



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 DA MISTURA E
INTERESTERIFICAÇÃO DE GORDURAS E ÓLEOS AMAZÔNICOS**

BELÉM-PA

Junho / 2017

PEDRO DANILO DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE BASES LIPÍDICAS A PARTIR DA MISTURA E
INTERESTERIFICAÇÃO DE GORDURAS E ÓLEOS AMAZÔNICOS**

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

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

BELÉM-PA

Junho / 2017

PEDRO DANILO DE OLIVEIRA

DESENVOLVIMENTO DE BASES LIPÍDICAS A PARTIR DA MISTURA E
INTERESTERIFICAÇÃO DE GORDURAS E ÓLEOS AMAZÔNICOS

BANCA EXAMINADORA

Prof.º Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues

Orientador (PPGCTA/ITEC/UFPA)

Profª Dr. José Otávio Carreira Silva Junior

Membro externo (PPGIF/UFPA)

Profª Dr. Gabriela Alves Macedo

Membro externo (DEPAN/FEA/UNICAMP)

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior

Membro interno (PPGCTA/ITEC/UFPA)

Prof. Dr.ª Geormêny Rocha dos Santos

Membro interno (PPGCTA/ITEC/UFPA)

Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil

Suplente externo (ITEC/UFPA)

Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena

Suplente interno (PPGCTA/ITEC/UFPA)

BELÉM – PA

Junho / 2017

“A vida não cessa e a morte é um jogo escuro de ilusões. Fechar os olhos do corpo não decide os nossos destinos. É preciso navegar no próprio drama ou na própria comédia. Uma existência é um ato, um corpo, uma veste, um século, um dia. E a morte... A morte é um sopro renovador. Mas não vou sofrer com a ideia da eternidade, é sempre tempo de recomeçar!”

André Luiz

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 e aos meus queridos filhos que tornam minha vida mais bela

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.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura da molécula de um triacilglicerol.....	17
Figura 2 Fruto do patauá (<i>Oenocarpus bataua</i>).....	20
Figura 3 Fruto do buriti (<i>Mauritia flexuosa</i>).....	21
Figura 4 Fruto do inajá.....	23
Figura 5 Óleo de Palma bruto (a) fração líquida – oleína (b) e fração sólida - estearina (c).....	19
Figura 6 Gordura de cupuaçu.....	25
Figura 7 Mecanismo da reação da interesterificação química com metóxido de sódio como catalisador.....	38
Figura 8 Mecanismo de interesterificação enzimática utilizando uma lipase com seletividade sn-1,3.....	38

CAPÍTULO 2

Figure 1 Relationship between shear stress and the shear rate for the three vegetable oils (buriti, pataua, and Brazil nut) at various temperatures.....	61
---	----

CAPÍTULO 3

Figure 1 Melting curve of the palm stearin and patawa oil blends before (—) and after (---) chemical nteresterification.....	88
Figure 2 Crystallization curve of the palm stearin and patawa oil blends before (—) and after (---) chemical interesterification.....	88
Figure 3 Solid fat content of the interesterified blends as a function of temperature	

compared to the profiles of some soft table margarines.....90

Figure 4 Solid fat content of the palm stearin and patawa oil blends before and after chemical interesterification (CI - interesterified blend; NI - non-interesterified blend).99

Figure 5 Solid fat profile of the interesterified blends as a function of temperature compared to the profiles of some soft table margarines.....99

CAPÍTULO 4

Figura 1- Conteúdo de gordura sólida das misturas antes e após a interesterificação enzimática em função da temperatura comparado ao perfil de alguns tipos de margarinas.....130

Figura 2 Conteúdo de gordura sólida das misturas interesterificadas em função da temperatura comparado ao conteúdo de gordura sólida de algumas margarinas de mesa suave.....132

Figura 3 Comportamento reológico da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá (80/20) em diferentes temperaturas antes e após a interesterificação enzimática.....133

Figura 4 Comportamento reológico da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá (70/30) em diferentes temperaturas antes e após a interesterificação enzimática.....134

Figura 5 Comportamento reológico da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá (60/40) em diferentes temperaturas antes e após a interesterificação enzimática.....134

Figura 6 Comportamento reológico da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá (50/50) em diferentes temperaturas antes e após a interesterificação enzimática.....135

Figura 7 Comportamento reológico da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá (40/60) em diferentes temperaturas antes e após a interesterificação enzimática.....135

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1 Ácidos graxos geralmente encontrados nos principais óleos vegetais.....	18
Tabela 2 Composição em ácidos graxos da polpa do fruto de Patauá.....	20
Tabela 3 Composição do óleo de Buriti.....	22
Tabela 4 Composição em ácidos graxos do óleo Castanha do Brasil.....	24
Tabela 5 Composição em ácidos graxos da estearina de palma.....	25
Tabela 6- Classificação de produtos gordurosos segundo o yield value.....	31
Tabela 7 Catalisadores utilizados para interesterificação na interesterificação química.....	35
Tabela 8 Inativação de catalisadores de interesterificação.....	36

CAPÍTULO 2

Table 1 Compositional design of the mixtures.....	59
Table 2 Mathematical models used to correlate viscosity data.....	60
Table 3 Viscosities ^a (mPa.s) of vegetable oils at different temperatures.....	62
Table 4 Values of constants A (mPa.s) x106) and B obtained from the five models applied to the various samples of vegetable oils.....	64
Table 5 Viscosity values (mPa.s) of the mixtures predicted by Equations 6 and 7 and statistical parameters.....	65
Table 6 FA composition (percentage by weight of total FA) of the vegetable oil samples.....	66
Table 7 Values of constants (Eq. 9) that can be used to predict vegetable oil viscosity based on either monounsaturated or polyunsaturated FA.....	67

CAPÍTULO 3

Table 1 Fatty acid composition (g/100 g) of patawa oil, palm stearin, and their interesterified blends.....	82
Table 2 Triacylglycerol content of the blends before and after chemical.....	85
Table 3 Melting point of the blends before and after chemical interesterification.....	86
Table 4 Multiple regression coefficients of the solid fat content and coefficients of determination (R^2) of the blends before and after chemical interesterification.....	91
Table 5 Consistency at 5 and 10 °C of the palm stearin and patawa oil blends before and after chemical interesterification.....	93
Table 6 Values of FFA and peroxide index of the pure oils and the blends before and after chemical interesterification.....	97
Table 7 Triacylglycerol composition of the blends before and after chemical interesterification.....	97
Table 8 Multiple regression coefficients of the melting point results and coefficients of determination (R^2) of the blends before and after chemical interesterification.....	98
Table 9 Multiple regression coefficients of the consistency results and coefficients of determination (R^2) of the blends before and after chemical interesterification.....	98

CAPÍTULO 4

Tabela 1 Proporções das misturas binárias.....	109
Tabela 2 Composição em ácidos graxos (g/100 g) de óleo de inajá, gordura de cupuaçu e misturas.....	114
Tabela 3- Teores de ácidos graxos livres nas amostras puras e suas misturas antes e após a interesterificação enzimática.....	117
Tabela 4 Ponto de fusão das misturas antes a após a interesterificação enzimática.....	118
Tabela 5- Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de Ponto de fusão e coeficientes de determinação R^2 para a mistura antes e após da interesterificação enzimática.....	118
Tabela 6 Consistência a 5 e 10°C da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá antes e após a interesterificação enzimática.....	121
Tabela 7 Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de Dureza e coeficientes de determinação R^2 para a mistura antes e após a interesterificação enzimática.....	122

Tabela 8 Conteúdo de gordura sólida da mistura de Gordura de cupuaçu e azeite de inajá antes da interesterificação enzimática.....	125
Tabela 9- Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de conteúdo de gordura sólida e coeficientes de determinação R^2 para a mistura antes da interesterificação enzimática.....	125
Tabela 10- Conteúdo de gordura sólida da mistura de Gordura de cupuaçu e Óleo de inajá antes e após a interesterificação enzimática.....	127
Tabela 11- Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de conteúdo de gordura sólida e coeficientes de determinação R^2 para a mistura depois da interesterificação enzimática.....	128
Tabela 12 Viscosidade da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá antes e após a interesterificação química.....	136
Tabela 13 Coeficientes de determinação (R^2) do ajuste do modelo de Newton aos dados experimentais das misturas antes e após da interesterificação enzimática.....	138

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	14
CAPÍTULO 1	17
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
1 ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS	17
<i>1.1 Composição química</i>	<i>17</i>
<i>1.2 Gorduras e Óleos vegetais Amazônicos</i>	<i>18</i>
1.2.1 Patauí	19
1.2.2 Buriti	21
1.2.3 Inajá	22
1.2.4 Castanha do Brasil	23
1.2.5 Estearina de Palma	24
1.2.6 Manteiga de Cupuaçu	26
<i>1.3 Propriedades Físico-Químicas e Reológicas.....</i>	<i>27</i>
1.3.1 Ponto de Fusão	28
1.3.2 Conteúdo de Gordura Sólida	29
1.3.3 Consistência	30
1.3.4 Viscosidade	31
<i>1.4 Tecnologias de modificação de óleos e gorduras</i>	<i>33</i>
1.4.1 Mistura, hidrogenação e fracionamento	33
1.4.2 Interesterificação	34
2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
CAPÍTULO 2	55
PREDICTING TEMPERATURE-DEPENDENT VISCOSITY OF AMAZONIAN VEGETABLE OILS AND THEIR MIXTURES FROM FATTY ACID COMPOSITION	55
<i>Abstract.....</i>	<i>56</i>
<i>1 Introduction.....</i>	<i>57</i>
<i>2 Materials and Methods.....</i>	<i>58</i>
<i>2.1 Experimental Materials</i>	<i>58</i>
<i>2.2 Rheological Measurement</i>	<i>59</i>
<i>2.3 Fatty Acid Analysis.....</i>	<i>59</i>
<i>2.4 Rheology Model.....</i>	<i>60</i>
<i>3 Results and Discussion</i>	<i>61</i>
<i>4 Conclusion</i>	<i>68</i>
<i>5 REREFERNCES.....</i>	<i>69</i>

CAPÍTULO 3.....	74
CHEMICAL INTERESTERIFICATION OF BLENDS WITH PALM STEARIN AND PATAWA OIL	
.....	74
<i>ABSTRACT</i>	75
1. <i>INTRODUCTION</i>	76
2. <i>MATERIALS AND METHODS</i>	77
2.1. <i>Material</i>	77
2.2 <i>Methods</i>	77
2.2.1 <i>Blend Preparation</i>	77
2.2.2 <i>Chemical Interesterification</i>	78
2.2.3 <i>Free Fatty Acid (FFA)</i>	78
2.2.4 <i>Peroxide Index</i>	78
2.2.5 <i>Fatty Acid Composition</i>	78
2.2.6 <i>Atherogenicity and Thrombogenicity Indices</i>	79
2.2.7 <i>Triacylglycerol Composition</i>	79
2.2.8 <i>Thermal Analysis</i>	79
2.2.9 <i>Melting Point</i>	80
2.2.10 <i>Solid Fat Content</i>	80
2.2.11 <i>Consistency</i>	80
2.2.12 <i>Statistical Analysis</i>	81
3. <i>RESULTS AND DISCUSSION</i>	81
3.1 <i>RAW MATERIAL CHARACTERIZATION</i>	81
3.1.1 <i>Fatty Acid Composition</i>	81
3.1.2 <i>Free Fatty Acid and Peroxide Index</i>	83
3.1.3 <i>Triacylglycerol Composition</i>	85
3.2 <i>Melting Point</i>	86
3.3 <i>Thermal Analysis</i>	87
3.4 <i>Solid Fat Content</i>	89
3.5 <i>Consistency</i>	93
4 <i>CONCLUSION</i>	96
<i>SUPPLEMENTARY MATERIAL</i>	97
<i>REFERENCES</i>	100
CAPÍTULO 4.....	105
INTERESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DA MISTURA GORDURA DE CUPUAÇU/ÓLEO DE	
INAJÁ	105
1 <i>INTRODUÇÃO</i>	107
2 <i>METODOLOGIA</i>	109

2.1 MATERIAL.....	109
2.2 MÉTODOS.....	109
2.2.1 Preparo das misturas.....	109
2.2.2 Interesterificação Enzimática	109
2.2.3 Índice de acidez.....	110
2.2.4 Composição em ácidos graxos.....	110
2.2.5 Índice de Aterogenicidade e Índice Trombogenicidade	111
2.2.6 Ponto de fusão.....	111
2.2.7 Conteúdo de gordura de sólida.....	111
2.2.8 Consistência	111
2.2.9 Viscosidade	112
2.2.10 Análise Estatística	113
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	113
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA.....	113
3.1.1 Composição em ácidos graxos e Teor de ácidos graxos livres	113
3.1.1 Ponto de fusão.....	117
3.1.2 Consistência	120
3.1.3 Conteúdo de Gordura Sólida	124
3.1.4 Comportamento reológico (Viscosidade).....	133
4 CONCLUSÕES	139
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141

INTRODUÇÃO GERAL

A região amazônica no Brasil tem uma grande diversidade de plantas oleaginosas nativas. Nos últimos anos, vários óleos vegetais amazônicos, alguns dos quais têm potencialmente promissoras propriedades de saúde e nutricionais, foram estudados. Em particular, os óleos de buriti, patauá, tucumã, castanha do Brasil, babaçu e Inajá têm valor nutricional significativo e são apreciados pela população desta região (RODRIGUES, et al., 2010; DARNET, et al., 2011)

A mistura de dois ou mais óleos também pode adicionar características tecnológicas e funcionais ao produto obtido (cor, ponto de fusão, perfil de ácidos graxos, estabilidade oxidativa) que os tornam mais estável e mais susceptível de ser utilizado industrialmente.

Apesar dessa alternativa, a maioria dos óleos vegetais em seu estado natural ainda 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, além de misturados, 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 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 aos óleos e gorduras típicos da Amazônia, estudos de suas modificações estruturais bem como de suas propriedades, 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, reológicas, nutricionais e sensoriais desses produtos.

A proposta deste trabalho foi caracterizar e identificar propriedades reológicas de óleos amazônicos (óleos de buriti, patauá, Inajá e castanha do Brasil) com potencial para desenvolver bases lipídicas a partir da mistura e/ou interesterificação química e enzimática entre gorduras (manteiga de cupuaçu e estearina de palma) visando à obtenção de um produto com melhores propriedades físicas, químicas e reológicas e funcionalidade

desejável a ser aplicado na indústria alimentícia, cosmética ou farmacêutica.

O Capítulo 1 deste trabalho consiste de uma revisão bibliográfica sobre as principais características nutricionais das matrizes amazônicas abordadas no estudo (óleo de inajá, patauá, buriti, castanha do Brasil e gorduras de cupuaçu e palma), as principais propriedades físicas, químicas e reológicas de óleos e gorduras de modo geral bem como as metodologias empregadas para a determinação das mesmas, A revisão também aborda as tecnologias de modificação de óleos e gorduras empregadas na indústria particularmente os processos de interesterificação química e enzimática.

O capítulo 2 tem como objetivo a caracterização reológica de 3 óleos amazônicos (patauá, buriti e castanha do Brasil) bem como apresentar uma equação empírica para a predição da viscosidade de suas misturas em diversas proporções avaliando a dependência da viscosidade dos óleos e das misturas em função da temperatura e da composição em ácidos graxos.

O Capítulo 3 avalia a obtenção de gorduras interesterificadas por via química à base de misturas de óleo de patauá bruto e estearina de palma, segundo características de composição triacilglicérica, ponto de fusão, perfil térmico, conteúdo de gordura sólida e consistência, que em conjunto fornecem subsídios para a indicação de aplicabilidade das bases gordurosas obtidas.

Finalmente, no Capítulo 4, são avaliados o efeito da interesterificação enzimática nas misturas de óleo de inajá e gordura de cupuaçu. Este estudo também teve como proposta a obtenção de bases lipídicas para aplicação na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética, porém por outra via de processo (enzimático) diferente do realizado no capítulo 3.

Portanto, os processos de mistura, mistura e interesterificação química e enzimática foram estudados nos capítulos 2, 3 e 4 respectivamente sempre com o objetivo de obtenção de bases lipídicas alternativas, com propriedades similares ou melhores às já utilizadas no mercado.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS

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).

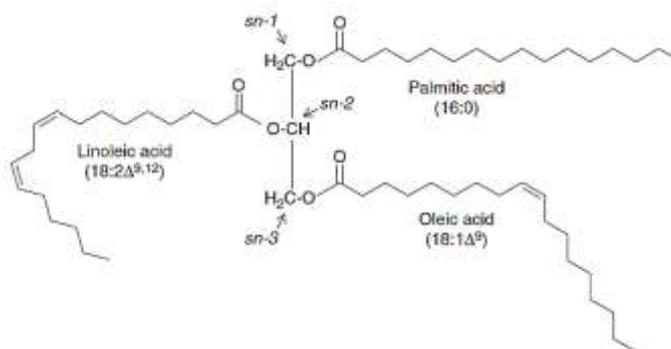


Figura 1 Estrutura da molécula de um triacilglicerol.

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.

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 inajá, cupuaçu, castanha do Brasil, 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).

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).

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).



