciso e fornece resultados mais próximos ao teor absoluto de gordura sólida em relação a técnicas como dilatometria e análise térmica diferencial. (CHIU; GIOIELLI, 2002).

O conteúdo de gordura sólida influencia significativamente na disponibilidade de aplicação de óleos e gorduras. A quantidade de cristais de gordura na mistura é responsável por muitas características do produto, incluindo aparência geral, facilidade de envase, propriedades organolépticas, exsudação de óleo e espalhabilidade ou consistência (ALMEIDA, 2008).

3.1.3.3 Consistência

A reologia de um sistema de gordura é determinada por sua consistência e textura (GHOTRA, et al., 2002).

A textura é definida como a manifestação sensorial da estrutura de um alimento e a maneira na qual esta reage à aplicação de uma força (CHIU; GIOIELLI, 2002). Alguns dos atributos sensoriais identificados como descritivos da textura de alimentos sólidos são: consistência, dureza, elasticidade, coesividade e mastigabilidade (CHIU; GIOIELLI, 2002). A mudança da consistência em uma faixa de temperatura é denominada plasticidade (ERICKSON; ERICKSON, 1995).

A textura medida como consistência ou plasticidade é uma das características mais importantes dos produtos gordurosos é primariamente determinada pelas propriedades físicas dos óleos e gorduras. (CHIU; GIOIELLI, 2002).

Alimentos ricos em lipídeos são constituídos por uma rede cristalina muito fina de partículas e macromoléculas sustentadas por uma grande variedade de forças intermoleculares e coloidais. Sua textura, estabilidade, e funcionalidade são fortemente influenciadas pelo grau dessas interações. As propriedades de espalhabilidade, cremosidade, maciez, dureza e de gorduras estão relacionados com as características reológicas de seus componentes e também aos efeitos do aquecimento nas propriedades físico-químicas das matrizes lipídicas (RIBEIRO, et al., 2009).

As propriedades reológicas das gorduras plásticas podem ser determinadas através de testes que aplicam pequenas ou grandes deformações. Estes últimos utilizam penetrômetro de cone com compressão uniaxial. Parâmetros como índice de dureza (HI) e *yield value* podem ser obtidos dessas medidas. (MARANGONI; ROUSSEAU, 1998).

O termo dureza é definido como a força aplicada sobre uma área de penetração. No entanto, o parâmetro *yield value* é a mais utilizada para interpretar a consistência de gorduras (RIBEIRO, et al., 2009).

O Parâmetro *yield value* foi descrito por Haighton (1959), devido à dificuldade em realizar comparações de medidas de dureza em gorduras, margarinas e produtos gordurosos, obtidas por penetrômetros de cone e outros instrumentos reológicos.

O *yield value* é influenciado diretamente pela cristalização das gorduras e corresponde à resistência da gordura à deformação, ou seja, é a força aplicada por unidade de área capaz de causar deformação na gordura. As gorduras comportam-se como sólidos rígidos até que a tensão de deformação exceda o *yield value*, quando fluem como um líquido viscoso (MING; GIOIELLI; SOLIS, 2002).

Segundo Haighton (1959), é possível classificar as gorduras desde muito macias até muito duras, a determinada temperatura de aplicação, em função da propriedade subjetiva da espalhabilidade (Tabela 4).

Tabela 4- Classificação de produtos gordurosos segundo o *yield value*.

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

Fonte: HAIGHTON, 1959

3.1.3.4 Viscosidade

Outro parâmetro fundamental, obtido no estudo reológico é a viscosidade, que é utilizada para caracterização e avaliação da textura de alimentos líquidos. É uma simples análise que está sendo muito aplicada para determinar o comportamento de soluções, suspensões e misturas (SANTOS et al., 2005).

Qualquer que seja a forma de obtenção ou emprego dos óleos vegetais, o conhecimento da viscosidade, assim como outra propriedade termofísica, é de fundamental importância para a execução das etapas de projeto de equipamentos e de processos ou mesmo para especificação do produto (BROCK, et al., 2008).

Os óleos são misturas de Triacilgliceróis (TAGs), assim, a viscosidade vai depender da natureza destes componentes presentes no óleo. Existe uma elevada correlação entre a viscosidade dos óleos e a composição dos ácidos graxos (KIM, et al., 2010; SIDDIQUE, et al., 2010).

Os óleos vegetais devem sua viscosidade relativamente alta às forças intermoleculares de atração entre as longas cadeias das suas moléculas de glicerídeos. A viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia de ácidos graxos de triglicerídeos e diminui com a insaturação. Cada ligação dupla com uma configuração cis causa uma torção na cadeia linear, e a presença das ligações duplas não permite que as moléculas de ácidos graxos se encaixem, conseqüentemente, interferem no empacotamento no estado cristalino. Assim, a viscosidade é uma função da dimensão e orientação das moléculas (KIM, et al., 2010; SIDDIQUE, et al., 2010; SANTOS, et al., 2005).

Os valores de viscosidade dos óleos são obtidos experimentalmente em laboratório, utilizando-se viscosímetro, que mede o tempo que determinada quantidade de fluido leva para escoar através de um pequeno tubo (capilar) a uma temperatura constante (COSTA, 2006).

Os viscosímetros são selecionados de acordo com a sua geometria, faixas de viscosidade e taxas de cisalhamento necessárias para o estudo. Os critérios para a escolha devem envolver, sobretudo, a natureza do material; se é de baixa ou alta viscosidade; se é elástico ou não e a dependência da temperatura na viscosidade, dentre outros (POSSA e POSSA, 2000).

Outro equipamento para a determinação da viscosidade é o reômetro. Estes são capazes de avaliar materiais cujo tamanho das partículas varia de centímetros a microns, os quais podem ser classificados, quanto ao seu tipo: rotacional, cilindro concêntrico, extencional, óptico e capilar (COSTA, 2006).

3.1.4 Tecnologias de modificação de óleos e gorduras

A maioria dos óleos e gorduras oferecem uma aplicação limitada em seus estados naturais, devido à sua particular composição de ácidos graxos e triacilgliceróis. Atualmente, os processos de modificação de óleos e gorduras têm sido realizados por hidrogenação, fracionamento, interesterificação e mistura. Estes processos modificam as propriedades físicas e químicas originais (RIBEIRO, et al., 2009; ZÁRUBOVÁ, et al., 2010).

3.1.4.1 Mistura, hidrogenação e fracionamento

A mistura é o método mais simples de modificação de óleos e gorduras. Os requisitos para a aplicação de gorduras em diversos produtos, têm se tornado cada vez mais sofisticado. Contudo, há poucas formas pelas quais as especificações adequadas podem ser atingidas simplesmente utilizando-se a mistura de óleos e gorduras naturais. Outras técnicas de modificação precisam ser utilizadas para um ou mais componentes da mistura a fim de alcançar as especificações comerciais dos produtos a um menor custo (CHIU; GIOIELLI, 2008).

Outro processo de transformação é a hidrogenação, que é um processo químico que consiste na adição de átomos de hidrogênio a ligações insaturadas entre carbonos formadores de cadeia de ácidos graxos. A indústria geralmente utiliza processos de hidrogenação parcial, que promovem saturação incompleta das cadeias de ácidos graxos (SEMA, 2002).

É realizada com o intuito de modificar a composição, estrutura e consistência de um óleo. Seu resultado é a redução do grau de insaturação do óleo e aumento de seu ponto de fusão, associado ao aumento da estabilidade oxidativa e funcionalidade das frações semi-sólidas produzidas. (RIBEIRO, et al., 2007).

Apesar dessas vantagens, no processo de hidrogenação parcial a formação de ácidos graxos trans é inevitável. Uma proporção significativa de duplas ligações cis são isomerizadas através de conversão cis-trans e de

mudança posicional ao longo da cadeia. O conteúdo de isômeros trans vai depender das condições utilizadas no processo. (RIBEIRO, et al., 2007; ADHIKARI, et al., 2010; DHAKA, et al., 2011).

No passado, a formação destes compostos foi considerada vantagem tecnológica, uma vez que, devido a seu maior ponto de fusão em relação aos correspondentes isômeros cis, favorecem a criação dos níveis de sólidos desejáveis das gorduras hidrogenadas (RIBEIRO, et al., 2007).

Porém, vários estudos relataram uma relação entre ácidos graxos trans e riscos de doenças cardiovasculares, câncer de mama, diminuição do período de gravidez, distúrbios do sistema nervoso e da visão em recém-nascidos, obesidade, diabetes, dentre outros (ADHIKARI, et al., 2009; DINÇ, et al., 2011).

Portanto, devido ao problema das gorduras trans geradas pela hidrogenação parcial, a indústria alimentícia está procurando estratégias para alterar a composição de triacilgliceróis nos óleos e gorduras e reduzir estes ácidos graxos à níveis apropriados (VERECKEN, et al., 2010).

Uma estratégia para reduzir ou eliminar o conteúdo de trans nas gorduras para margarinas e *shortenings* é a mistura de óleos totalmente hidrogenados, sem nenhum isômero trans, com óleos líquidos não hidrogenados, naturalmente sem isômeros trans. A dureza e espalhabilidade dos produtos devem ser ajustadas variando a proporção de sólidos e líquidos na mistura (ALMEIDA, 2008; RIBEIRO, et al., 2007).

Outro processo alternativo é o fracionamento, que se baseia nas diferenças dos pontos de fusão dos componentes triglicéridos e glicéridos parciais. É um processo de separação termomecânica, onde os triglicéridos de alta e baixa fusão são separados por cristalização parcial, seguida de filtração (ZALIHA, et al. 2004).

3.1.4.2 Interesterificação

Recentemente, a interesterificação de óleos e gorduras comestíveis tem sido considerada uma ótima alternativa para a produção de gorduras comerciais livres de ácidos graxos trans e para melhoria das propriedades físicas de fusão e cristalização (RIBEIRO, et al., 2007; RESHMA, et al., 2008; SILVA, et al., 2009; MENG, et al., 2011, ZHU, et al., 2012).

A interesterificação envolve a redistribuição dos ácidos graxos entre os triacilgliceróis, podendo ocorrer dentro da mesma molécula ou entre moléculas diferentes. O produto modificado resultante é chamado de lipídeo estruturado e apresenta a mesma composição em ácidos graxos do material inicial, mas a composição em triacilgliceróis e as propriedades físicas, como ponto de fusão, curva de sólidos, espalhabilidade e estrutura cristalina, podem ser alteradas. (GUNSTONE, 2001; OSBORN; AKOH, 2002).

A interesterificação pode ser conduzida quimicamente ou pela via enzimática. Na interesterificação química, alquilatos metálicos (ex.: metóxido de sódio) ou alquilatos de liga metálica são utilizados como catalisadores para promover a reorganização dos ácidos graxos na molécula do triacilglicerol. Na enzimática, são utilizados biocatalisadores, tais como lipases microbianas (GHOTRA, et al., 2002).

Os catalisadores mais usados são os alquilatos metálicos (metóxido ou etóxido de sódio), seguidos dos metais sódio, liga sódio-potássio e dos hidróxidos de sódio ou potássio em combinação com glicerol, apresentados na Tabela 5 (GIOIELLI, 1998).

A interesterificação química pode ser aleatória ou dirigida. Na interesterificação dirigida um dos componentes é removido da mistura de reação, que é resfriada, fazendo com que ocorra a cristalização dos triacilgliceróis (geralmente os trissaturados) de elevados pontos de fusão na fase líquida. Tais condições perturbam o equilíbrio da fase líquida direcionando a reação para formar frações do componente de maior ponto de fusão. Na interesterificação aleatória, todos os triacilgliceróis estão na fase líquida ocasionando a redistribuição completa dos ácidos graxos em todos os

triacilgliceróis (MARANGONI; ROUSSEAU, 1995; WILLIS; MARANGONI, 1999; GHOTRA, et al., 2002).

Tabela 5 Catalisadores utilizados para interesterificação.

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

Fonte: GIOIELLI, 1998

No processo químico, óleos e gorduras, isentos de umidade, são aquecidos e o catalisador é adicionado em proporções apropriadas (0,1 a 0,5%), de forma a ocorrer sua rápida e completa dispersão na matéria-prima. A reação é conduzida por intervalo de tempo pré-determinado e finalizada mediante a adição de água, que promove a inativação do catalisador. Fatores que podem influenciar a reação incluem intensidade de agitação, temperatura, tempo, catalisador e qualidade da matéria prima (RIBEIRO, et al.,2007; GRIMALDI, et al., 2005).

Com relação à matéria prima, o óleo a ser modificado deve estar seco e bem refinado (baixos índices de acidez e de peróxido), visto que a água, ácidos graxos livres e peróxidos atuam como veneno dos catalisadores (RIBEIRO, et al.,2007; GRIMALDI, et al., 2005). A Tabela 6 apresenta o efeito dos venenos sobre os catalisadores.

O metilato de sódio é normalmente usado na proporção de 0,2-0,4% em relação ao óleo e apresenta as seguintes vantagens: fácil manuseio, baixo preço, inicia a reação em temperaturas baixas como 50-70°C e podem ser facilmente removidos após a reação por lavagem com água. Contudo, é tóxico e altamente reativo, devendo ser manuseado com cuidado. Para evitar perda na qualidade do catalisador, é importante evitar contato com umidade e ar,

mantendo-o em recipientes fechados em condições de baixa temperatura e umidade, até o momento do uso (GIOIELLI, 1998).

Tabela 6 Inativação de catalisadores de interesterificação.

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

Fonte: GIOIELLI,1998.

O mecanismo de reação de interesterificação química (Figura 4) envolve, inicialmente, a formação de um ânion diglicerinato, a partir do catalisador metóxido de sódio. Em função da polaridade, o ânion diglicerinato se aproxima da carbonila de uma ligação éster de um triacilglicerol, formando um complexo instável com cinco ácidos graxos. Este complexo, ao regenerar o triacilglicerol e o ânion diglicerinato, pode promover a troca ao acaso dos radicais acil presentes, provocando, então, a interesterificação. Este rearranjo prossegue até que seja atingido o equilíbrio químico, quando a distribuição dos ácidos graxos os triacilgliceróis é totalmente ao acaso (BOCKISCH, 1998; MARANGONI; ROUSSEAU, 1995).

A interesterificação pode ocorrer sem o uso de catalisador, a altas temperaturas (300°C ou mais). Porém, este processo é lento e várias outras reações ocorrem, como a polimerização e a isomerização (GIOIELLI, 2000).

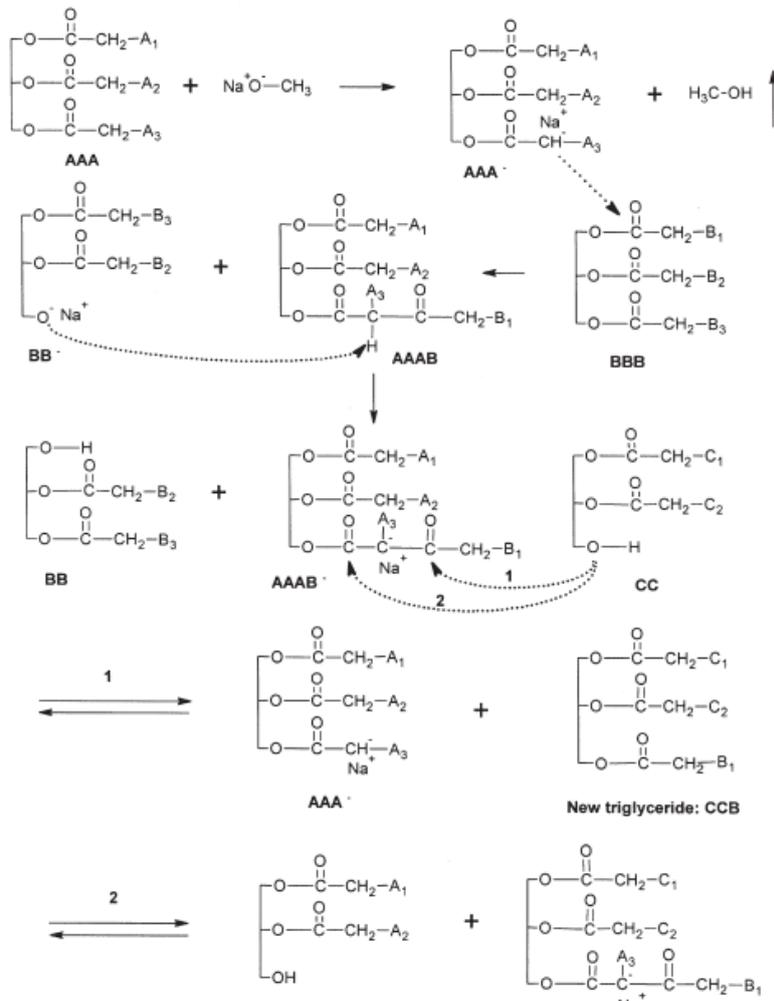


Figura 4 Mecanismo da reação da interesterificação química com metóxido de sódio como catalisador

Fonte: LIU, 2004

Sob a perspectiva de custo e aplicação em larga escala, a interesterificação química parece ser o método mais atrativo. Contudo, sob a perspectiva de produzir lipídios com composições muito específicas para aplicações funcionais e medicinais, os métodos de interesterificação enzimática são mais interessantes (SILVA, et .al., 2008).

A interesterificação de óleos e gorduras pode ser aplicada por diversas razões: para influenciar o comportamento na fusão, fornecendo consistência desejada em temperatura ambiente e de refrigeração; para melhorar ou modificar o comportamento cristalino, de forma a facilitar os processos de produção e, para diminuir a tendência à recristalização durante a vida útil do produto (RIBEIRO, et al., 2007).

Diversos estudos têm sido realizados para avaliar a influência da interesterificação química nas propriedades físico-químicas de óleos e gorduras e suas misturas. Dentre esses estudos estão os trabalhos de PETRAUSKAITE, et al., 1998 (estearina de palma e óleo de soja), LIDA, et al., 2002 (óleo de girassol, óleo de palma e palmiste), RODRIGUES; GIOIELLI, 2003 (gordura de leite e óleo de milho). KIM, et al., 2008 (azeite de oliva e gordura totalmente hidrogenada), SILVA, et al., 2009 (banha e óleo de soja) SILVA, et al., 2010 (estearina de palma e azeite de oliva) dentre outros.

Todos esses estudos tinham como objetivo obter lipídios estruturados com características apropriadas para a formulação de margarinas, *shortenings* e *spreads*.

Shortenings são gorduras comestíveis comercialmente preparadas para uso em frituras, produtos de panificação, e com ingrediente em recheios, gelados entre outros itens. São formulados pela mistura de diferentes tipos de gorduras. É uma gordura plástica altamente funcional, preparada sob leve refrigeração, plastificando e temperando corretamente a mistura de óleos e gorduras fundidos (METZROTH, 2003).

A plasticidade de um shortening se deve a presença da fase líquida e sólida, onde a fase sólida deve estar finamente dispersa em toda matriz sólido-líquido e unida por forças internas de coesão em uma adequada proporção, formando uma matriz cristalina tridimensional assim, a fase sólida retém a porção líquida, conferindo plasticidade e rigidez ao sistema (KARABULUT; TURAN, 2006). Um desempenho satisfatório dessas gorduras depende principalmente da consistência e de sua estrutura cristalina, sendo que consistência depende da razão de sólido para líquido a diferentes temperaturas (REDDY; JEYARANI, 2001).

As margarinas são emulsões do tipo água em óleo, onde a fase aquosa esta dispersa de forma contínua em forma de gotas na fase oleosa. A fase oleosa é composta pela gordura, aromas, vitaminas lipossolúveis, emulsificantes e carotenos; a fase aquosa é composta por água, sais, leite ou leite em pó e conservantes (WASSEL; YOUNG, 2007; BOLCKISCH, 1998).

Na indústria de margarinas e gorduras vegetais existe uma faixa de variação permitida em relação ao conteúdo de gordura sólida do produto final. Esta faixa costuma ser mais estreita para produtos de mesa e mais ampla para produtos industriais, podendo variar por tipo de produto ou entre as diferentes empresas, sendo também diferente entre as temperaturas consideradas. Em temperaturas menores a variação aceitável é maior e, em temperaturas maiores, a variação deve ser menor (BLOCK, 1997).

Spreads são margarinas com conteúdo de gordura reduzido. O regulamento do conselho 2991/94 da comunidade europeia define margarina como uma emulsão com teor de gordura entre 80 a 90%. No Brasil o teor máximo é de 95% (GUNSTONE; HARWOOD e DIJKSTRA, 2007; BRASIL, 1997).

Nos Estados Unidos, o termo "spread" é comumente usado para os produtos que contêm menos gordura do que a margarina, entretanto, não há nenhuma norma Federal. O termo "margarina diet" é utilizado para a "halvarina" contendo 40% de gordura, porém, mais uma vez, não há uma norma federal para este tipo de produto (GUNSTONE; HARWOOD e DIJKSTRA, 2007).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA PRIMA

Foram utilizados como matéria prima azeite de patauá bruto, obtido de cooperativas dos municípios de Salvaterra e Cametá, e estearina de palma refinada fornecida pela Companhia Refinadora da Amazônia (AGROPALMA - PA). As matérias primas foram acondicionadas à -10 °C, em frascos de 500 mL até a sua posterior utilização.

4.2 METODOLOGIA

As amostras foram preparadas por meio de misturas binárias de estearina de palma e azeite de patauá nas proporções mencionadas na Tabela 7, após fusão completa das gorduras individuais à temperatura de 60-70 °C. Em seguida as misturas foram homogeneizadas por 10 minutos e armazenadas sob refrigeração.

Tabela 7 Planejamento experimental da mistura binária estearina de palma e azeite de patauá.

Mistura (estearina: patauá)	Proporções (%p/p)
1	(30:70)
2	(40:60)
3	(50:50)
4	(60:40)

4.2.1 Interesterificação Química

Para a reação de interesterificação, 100g da mistura foi previamente submetida à secagem em balão de três bocas com agitação magnética, sob pressão reduzida, em banho de água a 80-85°C por 30 minutos. A essa mistura foi adicionado 1% (m/m) de catalisador metóxido de sódio.

A reação de interesterificação foi realizada sob agitação magnética constante, pressão reduzida (20-30 mm Hg), a 65-70°C no próprio balão de três bocas imerso em banho de água a 70 °C, por 1 h (Figura 5). Para interromper a reação foi adicionado 5 mL de água destilada à 60°C. Finalmente efetuou-se a filtração a quente sob vácuo utilizando-se papel de filtro e sulfato de sódio anidro para a retenção da umidade.

Após a filtração a amostra foi novamente submetida à secagem a 80-85°C, sob pressão reduzida por 30 minutos.

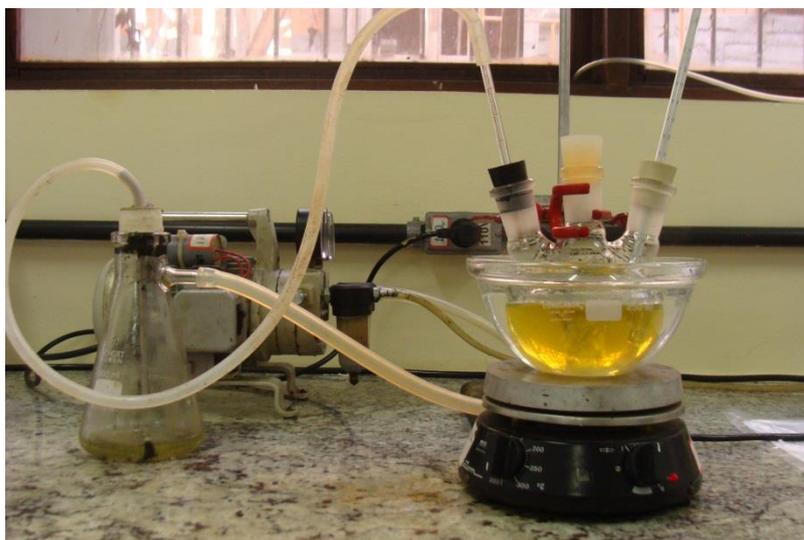


Figura 5 Esquema experimental da reação de interesterificação química realizada em laboratório.

4.2.1.1. Testes preliminares

Os testes relacionados à reação de interesterificação química foram conduzidos variando a concentração de metóxido de sódio em 0,2 0,5 e 1%.

As análises utilizadas para a avaliação da reação foram ponto de fusão e conteúdo de gordura sólida. A acidez também foi determinada antes e após a reação.

4.2.2 Propriedades físico-químicas e reológicas

4.2.2.1 Composição em ácidos graxos

A composição de ácidos graxos foi determinada pela conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos (FAMES) com base no método proposto por Rodrigues *et al.* (2010) e detectados utilizando cromatografia gasosa (Varian modelo CP 3380) equipado com um detector de ionização de chama e com uma coluna capilar CP-Sil 88 (comprimento 60 m, diâmetro interno 0,25 mm, espessura 0,25 mm; Varian Inc., EUA) . As condições de operação foram: hélio como gás de arraste com vazão de 0,9 mL / min, um detector FID a 250 ° C, um injetor (split razão de 1:100) a 245 ° C, um volume de injeção de 1 µL. A temperatura programada da coluna: 4 min a 80 ° C e um aumento subsequente a 220 ° C a 4 ° C / min. Os picos de ácidos graxos individuais foram identificados por comparação dos tempos de retenção com os de misturas conhecidas de padrão de ácidos graxos (74X Nu-check-prep, Inc., EUA), executados sob as mesmas condições operacionais. Os resultados foram expressos em porcentagem relativa do total de ácidos graxos.

4.2.2.2 Composição em Triacilgliceróis

Foi determinado através do programa Próleos. O programa baseia-se em equações matemáticas que buscam prever a porcentagem molar dos triacilgliceróis presentes em óleos vegetais, a partir da composição em ácidos graxos destas amostras, que são a base da hipótese de distribuição 1,2,3 randômica (ANTONIOSI FILHO, 1995).

4.2.2.3 Índice de acidez

Foi determinado por titulação, utilizando o hidróxido de sódio 0,1N, e fenolftaleína como indicador, segundo o método oficial Ca 5a-40 AOCS (1995)

4.2.2.4 Índice de Peróxido

Para determinação do índice de peróxido, foi empregado o método titulométrico, tendo como solução titulante o tiosulfato de sódio 0,01 M, obedecendo-se à metodologia oficial Cd 8-53 da AOCS (1997).

4.2.2.5 Índice de iodo

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

4.2.2.6 Umidade

Determinado de acordo com o método oficial Ca – 2c - 25, segundo as normas da AOCS (1997).

4.2.2.7 Ponto de fusão

O ponto de fusão das amostras 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 (2004).

4.2.2.8 Consistência

A consistência das amostras foi determinada utilizando texturômetro microprocessado e automático, QTS – 25 (BROOKFIELD, USA), operando em interface com um microcomputador, através do software *Texture Pro*® versão 2.1. As misturas foram aquecidas em banho termostático (60-70°C), para a fusão completa dos cristais, e acondicionadas em recipientes de 50 mL. A amostra foi acondicionada por 24 horas (no mínimo) à 5°C, para determinação da consistência a 5°C, e à 10°C, para a determinação a 10°C.

A análise de consistência foi efetuada por meio de teste de penetração utilizando um probe cônico de acrílico com ponta não truncada e ângulo de 45°. Os testes foram operados nas seguintes condições (D'AGOSTINI *et. al.*, 2000):

Retorno ao início;

Distância = 10 mm;

Velocidade = 120 mm/min;

Tempo = 5 s;

Determinação da força de compressão (Kgf).

Triplicata.

Para realizar a conversão dos dados de penetração em um parâmetro independente de peso e do tipo de cone, foi utilizada a equação 1 proposta por Haighton (1959), para o cálculo do “yield value”:

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

Onde:

C = “yield value”, em gf/cm²

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

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

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

Considerando as condições dos testes de compressão realizados com o analisador de textura, a equação assume a seguinte forma (2):

$$C = 4700.(W / 100)^{1,6} \quad (2)$$

Onde:

C = “yield value”, em gf/cm²

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

4.2.2.9 Conteúdo de gordura de sólida

O conteúdo de gordura sólida foi analisado por ressonância magnética nuclear, segundo método oficial 23 Cd 16b- 93 AOCS (2004).