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

Fonte: MACHADO, 2008

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). A Tabela 1 apresenta a composição em ácidos graxos da da polpa do fruto do patauá.

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

1.2.2 Buriti

O Buriti (*Mauritia flexuosa*), também conhecido como coqueiro-buriti, miriti, muriti, muritim, palmeira-dos-brejos, carandá-guaçu e carnadá-guaçu, é uma palmeira da família Palmae, que ocorre naturalmente em áreas onde o solo permanece encharcado durante o ano todo, como nas margens de rios, lagoas, córregos e vereda. Ocorre naturalmente na Bolívia, Colômbia, Equador, Guiana, Peru, Suriname, Trinidad, Venezuela e grande parte do Brasil, na Amazônia e no nordeste do Pantanal (ALMEIDA et al., 1998; PIO, 2010; SAMPAIO, 2011).

Espécie de porte elegante, seu caule pode alcançar até 35 m de altura. Folhas grandes, formam uma copa arredondada. Flores de coloração amarelada. Seus frutos em forma elipsóide, castanho-avermelhado, possuem uma superfície revestida por escamas brilhantes (Figura 3). A polpa amarela cobre uma semente oval dura com amêndoa comestível. Frutifica de dezembro a junho. O buriti vive isoladamente ou apresenta uma distribuição agregada quando encontram o hábitat ideal, formando grandes populações (ALBUQUERQUE et al., 2005).



Figura 3 Fruto do Buriti (*Mauritia flexuosa*).

Fonte: EMBRAPA, 2009.

Do buritizeiro é aproveitada quase em sua totalidade: a polpa de seus frutos é utilizada na culinária de diversas formas, como geléia, sorvetes, cremes e doce; têm-se as raspas de buriti, obtidas a partir da secagem solar da polpa do fruto raspada; a paçoca de buriti, quando se misturam, às raspas, um pouco de farinha de mandioca e de rapadura. Do seu fruto também é extraído óleo comestível. Da parte interna do estipe da palmeira é produzida a farinha. Desta planta é extraído o saboroso palmito do broto terminal da planta. Suas folhas apresentam formato de leque com as quais são feitas redes, coberturas de tetos, cordas e balaios. E por fim do seu estipe e das inflorescências imaturas faz-se refresco que após um processo fermentativo obtêm-se o vinho de buriti (MELO et al.,

2008).

O óleo extraído da polpa dos frutos de buriti desperta interesse devido à sua composição química (tabela 3) (BATISTA et al., 2012). Rico em carotenóides, ácidos graxos e tocoferol (ALBUQUERQUE et al., 2003), o que sugere boa perspectiva na utilização desse produto na indústria de alimentos.

Tabela 3 Composição do óleo de Buriti

Substância	Quantidade
Carotenóides (PPM)	1700
Tocoferóis (PPM)	800
Comp. em ácidos graxos (%)	
Ácido mirístico	0,1
Ácido palmítico	17,34 – 19,2
Ácido esteárico	2,0
Ácido oléico	73,3 – 78,73
Ácido linoléico	2,4 – 3,93
Ácido linoléico	2,2

Fonte: ALBUQUERQUE et al., 2005.

1.2.3 Inajá

Inajá (*Attalea maripa* – *Arecaceae*) é uma palmeira nativa do Brasil, sendo encontrada em todo o norte da América do Sul, incluindo Colômbia, Venezuela, Bolívia e Brasil. No Brasil, é encontrada em toda região amazônica principalmente nos estados do Maranhão e Pará. Neste, em particular, o inajá forma grandes populações em áreas de pastagens e áreas de roçado em pousio, formando muitas vezes agrupamentos conhecidos por inajazais (MATOS, 2010; BERGMANN et al., 2013).

Estes frutos (Figura 4) são de forma cônica compostos de um caroço lenhoso, de ponta aguda, liso, duro de quebrar, de cor parda e amarela, de três a quatro centímetros de comprimento e dois centímetros de diâmetro.



Figura 4- Fruto do Inajá

Esses frutos possuem um sabor adocicado e são ricos em óleo, cerca de 60% do seu conteúdo, sendo uma fonte potencial para a produção de biodiesel. No entanto, um sistema de produção ainda não foi desenvolvido. Tanto amêndoa como a polpa do fruto podem representar como matéria-prima para indústria de cosméticos, saboarias ("sabão vegetal") e alimentícias. Os frutos são fonte de fósforo, magnésio, ácidos graxos, podendo alcançar até 15% de óleo. O óleo extraído do inajá apresenta sabor picante e de cor vermelho-alaranjado, podendo alcançar até 23% de rendimento com equipamentos rústicos (SHANLEY & MEDINA, 2005; BERGMANN, et al., 2013).

1.2.4 Castanha do Brasil

A castanha-do-Brasil (*Bertholletia escelsa* H.B.K.), pertence à família *Lecythidaceae* e é uma das mais importantes espécies de exploração extrativa da Amazônia. A castanha é um alimento bastante nutritivo para o ser humano devido ao seu elevado teor de proteínas, carboidratos, lipídeos insaturados, vitaminas (principalmente vitamina E), e minerais (SILVA, et al., 2016).

Devido ao seu sabor agradável e alto valor nutricional, a castanha do Brasil tornou-se um alimento muito popular no mundo todo. Também é altamente valorizada, devido à presença de fitoesteróis, tocoferol, esqualeno, compostos fenólicos e antioxidantes, tais como o selênio, um elemento traço essencial associado à proteção contra os efeitos prejudiciais dos radicais livres no organismo, bem como metais pesados (SILVA, et al., 2016).

No entanto, a castanha-do-Brasil contém uma variedade de fungos, *Aspergillus*

flavi e *Aspergillus parasiticus*, que é uma grande preocupação pois alguns destes fungos têm o potencial para a produção de aflatoxinas. Essa contaminação está relacionada às condições de armazenamento, secagem e exposição das castanhas à umidade relativa da região. Assim, um grande desafio para a produção de castanha do Brasil é a controle dessas contaminações (CALDERARI, et al., 2013).

O óleo vegetal da castanha é composto por uma mistura complexa de triglicéridos, e os componentes restantes são geralmente compostas por ácidos graxos livres, monoglicéridos, diglicéridos e outras gorduras em pequenas concentrações: tocoferóis, carotenóides e esteróis (SILVA & VENÂNCIO, 2011).

Os principais ácidos graxos presentes no óleo da castanha do Brasil (Tabela 5) são o ácido oléico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) e o ácido palmítico (C16:0) (YANG, 2009).

Tabela 4 Composição em ácidos graxos do óleo Castanha-do-Brasil.

Ácido graxo	Estearina de palma (%)
C14:0	0,06
C16:0	13,50
C16:1	0,33
C17:0	0,22
C18:0	11,77
C18:1	29,09
C18:2	42,80
C18:3	0,2
C20:0	0,54

1.2.5 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 5). Portanto, uma diferença importante entre a oleína e a estearina de palma é o grau de insaturação, onde a oleína contém maior grau de instauração (ZALIHA, et al., 2004; PATTAMAPROM, et al., 2012).

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;)

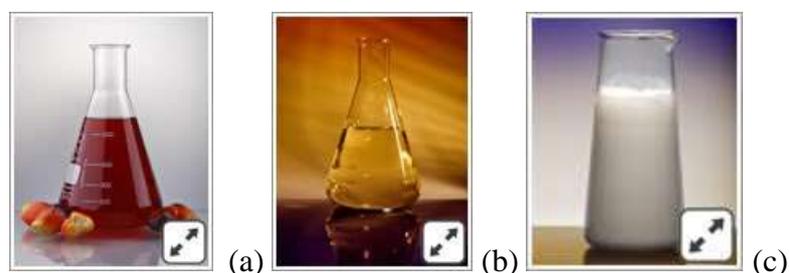


Figura 5- Óleo de Palma bruto (a) fração líquida – oleína (b) e fração sólida - estearina (c).

Fonte; ACEPALMA, 2011

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 5 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).

1.2.6 Manteiga de Cupuaçu

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) é uma fruta da Amazônia brasileira cuja polpa é amplamente utilizada como ingredientes em produtos como sucos, sorvetes, doces e licores. A casca e a semente também podem ser utilizadas para a elaboração de alguns subprodutos. Das cascas podem ser feito doces e das sementes podem ser extraída a gordura (AZEVEDO et al., 2003; NAZARÉ, BARBOSA, VIÉGAS, 1990).



Figura 6 Manteiga de Cupuaçu

A extração da gordura da semente de cupuaçu (Figura 6) é feita através processos físicos com a utilização de prensa hidráulica (COHEN, JACKIX, 2004).

A gordura de cupuaçu é muito utilizada na indústria cosmética para elaboração de shampoo, condicionador, creme para cabelo dentre outros produtos. É também aplicada na indústria farmacêutica e alimentícia (AZEVEDO, et al., 2003). Segundo Gomes et al (2017), a gordura de cupuaçu é excelente material para a elaboração de nanopartículas sólidas lipídicas devido a sua composição de diferentes triacilgliceróis. A gordura possui cerca de 29% triacilgliceróis do tipo SOS (esteárico-oléico-esteárico) e 46% de ácidos graxos insaturados. O seu elevado teor de ácidos graxos do tipo monoinsaturado lhe confere maciez, característica esta muito apreciada pelos consumidores (PUGLIESE,

2010).

Segundo Gilabert-Escrivá (2002) é uma gordura naturalmente desprovida de gordura trans podendo substituir a gordura hidrogenada em formulações de bolos e sorvetes.

Dependendo do tipo de aplicação que a gordura de cupuaçu sofra, esta pode alterar as características físicas do produto devido a sua maior maciez, no entanto, existem processos tecnológicos que podem modificar essa gordura, como é o caso da hidrogenação, interesterificação e fracionamento (COHEN, JACKIX, 2004).

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).

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%.

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 dilatométrica (TIMMS, 1985).

Até o início da década de 70, a dilatométrica 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 dilatométrica. 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 dilatométrica 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).

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

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

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

Fonte: HAIGHTON, 1959

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). Portanto, a estimativa da viscosidade dos óleos vegetais e suas misturas é útil em aplicações de engenharia relacionadas com a concepção adequada da unidade e operação, bem como a compreensão dos processos de transporte, tais como a transferência de calor e massa, os processos de separação e engenharia (FANG & HE, 2011; NEELAMEGAM & KRISHNARAJ, 2011).

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 é 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).

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).

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 triglicerídeos e glicerídeos parciais. É um processo de separação termomecânica, onde os triglicerídeos de alta e baixa fusão são separados por cristalização parcial, seguida de filtração (ZALIHA, et al. 2004).

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 na via química 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 7 (GIOIELLI, 1998).

Tabela 7 Catalisadores utilizados para interesterificação na interesterificação química.

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

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).

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 8 apresenta o efeito dos venenos sobre os catalisadores.

Tabela 8 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 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).

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).

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). Isso ocorre porque a interesterificação enzimática tem a vantagem de permitir grande controle sob a distribuição posicional dos ácidos graxos do produto final, devido à seletividade e regioespecificidade das lipases. (WILLIS & MARANGONI, 1999).

O mecanismo da interesterificação enzimática (Figura 7) consiste na atuação das lipases na interface óleo/água de emulsões. O sítio ativo é composto por três aminoácidos: serina, histidina e ácido aspártico ou glutâmico. As lipases são ativas inclusive em meios de baixo teor de umidade e em solventes orgânicos. Esta propriedade permite que as lipases sejam empregadas como biocatalisadores na síntese orgânica. A reação se processa através de uma sucessão de hidrólise e re-síntese de triacilgliceróis. A água deve estar presente em quantidade suficiente na estrutura protéica para garantir à enzima que sua estrutura espacial seja ativa. A secagem completa leva a uma estrutura inativa, cuja atividade catalítica pode ser restaurada pela adição de água (GRAILLE, 1999; KOVAC, et al., 2000).

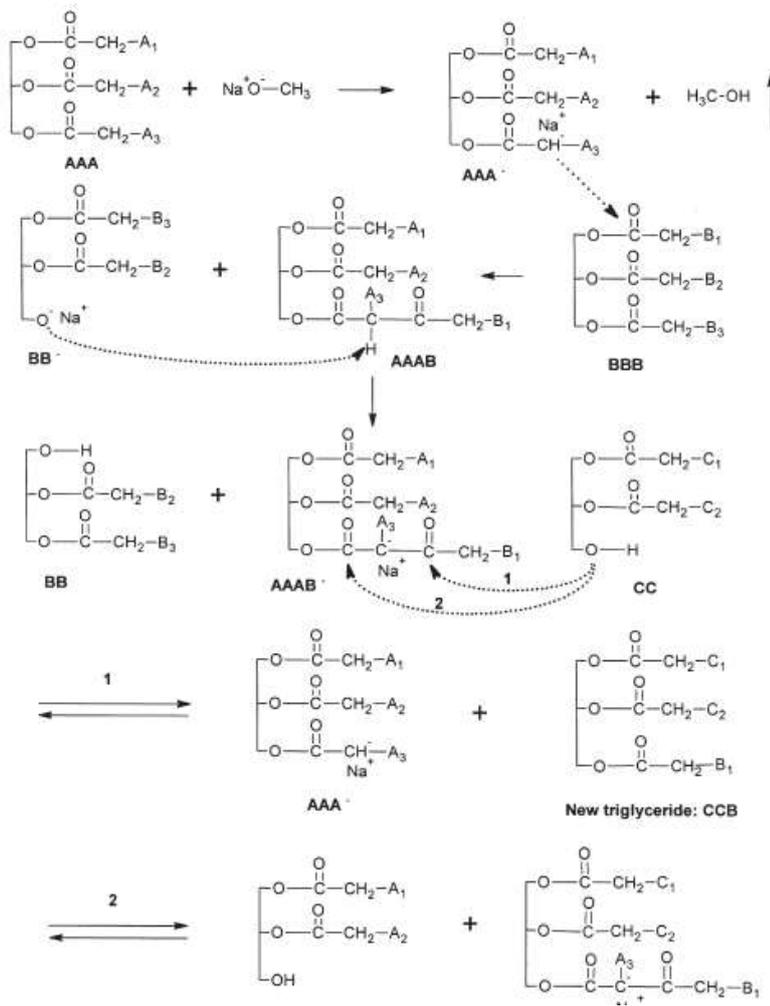


Figura 7 Mecanismo da reação da interesterificação química com metóxido de sódio como catalisador

Fonte: LIU, 2004

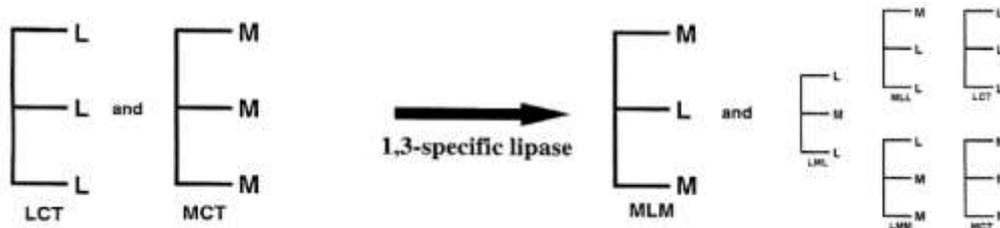


Figura 8 Mecanismo de interesterificação enzimática utilizando uma lipase com seletividade sn-1,3 (IWASAKI; YAMANI, 2000)

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

crystalino, 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 e enzimática 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 está 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).

2 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.

ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. **Cerrado: espécies vegetais úteis**. Planaltina: EMBRAPA, 1998.

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. Champaign, 1995, 1997, 2004.

ARAÚJO, M. G. P.; LEITÃO, A. M.; MENDONÇA, M. S. Morfologia do Fruto e da Semente de Inajá (*Attalea maripa*(Aubl.) Mart.) – **Palmae. Revista Brasileira de Sementes**. Vol. 22, n° 2, Pág. 31 a 38. 2000.

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.

AZEVEDO, A.B.A.; KOPCAK, U.; MOHAMED, R.S. Extraction of fat from fermented Cupuacu seeds with supercritical solvents. **Journal of Supercritical Fluids**, 27, 223-237, 2003.

BATISTA, J. S.; OLINDA, R. G.; MEDEIROS, V. B.; RODRIGUES, C. M. F.; OLIVEIRA, A. F.; PAIVA, E. S.; FREITAS, C. I. A.; MEDEIROS, A. C.. Atividade Antibacteriana e Cicatrizante do Óleo de Buriti *Mauritia flexuosa* L. **Ciência Rural**. Santa Maria, v.42, n.1, p.136-141, jan, 2012.

BERGMANN J.C.; TUPINAMBÁ D.D.; COSTA O.Y.A.; ALMEIDA, J.R.M.; BARRETO, C.C.; QUIRINO, B.F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 21, 411–420, 2013.

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.

CALDEARI, T.O.; IAMANAKA, B.T.; FRISVAD, J.C.; PITT, J.I.SARTORI, D.;

PEREIRA, J.L.; FUNGARO, M.H.P.; TANIWAKI, M.H. The biodiversity of *Aspergillus* section *Flavi* in brazil nuts: From rainforest to consumer. **International Journal of Food Microbiology**. 160, 267–272, 2013.

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.