4.2.2.10 Reologia (viscosidade)

O comportamento reológico das misturas foi analisado através de um reômetro (marca BROOKFIELD, modelo *R/S plus*) utilizando o sistema cone placa (C50-1, gap 0,6). Os ensaios reológicos foram realizados em duplicata, nas temperaturas de 10 a 30°C. Foram aplicadas taxas de cisalhamento na faixa de 0-360 s⁻¹ sob condições de cisalhamento estacionário para amostras

das quais a tensão de cisalhamento resultante foi obtida.

4.2.3 Análise Estatística

Aos resultados obtidos referentes às misturas e às reações de interesterificação química foi aplicada regressão múltipla, do tipo linear e quadrático, representado pelas seguintes equações:

$$y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 \text{ (linear); } \quad y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{12}x_1x_2 \text{ (quadrático)}$$

Onde:

y = resposta

β = coeficientes gerados por regressão múltipla

x = proporção dos componentes

Foi utilizado o programa STATISTICA 8.0, que permitiu a obtenção dos coeficientes para o modelo, além de apresentar seus níveis de significância, coeficientes de determinação e análise de variância.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TESTES PRELIMINARES

Foram realizados testes de interesterificação na mistura 30/70, variando a concentração de catalisador.

Os resultados referentes ao conteúdo de gordura sólida da mistura (estearina/patauá) na proporção 30/70 antes e após a reação, não apresentaram diferença significativa impossibilitando utilizar essa análise como parâmetro de escolha da concentração de catalisador.

O ponto de fusão foi a propriedade utilizada como parâmetro para verificar a ocorrência da randomização dos ácidos graxos promovida pela interesterificação, visto que essa propriedade é modificada depois desse processo químico. É uma das mais rápidas e simples técnicas, embora em alguns casos, as mudanças sejam tão pequenas que podem estar na faixa do erro experimental (GIOIELLI, 1998).

A acidez das misturas também foi determinada antes e após da reação, pois o azeite de patauá apresentava teores elevados de ácidos graxos livres.

Os resultados referentes ao ponto de fusão e acidez estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 Ponto de fusão e acidez da mistura de estearina de palma e azeite de patauá antes e após a interesterificação em diferentes concentrações de catalisador.

Concentração do catalisador	Ponto de fusão (°C)	Acidez*
Controle (EP 30/70)	23,63 ± 0,26	2,64 ± 0,04
0,2%	23,30 ± 0,19	1,75 ± 0,07
0,5%	23,60 ± 0,21	0,66 ± 0,03
1%	19,60 ± 0,15	0,05 ± 0,00

* g ácido oléico/100g amostra

De acordo com a Tabela 8 verificou-se que a reação com 0,2 e 0,5 % de catalisador não alterou o ponto de fusão da mistura estearina e patauá na proporção 30/70. Entretanto, o ponto de fusão variou consideravelmente na concentração de 1%.

Verificou-se também a diminuição nos valores de acidez (de 2,64 a 0,05%) com o aumento da concentração do catalisador. Logo, a concentração de 1% de metóxido de sódio provocou maior redução na acidez.

Além da variação no ponto de fusão e na acidez, também foi levado em consideração a alteração da cor da amostra durante a interesterificação. Segundo Gioielli (1998), a mudança visual que ocorre durante interesterificação é o desenvolvimento de coloração marrom que se intensifica com o progresso da reação. Normalmente a reação é processada por período de tempo fixo (0,5 - 1 h) após o aparecimento da cor escura. No presente estudo, essa alteração de cor foi visivelmente mais intensa na amostra contendo 1% de catalisador.

Diante disso, a concentração de 1% de metóxido de sódio foi selecionada para a realização dos experimentos.

Os parâmetros tempo e temperatura foram fixados em 60 minutos e 70°C respectivamente. Utilizou-se essa temperatura baixa visando maior conservação das propriedades nutricionais do óleo bruto de patauá.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

5.2.1 Composição em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos das misturas antes da interesterificação foi obtida através da composição dos componentes puros de acordo com as proporções analisadas.

A composição em ácidos graxos das matérias-primas puras e suas misturas antes e após a interesterificação química estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 Composição em ácidos graxos (g/100g) do azeite de patauá e estearina de palma e suas misturas antes a após a intereterificação química.

AG	Estearina	30/70 antes IQ	30/70 após IQ	40/60 antes IQ	40/60 após IQ	50/50 antes IQ	50/50 após IQ	60/40 antes IQ	60/40 após IQ	Patauá
C8:0	0,05	0,02	0,20	0,02	0,84	0,03	0,38	0,03	1,29	---
C10:0	0,07	0,02	0,02	0,03	0,10	0,03	0,10	0,04	0,11	---
C12:0	0,91	0,27	0,26	0,36	1,06	0,45	1,12	0,54	1,02	---
C14:0	1,11	0,41	0,39	0,51	0,86	0,61	0,98	0,71	0,93	0,11
C15:0	0,05	0,27	0,23	0,24	0,25	0,21	0,2	0,18	0,15	0,37
C16:0	44,56	23,02	23,17	26,09	26,98	29,17	30,65	32,25	37,45	13,79
C16:1	0,12	0,45	0,38	0,40	0,50	0,35	0,41	0,31	0,30	0,59
C17:0	0,09	0,03	0,08	0,04	---	0,05	0,07	0,06	0,08	---
C18:0	4,76	2,91	3,09	3,17	2,67	3,44	3,24	3,7	3,75	2,11
C18:1	40,09	66,83	66,34	63,01	59,36	59,19	54,37	55,37	48,3	78,29
C18:2	7,66	5,62	5,12	5,91	6,66	6,21	7,96	6,5	6,19	4,75
C18:3	0,35	0,10	0,13	0,14	---	0,17	---	0,21	---	---
C20:0	0,19	0,06	0,07	0,08	0,72	0,10	0,55	0,12	0,44	---
Σ Saturados	51,6	27,01	27,51	30,54	33,48	34,09	37,29	37,63	45,22	16,38
Σ Monoinsaturados	40,21	67,28	66,72	63,41	59,86	59,54	54,78	55,68	48,6	78,88
Σ Poliinsaturados	8,01	5,72	5,25	6,05	6,66	6,38	7,96	6,71	6,19	4,75
Iodo	50,95	70,95	69,61	68,1	65,89	65,24	63,66	62,38	54,91	79,52

A composição em ácidos graxos da estearina de palma apresentou diferenças com os resultados publicados na literatura (SONODA et al., 2004; SOARES, et al., 2009; SILVA, et al., 2009; CAMPBELL, S.D.; GOLF, H.D.; ROUSSEAU, D., 2002; JEYARANI, T.; KHAN, I.K. KHATOON, S., 2009) em relação aos valores de ácido palmítico e oléico.

Em geral, os teores apresentados na literatura estão na faixa de 50-65% e 19-35% respectivamente, enquanto que a deste estudo foi de 44,46% de palmítico e 40,09% de oléico. Segundo Gunstone; Harwood e Dijkstra, 2007 o teor de ácido palmítico na estearina de palma varia entre 47,2 a 73,8% e o de ácido oléico entre 15,6 a 37%.

A composição em ácidos graxos da estearina de palma pode variar em função da origem da matéria-prima, considerando a região e o continente, época do ano e das condições de processos empregados durante o fracionamento do óleo de palma (GEE, 2007).

A estearina de palma do presente estudo é constituída principalmente por ácidos graxos saturados (51%), sendo predominante o ácido palmítico, e insaturados apresentando cerca de 48% destacando-se o ácido oléico. Essa versatilidade em ácidos graxos e também triacilgliceróis da estearina de palma a qualifica como boa matéria prima para a interesterificação, produzindo uma variedade de produtos, tais como margarina, gordura vegetal, biscoitos, sorvetes, chocolates, bolos e outros (AINI; MISKANDAR, 2007).

O azeite de patauá, ao contrário, apresenta elevada quantidade de ácidos graxos insaturados (88,63%), destacando-se os ácidos graxos monoinsaturados como o ácido oléico (78,29%). Estes resultados estão de acordo com a literatura (LINS, et al., 2011; MONTÚFAR, et al., 2009).

A adição de azeite de patauá à estearina de palma provocou uma redução no teor de ácidos graxos saturados. A adição de 40% de azeite de patauá à gordura provoca uma diminuição de 51% para cerca de 37% em ácidos graxos saturados. Conseqüentemente, o elevado teor de ácidos graxos insaturados presentes no azeite de patauá, proporcionou a obtenção de misturas com bons teores desses compostos (entre 60 e 70%) considerando as

proporções analisadas.

LINS, et al., 2011, caracterizando química e nutricionalmente o polpas do fruto de buriti e patauá , quanto aos teores de ácidos graxos, tocoferóis e composição nutricional, concluíram que o azeite de patauá pode ser considerado saudável com níveis consideráveis de tocoferóis quando comparado a outros frutos, além de possuir uma boa relação de ácidos graxos saturados e insaturados (18,5: 81,5) similar ao azeite de oliva.

Deste modo, a adição do óleo vegetal a gordura, contribuiria não só para melhorar as características físicas de um possível produto, como também suas propriedades nutricionais (ROUSSEAU et al., 1996).

Os valores obtidos para o índice de iodo estão em conformidade com o grau de insaturação da estearina e azeite de patauá, bem como de suas proporções nas misturas. O índice de iodo da estearina varia entre 22 a 49 (GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.DIJKSTRA, 2007).

O índice de iodo é uma propriedade química de óleos e gorduras que reflete seu grau de insaturação e sua determinação é importante para classificação de óleos e gorduras e para o controle de alguns processamentos (RACT, 2006; CECCHI, 2003).

A composição em ácidos graxos das misturas após a reação é semelhante a composição das misturas antes do processo químico, confirmando que a interesterificação química, não altera a composição em ácidos graxos. Com exceção para a mistura contendo 60% de estearina e 40% de óleo, onde verifica-se alterações consideráveis no teor de dois ácidos graxos (palmítico e oléico).

Segundo GAMBOA, O.W. D e GIOIELLI, L.A., 2006, as diferenças obtidas podem ser atribuídas a variações decorrentes dos métodos experimentais empregados.

5.2.2 Composição em Triacilgliceróis.

As composições em triacilgliceróis das misturas após a interesterificação química, obtidas teoricamente estão apresentadas nas Tabelas 10, 11, 12 e 13.

Tabela 10 Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura de estearina de palma e azeite de patauá (30/70) após a interesterificação química.

TAGs	Após IQ	Nº carbonos	Após IQ
PPP (48.0)	1,33	48	1,33
PPS (50.0)	0,53	50	12,87
PPO (50.1)	11,45	52	41,4
PPL (50.2)	0,88	54	44,4
PSO (52.2)	3,05		
POO (52.2)	32,78		
POL (52.4)	5,06		
PLL (54.1)	0,19		
SSO (54.2)	0,2		
SOO (54.3)	4,37		
OOO (54.3)	31,96		
OOL (54.5)	7,27		
OLL (54.6)	0,56		

TAGs, Triacilgliceróis; P, ácido palmítico; S, ácido esteárico; O, ácido oleico; L, ácido linoleico; IQ, interesterificação química.

Tabela 11 Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura de estearina de palma e azeite de patauá (40/60) após a interesterificação química.

TAGs	Após IQ	Nº carbonos	Após IQ
PPP (48.0)	2,24	48	2,24
PPS (50.0)	0,67	50	17,13
PPO (50.1)	14,8	52	43,62
PPL (50.2)	1,66	54	37,03
PSO (52.2)	2,93		
POO (52.2)	32,9		
POL (52.4)	7,32		
PLL (54.1)	0,41		
SSO (54.2)	0,14		
SOO (54.3)	3,24		
OOO (54.3)	24,61		
OOL (54.5)	8,09		
OLL (54.6)	0,90		

TAGs, Triacilgliceróis; P, ácido palmítico; S, ácido esteárico; O, ácido oleico; L, ácido linoleico; IQ, interesterificação química.

Tabela 12 Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura de estearina de palma e azeite de patauá (50/50) após a interesterificação química.

TAGs	Após IQ	Nº carbonos	Após IQ
PPP (48.0)	3,23	48	3,23
PPS (50.0)	1,02	50	20,74
PPO (50.1)	17,19	52	44,38
PPL (50.2)	2,52	54	31,65
PSS (52.0)	0,11		
PSO (52.2)	3,64		
POO (52.2)	31,04		
POL (52.4)	8,93		
PLL (54.1)	0,65		
SSO (54.2)	0,19		
SOO (54.3)	3,25		
OOO (54.3)	18,99		
OOL (54.5)	7,99		
OLL (54.6)	1,16		

TAGs, Triacilgliceróis, P, ácido palmítico; S, ácido esteárico; O, ácido oleico; L, ácido linoleico; IQ, interesterificação química.

Tabela 13 Composição em triacilgliceróis (g/100g) da mistura de estearina de palma e azeite de patauá (60/40) após a interesterificação química.

TAGs	Após IQ	Nº carbonos	Após IQ
PPP (48.0)	5,99	48	5,99
PPS (50.0)	1,8	50	27,96
PPO (50.1)	23,18	52	43,49
PPL (50.2)	2,97	54	22,55
PSS (52.0)	0,18		
PSO (52.2)	4,64		
POO (52.2)	30,50		
POL (52.4)	7,66		
PLL (54.1)	0,49		
SSO (54.2)	0,23		
SOO (54.3)	3,02		
OOO (54.3)	13,63		
OOL (54.5)	4,99		
OLL (54.6)	0,63		

TAGs, Triacilgliceróis; palmítico; S, ácido esteárico; O ácido oleico; L, ácido linoleico; IQ, interesterificação química.

As misturas apresentaram triacilgliceróis que variaram entre C48 a C54, considerando o número de átomos de carbono dos ácidos graxos, sendo o C52 e C54 os principais componentes, representando em torno de 70 a 80% do total.

As propriedades funcionais das gorduras podem ser relacionadas com a

composição triacilgliceróis. Os S₃, com pontos de fusão de 54 a 65 ° C, e os S₂U, com pontos de fusão 27-42 ° C são responsáveis pelo tipo de estrutura sólida do produto. Os S₂U são importantes para as propriedades relacionadas à sensação na boca à temperatura do corpo. Os U₂S, com pontos de fusão de 1-23°C, também são importantes para as propriedades de sensação na boca e estão relacionados com a funcionalidade do produto na temperatura ambiente. Os U₃ com pontos de fusão de 1-14°C, são importantes para a maciez do produto e oferecer benefícios nutricionais dos ácidos graxos poli-insaturados (DA SILVA et al., 2010; BESSLER; ORTHOEFER, 1983; HOFFMANN, 1989; WIEDERMANN, 1978).

5.2.3 Acidez, Índice de Peróxido e Umidade.

A qualidade de óleos e gorduras utilizados como matéria prima para a interesterificação química é fundamental. Essa qualidade está relacionada com os teores de ácidos graxos livres, índice de peróxido, umidade e sabões. Estes compostos atuam como “venenos” catalíticos da reação de interesterificação, ou seja, podem provocar queda na atividade do metóxido de sódio (GRIMALDI, et. al., 2005).

Portanto, a matéria prima deve apresentar baixa concentração de ácidos graxos livres (inferiores a 0,05% em ácido oléico) para a utilização de 0,1-0,2% de metóxido de sódio como catalisador. Em casos de matrizes com acidez superior a 0,05%, torna-se necessário maior quantidade de catalisador, pois ele é inicialmente utilizado para a neutralização dos ácidos graxos livres (ROZENAAL, 1992).

A Tabela 12 apresenta os valores de acidez (AGL), índice de peróxido e umidade das misturas antes e após a interesterificação química obtidos experimentalmente.

Tabela 14 Acidez, Peróxido e Umidade das misturas antes e após a interesterificação química.

Misturas	Acidez**		Peróxido***		Umidade (%)
	Antes	Após IQ	Antes	Após IQ	Antes
Patauá	3,70 ± 0,03	----	21,94 ± 0,58	----	----
EP* (30/70)	2,64 ± 0,04	0,05 ± 0,00	16,69 ± 0,06	8,10 ± 0,31	0,10 ± 0,01
EP (40/60)	2,29 ± 0,00	0,07 ± 0,00	15,63 ± 0,09	4,21 ± 0,14	0,11 ± 0,03
EP (50/50)	1,94 ± 0,00	0,04 ± 0,01	13,29 ± 0,31	3,50 ± 0,31	0,11 ± 0,03
EP (60/40)	1,59 ± 0,01	0,06 ± 0,01	12,96 ± 0,88	1,79 ± 0,30	0,09 ± 0,00
Estearina	0,02 ± 0,01	----	4,45 ± 0,29	----	----

*EP: Estearina e Patauá ** g ácido oléico*/100g amostra; ***meq/kg

Conforme a Tabela 14 o azeite de patauá apresentou teor inicial de acidez 3,7 % e a estearina de palma 0,02%. A acidez das misturas foi influenciada pela quantidade de azeite de patauá, que é bruto e possui elevado valor de acidez, comparado à acidez da estearina que é refinada. O mesmo comportamento foi observado para o peróxido onde a estearina de palma apresentou valor de 4,45meq/kg e o óleo patauá igual a 21,94.

A acidez e o índice de peróxido das misturas diminuíram após a interesterificação química, apresentando reduções consideráveis. Essas reduções podem ser atribuídas à interação entre o catalisador (metóxido de sódio) e os ácidos graxos livres e peróxidos presentes nas amostras (GRIMALDI, et al., 2005). Sendo estes removidos na etapa de filtração juntamente com o catalisador. Assim a quantidade remanescente de catalisador seria utilizada para a randomização dos ácidos graxos nos triacilgliceróis.

A relação da quantidade de catalisador inativada pelos ácidos graxos, peróxidos e umidade é descrita por Gioielli (1998). Segundo este autor, um material com acidez igual a 0,05% (em ácido oleico) e peróxido igual a 1 meq O₂/kg), inativa 0,1 e 0,054 kg de metóxido de sódio respectivamente em 1000 kg de óleo.

Fazendo a relação para 100 g de óleo (massa utilizada neste estudo), a mistura na proporção 30% de estearina e 70% de patauá, por exemplo, que possui maior acidez, necessita de 0,528 g de metóxido para neutralizar os 2,64% de ácidos graxos livres presentes nessa mistura antes da interesterificação. Com relação aos teores de peróxido, 0,09 g de catalisador seria inativado com valor de peróxido igual a 16,69 meq O₂/kg).

Como foi adicionado 1 grama de catalisador (1% m/m), teoricamente, a quantidade de metóxido que ainda estava disponível para a reação foi aproximadamente entre 0,3 e 0,4g (ou 0,3 e 0,4%).

Portanto, mesmo utilizando maior concentração de catalisador do que normalmente é utilizado na literatura (0,2 a 0,5%), o resultado deste estudo obteve um produto com baixa acidez, dentro dos padrões exigidos pela legislação (0,3% em ácido oléico no máximo, para óleos e gorduras refinadas) (BRASIL, 2005). Ressalta-se que, neste caso, o processo de interesterificação eliminaria a etapa de refino do azeite de patauá (desacidificação) além de manter as características nutricionais (tocoferóis e esteróis) presentes naturalmente no azeite bruto no produto final.

5.2.4 Ponto de fusão

Apesar de não ser considerado um fator determinante no desenvolvimento de gorduras, a determinação do ponto de fusão é fundamental e está relacionada com a aplicabilidade (ALMEIDA, 2008).

A Tabela 15 apresenta os valores de ponto de fusão das misturas obtidos experimentalmente antes e após a interesterificação química.

Tabela 15 Ponto de fusão das misturas antes e após a interesterificação química.

Misturas	Ponto de fusão \pm DP ($^{\circ}$ C)	
	Antes IQ	Após IQ*
Estearina: Azeite de patauá		
30/70	23,63 \pm 0,15	19,6 \pm 0,26
40/60	23,73 \pm 0,15	27,7 \pm 0,21
50/50	27,63 \pm 0,15	33,1 \pm 0,17
60/40	30,20 \pm 0,17	33,7 \pm 0,70

*IQ, Interesterificação Química

De acordo com a Tabela 15, a adição do azeite de patauá à estearina provocou uma diminuição no ponto de fusão das misturas. Isso se deve a incorporação de ácidos graxos mono e poliinsaturados presentes no azeite de patauá (SILVA, *et.al.* 2010). As misturas deste estudo antes da reação apresentaram ponto de fusão na faixa de 23-30 $^{\circ}$ C e após a reação, esse intervalo aumentou para 19-34 $^{\circ}$ C.

A diminuição do ponto de fusão da mistura antes e após a interesterificação em função da adição do óleo obedece a um modelo de regressão múltipla do tipo quadrático. Os coeficientes da regressão e os coeficientes de determinação estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de Ponto de fusão e coeficientes de determinação R^2 para a mistura antes e após da interesterificação química.

Misturas	Coeficientes			
	β_1	β_2	β_{12}	R^2
Antes	57,16	27,4	- 61,67	0,9549
Após IQ	ns*	-28,7	188,33	0,9951

ns* : não significativo a $p < 0,05$; IQ = Interesterificação Química.

Segundo o modelo aplicado, as alterações ocorridas no ponto de fusão das misturas antes da reação foram dependentes da presença de estearina e patauá, enquanto que após a interesterificação, a estearina não foi significativa e o coeficiente relativo ao azeite de patauá foi negativo. A interação binária foi

significativa antes e após a reação, com coeficiente negativo e positivo respectivamente.

A ocorrência de coeficientes de interação positivos e negativos na mesma regressão reflete diferentes tipos de interação em função da proporção entre os componentes das misturas (RACT, 2009).

A interesterificação química provocou um aumento no ponto de fusão das misturas, exceto a mistura na proporção 30/70 (estearina: patauá) onde ocorreu uma diminuição. Norizzah, et al., (2004) avaliando o efeito da interesterificação química na mistura de estearina e oleína de palmiste também verificaram diminuição no ponto de fusão.

Segundo Timms (1980), a diminuição do ponto de fusão da fase gordurosa é devido à incompatibilidade química entre as moléculas dos triacilgliceróis presentes nas gorduras. Esse comportamento é denominado efeito eutético.

Entretanto, na maioria dos casos, a interesterificação acarreta o aumento do ponto de fusão do produto, mediante o aumento nos níveis de triacilgliceróis dissaturados e trissaturados. Logo, é possível a obtenção de produtos plásticos com consistência característica de *shortenings* (KOK, 1999).

Farmani, Hamedi e Safari (2008) avaliando a interesterificação química de oleína de palma com óleos de girassol e colza verificaram também, dentre outras alterações, aumento do ponto de fusão das misturas.

KARABULUT; TURAN, 2004 avaliando algumas propriedades de 15 margarinas e 10 *shortenings* já comercializados verificaram que os pontos de fusão das margarinas e dos *shortenings* variavam de 31,2 a 34,9°C e 33 a 41,5°C respectivamente.

Portanto, com relação à aplicação das misturas estudadas, as misturas com proporções de 50/50 e 60/40 após a interesterificação química apresentaram ponto de fusão adequados à elaboração de margarinas (33,1 e 33,7°C respectivamente).

O ponto de fusão de qualquer sistema lipídico empregado como

shortenings e margarinas deve estar abaixo da temperatura do nosso corpo para se evitar a desagradável sensação de cerosidade na boca durante o consumo (GHOTRA, 2002).

5.2.5 Conteúdo de Gordura Sólida

A Tabela 17 apresenta o conteúdo de gordura sólida das misturas, antes da interesterificação, em função da temperatura, representando a média de duas determinações.

Tabela 17 Conteúdo de gordura sólida da mistura de Estearina de palma e azeite de patauá antes da interesterificação química.

EST : PAT	Conteúdo de Gordura Sólida \pm DP (%)					
	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
1 (30:70)	11,20 \pm 0,19	3,52 \pm 0,07	1,09 \pm 0,19	1,05 \pm 0,09	0,07 \pm 0,04	0,00
2 (40:60)	12,48 \pm 0,52	3,68 \pm 0,52	2,1 \pm 0,11	1,16 \pm 0,04	0,78 \pm 0,13	0,06 \pm 0,04
3 (50:50)	21,87 \pm 1,33	8,47 \pm 0,00	5,19 \pm 0,17	3,21 \pm 0,11	1,63 \pm 0,12	0,25 \pm 0,01
4 (60:40)	30,85 \pm 0,21	11,81 \pm 0,21	7,33 \pm 0,08	4,77 \pm 0,12	2,81 \pm 0,13	1,27 \pm 0,11

De acordo com a Tabela 17, o conteúdo de gordura sólida das misturas diminuiu com a adição do azeite de patauá e com o aumento da temperatura devido à fusão dos cristais. As misturas apresentaram maiores teores de sólidos a 10°C, apresentando uma queda acentuada entre 10 e 20°C.

A Tabela 18 apresenta os coeficientes de regressão múltipla (linear e quadrática) para o conteúdo de gordura sólida das misturas antes da interesterificação, bem como seus coeficientes de determinação (R^2). Para as temperaturas de 20 e 25°C, aplicou-se o modelo linear, uma vez que o modelo quadrático não se ajustou aos dados experimentais.

Os resultados demonstraram que o azeite de patauá não apresentou efeito sobre o conteúdo de gordura sólida a 30 e 35°C, quando misturado com a estearina. As interações binárias entre os componentes da mistura de

estearina e patauá ocorreram nas temperaturas de 10°C e acima de 30°C e os sinais negativos dos coeficientes relativos a essas interações (β_{12}) mostram que estas foram antagônicas característico das interações eutéticas entre triacilgliceróis ou entre gorduras.

Tabela 18- Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de conteúdo de gordura sólida e coeficientes de determinação R^2 para a mistura antes da interesterificação química.

Mistura	T (°C)	Coeficientes			
		β_1	β_2	β_{12}	R^2
Estearina e Patauá	10	112,54	24,95	-192,62	0,9814
	20	23,19	- 6,48	---	0,9065
	25	15,92	- 5,88	---	0,9664
	30	20,34	ns*	- 36,25	0,9675
	35	9,57	ns*	- 11,25	0,9934
	40	9,55	3,17	- 24,00	0,9693

*não significativo a $p < 0,05$.

Esse efeito ocorre em função da pequena intersolubilidade no estado sólido dos triacilgliceróis. No caso de interações entre um componente sólido e um líquido, como representa o coeficiente β_{12} , a interação é monotética (CHIU e GIOIELLI, 2002; RODRIGUES e GIOIELLI, 2003).

Interação eutética é sempre observada nas misturas de gorduras e define um dos critérios para o grau de compatibilidade entre elas. Este tipo de interação tende a ocorrer quando as gorduras diferem em volume molecular e forma (polimorfo). Uma mistura com um efeito eutético terá um menor teor de sólidos do que qualquer uma das duas gorduras puras, que mostra que as duas gorduras não são compatíveis uma com a outra. Efeitos eutéticos são geralmente indesejáveis, mas, no caso de margarinas e gorduras, esse efeito pode ser benéfico (NOOR LIDA, *et.al.*, 2002).

Quando o sinal dos coeficientes referentes às interações é positivo é caracterizada a formação de compostos resultante de um empacotamento

molecular favorável das cadeias de ácidos graxos, aumentando o conteúdo de gordura sólida em relação às gorduras originais (CHIU e GIOIELLI, 2002).

A Tabela 19 apresenta o conteúdo de gordura sólida das misturas, antes e após a interesterificação, em função da temperatura, representando a média de duas determinações.

Tabela 19 Conteúdo de gordura sólida da mistura de Estearina de palma e azeite de patauá antes e após a interesterificação química.