COHEN, K.O.; JACKIX, M.N.H. Obtenção e caracterização física, química e físico-química de licor de cupuaçu e de cacau. **Brasialian Journal Food Technology**. v.7, n.1, p. 57-67, 2004.

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.

GILABERT-ESCRIVÁ, M.V. **Caracterização e seleção de gorduras do gênero Theobroma para aplicação tecnológica**. 2002, 165p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

GIOIELLI, L.A. 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.

GOMES, G.V.L.; SOLA, M.R.; MAROSTEGAN, L.F.P.; JANGE, C.G.; CAZADO, C.P.S.; PINHEIRO, A.C.; VICENTE, A.A.; Samantha C. PINHO, S.C. Physico-chemical stability and in vitro digestibility of beta-carotene- loaded lipid nanoparticles of cupuacu butter (*Theobroma grandiflorum*) produced by the phase inversion temperature (PIT) method. **Journal of Food Engineering**. 192, 93-102, 2017.

GRAILLE, J. Providing biocatalysts through customizing lipases by diferente processes. **Oleagineux Corps Gras Lipides**, Montrouge, v.6, n.5, p.365-372, 1999.

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.

IWASAKI, Y.; YAMANE, T. Enzymatic synthesis of structured lipids. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Amsterdam, v. 10, n 1-3, p. 129-140, 2000.

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.

KOVAC, A., SCHEIB, H., PLEISS, J., SCHMID, R.D., PALTAUF, F. Molecular basis of lipase stereoselectivity. **European Journal Lipid Science**. Techn., Berlim, v.102, n.1, p.61-67, 2000.

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.

MATOS, A.K.M.G. **Biometria e morfologia de *attalea maripa* (aubl.) mart. (inajá) em sistema silvipastoril no nordeste paraense**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Rural da Amazônia. Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais. Belém, PA, 2010.

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.

MELO, K. S.; FIGUEIREDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M.. Comportamento Reológico da Polpa de Buriti com Leite. *Revista de Biologia e Ciências da Terra*. Vol. 8, N. 2, 2008.

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.

NAZARÉ, R.F.R; BARBOSA, W.C; VIÉGAS, R.M.F. Processamento das sementes de cupuaçu para a obtenção de cupulate. EMBRAPA-CPATU, 1990. 38p. il. (EMBRAPA-CPATU. Boletim de Pesquisa, 108).

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.

PIO, B. L. A. **Comparação da Distribuição Geográfica Potencial de Buriti, *Mauritia flexuosa* L. (Araceae) gerada por Diferentes Modulus Preditivos**. Dissertação de Mestrado: Brasília, DF: Universidade de Brasília, Pós-graduação em Ecologia do Instituto de Ciências Biológicas, 2010.

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.

PUGLIESE, A.G. **Compostos fenólicos do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) e do cupulate: composição e possíveis benefícios**. Dissertação (Pos graduação em Ciência de Alimentos – Universidade de São Paulo), 146.p, 2010.

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. **Química 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. (*Arecaceae*). **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.

SAMPAIO, M. B. **Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável do buriti**. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza, 2011.

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.

SHANLEY, P.; MEDINA, G. (Ed.) Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica. Belém, PA: CIFOR: Embrapa Amazônia Oriental: IMAZON, 304 p. 2005.

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.

SILVA, O.F.; VENÂNCIO, A. Brazil nuts: Benefits and risks associated with contamination by fungi and mycotoxins. **Food Research International**, 44 1434–1440, 2011.

SILVA, A.C., SARTURI, H.J., DALL’OGLIO, E.L., SOARES, M.A., SOUSA, P.T., VASCONCELOS, L.G., KUHNEN, C.A. Microwave drying and disinfestation of Brazil nut seeds. **Food Control**. 70, 119-129, 2016.

SINGHAL, R.S.; KULKARNY, P.R. Effect of puffing on oil characteristics of amaranth (Rajgeera) seeds. **Journal American Chem. Society**, Champaing, 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.; UENO, 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, nº2, 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.

YANG, J. Brazil nuts and associated health benefits: A review. **LWT - Food Science and Technology**. 42, 1573–1580, 2009.

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.

CAPÍTULO 2

PREDICTING TEMPERATURE-DEPENDENT VISCOSITY OF AMAZONIAN VEGETABLE OILS AND THEIR MIXTURES FROM FATTY ACID COMPOSITION

Autores: Pedro D. Oliveira, Licia A. Araujo, Luiza H. M. Silva, Antonio M. C.
Rodrigues

Artigo publicado na Revista *International Journal of Food Properties* – ISSN 1532-
2386 (Volume 19, 2016 - Issue 9, pág.1972-1982).

Predicting Temperature-Dependent Viscosity of Amazonian Vegetable Oils and Their Mixtures from Fatty Acid Composition

Autores: Pedro D. Oliveira, Licia A. Araujo, Luiza H. M. Silva, Antonio M. C. Rodrigues

ABSTRACT

Several studies on predicting the viscosity of oils and their mixes are found in the literature. However, data on Amazonian oils are relatively scarce. This study aimed to measure the viscosity and the influence of temperature and of the fatty acid composition of three Amazonian vegetable oils (buriti, pataua, and Brazil nut) as well as their mixtures. Models were applied from the literature and a new equation was presented to predict viscosity. Among the models assessed to estimate the viscosity of the oils and their mixtures as a function of temperature, the Andrade, modified Andrade, and Arrhenius models had the best fits. The models by Grunberg-Nissan and Kendall and Monroe can be used to predict the viscosity of mixtures from their compositions. The equation presented to predict viscosity was shown to be appropriate with R^2 values above 0.998 and error below 1.0723.

Keywords: viscosity; vegetable oil; buriti; pataua; models

1 INTRODUCTION

Vegetable oils and their mixtures are important in human nutrition as a source of energy, essential fatty acids (FAs), and fat-soluble vitamins (A, D, E, and K) playing important functional and sensory roles (1-2). Outside the realm of food manufacture, vegetable oils feature in a wide variety of industries ranging from production of paints, varnishes, lubricants, and toiletry products (3). Given their value for several food and non-food applications, vegetable oils are a highly desired commodity whose worldwide consumption has increased by about 42% during the period 2005/2006–2013/2014. According to the OECD/FAO, demand for vegetable oils will increase to 196.2 million tons in 2021/2022, which represents a 20% increase (4).

The mixture of two or more oils may add technological and functional characteristics to the product obtained (color, melting point, fatty-acid profile, oxidative stability) that make them more stable and more likely to be used industrially.

The Amazon region in Brazil has a great diversity of native oil plants. In the last few years, several Amazonian vegetable oils, some of which have potentially promising health and nutritional properties, have been studied. In particular, buriti, pataua, tucuma, Brazil nut, babassu, and inaja oils have significant nutritional value and are appreciated by the population of this region (5-6).

Vegetable oils and vegetable oil mixtures are multicomponent systems containing different families of triacylglycerides (TAGs) in addition to a variety of minor compounds (tocopherols, tocotrienols, carotenoids, and phytosterols). The most important group of compounds is represented by TAGs, which are in chemical terms trihydric alcohols esterified with fatty acids (7-8-9-10).

Several researchers have reported that the viscosity of vegetable oil has a direct relationship with some chemical characteristics of the lipids, such as the degree of unsaturation and the chain length of the fatty acids that constitute the TAGs (11-12-13). In vegetable oils, viscosity increases with chain lengths of triglyceride fatty acids and decreases with unsaturation (14-15). Studies have also been carried out on the effects of temperature on the viscosities of vegetable oils and vegetable oil blends (12-16-17-18-19-20). However, there is relatively little data on the rheological behavior of Amazonian

vegetable oils and their mixtures in the literature reporting specifically on the dependence of viscosity on temperature and FA composition. Vegetable oil mixtures have been widely used since they allow a broader use in the industry because such mixtures change the physical properties (melting point, iodine level, peroxide level, consistency).

vegetable oils are extracted mainly by mechanical pressing of oil seeds using a filter press apparatus. The basic refining processes of crude vegetable oils involve degumming, bleaching, deacidification, and deodorization.

Estimating the viscosity of vegetable oils and their mixtures is useful in engineering applications related to proper unit design and operation, as well as to understand transport processes such as heat and mass transfer, separation processes, and reaction engineering (21-22). On the other hand, viscosity is also an important factor that determines the overall quality and stability of a food system (23). This study describes the measurement of the viscosities of buriti oil, pataua oil, Brazil nut oil, and their mixtures as a function of temperature and fatty acid composition. Empirical equations for predicting the viscosities of the test oils are also presented.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Experimental Materials

Three edible vegetable oils (buriti, pataua and Brazil nut) were purchased from a commercial source. The mixtures were prepared by weight using an analytical balance with precision of ± 0.1 mg. The mixtures were then stirred at room temperature for 30 min to prepare the final mixture. All chemical reagents used in this study were analytical grade. The binary and ternary oil mixtures of pataua, Brasil nut, and Buriti were designed according to Table 1.

Table 1 Compositional design of the mixtures.

Samples	Proportions (%)		
	^a X ₁	X ₂	X ₃
Buriti	100	0	0
Pataua	0	100	0
Brasil nut	0	0	100
Mixture 1	50	0	50
Mixture 2	0	50	50
Mixture 3	50	50	0
Mixture 4	33.33	33.33	33.33
Mixture 5	16.67	16.67	66.66
Mixture 6	66.66	16.67	16.67
Mixture 7	16.67	66.66	16.67

^aX₁=buriti; X₂ = pataua; X₃ =Brasil nut

2.2 Rheological Measurement

The flow behaviors of vegetable oils and their mixtures were measured using a programmable rotational viscometer (Model DV-II+, Brookfield Engineering, Inc., Middleboro, USA), equipped with a DIN adapter which allows only 20 ml of oil to be used in each analysis. The viscometer was operated with a ULA-DIN-86 spindle. The shear rate range used was 10–230 s⁻¹. Temperature was controlled using a water bath with precision of ±0.5 °C. Analysis was done in a temperature range of 15–80 °C. Replicate viscosity tests showed an average precision of ±1.64% for the eight evaluated temperatures.

2.3 Fatty Acid Analysis

The FA composition was determined by conversion to fatty acid in methyl esters (FAMES) (6) and detected using a gas chromatograph (Varian model CP 3380, USA) equipped with a flame ionization detector and with a CP-Sil 88 capillary column (length 60 m, internal diameter 0.25 mm, film thickness 0.25 µm; Varian Inc., USA). Operating conditions were: helium as carrier gas at flow rate of 0.9 mL/min, FID detector at 280 °C, injector (split ratio 1:100) at 250 °C, and injection volume of 1 µL. The temperature programmed for the column was: 175 °C for 8 min, followed by 2.0 °C/min until 180 °C for 28 min, and then 2.0 °C/min until 250 °C for 10 min. The individual FA peaks were

identified by comparing retention times with those of known mixtures of standard FA (Nu-check-prep, Inc., USA) run under the same operating conditions. Retention time and area of each peak were computed using the Varian Star 3.4.1 software. The results were expressed as relative percentages of total FA.

2.4 Rheology Model

In order to better understand the rheological behavior of the oils and mixtures, empirical models were applied to describe the relation between viscosity (η), temperature (T), and composition of mixtures (x_i) (Table 2). The values of model constants were calculated by non-linear regression analysis using the software OriginPro 8 SRO v8.0724 (B724). The performance of the models was evaluated using various statistical parameters such as chi-square (χ^2), root mean square error (RMSE), and coefficient of determination (R^2). In the equations in Table 2, A and B are constants, E_a is the activation energy (kJ/kg), R is the universal gas constant (8.314kJ/kg mol K), T is absolute temperature (K), T_{ref} is the reference temperature of 273.15 K, η is dynamic viscosity (mPa.s), η_i is the dynamic viscosity of an individual compound, η_m is the dynamic viscosity of the mixture, and x_i is the mass fraction.

Table 2 Mathematical models used to correlate viscosity data.

Model name	Equation	References
Andrade	$\ln \eta = A + \frac{B}{T}$ (1)	(23)
Modified Andrade	$\ln \eta = A + B \ln T$ (2)	(24)
Arrhenius	$\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{RT}$ (3)	(17)
Power law	$\ln \eta = A(T - T_{ref})^B$ (4)	(17)
William-Landel-Ferry (WLF)	$\ln \eta = \frac{AT}{B + T}$ (5)	(17)
Kendall and Monroe	$\eta_m = \left[\sum_{i=1}^n (x_i \eta_i^{0.5}) \right]^2$ (6)	(25)
Grunberg-Nissan	$\ln \eta_m = \sum_{i=1}^n (x_i \ln \eta_i)$ (7)	(26)

3 RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows a typical relationship between shear stress and the shear rate for the three vegetable oils (buriti, pataua, and Brazil nut) at various temperatures.

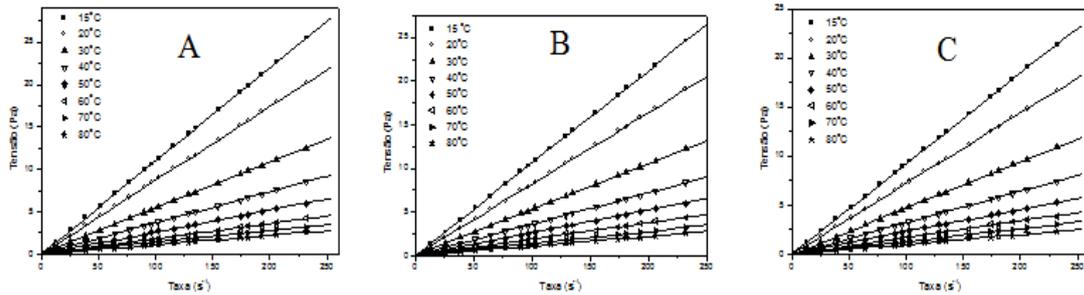


Figure 1- Relationship between shear stress and the shear rate for the three vegetable oils (buriti, pataua, and Brazil nut) at various temperatures

Clearly, the vegetable oils exhibit a linear relationship between shear stress and shear rate, i.e., Newtonian flow behavior. Consequently, their viscosities at each temperature were obtained from the slope of the fit of experimental shear stress versus shear rate data to Newton's viscosity equation (Eq. 8). Similar behaviors were exhibited by the oil mixtures.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (8)$$

where τ is shear stress (mPa) and $\dot{\gamma}$ is the shear rate (s^{-1}). The values of the estimated viscosities are given in Table 3. In each case, the regression coefficient (R^2) obtained by fitting Equation 8 to the experimentally obtained shear stress versus shear rate data was greater than 0.999. As expected, the viscosities of the vegetable oils and their mixtures show the same pattern, which was a non-linear behavior decreasing as temperature increased (Table 3).

The higher temperature tends to increase molecular interchange (motion) and reduce attractive forces between molecules. However, in liquids, the reduction in attractive forces is much more significant than increases in molecular interchange and, therefore, viscosity decreases as temperature increases. This behavior was also verified by previous researches (17-28-27). It is also found that the percentage variation of viscosities (between 15 and 80 °C) of the oils and their mixtures was above 89%.

Table 3 Viscosities^a (mPa.s) of vegetable oils at different temperatures.

Source of oil	Sample temperature (°C)							
	15	20	30	40	50	60	70	80
Buriti	110.03	86.98	53.89	36.85	26.01	18.07	13.86	11.10
Pataua	105.96	81.93	52.86	35.96	26.01	19.04	13.87	11.10
Brasil nut	92.08	71.92	47.21	32.05	22.84	17.02	13.07	10.01
Mixture 1	106.90	83.34	53.54	36.14	25.43	18.81	14.01	10.84
Mixture 2	98.60	77.20	50.34	33.79	24.03	17.67	13.55	10.27
Mixture 3	100.14	78.41	50.86	34.25	24.33	17.82	13.43	10.50
Mixture 4	102.30	78.03	51.34	34.60	24.78	17.81	13.62	10.57
Mixture 5	103.29	81.26	52.00	35.18	24.79	18.01	13.82	10.38
Mixture 6	105.80	83.07	52.48	35.41	24.88	18.34	13.62	10.56
Mixture 7	96.63	75.20	49.06	33.39	23.88	17.74	13.24	10.24

^a The viscosity values were obtained from the slope of the fit of experimental shear stress versus shear rate data to Newton's viscosity equation (Eq. 8).

Among the five models applied to describe the relation between viscosity (η) and temperature (T), the relationships (1), (2), and (3) showed good fits between model and experimental data, with the coefficient of determination (R^2) greater than 0.99 ($0.9929 < R^2 < 0.9983$) and lower values of RMSE in the range 0.0891–0.1880 and χ^2 in the range 0.0013–0.0059 for each experimental condition investigated (Table 4).

The calculated values of the activation energy of the vegetable oils and their mixtures ranged from 30.2 to 28.7 kJ/mol (Arrhenius model). Among the oils, the highest activation energy value was observed in buriti oil (30.2 kJ/mol), followed by pataua oil and Brazil nut oil at 29.4 and 28.7 kJ/mol, respectively. Similar results were obtained (28) when studying the chemical and rheological characterization of some vegetable oils.

The activation energy of flow is related to the flexibility of the molecular chains and the interactions between molecules and indicates the energy barrier that must be overcome before the elementary flow process can occur (29). Thus, the different values of E_a obtained for the three different vegetable oils confirmed that buriti oil had the highest cohesive character. This trend indicates that the viscosity of buriti oil is the most

sensitive to the influence of temperature. Regarding the mixtures, the one with the highest sensitivity to temperature was the ternary mixture with 66% buriti oil and 16.67% of both pataua and Brazil nut oil (mixture 6). For engineering applications, such information is very useful.

Buriti oil and mixture 6 also stand out in the model by Andrade for having the highest values of parameter B compared to oils from pataua, Brazil nut, and the other mixes. This parameter is related to the free activation energy of viscous flow (ΔG_{vis}). The value of this energy depends on interactive forces between the molecules in a fluid, therefore, the more viscous a fluid, the higher the ΔG_{vis} value and, consequently, the higher the B value.

Buriti oil and mixture 6 also stand out in the model by Andrade for having the highest values of parameter B compared to oils from pataua, Brazil nut, and the other mixes. This parameter is related to the free activation energy of viscous flow (ΔG_{vis}). The value of this energy depends on interactive forces between the molecules in a fluid, therefore, the more viscous a fluid, the higher the ΔG_{vis} value and, consequently, the higher the B value.

With respect to the relation between viscosity (η) and composition of mixtures (x_i), the relationships (6) and (7) fitted the experimental data very well with R^2 values equal to or higher than 0.999, and χ^2 and RMSE values equal to or lower than 0.4527 and 0.5827 respectively (Table 5).

Table 4 Values of constants A (mPa.s) x106) and B obtained from the five models applied to the various samples of vegetable oils

Models	Parameters	Buriti	Pataua	Brasil nut	Mixture 1	Mixture 2	Mixture 3	Mixture 4	Mixture 5	Mixture 6	Mixture 7
Andrade	A	-7.97	-7.65	-7.53	-7.80	-7.70	-7.72	-7.72	-7.85	-7.92	-7.60
	B	3636.9	3532.4	3457.4	3579.5	3527.5	3538.3	3540.7	3585.2	3611.7	3493.3
	x ²	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001
	RMSE	0.045	0.036	0.035	0.032	0.033	0.035	0.036	0.032	0.036	0.032
	R ²	0.9963	0.9975	0.9975	0.9979	0.9978	0.9976	0.9975	0.9980	0.9975	0.9979
Modified Andrade	A	69.31	67.42	65.95	68.28	67.27	67.48	67.53	68.35	68.83	66.64
	B	-11.42	-11.10	-10.86	-11.25	-11.08	-11.11	-11.12	-11.26	-11.35	-10.97
	x ²	0.006	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
	RMSE	0.066	0.056	0.055	0.054	0.054	0.056	0.057	0.054	0.058	0.053
	R ²	0.9919	0.9938	0.9936	0.9944	0.9941	0.9938	0.9936	0.9945	0.9937	0.9943
Arrhenius	A ^a	345.7	475.3	537.9	409.3	453.7	443.4	444.2	390.3	362.9	498.1
	Ea	30.2	29.4	28.7	29.8	29.3	29.4	29.4	29.8	30.0	29.0
	x ²	0.0026	0.0017	0.0016	0.0014	0.0015	0.0016	0.0017	0.0014	0.0017	0.0014
	RMSE	0.045	0.036	0.035	0.032	0.033	0.035	0.036	0.032	0.036	0.032
	R ²	0.9963	0.9975	0.9975	0.9979	0.9978	0.9976	0.9975	0.9980	0.9975	0.9979
Power Law	A	13.41	12.93	12.69	13.12	12.94	12.99	13.01	13.17	13.30	12.81
	B	-0.372	-0.362	-0.366	-0.366	-0.368	-0.368	-0.367	-0.370	-0.372	-0.366
	x ²	0.035	0.033	0.032	0.035	0.034	0.034	0.034	0.036	0.035	0.033
	RMSE	0.162	0.158	0.155	0.163	0.161	0.159	0.159	0.165	0.163	0.158
	R ²	0.9510	0.9503	0.9505	0.9487	0.9488	0.9495	0.9504	0.9476	0.9497	0.9492
WLF	A	0.8285	0.8426	0.8083	0.8347	0.8182	0.8206	0.8237	0.8219	0.8209	0.8181
	B	-238.54	-237.12	-237.73	-237.77	-237.94	-237.96	-237.88	-238.26	-238.56	-237.65
	x ²	0.013	0.012	0.012	0.014	0.013	0.013	0.013	0.014	0.014	0.013
	RMSE	0.350	0.350	0.350	0.350	0.350	0.350	0.350	0.350	0.350	0.350
	R ²	0.9818	0.9815	0.9816	0.9804	0.9804	0.9810	0.9813	0.9795	0.9808	0.9806

Table 5 Viscosity values (mPa.s) of the mixtures predicted by Equations 6 and 7 and statistical parameters.

Source	Temperature (°C)								Stat. Parameter	
	15	20	30	40	50	60	70	80	χ^2	RMSE
^a										
Mixture 1	107.99	84.44	53.37	36.40	26.01	18.55	13.86	11.10	0.1454	0.3302
Mixture 2	98.90	76.84	50.00	33.98	24.40	18.02	13.47	10.55	0.0993	0.2729
Mixture 3	100.86	79.27	50.49	34.41	24.40	17.54	13.46	10.55	0.1004	0.2744
Mixture 4	102.54	80.15	51.28	34.92	24.93	18.03	13.60	10.73	0.4527	0.5827
Mixture 5	104.24	81.04	52.07	35.44	25.47	18.53	13.73	10.91	0.1868	0.3743
Mixture 6	106.25	83.53	52.58	35.88	25.47	18.05	13.73	10.91	0.0838	0.2508
Mixture 7	96.63	75.2	49.06	33.39	23.88	17.74	13.24	10.24	0.0338	0.1591
^b										
Mixture 1	107.98	84.42	53.37	36.40	26.01	18.55	13.86	11.10	0.1426	0.3271
Mixture 2	98.78	76.76	49.96	33.95	24.37	18.00	13.46	10.54	0.0950	0.2670
Mixture 3	100.66	79.09	50.44	34.37	24.37	17.54	13.46	10.54	0.0893	0.2589
Mixture 4	102.39	80.03	51.23	34.89	24.91	18.02	13.59	10.72	0.4440	0.5771
Mixture 5	104.16	80.97	52.04	35.42	25.45	18.53	13.73	10.91	0.1869	0.3744
Mixture 6	106.14	83.43	52.55	35.86	25.45	18.05	13.73	10.91	0.0821	0.2482
Mixture 7	97.10	75.87	49.18	33.44	23.85	17.52	13.33	10.36	0.0311	0.1527

^a Equation by Kendall and Monroe; ^b Equation by Grunberg-Nissan.

Study predicting the viscosity of mixtures of pure FAMEs using the model by Grunberg-Nissan with some modifications, found good fits with errors (average absolute deviation (AAD%)) below 2.5% (30). Another study (31), when assessing viscosity and rheological behavior of castor-canola oil mixture, observed fits to the experimental data similar to those in the present study with error of 0.56%. In another work, (32) when studying the modeling of the viscosity of canola oil and its mixtures with stearin, found values of 7.06% (average absolute relative deviation (AARD)).

Regarding the model by Kendall and Monroe, some authors (33), when assessing the viscosity of oil mixtures, did not find good fits ($R^2=0.8922$ and mean absolute error of 57.72%). The percentage values of monounsaturated fatty acids (MUFA), polyunsaturated fatty acids (PUFA), and saturated and unsaturated FA in the samples of vegetable oil and their mixtures are given in Table 6.

Table 6 FA composition (percentage by weight of total FA) of the vegetable oil samples.

Source of oil	Saturated	Unsaturated	Monounsaturated	Polyunsaturated
Buriti	22.00	78.00	75.75	2.25
Pataua	18.50	81.45	77.42	4.03
Brazil Nut	25.26	74.74	36.17	38.57
Mixture 1	19.13	80.87	78.26	2.61
Mixture 2	21.11	78.89	57.68	21.21
Mixture 3	22.67	77.33	21.48	21.34
Mixture 4	20.94	79.06	63.69	15.37
Mixture 5	19.63	80.37	71.34	9.03
Mixture 6	21.16	78.84	68.51	10.33
Mixture 7	22.81	77.19	50.09	27.1

Among the oils, the one from Brazil nut stands out for its higher PUFA content (38%) than those from buriti and pataua (2.25 and 4.03%, respectively). These values are similar to those listed for these vegetable oils by (5-34-35-36-37). This difference in PUFA content allows different mixtures to be obtained regarding the percentage values of PUFA (ranging from 2.61 to 21.34%) and MUFA (21.48 to 78.26%), which suggests different applications. Since fatty acids contribute with about 95% of the total weight of the triacylglycerol molecule and since they are the reactive portion of the molecule, they significantly impact the chemical and physical properties and determine the application of vegetable oils (11).

A mathematical relationship (Eq. 9) using statistical software (OriginPro 8) was developed to estimate viscosity of oils and their mixtures as a function of temperature and mass fraction of PUFA or MUFA.

$$\eta = \beta P_1 + P_2 \exp\left(\frac{P_3}{RT}\right) \quad (9)$$

Where R is the universal gas constant (8.314 kJ/kg mol K) and T is the absolute

temperature (K). The value of β (mass fraction of PUFA or mass fraction of MUFA) are obtained from Table 6 and the values of constants P1, P2, and P3 are given in Table 7 for the vegetable oils and their mixtures.

Table 7 Values of constants (Eq. 9) that can be used to predict vegetable oil viscosity based on either monounsaturated or polyunsaturated FA.

Parameter	Monounsaturated	Polyunsaturated
P ₁	7.45	25.06
P ₂	5.01x10 ⁻⁵	9.60x10 ⁻⁵
P ₃	34725.30	33619.26
RMSE	1.0737	0.9701
R ²	0.9987	0.9986

Parameters P3 and P2 are related to the temperature of the oils and their mixtures, while parameter P1 is related to the mass fractions of MUFAs or PUFAs. The values of P1 and P2, when β equals PUFAs, were 3.36 and 1.9 times higher than the P1 and P2 values using β equal to MUFAs, respectively, which confirms the impact of unsaturation on oil viscosity. The high R² values obtained for both fractions (Table 7) indicated that the viscosity of vegetable oils and their mixtures can be predicted from the amount of PUFAs or MUFAs present, confirming the results obtained by other authors (12), who found a strong correlation between the fatty acid composition and the viscosity of several oils (canola, corn, and olive, among others). Another study (1) found results that suggest the influence of mass fractions of MUFAs and PUFAs on the melting characteristics of 12 vegetable oils.

Another study (17), when estimating the viscosity of several oils as a function of temperature and mass fractions of MUFAs and PUFAs, also found satisfactory results with R² values above 0.99. This information can be used to select and design equipment and unit operations, as well as to understand transport processes and quality control using vegetable oils.

4 CONCLUSION

The oils studied had Newtonian behavior. Among the five models assessed to estimate the viscosity of the oils and their mixtures as a function of the temperature, the Andrade, modified Andrade, and Arrhenius models had the best fits to the experimental data with RMSE values below 0.188 and R^2 above 0.9923. In these models, both buriti oil and the ternary mixture 6 stood out with a higher cohesive character (higher E_a and B values), which indicates a higher sensitivity of viscosity to temperature variation. The models by Grunberg-Nissan and Kendall and Monroe can be used to predict the viscosity of mixtures from their compositions since they yielded low RMSE values (<0.58) and high R^2 values (>0.999). The equation presented in this study to predict the viscosity of oils and their mixtures as a function of the temperature and of the mass fractions of MUFAs and PUFAs was shown to be appropriate with R^2 values above 0.998 and errors below 1.0723. Thus, the present study showed the viability of predicting the viscosity of these Amazonian oils and of their mixtures to enable equipment optimization and possible industrial processes so that these regional oils can be more widely explored.

5 REREFERNCES

- (1) Fasina, O.O.; Craig-Schmidt, M.; Colley, Z.; Hallman, H. Predicting melting characteristics of vegetable oils from fatty acid composition. *LWT - Food Science and Technology*. 2008, 41, 1501–1505.
- (2) Odunaike, K.; Akinyemi, L.P.; Laoye, J.A.; Williams, A.O.; Ogunmoroti, O.T. Estimation of the physical characteristics of some locally and imported edible vegetable oils samples in Nigeria. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2003, Vol. 4, N°6.
- (3) Igwe, O.I. The effects of temperature on the viscosity of vegetable oils in solution. *Industrial Crops and Products*. 2004, 185–190.
- (4) OECD/FAO. OECD-FAO agricultural outlook: 2013 – 2022. Organization for Economic Co-Operation and Development (OECD) e The Food and Agriculture Organization (FAO) of The United Nations. 2014, Disponível em: <http://stats.oecd.org/viewhtml.aspx?QueryId=48184&vh=0000&vf=0&l&il=&lang=en>
- (5) Darnet, S.H.; Silva, L.H.M.; Rodrigues, A.M.C.; Lins, R.T. Nutritional composition, fatty acid and tocopherol contents of buriti (*Mauritia flexuosa*) and patawa (*Oenocarpus bataua*) fruit pulp from the Amazon region. *Food Science and Technology, Campinas*, 2011, 31(2), abr.-jun, 488-491.
- (6) 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*. 2010, Vol.21, No. 10, 2000-2004.
- (7) Galeano-Díaz, T.; Acedo-Valenzuela, M.I.; Silva-Rodríguez, A. Determination of tocopherols in vegetable oil samples by non-aqueous capillary electrophoresis (NACE) with fluorimetric detection. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2012, 25, 24–30.
- (8) Pérez, M, D.; Alvarez, S, C.; Charó, A. M.; Dibildox, A. E.; Toro, V.J.F. The cooling

rate effect on the microstructure and rheological properties of blends of cocoa butter with vegetable oils. *Food Research International*. 2007, 40, 47–62.

(9) Ruth, S.M.V.; Villegas, B.; Akkermans, W.; Rozijn, M.; H. van der Kamp, H.V.D.; Koot, A. Prediction of the identity of fats and oils by their fatty acid, triacylglycerol and volatile compositions using PLS-DA. *Food Chemistry*. 2010, 118, 948–955.

(10) Yang, M.; Zheng, C.; Zhou, Q.; Huang, F.; Liu, C.; Wang, H. Minor components and oxidative stability of cold-pressed oil from rapeseed cultivars in China. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2013, 29, 1–9.

(11) 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*. 2010, 43, 752–758.

(12) 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*. 2010, 118, 398–402.

(13) Sidique, B.M.; Ahmad, A.; Ibrahim, M. H.; Hena, S.; Rrafatullahd, M.; Mohd Omar, A. K. Physico-chemical properties of blends of palm olein with other vegetable oils. *Rev. Grasas y Aceites*. 2010, 61 (4), 423-429.

(14) Geller, P. D.; Goodrum, J. Rheology of Vegetable oil analogs and Triglycerides. *Journal American Oil Chemists' Society*. 2000, 77, 2, 111-114.

(15) 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*. 2005, 67, 401–405.

(16) Esteban, B.; Riba, J.R.; Baquero, G.; Rius, A.; Puig, R. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*. 2012, 42, 164 – 171.

(17) Fasina, O.O.; Hallman, H.; Craig-Schmidt, M.; Clements, C. Predicting Temperature-Dependence Viscosity of Vegetable Oils from Fatty Acid Composition.

Journal American Oil Chemists' Society. 2006, 83, 899–903.

(18) Kibbey, T.C.G.; Chen, L.; Do, L.D.; Sabatini, D.A. Predicting the temperature-dependent viscosity of vegetable oil/diesel reverse microemulsion fuels. *Fuel*. 2014, 116 432–437.

(19) Lioumbas, J.S.; Ampatzidis, C.; Karapantsios, T.D. Effect of potato deep-fat frying conditions on temperature dependence of olive oil and palm oil viscosity. *Journal of Food Engineering*. 2012, 113, 217–225.

(20) Yilmaz, N. Temperature-dependent viscosity correlations of vegetable oils and biofuel-diesel mixtures. *Biomass and Bioenergy*. 2011, 35, 2936 – 2938.

(21) Fang, S.; He, C.H. A new one parameter viscosity model for binary mixtures. *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 2011, Vol. 57, N°2.

(22) Neelamegam, P.; Krishnaraj, S. Estimation of liquid viscosities of oils using associative neural networks. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2011, 18, 463-468.

(23) Valeri, D.; Meirelles, A.J.A. Viscosities of Fatty Acids, Triglycerides, and Their Binary Mixtures, *Journal American Oil Chemists' Society*. 1997, 74:1221–1226.

(24) Tate, R.E.; Watts, K.C.; Allen, C.A.; Wilkie, K.I. The viscosities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300°C. *Fuel*. 2006, 85, 1010-1015.

(25) Goodrum, Y.W.; Eiteman, M.A. “Physical properties of low molecular weight triglycerides for the development of biodiesel fuel models”, *Bioresource Biotechnology*. 1996, 56, 55-60.

(26) Freitas, S.V.D.; Pratas, M.J.; Ceriani, R.; Lima, A.S.; Coutinho, J.A.P. Evaluation of Predictive Models for the Viscosity of Biodiesel. *Energy Fuels*. 2011, 25, 352–358.