EST : PAT	Conteúdo de Gordura Sólida ± DP (%)					
	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
Antes (30/70)	11,20 ± 0,19 ^e	3,52 ± 0,07 ^e	1,09 ± 0,19 ^e	1,05 ± 0,09 ^e	0,07 ± 0,04 ^e	0,00 ^a
Após (30/70)	11,64 ± 0,01 ^e	3,83 ± 0,02 ^e	2,43 ± 0,04 ^d	1,53 ± 0,01 ^{ed}	0,44 ± 0,02 ^{ed}	0,04 ± 0,01 ^a
Antes (40/60)	12,48 ± 0,52 ^{de}	3,68 ± 0,52 ^e	2,1 ± 0,11 ^d	1,16 ± 0,04 ^e	0,78 ± 0,13 ^d	0,06 ± 0,04 ^a
Após (40/60)	19,20 ± 0,19 ^C	5,50 ± 0,02 ^d	3,39 ± 0,22 ^c	1,71 ± 0,09 ^d	0,67 ± 0,18 ^d	0,00 ^a
Antes (50/50)	21,87 ± 1,33 ^b	8,47 ± 0,00 ^c	5,19 ± 0,17 ^b	3,21 ± 0,11 ^c	1,63 ± 0,12 ^{ca}	0,25 ± 0,01 ^c
Após (50/50)	22,08 ± 0,81 ^b	8,30 ± 0,22 ^c	5,31 ± 0,14 ^b	3,11 ± 0,29 ^c	1,15 ± 0,16 ^{cd}	0,00 ^a
Antes (60/40)	30,85 ± 0,21 ^a	11,81 ± 0,21 ^b	7,33 ± 0,08 ^a	4,77 ± 0,12 ^b	2,81 ± 0,13 ^b	1,27 ± 0,11 ^b
Após (60/40)	30,76 ± 0,20 ^a	9,15 ± 0,24 ^{ac}	7,70 ± 0,26 ^a	3,95 ± 0,02 ^a	1,82 ± 0,19 ^a	0,02 ± 0,03 ^a

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

A interesterificação química alterou o conteúdo de gordura sólida de duas misturas (40/60 e 60/40) nas diferentes temperaturas analisadas. A reação provocou um aumento no conteúdo de gordura sólida na mistura 40/60, principalmente a 10°C (de 12,48 para 19,2%).

Farmani, Safári e Hamedi (2006), interesterificando oleína de palma com óleo de girassol por via enzimática e Soares et al., (2009) trabalhando com interesterificação química de misturas de estearina de palma e oleína de palma, também verificaram um aumento no conteúdo de gordura sólida após a

reação.

Grimaldi, et al., (2005), ao otimizarem em escala laboratorial, as condições da reação de interesterificação química de óleo de palma desodorizado, também encontraram aumento do conteúdo de gordura sólida após a reação.

Segundo os autores desses trabalhos, o aumento no teor de gordura sólida ocorreu devido à alteração na composição em triacilgliceróis, com a formação de trissaturados (S_3). (GRIMALDI, et al., 2005, FARMANI, SAFÁRI e HAMED, 2006, SOARES, et al., 2009).

As misturas nas proporções 30/70 e 50/50 não apresentaram diferença no conteúdo de gordura sólida depois da interesterificação química nas temperaturas abaixo de 20°C. Na mistura de proporção 60/40, ocorreu uma pequena diminuição, porém em duas temperaturas (10 e 25°C) não houve alteração após a reação.

A Tabela 20 apresenta os coeficientes de regressão múltipla (linear e quadrática (25°C) para o conteúdo de gordura sólida das misturas após a interesterificação, bem como seus coeficientes de determinação (R^2).

Tabela 20 Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de conteúdo de gordura sólida e coeficientes de determinação R^2 para a mistura após a interesterificação química.

Mistura	T (°C)	Coeficientes			R^2
		β_1	β_2	β_{12}	
Estearina e Patauá	10	54,04	- 6, 17	---	0,9671
	20	17,01	- 1,74	---	0,9617
	25	24,84	3,52	- 35,75	0,9951
	30	7,34	- 1,32	---	0,9228
	35	3,54	- 1,04	---	0,9182
	40	---	---	---	---

--- não significativo a $p < 0,05$.

Os coeficientes β_1 , referente a estearina de palma, e o β_2 , referente ao azeite de patauá, foram significativos em quase todas as temperaturas (10 a

35°C), verificando maior contribuição da estearina de palma no conteúdo de gordura sólida. Verifica-se também uma contribuição positiva da estearina e negativa do azeite de pataúá, exceto na temperatura de 25°C. Nesta temperatura, verificou-se uma interação binária com sinal negativo entre os componentes das misturas, o que indica efeito eutético nas diferentes proporções, bem como ocorreu antes da interesterificação química. Na temperatura de 40°C, os modelos linear e quadrático não foram significativos.

A quantidade de cristais de gordura nas misturas de óleos e gorduras tem uma grande influência na sua aplicação. É responsável por muitas características de produtos como margarinas, *shortenings* e *spreads* incluindo seu aspecto geral, facilidade de embalagem, exsudação de óleo, propriedades sensoriais, de fusão e a consistência (RAO, et.al., 2001).

Em geral, as misturas apresentaram baixos teores de gordura sólida. Na temperatura de refrigeração (10°C), os valores obtidos foram no intervalo de 11-31%. Na faixa temperatura de 20-25°C, as misturas 30/70 e 40/60 apresentaram teores abaixo de 5,5%, e as misturas 50/50 e 60/40 valores entre 5 e 11%.

Segundo Lida e Ali, 1998, o conteúdo de gordura sólida entre 4 e 10 °C determina a espalhabilidade do produto sob temperatura de geladeira. Teor de sólidos menor que 32% a 10°C é essencial para a boa espalhabilidade em temperatura de refrigeração. Já na faixa de 20-22°C determina-se a estabilidade do produto e sua resistência à exsudação do óleo em temperatura ambiente: valor de até 10% é essencial para evitar a saída do óleo. O conteúdo de gordura sólida entre 35 e 37 °C determina as propriedades de aroma e maciez dos produtos gordurosos na boca.

A Figura 6 apresenta o perfil de sólidos em função da temperatura das misturas interesterificadas comparado ao perfil de alguns tipos de margarinas da literatura (GUNSTONE; WARWOOD e DJKSTRA, 2007; KARABULUT;TURAN, 2006; KOK, et.al., 1999; GHOTRA, et al., 2002).

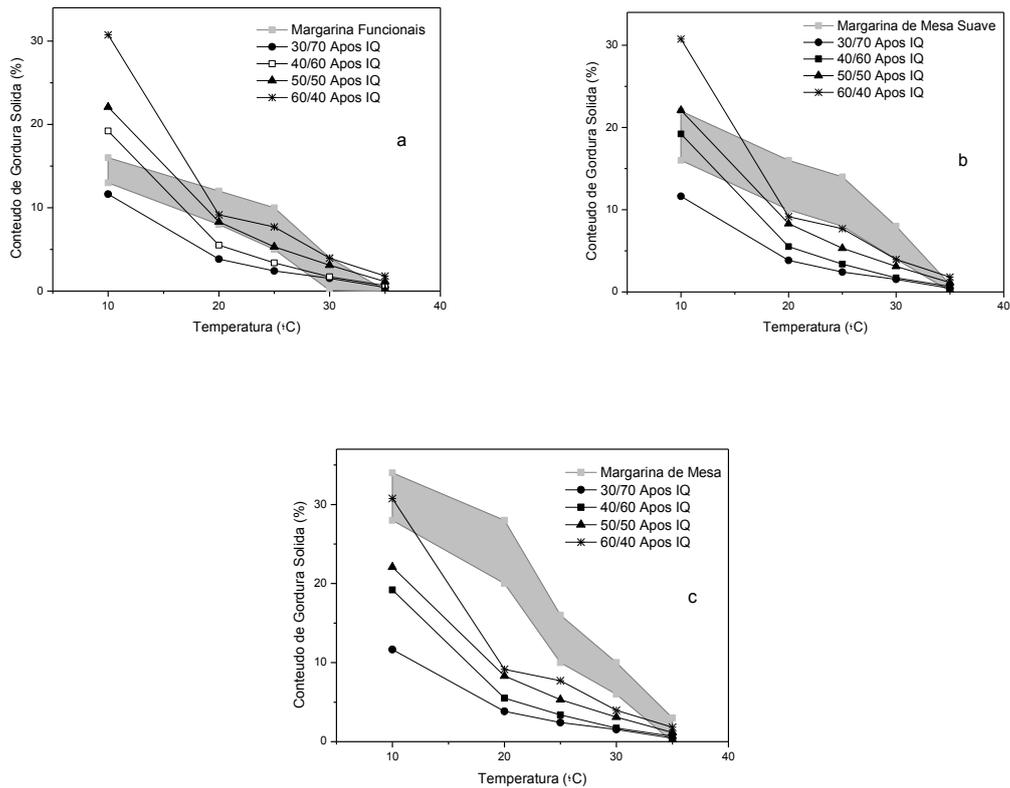


Figura 6 Perfil de gordura sólida das misturas interesterificadas em função da temperatura comparado ao perfil de alguns tipos de margarinas.

As margarinas funcionais são caracterizadas por apresentarem baixos teores de ácidos graxos saturados e conseqüentemente reduzidas quantidade de gordura sólida. As margarinas do tipo “mesa” e “mesa suave” também possuem baixos teores de gordura sólida, porém superiores as do tipo funcional (GUNSTONE, et.al., 2007).

Conforme a Figura 6a, o perfil de sólidos de duas misturas interesterificadas (50/50 e 60/40), nas temperaturas de 20 a 35°C, foi semelhante ao perfil de sólidos das margarinas funcionais. Na temperatura de refrigeração (10°C), essas duas misturas apresentaram teores elevados com relação a esse tipo de margarina podendo resultar em margarinas mais duras. As misturas 40/60 e 30/70 apresentaram comportamento semelhante na temperatura de refrigeração (10°C) e de fusão completa das margarinas (35°C).

Para as margarinas de mesa (Fig. 6c), todas as misturas mostraram-se

inadequadas, exceto na temperatura de 10°C, onde a mistura 60/40 apresentou teores sólidos no intervalo estipulado. Entretanto, para as margarinas de mesa suave (Fig.6b), as misturas 50/50 e 60/40 mostraram-se mais adequadas e isso é confirmado na Figura 7, onde verifica-se a semelhança do perfil de sólidos dessas duas misturas com o perfil das margarinas de mesa suave (M1, M2, M3, M4, M5 E M6) da literatura (KARABULUT; TURAN, 2006).

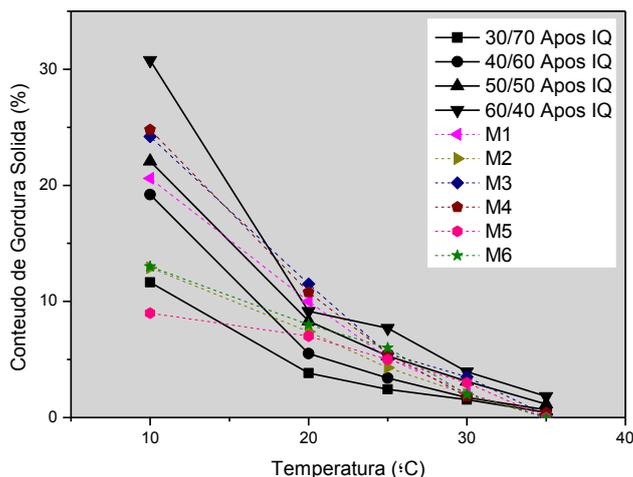


Figura 7 Perfil de gordura sólida das misturas interesterificadas em função da temperatura comparado ao perfil de algumas margarinas de mesa suave.

5.2.6 Consistência

A Tabela 21 apresenta a consistência das misturas antes e pós a interesterificação química.

A consistência de todas as misturas antes da interesterificação diminuiu bastante em função do aumento de temperatura de 5 para 10°C, com perdas de consistência superiores a 60%. Este decréscimo pode ser atribuído à fusão gradual dos cristais, levando a uma rede que é estruturalmente mais fraca, por sua vez, responsável pela plasticidade das gorduras (ROUSSEAU; HILL e MARANGONI, 1996).

Tabela 21 Consistência a 5 e 10°C da mistura de Estearina de palma e azeite de patauá antes e após a interesterificação química.

EST: PAT	Consistência (gf/cm ²)			
	5°C		10°C	
	Antes	Após IQ	Antes	Após IQ
(30/70)	2137,9 ± 162,5	1809,8 ± 19,2	355,3 ± 62	173,9 ± 2,1
(40/60)	3332,4 ± 42,8	2407,1 ± 8,6	719,7 ± 102,6	468,7 ± 81,3
(50/50)	4632,7 ± 162,5	3705,9 ± 6,4	1372,9 ± 124	639,6 ± 44,9
(60/40)	7227,3 ± 81,3	5694,1 ± 17,1	2228,7 ± 4,3	1371,4 ± 19,2

Rodrigues et al., 2007, avaliando as propriedades físicas e químicas da mistura de gordura de leite e éster de fitoesterol verificaram nessa mesma faixa de temperatura uma pequena variação. Segundo Deman (1983), isso indica que uma maior proporção de óleo pode se acomodar na gordura sem perder a integridade estrutural.

Assim como a temperatura, a adição de azeite de patauá a estearina também provocou uma redução na consistência das misturas. A proporção de diminuição da consistência foi maior que a proporção de adição de óleo à gordura. O aumento de 10% de óleo na mistura causou, em média, uma queda de 33 e 45% na consistência das misturas a 5 e 10°C respectivamente. Nunes et al., 2011 misturando óleo de soja (25%) e gordura de leite (75%) verificaram perdas de 57% na consistência. Segundo Rousseau et al., 1996, essa diminuição é devida a uma rede cristalina estruturalmente mais frágil com a adição do óleo.

Com relação ao comportamento das misturas após a interesterificação química, verificou-se uma diminuição da consistência em função da adição de azeite de patauá e do aumento da temperatura apresentando mesmo comportamento observado nas misturas antes da reação.

A Tabela 22 apresenta os coeficientes de regressão múltipla para a

consistência das misturas antes e após da interesterificação química, bem como seus coeficientes de determinação (R^2)

Nas duas temperaturas analisadas, a estearina de palma (β_1) exerceu influência significativa a $p < 0,05$ sobre a consistência das mistura antes e após a interesterificação. O azeite de patauá (β_2) não apresentou influência significativa na consistência das misturas, exceto à 5°C depois da reação.

Tabela 22 Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de consistência e coeficientes de determinação R^2 para a mistura antes e após a interesterificação química.

Coeficientes	Temperatura			
	5°C		10°C	
	Antes	Após IQ	Antes	Após IQ
β_1	23595,9	20612,6	8182,0	5901,2
β_2	ns*	4183,4	ns	Ns
β_{12}	-35002,4	-34775,6	-12284,9	-10924,1
R^2	0,9929	0,9999	0,992531	0,9643

*ns não significativo $p < 0,05$.

Todas as interações binárias (β_{12}) foram significativamente negativas indicando que houve uma interação monotética entre a estearina de palma e o azeite de patauá assim como ocorreu nos resultados de conteúdo de gordura sólida. Esse efeito também foi encontrado por Soares et al., 2009, entre estearina de palma e oleína de palma. Todas as regressões apresentaram bons coeficientes de determinação (R^2), que variaram de 0,9643 até 0,9999.