(27) Ceriani, R.; Paiva, F.R.; Gonçalves, C.B.; Batista, E.A.C.; Meirelles, A.J.A. Densities and Viscosities of Vegetable Oils of Nutritional Value. *Journal Chemical Engineering*. 2008, 53, 1846–1853.

(28) Blayo, A.; Gandini, A.; Nest, J.F.L. Chemical and rheological characterizations of

some vegetable oils derivatives commonly used in printing inks. *Industrial Crops and Products*. 2001, 14, 155–167.

(29) Sathivel, S.; Huang, J.; Prinyawiwatkul, W. Thermal properties and applications of the Arrhenius equation for evaluating viscosity and oxidation rates of unrefined pollock oil. *Journal of Food Engineering*. 2008, 84, 187–193.

(30) Yuan, W.; Hansen, A.C.; Zhang, Q. Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels. *Fuel*. 2009, 88, 1120–1126.

(31) Mirzayi, B.; Heydari, A.; Noori, L.; Arjomand, R. Viscosity and rheological behavior of castor–canola mixture. *European Journal Lipid Science Technology*. 2011, 113, 1026–1030.

(32) Jenab, E.; Temelli, F. Viscosity measurement and modeling of canola oil and its blend with canola stearin in equilibrium with high pressure carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2011, 58, 7– 14.

(33) Gao, Y.; Li, K. New models for calculating the viscosity of mixed oil. *Fuel*. 2012, 95, 431–437.

(34) Hernandez, 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*. 2009, 16. 629–644.

(35) Ryan, E.; Galvin, K.; O’connor, P.; Maguire, A.R.; O’brien, N.M. Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of Brazil, pecan, pine, pistachio and cashew nuts. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*. 2006, 57(3/4) May/June: 219–228.

(36) Santos, O.V.; Corrêa, N.C.F.; Carvalho Jr.; R.N.; Costa, C.E.F.; Lannes, S.C.S. Yield, nutritional quality, and thermal-oxidative stability of Brazil nut oil (*Bertolletia excelsa* H.B.K) obtained by supercritical extraction. *Journal of Food Engineering*. 2013, 117, 499–504.

(37) Yang, J. Brazil nuts and associated health benefits: A review. *LWT-Food Science*

and Technology. 2009. 42, 1573–1580.

CAPÍTULO 3

CHEMICAL INTERESTERIFICATION OF BLENDS WITH PALM STEARIN AND PATAWA OIL

Autores: Pedro D. Oliveira, Antonio M. C. Rodrigues, Carolina V. Bezerra, Luiza H.
M. Silva

Artigo publicado na Revista *Food Chemistry* – ISSN 0308 8146 . Data de publicação:
Janeiro de 2017, 215, pag. 369-376.

Chemical interesterification of blends with palm stearin and patawa oil

Autores: Pedro D. Oliveira, Antonio M. C. Rodrigues, Carolina V. Bezerra, Luiza H. M. Silva

ABSTRACT

The present study sought to develop lipid bases from blends between patawa oil and palm stearin. These blends were analyzed before and after the chemical interesterification process for their fatty acid and triacylglycerol composition, free fatty acid (FFA) content, peroxide index, thermal properties, melting point, consistency, and solid fat content (SFC). Blends with unsaturated fatty acid contents between 60 and 70% were obtained, with a good ratio between saturated and unsaturated fatty acids, which indicates a healthy content of fatty acids. Variations in the triacylglycerol contents and melting and crystallization thermograms evidenced the reaction. The blend with 50% stearin and 50% patawa oil showed the best results after the chemical interesterification reaction regarding the possible application in fatty products for its appropriate melting point, SFC similar to that of soft table margarines, plastic and spreadable consistency at refrigeration temperature, thus combining physical and nutritional properties desirable for the food industry.

Keywords: chemical interesterification; vegetable oil; stearin; patawa; blends.

1. INTRODUCTION

Recently, the interesterification of edible oils and fats and their blends has been researched and considered by several studies as a great alternative to produce commercial fats free of trans fatty acids and to improve the physical properties of fats and oils. (DINÇ et al., 2011; FAUZI et al., 2013). This process involves the redistribution of fatty acids among the triacylglycerols, which can take place within the same molecule or among different molecules (OSBORN & AKOH, 2002).

Those studies often employ palm stearin. Stearin is the high-melting-point solid fraction obtained by fractioning palm oil at controlled temperature and has a broad range of triacylglycerols with different melting profiles. Due to its versatile composition in fatty acids and triacylglycerols, it is an excellent raw material for interesterification, producing a host of products such as margarines, vegetable fats, cookies, ice cream, chocolates, and cakes (SOARES et al., 2009; ADHIKARI et al., 2010). However, stearin's high melting point (44-56 °C) causes problems in the manufacture of products by resulting in products with low plasticity and incomplete melting at body temperature. In order to improve its melting properties, several studies have been carried involving the blend and/or interesterification of stearin with other oils whose melting profiles are more appropriate to those products (DA SILVA et al., 2010; ZHU et al., 2012; FAUZI et al., 2013, among others).

The literature on crude oils typical of the Amazon and their structural changes is relatively scarce. The Amazon forest is very rich in oily fruits, which represents a great economic potential for the region. Patawa oil is extracted by boiling the fruits followed by collection of the lipid supernatant and is rich in monounsaturated fatty acids (MUFAs), particularly oleic acid (C18:1). The ratio of saturated to unsaturated fatty acids in patawa oil is similar to that of olive oil, which represents a more healthful fatty acid ratio (MONTÚFAR et al., 2010; RODRIGUES et al., 2010; FERREIRA et al., 2011; DARNET et al., 2011). The fatty acid composition also enables assessing the nutritional quality index of the lipid fraction through the atherogenicity (AI) and thrombogenicity (TI) indices. Those indices indicate the potential for platelet aggregation stimulation, that

is, the lower the AI and TI values, the higher the content of antiatherogenic fatty acids in a given oil/fat (TONIAL et al., 2011). AI and TI values greatly vary according to the raw material studied and particularly the fatty acid profile (FILHO et al., 2008; BARROS et al., 2013).

In face of that, the present study sought to develop lipid bases from blends between patawa oil and palm stearin at different ratios aiming to obtain a product with better physical and chemical properties and desirable functionality to be applied in the food, cosmetic, and pharmaceutical industries.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Material

The raw materials used were crude patawa oil, obtained from cooperatives in the cities of Salvaterra (PA, Brazil) and Cametá (PA, Brazil), and refined palm stearin provided by the *Companhia Refinadora da Amazônia* (Refining Company of the Amazon - CRA) AGROPALMA (PA, Brazil). The raw materials were kept in 500 mL amber flasks and stored at -10 °C for later use.

2.2 Methods

All analyses were performed in triplicate and the chemical interesterification reaction was performed in duplicate.

2.2.1 Blend Preparation

The samples were prepared as binary blends between palm stearin and patawa oil (w/w) at different ratios (palm stearin/patawa oil: 30:70, 40:60, 50:50, and 60:40). This step was carried out after the samples were fully melted at 70 °C±1 °C and homogenized for 10 min. The blends were stored under refrigeration (5 °C±1 °C).

2.2.2 Chemical Interesterification

For the interesterification reaction, 100 g of the blend were previously dried in a 250 mL three-necked flask with magnetic stirring under reduced pressure in a water bath at 80-85 °C for 30 min. After drying, 1% (m/m) of powdered sodium methoxide (Sigma-Aldrich/95% purity) catalyzer was added to the blend. The interesterification reaction was carried out under constant magnetic stirring at 400 rpm and reduced pressure (20-30 mmHg) in the three-necked flask immersed in a water bath at 70 °C for 1 h. The reaction was interrupted by adding 5 mL distilled water at 60 °C. Finally, the blend underwent hot filtration under vacuum using filter paper and 5 g anhydrous sodium sulfate to retain moisture. After filtration, the blend was dried under the same initial conditions.

2.2.3 Free Fatty Acid (FFA)

Determined according to the official AOCS method Ca 5a-40 (1997).

2.2.4 Peroxide Index

Determined according to the official AOCS method Ca 8-53 (1997).

2.2.5 Fatty Acid Composition

Fatty acid composition was determined by converting the fatty acids into methyl esters (FAMES) based on the method proposed by Rodrigues et al. (2010) and detected using a gas chromatograph (CG) (Varian model CP-3380) equipped with a flame ionization detector (FID) and a CP-Sil 88 capillary column (length 60 m, internal diameter 0.25 mm, film thickness 0.25 µm; Varian Inc., USA). The process conditions were: helium as carrier gas with 0.9 mL/min flow, FID at 250 °C, injector (1:100 split ratio) at 245 °C, and injection volume of 1 µL. The column's temperature was programmed to 4 min at 80 °C followed by an increase to 220 °C at 4 °C/min. The peaks of individual fatty acids were identified by comparing the retention times of known mixtures of fatty acid standards (74X, Nu-check-prep, Inc., EUA) injected under the same operational conditions. The results were expressed as percentages relative to the total fatty acids.

2.2.6 Atherogenicity and Thrombogenicity Indices

The samples' atherogenicity index (AI) and thrombogenicity index (TI) were calculated according to Equations 1 and 2, respectively, as described by Ulbricht and Southgate (2001).

$$AI = \frac{C12:0 + 4x C14:0 + C16:0}{\sum MUFA + \sum \omega6FA + \sum \omega3FA} \quad (1)$$

$$TI = \frac{C14:0 + C16:0 + C18:0}{(0.5x \sum MUFA) + (0.5x \sum \omega6FA) + (3x \omega3FA)} \quad (2)$$

Parameters: C12:0 (lauric acid), C14:0 (myristic acid), C16:0 (palmitic acid), C18:0 (stearic acid), MUFA (monounsaturated fatty acids), ω 3FA (omega-3 fatty acids), and ω 6FA (omega-6 fatty acids).

2.2.7 Triacylglycerol Composition

The triacylglycerol composition was determined by gas chromatography according to the official AOCS method (2009) using a capillary gas chromatograph (CGC Agilent 6850 Series Gc System). Capillary column: DB-17 HT Agilent Catalog: 122-1811 (50% phenyl – ethylpolysiloxane), length: 10 m, internal diameter: 0.25 mm, and film thickness: 0.15 μ m. The operation conditions were: column flow = 1.0 mL/min; linear velocity = 40 cm/s; detector temperature: 375 °C; injector temperature: 360 °C; oven temperature: 250-350 °C (5 °C/min), 250 °C for 20 min; carrier gas: helium; injected volume: 1.0 μ L at 1:100 split ratio; sample concentration: 10 mg/mL tetrahydrofuran.

2.2.8 Thermal Analysis

The samples underwent thermal analysis through differential scanning calorimetry (DSC) according to the official AOCS method Cj1-94 (2004) using a DSC 8500 (Perkin Elmer) thermal analyzer. The DSC was calibrated with indium, lead, and tin as the reference standards provided by the supplier. A sample (5 mg) was hermetically

sealed in an aluminium pan with an empty pan serving as reference. Briefly, the sample was rapidly heated from room temperature to 80 °C and held at that temperature for 10 min to erase the crystal memory; cooled to -60 °C at 10 °C/min and held for 10 min; then heated to 80 °C at 5 °C/min to find the crystallisation and melting profiles. Heating and cooling thermograms were recorded and used for the determination of temperature for the onset, completion, melting, and crystallization range and also for the melting and crystallization enthalpies. The peak areas were obtained using the software Pyris version 10.1.

2.2.9 Melting Point

The blends' melting points were determined by the open capillary tube method, which was immersed in water under stirring and heating, according to AOCS method Cc 3-25 (2004).

2.2.10 Solid Fat Content

The solid fat content was analyzed using nuclear magnetic resonance (NMR) according to the official AOCS method 23 Cd 16b-93 (2004). The direct method was used with samples read in series at 10, 20, 25, 30, 35, and 40 °C.

2.2.11 Consistency

The blends' consistency was determined using a QTS-25 automated microprocessor-controlled texture analyzer (BROOKFIELD, USA) connected to a computer running the software Texture Pro® version 2.1. The blends were heated in a controlled-temperature water bath (60-70 °C) for the complete melting of the crystals and then stored in acrylic containers (internal diameter = 35 mm, height = 50 mm). The containers were stored for 24 h in a bacteriological incubator (5 °C) for sample stabilization and then stored for further 24 h in a bacteriological incubator at the temperatures for the analyses (5 °C, 10 °C, and 25 °C).

Consistency was analyzed through a penetration test using a 45° acrylic cone probe. The tests were carried out in triplicate under conditions of compression force

determination, distance: 10.0 mm, speed: 2.0 mm/s, time: 5 s (D'AGOSTINI, FERRAZ & GIOIELLI, 2000)

Equation 3, proposed by Haighton (1959), was used to convert the penetration data into a parameter independent on weight or cone type, which provided the yield value:

$$C = K \times W/p^{1.6} \quad (3)$$

Where C = yield value in gf/cm²; K = factor dependent on the cone angle (for 45°, K = 4,700); W = total system weight in g (for cone penetrometer); p = penetration depth in 0.1 mm.

2.2.12 Statistical Analysis

Multiple linear and quadratic regressions were applied to the results obtained for the blends and chemical interesterification reactions, represented by the following equations: $y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2$ (linear) and $y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2$ (quadratic).

Where y = response; β = coefficients generated by multiple regression; x = proportion of the components.

The software STATISTICA (StatSoft, Inc., version 8.0) was used to obtain the model's coefficients and yield its significance levels, coefficients of determination, analysis of variance, and Tukey's test.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 RAW MATERIAL CHARACTERIZATION

3.1.1 Fatty Acid Composition

The fatty acid composition of the pure raw materials and their interesterified blends, as well as their AI and TI values, are presented in Table 1.

Table 1 Fatty acid composition (g/100 g) of patawa oil, palm stearin, and their interesterified blends.

Fatty acids	Ratio of the interesterified blends (stearin:patawa)					Patawa
	Stearin	30:70	40:60	50:50	60:40	
C8:0	0.06±0.01	0.21± 0.01	0.82±0.02	0.37±0.01	1.28±0.01	-
C10:0	0.07±0.01	0.02±0.00	0.11±0.01	0.11±0.01	0.11±0.01	-
C12:0	0.90±0.01	0.25±0.01	1.07±0.01	1.12±0.01	1.02±0.00	-
C14:0	1.13±0.02	0.37±0.02	0.88±0.02	0.97±0.02	0.92±0.02	0.12±0.01
C15:0	0.06±0.01	0.23±0.01	0.23±0.02	0.21±0.00	0.15±0.00	0.36±0.01
C16:0	44.5±0.03	23.4±0.07	26.8±0.10	30.6±0.02	37.5±0.01	13.7±0.02
C16:1	0.12±0.00	0.40±0.02	0.51±0.01	0.40±0.01	0.31±0.01	0.59±0.01
C17:0	0.10±0.01	0.08±0.01	-	0.06±0.01	0.08±0.01	-
C18:0	4.78±0.02	3.10±0.01	2.65±0.02	3.25±0.00	3.73±0.02	2.12±0.01
C18:1	40.1±0.03	66.4±0.15	59.4±0.05	54.4±0.01	48.3±0.01	78.3±0.02
C18:2	7.67±0.01	5.15±0.02	6.63±0.04	7.93±0.03	6.19±0.01	4.76±0.00
C18:3	0.36±0.01	0.12±0.01	-	-	-	-
C20:0	0.18±0.01	0.07±0.01	0.71±0.01	0.56±0.01	0.45±0.01	-
ΣSFA	51.8±0.02	27.7±0.10	33.3±0.15	37.2±0.04	45.2±0.05	16.4±0.01
ΣMUFA	40.2±0.03	66.8±0.14	59.9±0.06	54.7±0.02	48.6±0.02	78.9±0.02
ΣPUFA	8.03±0.01	5.27±0.02	6.63±0.04	7.93±0.03	6.19±0.01	4.76±0.00
UFA/SFA	0.93±0.00	2.61±0.00	2.02±0.03	1.68±0.00	1.21±0.00	5.10±0.00
AI	1.04±0.00	0.35±0.00	0.47±0.00	0.57±0.00	0.77±0.00	0.17±0.00
TI	2.01±0.00	0.74±0.00	0.91±0.01	1.11±0.00	1.54±0.00	0.38±0.00

The interesterification process does not impact fatty acid composition. Thus, the blends' fatty acid composition was not determined prior to the process.

The palm stearin used in this study had equivalent SFA (saturated fatty acids) and UFA (unsaturated fatty acids) contents (51.78 and 48.22%, respectively). Palmitic acid is the main SFA, while oleic acid is the main UFA. Palm stearin's versatile fatty acid content

(UFA:SFA = 0.93) qualifies it as a good raw material for interesterification that can be used for a host of products such as margarine, vegetable fat, cookies, ice cream, chocolate, cake, and others (AINI & MISKANDAR, 2007).

Patawa oil, in turn, has a high MUFA (monounsaturated fatty acids) content (78.88%), particularly oleic acid. Oleic acid has the advantage of greater oxidative stability compared to PUFAs, besides being considered responsible for lowering levels of LDL cholesterol (that promotes the development of atherosclerosis or coronary heart disease) (AHMADI & MARANGONI, 2009). This high oleic acid content led to blends with between 60 and 70% UFAs and with UFA:SFA ratios between 1.21 and 2.6.

Darnet et al. (2011) observed that patawa oil can be considered healthy for its considerable tocopherol content compared to oils from other fruits, besides its desirable SFA (18.6%) and UFA (81.4%) ratio, similar to that of olive oil. Therefore, adding patawa oil to stearin contributes to improving not only the physical characteristics of the products obtained but also their nutritional properties (ROUSSEAU HILL & MARANGONI, 1996).

Another way of assessing the blends' nutritional quality is by determining the AI and TI from the fatty acid composition.

According to Turan, Sonmez, and Kaya (2007), lower AI and TI values are favorable since they represent a higher content of antiatherogenic fatty acids and, hence, can prevent these diseases.

In the present study, pure stearin was found to have greater AI (1,04) and TI (2,01). Nonetheless, in the blends, this value decreases as patawa oil is added, yielding AI between 0,35 and 0,77 and TI between 0,74 and 1,54. That again points to the nutritional benefit of adding patawa oil to palm stearin and, consequently, the advantage of working with the blends.

3.1.2 Free Fatty Acid and Peroxide Index

The quality of the oils and fats used as raw material in chemical interesterification

is of key importance. This quality is related to the free fatty acid content, peroxide index, moisture, and soaps (GRIMALDI et al., 2005). Thus, the raw material must have a low FFA content (below 0.05% in oleic acid) so that 0.1-0.2% sodium methoxide can be used as catalyzer. In case the matrix has FFA above 0.05%, a greater amount of catalyzer is required since it is initially used to neutralize the FFAs (ROZENAAL, 1992).

The studies consulted in the literature employed refined oils with low FFA contents (RIBEIRO et al., 2009-a; FAUZI et al., 2013). Patawa oil's FFA was in accordance with the Brazilian legislation (BRASIL, 2005), which sets a maximum of 5% in oleic acid for crude oils.

The blends' FFA and peroxide index markedly decreased after chemical interesterification (FFA: $2,1 \pm 0,45$ to $0,05 \pm 0,01$ and peroxide: $14,64 \pm 1,8$ to $4,4 \pm 2,66$). According to Grimaldi et al. (2005), these decreases might be attributed to the interaction between the catalyzer (sodium methoxide) and the FFA and peroxides in the samples since these compounds act as catalytic "poison" against the interesterification reaction, thus causing lower sodium methoxide activity. FFA and peroxides could have been removed in the filtration step along with the catalyzer and the remaining amount of methoxide used to carry out the reaction. The full table with the blends' acidity and peroxide values is found in the supplementary material.

The ratio between the amount of catalyzer inactivated by the fatty acids and peroxides is described by Gioielli (1998). According to that author, a material whose FFA is 0,5% (in oleic acid) and whose peroxide is 1 mEq O₂/kg is able to inactivate 0,1 and 0,054 kg sodium methoxide, respectively, in 1,000 kg oil.

According to this ratio, the amount of methoxide still theoretically available for the reaction was between approximately 0.3 and 0.4%. This methoxide was removed in filtration. Despite the higher cost when more catalyzer is used, the blends have low FFA after interesterification (below 0.07% in oleic acid) and can be employed in the industry with no need for refining, which preserves the vitamins and fatty acids that are usually degraded during this process. That, consequently, adds more nutritional value to the product.

3.1.3 Triacylglycerol Composition

Table 2 shows the triacylglycerol contents of the blends before and after chemical interesterification.

Table 2 Triacylglycerol content of the blends before and after chemical

TAGs	Blend ratio (stearin:patawa)							
	30:70 (before)	30:70 (after)	40:60 (before)	40:60 (after)	50:50 (before)	50:50 (after)	60:40 (before)	60:40 (after)
LaOP	-	-	0.98±0.06 ^a	- ^b	0.99±0.05 ^a	0.56±0.19 ^a	1.08±0.05 ^a	0.65±0.04 ^b
PPP	1.37±0.01 ^{a*}	3.70±0.15 ^b	2.24±0.01 ^a	5.3±0.14 ^b	3.06±0.01 ^a	6.81±0.03 ^b	5.59±0.02 ^a	7.34±0.19 ^b
MOP + LaOO	-	-	2.23±0.15 ^a	0.95±0.02 ^b	2.24±0.23 ^a	1.05±0.01 ^b	1.89±0.10 ^a	1.31±0.08 ^b
PPS	0.61±0.01 ^a	1.2±0.13 ^b	0.70±0.02 ^a	1.0±0.16 ^a	1.0±0.01 ^a	1.42±0.09 ^b	1.77±0.03 ^a	1.82±0.12 ^a
POP	11.52±0.06 ^a	21.1±0.79 ^b	14.3±0.19 ^a	25.2±0.18 ^b	16.0±0.06 ^a	28.7±0.21 ^b	21.4±0.08 ^a	30.7±0.01 ^b
PLP	0.96±0.01 ^a	2.7±0.37 ^b	2.68±0.09 ^a	3.03±0.17 ^a	3.35±0.02 ^a	3.49±0.40 ^a	3.43±0.05 ^a	3.26±0.02 ^a
POS	3.42±0.04 ^a	4.2±0.39 ^a	1.54±0.08 ^a	4.81±0.18 ^b	3.54±0.04 ^a	4.79±0.08 ^b	5.54±0.06 ^a	5.67±0.2 ^b
POO	32.49±0.11 ^a	32.4±0.66 ^a	30.9±0.62 ^a	30.8±0.48 ^a	28.8±0.10 ^a	28.7±0.24 ^a	28.1±0.09 ^a	28.1±0.08 ^a
PLO	5.34±0.04 ^a	3.4±0.46 ^a	7.05±0.13 ^a	3.23±0.11 ^b	8.77±0.08 ^a	3.60±0.02 ^b	7.22±0.04 ^a	4.10±0.19 ^b
SOO	4.79±0.06 ^a	3.9±0.21 ^a	3.25±0.11 ^a	3.26±0.28 ^a	3.17±0.04 ^a	2.86±0.16 ^b	2.95±0.04 ^a	2.65±0.12 ^b
OOO	30.80±0.05 ^a	25.7±0.45 ^b	22.8±0.63 ^a	20.8±0.7 ^a	17.7±0.04 ^a	16.8±0.09 ^b	12.6±0.04 ^a	13.2±0.02 ^b
OLO	7.50±0.05 ^a	1.69±0.29 ^b	7.67±0.20 ^a	1.6±0.3 ^b	7.85±0.06 ^a	1.18±0.68 ^b	4.71±0.03 ^a	1.23±0.01 ^b
Outros	-	-	-	-	-	-	-	-

interesterification.

*The same letters in the same row indicate no statistical difference. Different letters in the same row indicate significant difference at 5% significance.

The analyses of triacylglycerol composition are true indications of how the randomization process takes place and are extremely useful to monitor the change in interesterified fats and outline specific applications for them (RIBEIRO et al., 2009-b).

Overall, the reaction led to changes in the contents of all types of triacylglycerols in all blends, except for POO, which did not vary significant in any of the blends.

The 30:70 blend had no significant change in four triacylglycerols (POS, POO, PLO, and SOO), while the 40:60 blend did not change five (PPS, PLP, POO, SOO, and OOO). The blends 50:50 and 60:40 did not change only two (PLP and POO) and three

(PPS, PLP, and POO) triacylglycerols, respectively.

A significant increase in SSS and SSU triacylglycerols (POP, PLP, POS, PPP, and PPS) is seen in all blends along with a decrease in SUU (except in the 30:70 blend, which had no change) and UUU (LaOP, MOP+LaOO, PLO, SOO, OOO, and OLO). These changes confirm the rearrangement of fatty acid molecules in the triacylglycerols. The full table with the blends' UUU, SSS, SSU, and SUU values is found in the supplementary material.

3.2 Melting Point

Table 3 shows the blends' melting point values obtained experimentally before and after chemical interesterification.

Table 3 Melting point of the blends before and after chemical interesterification.

Blends	Melting point \pm SD ($^{\circ}$ C)	
	Before CI	After CI*
Palm stearin	-	-
30:70	19.6 \pm 0.26 ^{a**}	23.63 \pm 0.15 ^b
40:60	23.73 \pm 0.15 ^a	27.7 \pm 0.21 ^b
50:50	27.63 \pm 0.15 ^a	33.1 \pm 0.17 ^b
60:40	30.20 \pm 0.17 ^a	33.7 \pm 0.70 ^b
Patawa oil	-	-

*CI, chemical interesterification **The same letters in the same row indicate no statistical difference. Different letters in the same row indicate significant difference at 5% significance.

Before the reaction, the melting points of the blends in the present study were between 23 and 30 $^{\circ}$ C and, after the reaction, this range increased to between 19 and 34 $^{\circ}$ C. The lower melting point in the blend before and after interesterification as a function of oil addition follows a quadratic multiple regression model. According to the model applied, the changes in the blends' melting points before and after the reaction depended on the presence of stearin and patawa. The binary interaction was significant both before and after the reaction, with an antagonistic behavior before the reaction (negative sign).

The full table with the blends' multiple regression coefficients before and after the reaction is found in the supplementary material.

Chemical interesterification caused an increase in the blends' melting point. Interesterification led to a higher melting point due to the increase in disaturated and trisaturated triacylglycerol contents. The most significant increases were for PPP triacylglycerols (from 1.37 to 3.70% – blend 30:70; from 2.24 to 5.3% – blend 40:60; from 3.06 to 6.01% – blend 50:50; and from 5.59 to 7.34 – blend 60:40) and POP triacylglycerols (from 11.52 to 21.1 – blend 30:70; from 14.3 to 25.2 – blend 40:60; from 16 to 28.7 – blend 50:50; and 21.4 to 30.7 – blend 60:40).

Karabulut and Turan (2006), when assessing the properties of 15 margarines and ten shortenings in the market, found that their melting points ranged from 31.2 to 34.9 °C and from 33 to 41.5 °C, respectively. Therefore, the melting points of the blends in the present study at 50:50 and 60:40 ratios (33.1 and 33.7 °C, respectively) after chemical interesterification were appropriate for use in margarines.

3.3 Thermal Analysis

The thermal behavior of oils and fats is usually described by melting and crystallization curves. The melting and crystallization thermograms of the blends before and after interesterification are presented in Figures 1 and 2.

The melting thermograms of the blends (30:70 and 40:60) had four distinct peaks. The higher palm stearin fraction starting at 50% led to the rise of one more peak between -7 and -8 °C in the 50:50 and 60:40 blends. The crystallization thermograms of all blends had three distinct peaks. This diversity in peaks in the melting and crystallization behaviors suggests there are different triacylglycerols in the blends.

The effect of interesterification on the thermal profile was observed by analyzing the shift in exothermic and endothermic peaks during the cooling and heating processes, respectively, and changes in the energy levels, i.e., in the enthalpy values involved in the melting and crystallization curves.

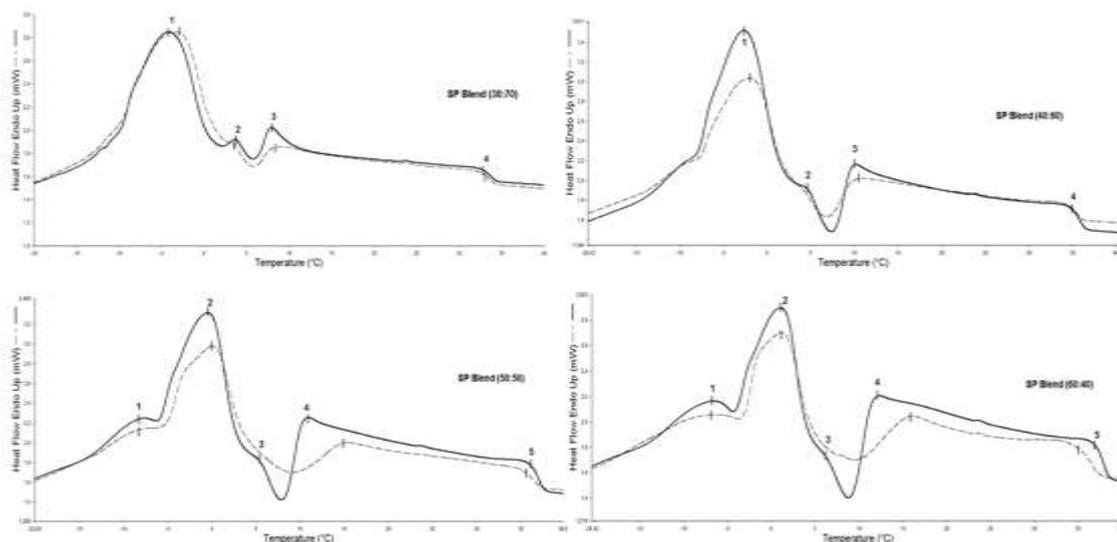


Figure 1 Melting curve of the palm stearin and patawa oil blends before (—) and after (----) chemical interesterification

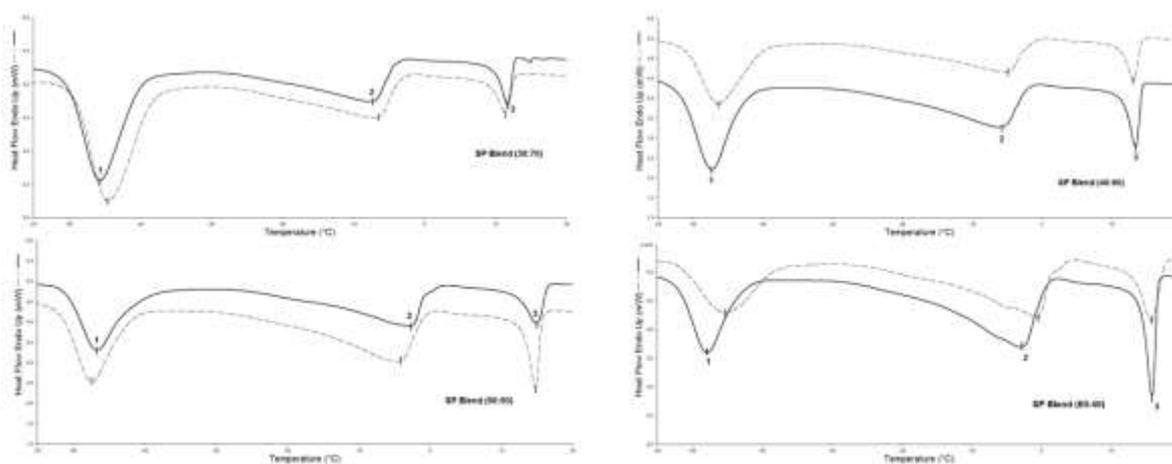


Figure 2 Crystallization curve of the palm stearin and patawa oil blends before (—) and after (----) chemical interesterification.

In the first case, the 50:50 and 60:40 blends showed a shift in peak 4 in the melting curves after the interesterification reaction (from 10.51 to 14.61 °C for 50:50 and from 11.87 to 15.49 °C for 60:40). That can be attributed to the increase in trisaturated and disaturated triacylglycerols previously mentioned after interesterification, which also

contributed to increasing these blends' melting point.

As for the change in thermal energy levels, a decrease was found mainly in peak 4 of the melting point of the 40:60, 50:50, and 60:40 blends. The energy needed for melting went from 6.18 to 3.59 J g⁻¹ (40:60), from 4.18 to 1.79 J g⁻¹ (50:50), and from 6.59 to 3.06 J g⁻¹ (60:40), or decreases by 41, 57, and 53%, respectively.

These decreases indicate less heat is required to melt the triacylglycerols involved and may be attributed to the lower triacylglycerol (diunsaturated and triunsaturated) content after the chemical reaction.

Shin et al. (2009) also reported decreases in enthalpy values as well as shifts in the endothermic and exothermic peaks when assessing the enzymatic interesterification of fats in a continuous reactor. Those authors attributed these changes to the rearrangement of fatty acids in the triacylglycerol molecule after the reaction.

Regarding the crystallization thermograms, variations were also observed in the thermal energy involved in peak 2 as well as a shift of the temperature peak (from -4.44 to -2.76 °C for the 50:50 blend and from -2.83 to -0.53 °C to the 60:40 blend). Knowing these temperatures is important to define the adequate temperatures in the fractioning process (HUEY et al., 2009).

3.4 Solid Fat Content

The blends had higher solids contents at 10 °C and a marked drop between 10 and 20 °C (Figure 3).