A interesterificação química provocou uma nítida diminuição na consistência de todas as misturas nas temperaturas analisadas (5 e 10°C). A consistência reduziu de 15 a 27% na temperatura de 5°C e de 35 a 50% a 10°C.

A mudança na proporção de diferentes triacilgliceróis, gerada após a interesterificação, pode ser a responsável pelo arranjo de diferentes tipos de cristais durante o processo de resfriamento e recristalização de gordura, que

influenciam fortemente a textura do produto (GHOTRA; DYAL e NARINE, 2002).

Da Silva et al., 2010 interesterificando, por via química, estearina de palma com azeite de oliva, e Ribeiro et al., 2009 óleo de soja com óleo de soja totalmente hidrogenado, também verificaram uma diminuição na consistência após a reação nas temperaturas de 5 a 35°C.

Nunes et. al., 2011 verificaram a diminuição na consistência à 10°C de misturas de gordura de leite e óleo de soja após a interesterificação enzimática, porém esse efeito se deu até adição de 50% de gordura, não apresentando grandes modificações na consistência a partir dessa concentração.

Assim como Soares et al., 2009, que avaliaram a interesterificação química de estearina de palma com oleína de palma, verificaram uma diminuição na consistência nas misturas a 10 °C, com proporções de estearina acima de 50% e aumento nas misturas com proporções abaixo desse valor. Segundo os autores, este comportamento pode ser explicado em função de alterações ocorridas na composição de triacilgliceróis após a reação, visto que ocorreram aumentos de trissaturados, dissaturados-monoin saturados e triinsaturados.

As gorduras podem ser classificadas quanto à sua espalhabilidade em função de seu “yield value” ou consistência, de acordo com os critérios estabelecidos por HAIGHTON (1959). Uma gordura pode ser considerada espalhável na faixa entre 100 e 1000 gf/cm², porém produtos com "yield value" na faixa de 200 a 800 g/cm² são os mais satisfatórios do ponto de vista da espalhabilidade caracterizando uma gordura plástica e espalhável.

Os resultados demonstraram que, à 5°C, todas as misturas antes e após a interesterificação química apresentaram consistência muito dura mesmo com a redução na consistência provocada pela reação. A mistura 60/40 também apresentou consistência dura á 10°C antes e após a reação.

A mistura 30/70 a 10°C já apresentou boa consistência antes da interesterificação sendo classificada como “plástica e espalhável”. Após a interesterificação química, ocorreu uma diminuição da consistência, saindo da

faixa de 200 a 800, sendo classificada como “macia e já espalhável” depois alteração dos triacilgliceróis evidenciando um resultado indesejado.

Apesar disso, na temperatura de 10°C, as misturas interesterificadas 40/60 e 50/50 apresentaram consistência plástica e espalhável. A primeira possuía essa consistência antes e após a reação, e a segunda só apresentou essas características após a interesterificação química evidenciando uma melhoria da consistência tornando as misturas aplicáveis na formulação de bases gordurosas.

Portanto, com relação à consistência, na temperatura de refrigeração (10°C), as misturas contendo cerca de 40/60 a 50/50 (estearina/ azeite de patauá) seriam as mais indicadas para a elaboração de *spreads*, margarinas e *shortenings*.

5.2.7 Relação entre Conteúdo de Gordura Sólida e Consistência

A consistência e o conteúdo de gordura sólida são parâmetros físico-químicos que se encontram estreitamente associados. Estes dois parâmetros são os principais responsáveis pelas características que permitem o uso de gorduras em aplicações específicas para a elaboração de produtos alimentícios (MING; GIOIELLI; SOLIS, 2002).

Uma série de estudos recentes tem mostrado uma relação direta entre consistência e o conteúdo de gordura sólida (RIBEIRO et al., 2009; GIOIELLI; SIMÕES e RODRIGUES, 2003; CHIU e GIOIELLI, 2002; SOARES, et al., 2009). De acordo com Haighton (1976) a relação entre o conteúdo de gordura sólida e consistência é sempre direta, porém não necessariamente linear.

Assim sendo, foi realizada uma relação entre essas propriedades à temperatura de 10 °C, por regressão linear simples, apresentada nas Figuras 8 e 9. A equação da reta correspondente é a seguinte:

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

Equação (3)

Onde:

y = conteúdo de gordura sólida (%)

a = coeficiente linear

b = coeficiente angular

x = consistência (kgf/cm²)

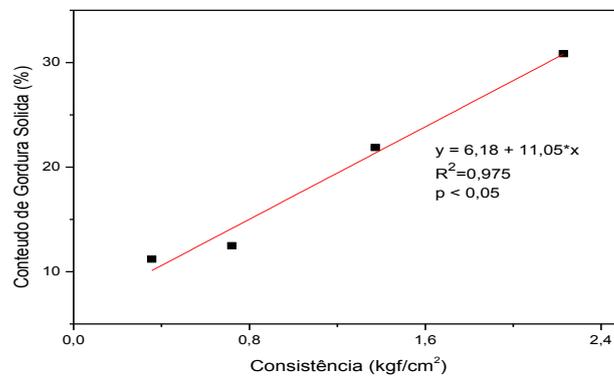


Figura 8 Conteúdo de gordura sólida em função da consistência a 10 °C da mistura de estearina e azeite de patauá antes da interesterificação.

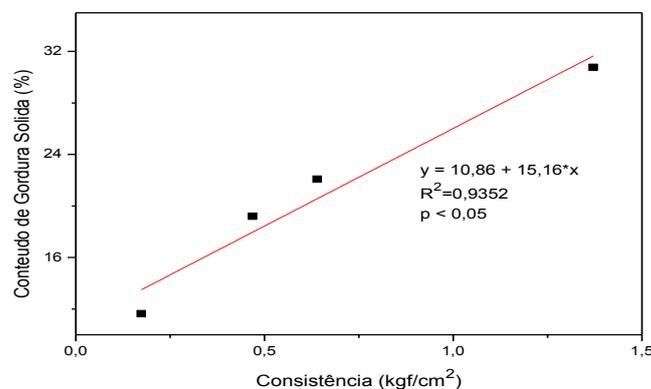


Figura 9 Conteúdo de gordura sólida em função da consistência a 10 °C da mistura de estearina e azeite de patauá após a interesterificação.

De acordo com as figuras 8 e 9, os resultados evidenciaram uma relação linear significativa a $p < 0,05$ entre as propriedades à temperatura de 10 °C, tanto antes como após a interesterificação química.

Assim pode-se dizer que a mistura não interesterificada possui 6,18% (coeficiente linear) de conteúdo de gordura sólida quando a consistência é igual à zero, e a mistura interesterificada 10,86% quando a amostra não apresenta consistência. Isto mostra que, quando o teor de sólidos na gordura interesterificada é inferior a 10,86%, o material apresenta-se como um líquido viscoso, ao invés de se comportar como uma gordura plástica. Quando a proporção dessa gordura no estado sólido é maior que 10,86%, o óleo líquido é imobilizado pela matriz cristalina, tornando a gordura plástica. Com relação a mistura não interesterificada o valor limite seria 6,18% (CHIU e GIOIELLI, 2002).

5.2.8 Viscosidade

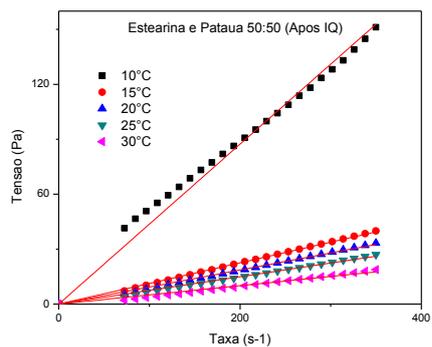
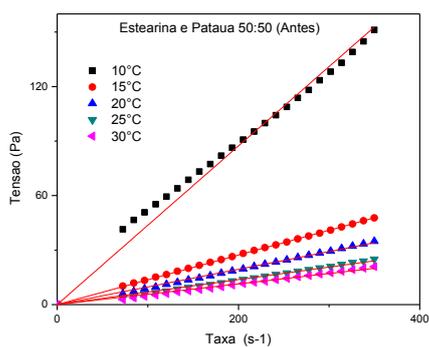
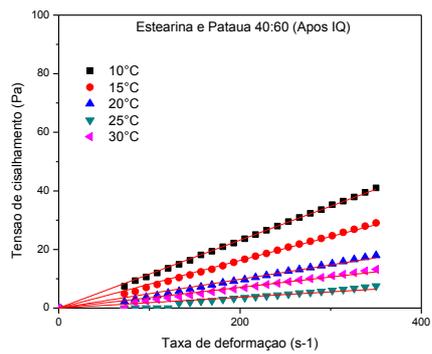
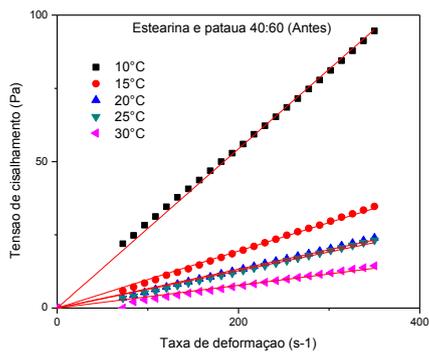
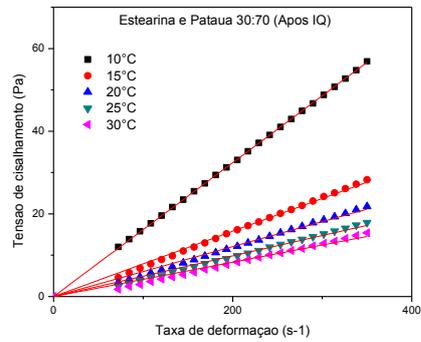
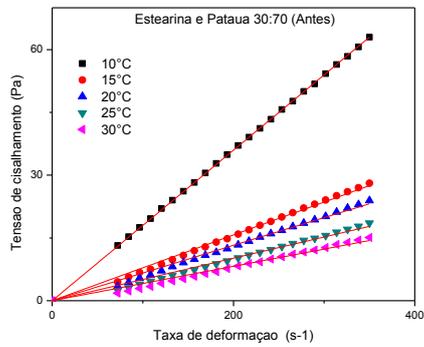
Para a avaliação do comportamento reológico das misturas foram avaliados diagramas de tensão de cisalhamento (N/m^2) em função da taxa de cisalhamento (s^{-1}) para as temperaturas de 10 a 30 °C.

Na Figura 10 são apresentados os diagramas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para a mistura estearina e patauá nas temperaturas de 10 a 30 °C antes e após a interesterificação química, representando a média de dois ensaios. Nesta análise foi aplicado um modelo linear para caracterização do comportamento reológico (relação de Newton da viscosidade), não tendo sido observada ocorrência de histerese.

De modo geral, constatou-se que o comportamento reológico da mistura foi classificado como Newtoniano, uma vez que na faixa de temperatura investigada verificou-se uma variação linear (com coeficiente linear igual a zero) da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento.

Tal comportamento está de acordo com os resultados apresentados na literatura para alguns óleos vegetais (KIM, et al., 2010; , 2005; SANTOS;

SANTOS e SOUZA, 2005). Este comportamento de fluido newtoniano é atribuído à presença de moléculas de cadeias longas em óleos (KIM, et al., 2010).



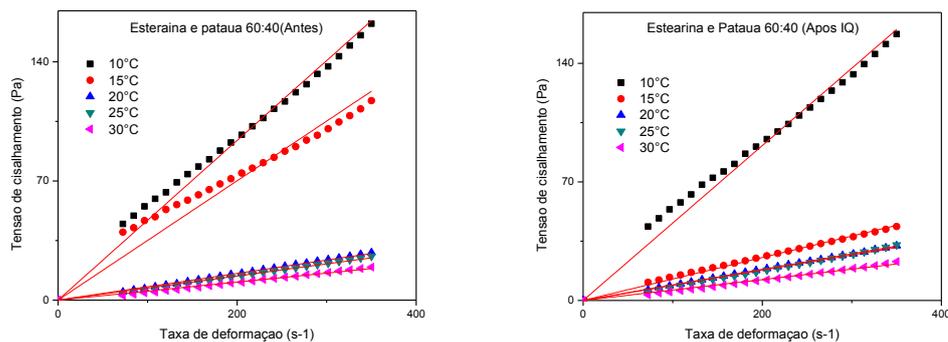


Figura 10 Comportamento reológico da mistura estearina e pataua em diversas proporções e temperaturas antes e após a Interesterificação Química.

A Tabela 23 apresenta os valores de viscosidade das misturas em diferentes proporções antes e após a interesterificação química, obtidos através do ajuste do modelo de Newton (coeficiente angular da equação).

Tabela 23 Viscosidade da mistura de Estearina de palma e azeite de pataua antes e após a interesterificação química.

EST: PAT	Viscosidade (Pa.s)				
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
Antes (30/70)	0,180 ^b	0,079 ^a	0,066 ^{bc}	0,051 ^e	0,041 ^b
Após (30/70)	0,162 ^b	0,079 ^a	0,060 ^{bc}	0,049 ^e	0,042 ^b
Antes (40/60)	0,272 ^c	0,097 ^a	0,066 ^{bc}	0,064 ^d	0,039 ^b
Após (40/60)	0,116 ^b	0,081 ^a	0,049 ^b	0,018 ^c	0,035 ^b
Antes (50/50)	0,449 ^a	0,136 ^a	0,097 ^a	0,069 ^{bd}	0,057 ^a
Após (50/50)	0,437 ^a	0,113 ^a	0,093 ^a	0,075 ^b	0,052 ^a
Antes (60/40)	0,469 ^a	0,351 ^b	0,078 ^{ac}	0,071 ^b	0,053 ^a
Após (60/40)	0,457 ^a	0,127 ^a	0,092 ^a	0,090 ^a	0,062 ^a

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

A viscosidade de todas as misturas antes e após a interesterificação diminuiu em função do aumento de temperatura. Este decréscimo pode ser atribuído à diminuição das interações intermoleculares devido ao movimento

molecular gerado pelo efeito térmico (SANTOS; SANTOS e SOUZA, 2005).

Em geral, o aumento da proporção de estearina nas misturas ocasionou aumento nos valores de viscosidade. Esse aumento é geralmente evidenciado na variação de 40 para 50% de estearina. Quando se aumenta a proporção de 30 para 40% ou de 50 para 60% de estearina não se verifica modificação na viscosidade exceto na temperatura de 15°C.

KIM, et al., 2010, avaliando a viscosidade de diversos óleos vegetais (girassol, soja, milho, canola, oliva e avelã) demonstraram em seus resultados que existe uma alta correlação entre a viscosidade desses óleos com a composição em ácidos graxos, mostrando que os óleos com mais insaturações possuem baixa viscosidade, devido à sua estrutura mais dispersa.

Portanto, essas variações nos valores de viscosidade, quanto à adição de estearina, podem ser atribuídas as diferentes composições de ácidos graxos das misturas em diferentes proporções de estearina e azeite de patauá.

A Tabela 24 apresenta os coeficientes de determinação (R^2) do ajuste do modelo de Newton aos dados experimentais das misturas antes e após da interesterificação química.

Tabela 24 Coeficientes de determinação (R^2) do ajuste do modelo de Newton aos dados experimentais das misturas antes e após da interesterificação química.

EST: PAT	Coeficiente de determinação (R^2)				
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
Antes (30/70)	0,9950	0,9918	0,9862	0,9792	0,9999
Antes (40/60)	0,9978	0,9966	0,9917	0,9893	0,9654
Antes (50/50)	0,9832	0,9998	0,9969	0,9917	0,9875
Antes (60/40)	0,9832	0,9298	0,9970	0,9925	0,9876
Após (30/70)	0,9999	0,9961	0,9915	0,9871	0,9797
Após (40/60)	0,9989	0,9957	0,9845	0,9297	0,9618
Após (50/50)	0,9832	0,9987	0,9962	0,9936	0,9764
Após (60/40)	0,9814	0,9948	0,9996	0,9936	0,9884

O nível de significância encontrado para o modelo de Newton foi em

geral > 96%, exceto dois valores (antes EP 60/40 a 15°C e após EP40/60 a 25°C). Através da Tabela 22, pode-se observar que a variação das respostas ($R^2 = 0,9618$ a $0,9999$) pode ser explicada pelo modelo, indicando excelente ajuste do modelo aos dados experimentais.

Com relação ao efeito da interesterificação química, verifica-se alterações na viscosidade de algumas misturas após a reação, conforme mostra a Tabela 23. A principal modificação ocorreu na mistura 40/60 apresentando redução significativa na viscosidade nas temperaturas de 10 e 25°C. Na mistura 60/40, ocorreu uma diminuição significativa da viscosidade nas temperaturas de 15 e 25°C.

Essas alterações podem ser melhor visualizadas através da Figura 11 que mostra a viscosidade em função da taxa de formação antes e após a reação.

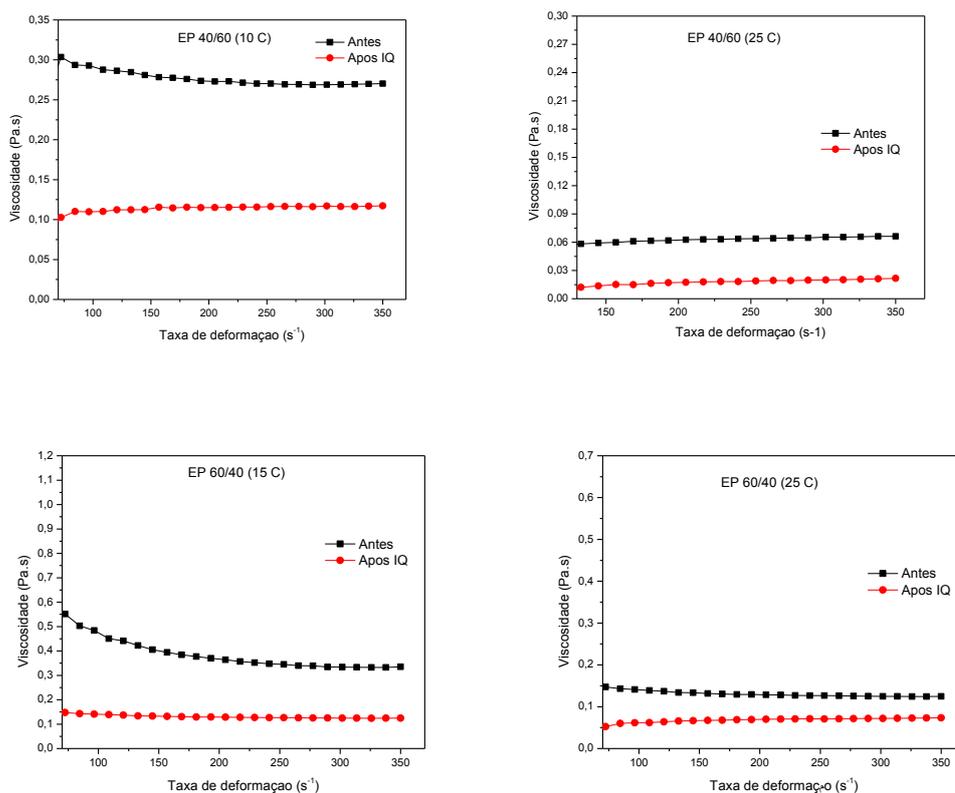


Figura 11 Viscosidade em função da taxa de deformação das misturas que apresentaram modificações após a interesterificação química.

DEBNATH; RAVI; LOKESH 2011, também verificaram reduções significativas na viscosidade após a otimização de parâmetros (temperatura, tempo de reação e concentração de enzima) para a interesterificação enzimática de misturas de óleo de arroz e oleína de palma refinada, branqueada e desodorizada tendo como um dos objetivos a obtenção o menor valor de viscosidade cinemática. Segundo os autores, a redução na viscosidade foi atribuída à diminuição na proporção de ácidos graxos saturados e aumento dos insaturados.

As misturas 50/50 e 30/70 não apresentaram variação no perfil reológico nas temperaturas analisadas depois do processo químico.

7 CONCLUSÕES

Com relação ao perfil de ácidos graxos foram obtidas misturas com teores entre 60 e 70% de ácidos graxos insaturados alcançando uma boa relação entre saturados e insaturados aliando as boas propriedades físicas da estearina com as propriedades nutricionais do azeite de patauá.

A elevação do ponto de fusão após a interesterificação química na maioria das proporções estudadas, indica que as misturas podem ser utilizadas para a elaboração de margarinas;

Com relação ao conteúdo de gordura sólida, os componentes da mistura apresentaram interações eutéticas sendo esse efeito desejável em margarinas e gorduras.

Em geral a interesterificação química aumentou o conteúdo de gordura sólida das misturas. Entretanto, todas as misturas apresentaram baixo teor de gordura sólida nas temperaturas analisadas sugerindo a aplicação dessas misturas em produtos com reduzido teor de sólidos. As margarinas de mesa suave e as funcionais foram as opções mais adequadas para as misturas em estudo em virtude da semelhança nas curvas de sólidos principalmente a mistura com 60/40 (estearina/azeite de patauá).

A interesterificação diminuiu a consistência das misturas nas duas temperaturas analisadas 5 e 10°C. As misturas 40/60 e 50/50 apresentaram consistência plástica e espalhável a 10°C depois da reação, aumentando as possibilidades de sua aplicação na formulação de bases gordurosas.

Todas as misturas apresentaram comportamento newtoniano antes e após a reação. A interesterificação diminuiu a viscosidade das misturas 40/60 e 60/40.

Entre as misturas estudadas, a proporção de 50/50 (estearina/azeite de patauá) foi a que apresentou os melhores resultados depois da reação de interesterificação química para aplicação em produtos gordurosos apresentando bom ponto de fusão (33,1°C), perfil de sólidos semelhante ao

perfil de margarinas de mesa suave, consistência plástica e espalhável ($639,6\text{gf/cm}^2$) na temperatura de refrigeração (10°C), além de conter mais de 60% de ácidos graxos insaturados, reunindo boas propriedades físicas e nutricionais.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, P.; SHIN, J.; LEE, J.; HU, J.; ZHU, X.; AKOH, C.C.; LEE, K. Production of trans-free margarine stock by enzymatic interesterification of rice bran oil, palm stearin and coconut oil. **Journal Science Food Agric**; 90: 703–711, 2010.

ADHIKARI, P.; ZHU, X.; GAUTAM, A.; SHIN, J.; HUA, J.; LEE, J.; AKOH, C.C.; LEE, K. Scaled-up production of zero-trans margarine fat using pine nut oil and palm stearin. **Food Chemistry**, 119, 1332–1338, 2010.

ALBUQUERQUE, M.L.S.; GUEDES, I.; ALCANTARA JR, P.; MOREIRA, S.G.C. Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa L.*) oil. **Vibrational Spectroscopy** 33 , 127–131.2003.

ALBUQUERQUE, M.L.S.; GUEDES, I.; JUNIOR, P.A.; .; MOREIRA, S.G.C.; NETO, N.M.B.; CORREAC, D.S.; ZILIOC, S.C. Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa L.*) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies. **Journal Brazilian Chem. Society**. vol. 16, nº. 6A, 1113-1117, 2005.

ALMEIDA, D.F.S.B. **Desenvolvimento e aplicação de gorduras low trans em margarina e bolo tipo inglês**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2008.

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

ANTONIOSI FILHO, N.R.; MENDES, O.L.; LANÇAS, F.M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, v. 40, n. 9/10, p. 557-562, 1995.

AOCS, AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. 4^a.ed. Champaing, 1995, 1997, 2004.

ARAÚJO, V.F.; PETRY,; A.C.ECHEVERRIA, R.M. FERNANDES, E.C.;

PASTORE JR, F. **Projeto ITTO PD 31/99 Rev.3 (I): Produção não-madeireira e desenvolvimento Sustentável na Amazônia-Plantas da Amazônia para Produção Cosmética**. Brasília, junho, 2007.

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

BROCK, J.; NOGUEIRA, M.R.; ZAKRZEWSKI, C CORAZZA, F. C. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, 28(3): 564-570, jul.-set. 2008.

BLOCK, J. M. **Formulação de gorduras hidrogenada através de redes neurais**. Tese (Doutorado).1997, 146p. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP, 1997.

CAHOON, E.B.; M. SCHIMID, K.M. **Metabolic Engineering of the Content and Fatty Acid Composition of Vegetable Oils**. Advances in Plant Biochemistry and Molecular Biology, capítulo 7, Volume 1, 2008.

CASTRO, A.G. **A Química e a Reologia no Processamento dos Alimentos**. Instituto PIAGET. Coleção Ciência e Tecnologia. Lisboa. 2002.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Editora da UNICAMP: 2º Ed. rev.- Campinas, SP, editora da UNICAMP, 2003. 207p

CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A. Lipídios estruturados obtidos a partir da mistura de gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média. ii- pontos de amolecimento e fusão. **Química Nova**, vol. 31, nº 2, 238-243, 2008.

CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A. Consistência da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**.vol. 38, n. 1, jan./mar., 2002.

COSTA, T.L. **Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona**. Mestrado (Dissertação em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2006.

COSTA, P.A.; BALLUS, C.A.; TEIXEIRA-FILHO, J.; GODOY, H.T. Phytosterols and tocopherols content of pulps and nuts of Brazilian fruits. **Food Research International**. 43, 1603–1606, 2010.

D'AGOSTINI, D.; FERRAZ, R.C.; GIOIELLI, L.A. Consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. **Revista Brasileira Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v.36, nº1, p.147-155, 2000.

DEBNATH, S.; RAVI. R.; LOKESH, B.R. Optimisation of lipase-catalysed interesterification reaction for modulating rheological and heat transfer properties of frying oil. **Food Chemistry**.129, 1444–1452, 2011.

DHAKA,V.; GUIA, N.; AHLAWAT, K.S.; HATKAR, B.S.Trans fats –sources, health risks and alternative approach – a review. **Journal Food Science Technology**, 48(5):534–541, 2011.

DA SILVA, R.C.; GIOIELLI, L.A. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**. v. 42, n. 2, abr./jun., 2006.

DA SILVA, R.C.S.; SOARES, D.F.; LOURENÇO, M.B.; SOARES, F.A.S.M.; SILVA, K.G.; GONÇALVES, M.I.A.; GIOIELLI, L.A. Structured lipids obtained by chemical interesterification of olive oil and palm stearin. **LWT - Food Science and Technology**. 43, 752–758, 2010.

DEMAN, J. M. Consistency of fats: a review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 60(1), 82–87, 1986.

DINÇ, S.; JAVIDIPOUR, I.; OZBAZ, O.O.; TEKIN, A. Utilization of zero-trans non-interesterified and interesterified shortenings in cookie production. **Journal Food Science Technology**. DOI 10.1007/s13197-011-0506-x. 2011.

DURÃES, A.J.;DRUMMOND, A.L.;PIMENTAL, T.A.P.F.;MURTA, M.M.; BICALHO, F.S.; MOREIRA, S.G.C.; SALES, M.J.A. Absorption and photoluminescence of Buriti oil/polystyrene and Buriti oil/poly(methyl methacrylate) blends. **European Polymer Journal**. 42, 3324–3332, 2006.

ERICKSON, D.R. **Practical handbook of soybean processing and utilization**. AOCS, p.277-296, 1995.

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

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

FERREIRA, B.S.; ALMEIDA, C.G.; FAZA, L.P.; ALMEIDA, A.; DINIZ, C.G.; SILVA, V.L.; GRAZUL, R.M.; HYARIC, M. Comparative Properties of Amazonian Oils Obtained by Different Extraction Methods. **Molecules**, 16, 5875-5885; doi:10.3390/molecules16075875, 2011.

GAMBOA, O.W.D.; GIOIELLI, L.A. Comportamento de cristalização de lipídeos estruturados obtido a partir de gordura de palmiste e óleo de peixe. **Química Nova**, Vol. 29, No. 4, 646-653, 2006.

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

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

GIOIELLI, LA. Interesterificação de óleos e gorduras. **Revista Engenharia Alimentos**, v.4, p.22-24,1998.

GIOIELLI, L.A. **Modificação industrial de óleos e gorduras. 253 p. Apostila do curso de pós-graduação em tecnologia bioquímico-farmacêutica**. Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, 2000.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G.; ANDO, M.Y. Otimização da reação de

interesterificação química do óleo de palma. **Quimica Nova**, vol. 28, nº 4, 633-636, 2005.