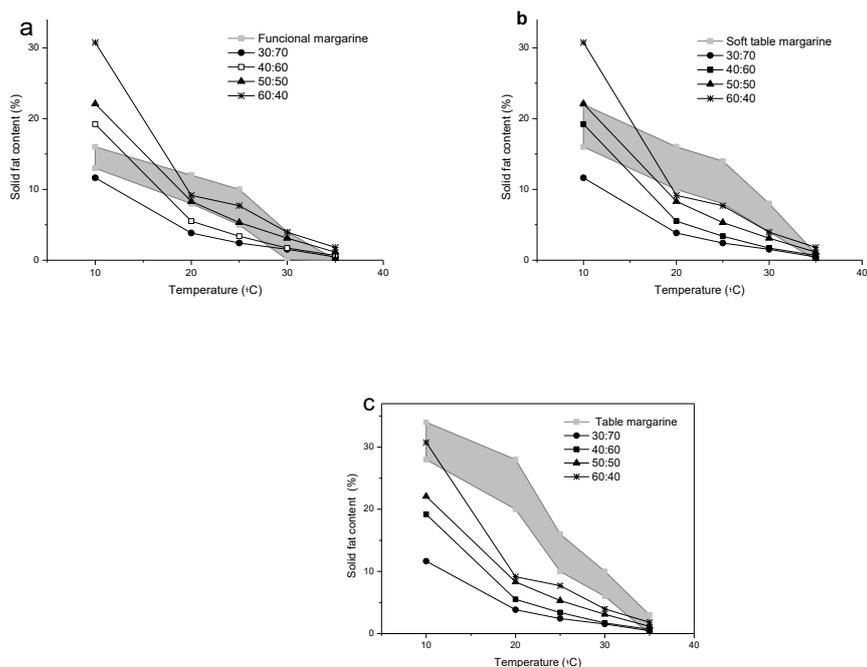


Figure 3 Solid fat content of the interesterified blends as a function of temperature compared to the profiles of some soft table margarines.

Chemical interesterification changed the SFC of two blends (40:60 and 60:40) at the different temperatures analyzed. The reaction caused an increase in the SFC of the 40:60 blend, particularly at 10 °C (from 12.48 to 19.2%).

Farmani, Safári, and Hamedí (2006), when carrying out the enzymatic chemical interesterification of palm olein with sunflower oil, also reported an increase in the SFC after the reaction. According to those authors, the SFC increased due to the change in the triacylglycerol content, with the formation of trisaturated triacylglycerols, as also observed in the present research.

Table 4 shows the linear and quadratic multiple regression coefficients of the blends' SFC before and after interesterification, as well as their coefficients of determination (R^2). The non-significant coefficients ($p < 0.05$) were eliminated.

Table 4 Multiple regression coefficients of the solid fat content and coefficients of determination (R^2) of the blends before and after chemical interesterification.

T (°C)	Coefficients							
	β_1		β_2		β_{12}		R^2	
	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
10	31,27	29,96	10,77	11,89	-17,33	---	0,9814	0.9671
20	11,32	9,51	2,42	3,89	---	---	0.9064	0.9617
25	7,19	7,72	---	2,40	---	-3,21	0.9664	0.9950
30	4,89	3,88	0,92	1.28	-3,26	---	0.9675	0.9227
35	2,79	1,71	---	0,33	-1,01	---	0.9934	0.9182
40	1,23	---	---	---	-2,16	---	0.9693	---

The interactions among the triacylglycerols in fat blends are the main factors impacting melting and crystallization behaviors. When oils and fats with differing compositions are blended, a number of behaviors may be observed: solid solutions (compatibility among the fats), monotectic behavior, or eutectic behavior (CHIU & GIOIELLI, 2002; RIBEIRO et al., 2009-a).

Depressions in isosolid diagrams characterize the formation of a eutectic system, which results in liquefaction of the blend at specific compositions (HUMPHREY & NARINE, 2005). This effect occurs as a function of the low intersolubility in the solid state of triacylglycerols. Eutectic effects are usually undesirable, but, in the case of margarines and fats, this effect may be beneficial (CHIU & GIOIELLI, 2002; NOOR LIDA et al., 2002).

Monotectic behavior occurs when high-melting-point triacylglycerols are solubilized in the liquid triacylglycerol components, resulting in non-linear solids curves (RIBEIRO et al., 2009-a).

The binary interactions between the components in the stearin and patawa blends took place at 10 °C and above 30 °C. The negative signs of the coefficients related to

these interactions (β_{12}), as well as the depressions in the solids curves, show that such interactions were antagonistic, which indicates a monotectic interaction among the triacylglycerols from palm stearin (with high melting point) and patawa oil (with low melting point).

After interesterification, a binary interaction with negative sign was observed between the blends' components (at 25 °C), which indicates a monotectic effect at the different ratios, as also occurred before chemical interesterification. At 40 °C, the linear and quadratic models were not significant.

Overall, the blends had low solid fat contents. At refrigeration temperature (10 °C), the values obtained were in the range of 11 to 31%.

According to Noor Lida and Ali (1998), the SFC between 4 and 10 °C determines the product's spreadability at refrigeration temperature. A solids content below 32% at 10 °C is essential for good spreadability at refrigeration temperature. Between 20 and 22 °C, the product's stability and its resistance to oil exudation at room temperature is determined: A value up to 10% is essential to prevent exudation. The SFC between 35 and 37 °C determines the properties of aroma and tenderness of fatty products in the mouth.

Figure 3 presents the SFC as a function of temperature of the interesterified blends compared to the SFC of some types of margarines in the literature (GUNSTONE, WARWOOD & DJKSTRA, 2007; KARABULUT & TURAN, 2006).

According to Figure 3a, the SFC of two interesterified blends (50:50 and 60:40) at 20 to 35 °C was similar to the SFC of functional margarines. At refrigeration temperature (10 °C), these two blends had high contents compared to functional margarines, which can result in harder margarine. The 40:60 and 30:70 blends had similar behaviors at the refrigeration (10 °C) and full melting temperatures (35 °C) of the margarines.

All blends were inappropriate for use as table margarines (Figure 3c), except at 10 °C, when the 60:40 blend had a solids content within the proper range. However, the

50:50 and 60:40 blends proved more appropriate for soft table margarine (Figure 3b). That is confirmed by the similarity of the SFC of these two blends with that of soft table margarines reported by Karabulut & Turan (2006).

However, it is important to highlight that the study of the application of interesterified fats in margarines, shortenings, and other products that are rich in fat content must be based mainly on the understanding of the relations among parameters such as triacylglycerol composition, melting point, solid fat content, and consistency (Ghotra et al., 2002; O'Brien, 2004).

The plots on the blends' solid fat content before and after the representations are found in the supplementary material.

3.5 Consistency

Table 5 shows the consistency of the blends before and after chemical interesterification.

Table 5 Consistency at 5 and 10 °C of the palm stearin and patawa oil blends before and after chemical interesterification.

STE:PAT	Consistency (gf/cm ²)			
	5 °C		10 °C	
	Before	After CI	Before	After CI
(30:70)	888.2±45,1 ^{a*}	505.1±44.6 ^b	269.9±13.3 ^a	171.5±5.6 ^b
(40:60)	912.4±35,6 ^a	784.4±38.4 ^b	552.1±6.2 ^a	322.3±22.2 ^b
(50:50)	2519.7±25.6 ^a	1098.2±51.2 ^b	1110.1±46 ^a	606.9±15.9 ^b
(60:40)	3658.9±74,1 ^a	2823.2±51.2 ^b	1966.1±73.4 ^a	1365.6±21.8 ^b

*The same letters in the same row indicate no statistical difference. Different letters in the same row indicate significant difference at 5% significance.

The consistency of all blends before interesterification considerably decreased as temperature increased from 5 to 10 °C, with consistency losses above 14%. This decrease can be attributed to the gradual melting of the crystals, which leads to a structurally

weaker chain that, in turn, is responsible for fat plasticity (ROUSSEAU, HILL & MARANGONI, 1996). Small variations indicate a greater oil:fat ratio can be employed with no loss of structural integrity (DEMAN, 1983).

Regarding the blends' behavior after chemical interesterification, a decrease in consistency was observed as a function of adding patawa oil and of increasing temperature, the same behavior observed prior to the reaction.

At both temperatures analyzed, palm stearin and patawa oil significantly impacted ($p < 0.05$) the blends' consistency before and after interesterification. All binary interactions were significantly negative, which indicates a monotectic interaction between palm stearin and patawa oil, as was the case with the SFC results. The full table with the multiple regression coefficients before and after the reaction is found in the supplementary material.

Chemical interesterification caused a significant decrease in the consistency of all blends at the temperatures analyzed (5 and 10 °C). Consistency dropped by 14 to 56% at 5 °C and by 30 to 45% at 10 °C.

The change in the proportion of the different triacylglycerols after interesterification may be responsible for the rearrangement of different types of crystals during the cooling and fat recrystallization processes, which strongly impacted the product's texture (GHOTRA, DYAL & NARINE, 2002).

Ribeiro et al. (2009-a), when working with soybean oil and fully hydrogenated soybean oil, also found a drop in consistency after the reaction between 5 and 35 °C. According to those authors, this behavior can be attributed to the changes in triacylglycerol composition after the reaction, i.e., greater trisaturated and disaturated contents, as was the case in the present research.

A given fat can be considered spreadable between 100 and 1,000 gf/cm²; however, products whose yield value is between 200 and 800 gf/cm² are more satisfactory from the spreadability standpoint for being more plastic and spreadable Haighton (1959).

The results show that, at 5 °C, the consistency of all blends before and after

chemical interesterification was very hard. However, after the reaction, the consistency of blends 30:70 and 40:60 was classified as plastic and spreadable. The 60:40 blend also had hard consistency at 10 °C both before and after the reaction.

The 30:70 blend at 10 °C had good consistency before interesterification and was classified as plastic and spreadable. After chemical interesterification, consistency dropped below the range between 200 and 800 gf/cm², which classified the blend as soft and already spreadable after the change in triacylglycerols.

At 10 °C, the consistency of the 40:60 and 50:50 blends after interesterification was plastic and spreadable. The former already had that consistency prior to the reaction, while the latter only had those characteristics after chemical interesterification, which shows consistency improved and made the blends applicable in the preparation of fat bases.

Thus, at refrigeration temperature (10 °C), the 40:60 and 50:50 blends would be the most appropriate to prepare spreads, margarines, and shortenings concerning their consistencies.

4 CONCLUSION

This study showed that chemical interesterification can be used to improve the physical properties of blends with patawa oil and palm stearin, which represents an alternative to the partial hydrogenation process. The reaction efficacy was evidenced by the changes in triacylglycerol contents, melting and crystallization thermograms, and physical properties assessed (melting point, consistency, and solid fat content). Among the interesterified blends, the 50:50 ratio proved to be the most viable alternative to be employed in fatty products for its appropriate melting point, SFC similar to that of soft table margarines, plastic and spreadable consistency at refrigeration temperature, and good atherogenicity and thrombogenicity indices, which confers it good physical and nutritional properties.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Tables

Table 6 Values of FFA and peroxide index of the pure oils and the blends before and after chemical interesterification.

Blends	FFA (g oleic acid/100 g sample)		Peroxide Index (meq/kg)	
	Before	After CI	Before	After CI
Patawa	3.70±0.03	---	21.94±0.58	----
SP* (30:70)	2.64±0.04 ^a	0.05±0.00 ^b	16.69±0.06 ^a	8.10±0.31 ^b
SP (40:60)	2.29±0.00 ^a	0.07±0.00 ^b	15.63±0.09 ^a	4.21±0.14 ^b
SP (50:50)	1.94±0.00 ^a	0.04±0.01 ^b	13.29±0.31 ^a	3.50±0.31 ^b
SP (60:40)	1.59±0.01 ^a	0.06±0.01 ^b	12.96±0.88 ^a	1.79±0.30 ^b
Stearin	0.02±0.01	----	4.45±0.29	----

*SP: Stearin Palm .The same letters in the same row indicate no statistical difference. Different letters in the same row indicate significant difference at 5% significance.

Table 7 Triacylglycerol composition of the blends before and after chemical interesterification.

TAGs (%)	Blend ratio (stearin:patawa)							
	30:70 (before)	30:70 (after)	40:60 (before)	40:60 (after)	50:50 (before)	50:50 (after)	60:40 (before)	60:40 (after)
SSS	1.98±0.00 ^{a*}	4.94±0.04 ^b	2.93±0.04 ^a	6.32±0.42 ^b	4.06±0.00 ^a	8.24±0.08 ^b	7.36±0.06 ^a	9.16±0.10 ^b
SSU	15.89±0.03 ^a	28.01±1.10 ^b	22.55±0.04 ^a	33.53±0.27 ^b	25.5±0.47 ^a	38.07±0.48 ^b	31.39±0.02 ^a	40.61±0.30 ^b
SUU	42.45±0.26 ^a	39.71±1.29 ^a	40.69±0.37 ^a	37.74±0.42 ^b	41.8±0.02 ^a	35.70±0.53 ^b	39.17±0.06 ^a	35.47±0.04 ^b
UUU	38.30±0.01 ^a	27.35±0.23 ^b	30.50±1.17 ^a	22.40±0.56 ^b	25.5±0.13 ^a	17.99±1.09 ^b	17.28±0.02 ^a	14.46±0.18 ^b

*The same letters in the same row indicate no statistical difference. Different letters in the same row indicate significant difference at 5% significance.

Table 8 Multiple regression coefficients of the melting point results and coefficients of determination (R^2) of the blends before and after chemical interesterification.

Blends	Coefficients			
	β_1	β_2	β_{12}	R^2
Before	30,46	23,38	-5,55	0.9449
After CI	33,8	19,50	16,95	0.9940

Table 9 Multiple regression coefficients of the consistency results and coefficients of determination (R^2) of the blends before and after chemical interesterification.

Coefficients	Temperature			
	5 °C		10 °C	
	Before	After CI	Before	After CI
β_1	3742,34	2773,48	1965,01	1348,61
β_2	421,72	937,84	270,97	188,51
β_{12}	-1646,96	-4114,63	-1291,10	-1367,84
R^2	0,9773	0,9802	0,9969	0,9922

Figures

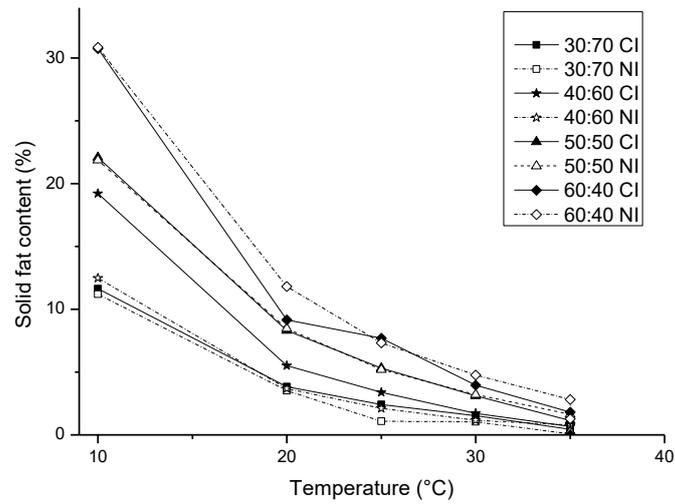


Figure 4 Solid fat content of the palm stearin and patawa oil blends before and after chemical interesterification (CI - interesterified blend; NI - non-interesterified blend)

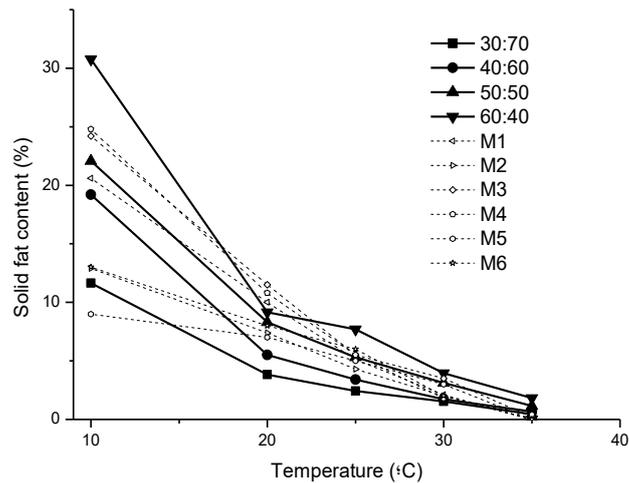


Figure 5 Solid fat profile of the interesterified blends as a function of temperature compared to the profiles of some soft table margarines.

REFERENCES

- Adhikari, P., Zhu, X., Gautam, A., Shin, J., Hua, J., Lee, J., Akoh, C.C., Lee, K. (2010). Scaled-up production of zero-trans margarine fat using pine nut oil and palm stearin. *Food Chemistry*, 119, 1332–1338.
- Aini, I. N. & Miskandar, M. S. (2007). Utilization of palm oil and palm products in shortenings and margarines. *European Journal Lipid Science Technology*, 109(4), 422–432.
- Ahmadi, L. & Marangoni, A.G. (2009). Functionality and physical properties of interesterified high oleic shortening structured with stearic acid. *Food Chemistry*. 117, 668–673.
- American Oil Chemists' Society (AOCS) (1997, 2004, 2009). Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, AOCS Press, Champaign.
- Barros, P.A.V., Glória, M.B.A., Lopes, F.C.F., Gama, M.A.S., Souza, S.M., Mourthe, M.H.F., Leão, M.I. (2013). Nutritional quality and oxidative stability of butter obtained from cows fed sugar-cane supplemented with sunflower oil. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, 65, 1545 – 1553.
- Brasil. Resolução RDC nº270 de 22 de Setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Orgão emissor: ANVISA-Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: www.anvisa.gov.br = acesso em: 25 de outubro de 2015.
- Chiu, M.C., Gioielli, L.A. (2002). 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.
- Da Silva, R.C., Gioielli, L.A. (2006). 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.