GUNSTONE, F.D. **Structured and Modified Lipids**. Marcel Dekker: New York, p. 285-312, 2001.

GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; DIJKSTRA, A.J. **The Lipid Handbook**. 3rd. ed. CRC Press. Boca raton. London, New York, 2007.

HERNÁNDEZ, P.B.N.; FREGAPANE, G.; MOYA, M.D.S. Bioactive compounds, volatiles and antioxidant activity of virgin seje oils (jessenia bataua) from the Amazonas. **Journal of Food Lipids**. 16, 629–644, 2009.

HAIGHTON, A. J. Blending, chilling and tempering of margarines and shortenings. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 53(6), 397–399, 1976.

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

KARABULUT, I.; TURAN, S. Some properties of margarines and shortenings marketed in Turkey. **Journal of Food Composition and Analysis**. 19, 55–58, 2006.

KIM, I.; LEE, S.; LEE, B.; PARK, H.; KIM, J.; KWON, K. KIM, J. LEE, J. KIM, Y. Interesterification of Olive Oil with a Fully Hydrogenated Fat in a Batch Reactor Using Step Changes in Temperature. **Journal Agricultural Food Chemistry**. 56, 5942–5946, 2008.

KIM, J.; KIM, D.N.; LEE, S.H.; YOO, S.; LEE, S. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behavior and oil uptake. **Food Chemistry**. 118, 398–402, 2010.

KOK, L.L.; FEHR, W.R.; HAMMOND, E.G.; WHITE, P.J. Trans-Free Margarine from Highly Saturated Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists**

Society, Vol. 76, no. 10, 1999.

LIDA, H.M.D.N.; SUNDRAM, K.; SIEWA, W.L.; AMINAHHB, A.; MAMOTB, S. TAG Composition and Solid Fat Content of Palm Oil, Sunflower Oil, and Palm Kernel Olein Blends Before and After Chemical Interesterification. **Journal American Oil Chem. Society**, vol. 79, nº11, 2002.

LINS, R.T.; DARNET, S.H.; MELLER, L.H.S.; RODRIGUES, A.M.C. Nutritional composition, fatty acid and tocopherol contents of buriti (*Mauritia flexuosa*) and patawa (*Oenocarpus bataua*) fruit pulp from the Amazon region. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, 31(2): 488-491 abr.-jun. 2011.

LIU, L. How Is Chemical Interesterification Initiated: Nucleophilic Substitution or α -Proton Abstraction? **Journal American Oils Chem. Society**, vol. 81, nº4, 2004.

MARANGONI, A.G.; ROUSSEAU, D. The Influence of Chemical Interesterification on the Physicochemical Properties of Complex Fat Systems. 3. Rheology and Fractality of the Crystal Network. **Journal American Oil Chem. Society**. vol.75, nº 11, 1998.

MARANGONI, A.G.; ROUSSEAU, D. Engineering tryacylglycerols: the role of interesterification. **Trends Food Science Technoogy**, v.6,nº10, p.329-335, 1995.

MANZI, M.; COOMES, O.T. Managing Amazonian palms for community use: A case of aguaje palm (*Mauritia flexuosa*) in Peru. **Forest Ecology and Management**. 257, 510–517, 2009.

METZROTH, D. J. Shortening: Science and Tecnology. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, Sixth Edition Volume, p. 83 – 124, 2003.

MENG, Z.; LIU, Y.; SHAN, L.; JIN, Q.; WANG, F.; WANG, X. Specialty Fats from Beef Tallow and Canola Oil: Establishment of Reaction Conditions, Characterization of Products, and Evaluation of Crystal Stability. **Food Biophysics**, 6:115–126, 2011.

MILLER, C. Fruit Production of the Ungurahua Palm (*Oenocarpus bataua subsp. bataua*, *Arecaceae*) in an Indigenous Managed Reserve. **Economic Botany**. 56(2) pp. 165–176. 2002.

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

MISKANDAR, M.S.; MAN, Y.C.; YUSOFF, S.A.; RAHMAN, R.A. Quality of margarine: fats selection and processing parameters. **Asia Pac J. Clin. Nutr.**;14 (4):387-395, 2005.

MONTÚFAR, R.; LAFFARGUE, A.; PINTAUD, J.C.; HAMON, S.; AVALLONE, S.; DUSSERT, S. *Oenocarpus bataua* Mart. (*Arecaceae*): Rediscovering a Source of High Oleic Vegetable Oil from Amazonia. **Journal American Oil Chem. Society**. 87:167–172, 2010.

NASCIMENTO, J.F.; FERREIRA, E.J.L.; CARVALHO, A.L.; REGIANI, A.M. Parâmetros biométricos dos cachos, frutos e sementes da palmeira murmuru (*Astrocaryum ulei* Burret.) encontrada na região de Porto Acre, Acre. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 5, supl. 1, p.90-92, jul. 2007.

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

NUNES, G.F.M.; DE PAULA, A.V.; CASTRO, H.F.; SANTOS, J.C. Compositional and textural properties of milkfat–soybean oil blends following enzymatic interesterification. **Food Chemistry** 125, 133–138, 2011.

OSBORN, H.T.; AKOH, C.C. Structured Lipids–Novel Fats with Medical, Nutraceutical, and Food Applications. **Food Science and Food Safety**—Vol. 3, 2002.

PATTAMAPROM, C.; PAKDEE, W.; NGAMJAROEN, S. Storage degradation of palm-derived biodiesels: Its effects on chemical properties and engine performance. **Renewable Energy**. 37, 412 e 418, 2012.

PETRAUSKAITE, V.; GREYTA, W.; KELLEN, M.; HUYGHEBAERTA, A. Physical and Chemical Properties of trans-Free Fats Produced by Chemical Interesterification of Vegetable Oil Blends. **Journal American Oils Chem. Society**, vol. 75, nº 4, 1998.

PISKA, I.; ZÁRUBOVA, M.; LOUZECKY, T.; KARAMI, H.; FILIP, V. Properties and crystallization of fat blends. **Journal of Food Engineering** 77 433–438. 2006.

POSSA, M. V.; POSSA, J. R. B. de L. **Comportamento reológico de polpas de minério**, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 37p.(Série Tecnologia Mineral, 77), 2000.

RACT, J.N.R.; GIOIELLI, L.A. Lipídios modificados obtidos a partir de gordura do leite, óleo de girassol e ésteres de fitosteróis para aplicação em spreads. **Quimica Nova**, Vol. 31, No. 8, 1960-1965, 2008.

RAO, R., SANKAR, K. U., SAMBAIAH, K., & LOKESH, B. R. Differential scanning calorimetric studies on structured lipids from coconut oil triglycerides containing stearic acid. **European Food Research and Technology**, 212(3), 334–343, 2001.

REDDY, S. Y.; JEYARANI, T. Trans-Free Bakery Shortenings from Mango Kernel and Mahua Fats by Fractionation and Blending. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Vol. 78, no. 6,p 635–640, 2001.

RESHMA, M.V.; SARITHA, S.S.; BALACHANDRAN, C.; ARUMUGHAN, C. Lipase catalyzed interesterification of palm stearin and rice bran oil blends for preparation of zero trans shortening with bioactive phytochemicals. **Bioresource Technology**, 99, 5011–5019, 2008.

REVILLA, J.; **Plantas úteis da Bacia Amazônica**. Manaus: INPA/SEBRAE, vol.I.2002.

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

401–410, 2009.

RIBEIRO, A.P.B.; BASSO, R.C.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, A.L.; SANTOS, A.O.; CARDOSO, L.P.; GONÇALVES, L.G.. Influence of chemical interesterification on thermal behavior, microstructure, polymorphism and crystallization properties of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. **Food Research International**. 42 ,1153–1162, 2009.

RIBEIRO, A.P.B.; MOURA, J.M.L.N.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G. Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero trans. **Química Nova**, Vol. 30, No. 5, 1295-1300, 2007.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**, p.194. 2004.

ROCHA, C.B.R.; POTIGUARA, R.C.V. Morfometria das fibras das folhas de *Astrocaryum murumuru* var. *murumuru* Mart. (*Areaceae*). **Acta Amazonica**. vol. 37(4): 511 – 516, 2007.

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

RODRIGUES, A.M.C.; DARNET, S.; SILVA, L.H.M. Fatty Acid Profiles and Tocopherol Contents of Buriti (*Mauritia flexuosa*), Patawa (*Oenocarpus bataua*), Tucuma (*Astrocaryum vulgare*), Mari (*Poraqueiba paraensis*) and Inaja (*Maximiliana maripa*) Fruits. **Journal Brazilian Chem. Society**. v.21, No. 10, 2000-2004, 2010.

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

ROSSO, V.V.; MERCADANTE, A.Z.; Identification and Quantification of Carotenoids, By HPLC-PDA-MS/MS, from Amazonian Fruits. **Journal Agric. Food Chemical.**, Vol. 55, No. 13, 2007.

ROUSSEAU, D.; FORESTIERE, K., HILL, A.R.; MARANGONI, A.G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 1.

Melting behavior and triacylglycerol modifications. **Journal American Oil Chem. Society.**, Champaign, v.73, n.8, p. 963-972, 1996.

ROUSSEAU, D.; MARANGONI, A.G. The effects of interesterification on physical and sensory attributes of butterfat and butterfat-canola oil spreads. **Food Research International**, vol. 31, No. 5, pp. 381-388, 1999.

SANTOS, J.C.O.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. **Journal of Food Engineering**. 67,401–405, 2005.

SARAIVA, S.; CABRAL, E.C.; EBERLIN, M.N.; CATHARINO, R.R. Amazonian Vegetable Oils and Fats: Fast Typification and Quality Control via Triacylglycerol (TAG) Profiles from Dry Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight (MALDI-TOF) Mass Spectrometry Fingerprinting. **Journal Agric. Food Chemistry**. 57, 4030–4034, 2009.

SEMMA, M. Trans Fatty Acids: Properties, Benefits and Risks. **Journal of Health Science**, 48 (1) 7-13. 2002.

SHIBASAKI, H.; YAMANE, T. Avoidance of Solidification of Sesame Oil at Low Temperature by Selfinteresterification with Immobilized Lipase. **Bioscience. Biotechnology Biochemical**. 64, 1011-1015, 2000.

SIDDIQUE, B.M.; AHMAD, A.; IBRAHIM, M.H.; HENA, S. RAFATULLAHD, M.; MOHD OMAR, A. K. Physico-chemical properties of blends of palm olein with other vegetable oils. **Rev. Grasas y Aceites**, 61 (4), octubre-diciembre, 423-429, 2010.

SIKORSKI, Z.E.; KOLAKOWSKA, A. **Chemical and functional properties of food lipids** Washington: CRC, 388p, 2003.

SILVA, R.C.; COTTING, L.N.; POLTRONIERI, T.P.; BALCÃO, V.M.; ALMEIDA, D.B.; GONÇALVES, L.A.G.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L.A. The effects of enzymatic interesterification on the physical-chemical properties of blends of lard and soybean oil. **LWT - Food Science and Technology**. 42, 1275–1282, 2009.

SILVA, R.C.; ESCOBETO, J.P.; GIOIELLI, L.A. Comportamento de cristalização de lipídios estruturados por interesterificação química de banha e óleo de soja. **Química Nova**, vol. 31, nº 2, 330-335, 2008.

SILVA, S.M.; SAMPAIO, K.A.; TAHAM, T.;ROCCO, S.A.; CERIANI, R.;MEIRELLES, A.J.A. Characterization of Oil Extracted from Buriti Fruit (*Mauritia flexuosa*) Grown in the Brazilian Amazon Region. **Journal American Oil Chemical Society** 86:611–616, 2009.

SILVA, E.P.O.; CASTRO, L.H.; BIAGGIO, R.M.; BELTRAME JR, M. Estudo das características físico-químicas e classificação de fito-ingredientes na espécie *astrocaryum murumuru* (murumuru). **XII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba**, 2009.

SINGHAL, R.S.; KULKARNY, P.R. Effect of puffing on oil characteristics of amaranth (Rajgeera) seeds. **Journal American Chem. Society**, Champaign, v.67, n.12, p.952-954, 1990.

SOARES, F.A.S.M. **Efeito da interesterificação química sobre as propriedades físico-químicas de misturas de estearina e oleína de palma**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, São Paulo, SP. 2010.

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

SOUZA,M.L.; MENEZES,H.C. Otimização do processo de extrusão termoplástica da mistura castanha do Brasil com farinha de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, 28(3): 659-667, jul.-set. 2008.

SONODA, T.; TAKATA, Y.; UENOA, S.;SATO, K. DSC and synchrotron-radiation X-ray diffraction studies on crystallization and polymorphic behavior of palm stearin in bulk and oil-in-water emulsion states. **Journal American Oil Chem. Society**, vol. 81, nº 4, 2004.

TIMMS, R.E. The phase behaviour of mixtures of cocoa butter and milk fat. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, London, v. 13, p. 61-65, 1980.

TIMMS, R.E. Physical Properties of Oils and Mixtures of Oils. **Journal American Oils Chem. Society**, vol. 62, n°2, 1985.

VEREecken, J.; GRAEF, V.; SMITH, K.W.; WOUTERS, J.; DEWETTINCK, K. Effect of TAG composition on the crystallization behaviour of model fat blends with the same saturated fat content. **Food Research International**. 43, 2057–2067, 2010.

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

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

ZÁRUBOVA, M.; FILIP, V.; KSANDOVA, L.; SMIDRKAL, J.; PISKA, I. Rheological and crystalline properties of trans-free model fat blends as affected by the length of fatty acid chains. **Journal of Food Engineering**. 99, 459–464, 2010.

ZANATTA, C.F.; UGARTONDO, V.; MITIJANS, M.; ROCHA-FILHO, P.A.; VINARDELL, M.P. Low cytotoxicity of creams and lotions formulated with Buriti oil (*Mauritia flexuosa*) assessed by the neutral red release test. **Food and Chemical Toxicology**. 46, 2776–2781, 2008.

ZHU, X.; HUA, J.; XUE, C.; LEE, J.; SCHIM, J.; HONG, S.; SUNG, C.; LEE, K. Physicochemical and oxidative stability of interesterified structured lipid for soft margarine fat containing Δ^5 -UPIFAs. **Food Chemistry**, 131, 533–540, 2012.