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. (2010). Structured lipids obtained by chemical interesterification of olive oil and palm stearin. *LWT - Food Science and Technology*. 43, 752–758.

Darnet, S.H., Meller, L.H.S., Rodrigues, A.M.C., Lins, R.T. (2011). Nutritional composition, fatty acid and tocopherol contents of buriti (*Mauritia flexuosa*) and patawa (*Oenocarpus bataua*) fruit pulp from the Amazon region. *Science and food technology*. Campinas, 31(2): 488-491 abr.-jun.

D'agostini, D., Ferraz, R.C., Gioielli, L.A. (2000). 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.

Demant, J. M. (1983). Consistency of fats: a review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 60(1), 82–87.

Dinç, S., Javidipour, I., Ozbaz, O.O., Tekin, A. (2011). Utilization of zero-trans non-interesterified and interesterified shortenings in cookie production. *Journal Food Science Technology*. 011-0506-x.

Farmani, J.; Safari, M.; Hamed, M. (2006). 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.

Fauzi, S.H.M., Rashid, N.A., Omar, Z. (2013). shi. *Food Chemistry*. 137, 8-17.

Ferreira, B.S., Almeida, C.G., Faza, L.P., Almeida, A., Diniz, C.G., Silva, V.L., Grazul, R.M., Hyaric, M. (2011). Comparative Properties of Amazonian Oils Obtained by Different Extraction Methods. *Molecules*. 16, 5875-5885.

Filho, M.M.R., Ramos, M.I.L., Hiane, P.A., Souza, E.M.T. (2008). Lipid profile of four species of fish from the pantanal region of Mato Grosso do Sul. *Food Science and*

Technology, 28, 361-365.

Ghotra, B.S., Dyal, S.D., Narine, S.S. (2002). Lipid shortenings: a review. *Food Research International*. 35, 1015–1048.

Gioielli, L.A. (1998). Interesterificação de óleos e gorduras. *Revista Engenharia de Alimentos*. v.4, p.22-24.

Grimaldi, R., Gonçalves, L.A.G., Ando, M.Y. (2005). Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. *Quimica Nova*, vol. 28, nº 4, 633-636.

Gunstone, F.D., Harwood, J.L. & Dijkstra, A.J. (2007). *The Lipid Handbook*. (3rd. ed.) CRC Press. London, New York.

Haighton, A.J. (1959). 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.

Huey, S.M., Hock, C.C., Lin, S.W. (2009). Characterization of Low Saturation Palm Oil Products after Continuous Enzymatic Interesterification and Dry Fractionation. *Journal of Food Science*. Vol. 74, Nr. 4.

Karabulut, A. I., Turan, S. (2006). Some properties of margarines and shortenings marketed in Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis*. 19, 55–58.

Klinkesorn, U., H-Kittikun A., Chinachoti P., Sophanodora P. (2004). Chemical transesterification of tuna oil to enriched omega-3 polyunsaturated fatty acids. *Food Chemistry* 87. 415–421.

Montufar, R., Laffargue, A., Pintaud, J.C., Hamon, S., Avallone, S., Dussert, S. (2010). *Oenocarpus bataua* Mart. (Arecaceae): Rediscovering a Source of High Oleic Vegetable Oil from Amazonia. *Journal American Oil Chem. Society*. 87:167–172.

Noor Lida, H.M.D., Sundrama, K., Siewa, W.L., Aminahhb, A., Mamotb, S. (2002). 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.

Noor Lida, A.M.D. & Ali, A.R. (1998). Physico-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. *Journal of American Oil Chemists' Society*, Chicago, v. 75, n. 11, p. 1625-1631.

O'brien, R.D. (2004). *Fats and Oils – Formulating and Processing for Applications*. CRC Press, New York.

Osborn, H.T., Akoh, C.C. (2002). Structured Lipids–Novel Fats with Medical, Nutraceutical, and Food Applications. *Food Science and Food Safety—Vol. 3*.

Ribeiro, A.P.B., Grimaldi, R., Gioielli, L.A., Gonçalves, L.A.G. (2009-a). Zero trans fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Physico-chemical properties and food applications. *Food Research International*. 42, 401–410.

Ribeiro, A.P.B., Basso, R.C., Grimaldi, R., Gioielli, A.L., Santos, A.O., Cardoso, L.P., Gonçalves, L.G. (2009-b). 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.

Rodrigues, A.M.C., Darnet, S., Silva, L.H.M. (2010). 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.

Rousseau, D., Forestiere, K., Hill, A.R., Marangoni, A.G. (1996). Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 1. Melting behavior and triacylglycerol modifications. *Journal American Oil Chemistry Society*. Champaign, v.73, n.8, p. 963-972.

Rozenaal, A. (1992). Interesterification of oils and fats. *INFORM, Champaign*, v.3, n.11, p.1232-1237.

Shin, J., Akoh, C.C., Lee, K. (2009). Production and Physicochemical Properties of Functional-Butterfat through Enzymatic Interesterification in a Continuous Reactor. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 57, 888–900.

Timms, R.E. (1985). Physical Properties of Oils and Mixtures of Oils. *Journal American Oils Chemistry Society*. vol. 62, nº2.

Tonial, I.B., Bravo, C.E.C., Souza, N.E., Matsushita, M., Furuya, W.M., Visentainer, J.V. (2011). Qualidade nutricional dos lipídios de tilápias (*Oreochromis niloticus*) alimentadas com ração suplementada com óleo de soja. *Alimentos e Nutrição*. Araraquara, v. 22, n. 1, p. 103-112. jan./mar.

Turan, H., Sonmez, G., Kaya, Y. (2007). Fatty acid profile and proximate composition of the thornback ray (*Raja clavata*, L. 1758) from the sinop coast in the black sea. *Journal of Fisheries Sciences*. 1 (2): 97-103.

Ulbricht, T.L.V. & Southgate, D.A.T. (2001). Coronary heart disease: seven dietary factors. *Lancet*. 338, 985-992.

Zhu, X., Hua, J.; Xue, C., Lee, J., Schim, J., Hong, S., Sung, C.; Lee, K. (2012). Physicochemical and oxidative stability of interesterified structured lipid for soft margarine fat containing Δ^5 -UPIFAs. *Food Chemistry*. 131, 533–540.

CAPÍTULO 4

INTERESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DA MISTURA GORDURA DE CUPUAÇU/ÓLEO DE INAJÁ

INTERESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DA MISTURA GORDURA DE CUPUAÇU/ÓLEO DE INAJÁ

Pedro Danilo de Oliveira

RESUMO

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. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi desenvolver bases lipídicas a partir da mistura da gordura de cupuaçu e do óleo de inajá em distintas proporções, visando a obtenção de um produto com propriedades físicas, químicas e funcionalidade desejáveis, para aplicação na indústria de alimentos, na produção de margarinas, *shortenings* ou *spreads*. Essas misturas foram analisadas antes e após o processo de interesterificação química quanto à composição em ácidos graxos, acidez, ponto de fusão, consistência, conteúdo de gordura sólida e viscosidade. Foram obtidas misturas com teores de aproximadamente 50% de ácidos graxos insaturados e saturados e baixos valores de IT e IA alcançando um perfil tecnológico e nutricional desejável a aplicação em produtos gordurosos. A interesterificação enzimática promoveu a elevação do ponto de fusão e da viscosidade assim como a diminuição da consistência e conteúdo de gordura sólida das misturas estudadas. A proporção com 60% de gordura de cupuaçu e 40% de óleo de inajá foi a que apresentou os melhores resultados para aplicação em produtos gordurosos apresentando bom ponto de fusão (35°C), perfil de sólidos semelhante ao perfil de margarinas, consistência plástica e espalhável (707 gf/cm²) na temperatura de refrigeração (10°C), além de conter baixos índices aterogênicos e trombogênicos reunindo boas propriedades físicas e nutricionais.

Palavras-chave: cupuaçu, inajá, interesterificação enzimática, mistura

1 INTRODUÇÃO

A função dos óleos e gorduras na nutrição humana tem sido intensamente pesquisada. Em vista disso, as indústrias de alimentos têm procurado desenvolver novas tecnologias visando a obtenção de gorduras mais saudáveis e com melhores propriedades físico-químicas (DE PAULA, 2008).

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).

Em particular, a interesterificação enzimática consiste na atuação das lipases na interface óleo/água de emulsões causando mudança na posição dos ácidos graxos nas cadeias de triacilgliceróis (MARANGONI; ROUSSEAU, 1995; KOVAC et al., 2000).

A mistura é o método mais simples de modificação de óleos e gorduras. Essas misturas são compostas de matérias-primas com composições bem variadas e fornecem boa heterogeneidade em relação aos tipos de triacilgliceróis e, conseqüentemente, podem produzir gorduras que, associadas ao processo de interesterificação, resultam em misturas lipídicas com propriedades físico-químicas substancialmente modificadas (CHIU; GIOIELLI, 2008; RIBEIRO, et al., 2009).

A região amazônica no Brasil tem uma grande diversidade de plantas oleaginosas nativas. Particularmente o inajá (*Attalea maripa* – *Arecaceae*) é uma palmeira que produz frutos que possuem um sabor adocicado e são ricos em óleo, cerca de 60% do seu conteúdo. Tanto amêndoa como a polpa do fruto podem representar como matéria-prima para indústria de cosméticos, saboarias ("sabão vegetal") e alimentícias. Os frutos são fonte de fósforo, magnésio e ácidos graxos. O óleo extraído do inajá apresenta sabor picante e de cor vermelho-alaranjado, podendo alcançar até 23% de rendimento com equipamentos rústicos (SHANLEY & MEDINA, 2005; BERGMANN, et al., 2013).

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) é uma fruta da Amazônia brasileira. A sua semente, rica em gordura, é muito utilizada na indústria cosmética para elaboração de

shampoo, condicionador, creme para cabelo dentre outros produtos. É também aplicada na indústria farmacêutica e alimentícia (AZEVEDO, et al., 2003). Segundo Gilibert-Escrivá (2002) é uma gordura naturalmente desprovida de gordura trans, podendo substituir a gordura hidrogenada em formulações de bolos e sorvetes.

Em relação aos estudos relacionados a estes óleos amazônicos envolvendo suas modificações estruturais os dados são relativamente escassos na literatura. Neste contexto, este estudo tem como objetivo desenvolver bases lipídicas a partir da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá em distintas proporções, visando à obtenção de um produto com melhores propriedades físico-químicas e reológicas e funcionalidade desejável para aplicação na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica.

2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAL

Foram utilizados como matéria prima óleo de inajá bruto, procedentes do município de Cametá (Pará, Brasil) e gordura de cupuaçu fornecida pela Indústria Amazonoil no município de Ananindeua (Pará, Brasil). As matérias primas foram fracionadas em frascos âmbar de 500 mL e acondicionados à -10 °C, até sua posterior utilização.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Preparo das misturas

As amostras foram preparadas por meio de misturas binárias de gordura de cupuaçu e óleo de inajá, nas diferentes proporções apresentadas na Tabela 1. Essa etapa foi realizada após fusão completa das amostras à temperatura de 70 °C (± 1) e homogeneização por 10 minutos. As misturas foram armazenadas sob refrigeração (5°C ± 1).

Tabela 1 Proporções das misturas binárias.

n° amostra	Componentes (m/m)	
	Gordura de Cupuaçu	Azeite de Inajá
1 (80:20)	80	20
2 (70:30)	70	30
3 (60:40)	60	40
4 (50:50)	50	50
5 (40:60)	40	60

2.2.2 Interesterificação Enzimática

A interesterificação enzimática foi catalisada pela lipase 1,3-específica do microrganismo *Thermomyces lanuginosus* Lipozyme® TL IM imobilizada em sílica (Novozymes,

Dinamarca), fornecida pelo fabricante. As amostras foram previamente fundidas em banho maria a 70°C (± 1) até completa dissolução dos cristais. A seguir, 100 g de amostra foram colocados em erlenmeyer fechados de 250 mL. Antes da adição da enzima, foi adicionada às amostras 0,3% de água destilada. A enzima foi utilizada na proporção de 5%. A reação foi realizada por período de 6 horas à temperatura de 65 °C, sob agitação e mantendo o sistema em atmosfera de nitrogênio. Após a reação, as partículas do catalisador foram removidas por filtração (DIAZ-GAMBOA, 2002).

A amostra interesterificada foi recolhida, dissolvida em Hexano (5 ml) e 10 ml de acetona / etanol (1: 1), seguido por titulação com NaOH 0,1 N para o ponto final da fenolftaleína. A amostra foi então transferida para um funil de separação e a camada inferior, contendo ácido graxo, foi descartada. Lavou-se a camada superior com água quente para remover os vestígios de NaOH e depois seca com sulfato de sódio anidro (Chu et al., 2001).

2.2.3 Índice de acidez

Determinado segundo o método oficial Ca 5a-40 AOCS (1995).

2.2.4 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 cromatógrafo gasoso (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 μ L. A temperatura programada da coluna: 4 min a 80 °C e um aumento subsequente até 220 °C a 4 °C/min. Os picos de ácidos graxos individuais foram identificados por comparação dos tempos de retenção com o da mistura padrão de ácidos graxos (74X Nu-check-prep, Inc., EUA), injetados sob as mesmas condições operacionais. Os resultados foram expressos em porcentagem relativa do total de ácidos graxos.

2.2.5 Índice de Aterogenicidade e Índice Trombogenicidade

O índice de aterogenicidade e trombogenicidade das amostras foi calculado de acordo com as equações 1 e 2 respectivamente, conforme descrita por Ulbricht and Southgate (2001).

$$IA = \frac{C12:0 + 4x C14:0 + C16:0}{\sum AGMI + \sum AG\omega6 + \sum AG\omega3} \quad (1)$$

$$IT = \frac{C14:0 + C16:0 + C18:0}{(0.5x \sum AGMI) + (0.5x \sum AG\omega6) + (3xAG\omega3)} \quad (2)$$

Parametros: C12:0 (ácido láurico), C14:0 (ácido mirístico), C16:0 (ácido palmítico), C18:0 (ácido esteárico), MUFA (ácidos graxos monoinsaturados), ω 3FA (ácidos graxos omega-3), e ω 6FA (ácidos graxos omega-6).

2.2.6 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).

2.2.7 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).

2.2.8 Consistência

O parâmetro consistência foi determinado nas misturas 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 acrílico (diâmetro interno = 35mm, altura = 50mm). As amostras foram estocadas por 24h numa estufa a 5°C para a estabilização e, em seguida, armazenados na estufa nas temperaturas de análise. 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°, nas condições descritas por D'agostini et al. (2000) (retorno ao início: distância = 10 mm; velocidade = 120 mm/min; tempo = 5 s; determinação da força de compressão (kgf)). Os ensaios foram realizados em triplicata.

Para realizar a conversão dos dados de penetração em um parâmetro independente de peso e do tipo de cone, será utilizada a equação 3 proposta por Haighton (1959), para o cálculo do “yield value”:

$$C = K \times W/p^{1.6} \quad (3)$$

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.

2.2.9 Viscosidade

A viscosidade das misturas foi analisado por meio 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 triplicata, nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°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.

2.2.10 Análise Estatística

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

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \text{ (linear);}$$

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 \text{ (quadrático)}$$

Onde y = resposta; β = coeficientes gerados por regressão múltipla; x = proporção dos componentes.

Foi utilizado o programa STATISTICA (Stat Soft. Inc (2007) versão 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 e teste de Tukey. Os gráficos bem como a modelagem reológica foram obtidos por meio do programa OriginPro SRO (versão 8.0724-B724).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

3.1.1 Composição em ácidos graxos e Teor de ácidos graxos livres

A composição em ácidos graxos do óleo de inajá, gordura de cupuaçu e de suas misturas bem como os índices de aterogenicidade e trombogenicidade são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Composição em ácidos graxos (g/100 g) de óleo de inajá, gordura de cupuaçu e das misturas.

Ácidos graxos	Proporção das misturas						
	Cupuaçu	80:20	70:30	60:40	50:50	40:60	Inajá
C8:0	0.06±0.01	0.27± 0.01	0.37±0.02	0.48±0.01	0.58±0.01	0.69±0.01	1.11±0.02
C10:0	0.07±0.01	0.29±0.00	0.4±0.01	0.51±0.01	0.62±0.01	0.73±0.01	1.17±0.01
C12:0	1.43±0.01	5.16±0.01	7.03±0.01	8.89±0.01	10.7±0.00	12.63±0.00	20.1±0.01
C14:0	2.55±0.02	4.60±0.02	5.63±0.02	6.65±0.02	7.68±0.02	8.71±0.03	12.82±0.02
C15:0	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.00	0.02±0.00	0.02±0.00	0.03±0.02
C16:0	10.0±0.03	11.3±0.07	11.9±0.10	12.6±0.01	13.2±0.01	13.9±0.01	16.5±0.10
C16:1	0.18±0.00	0.15±0.02	0.13±0.01	0.12±0.01	0.10±0.01	0.08±0.01	0.02±0.01
C17:0	-	-	-	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01	0.04±0.01
C18:0	24.2±0.02	19.8±0.01	17.6±0.02	15.5±0.00	13.3±0.02	11.1±0.02	2.39±0.02
C18:1	47.7±0.03	45.4±0.11	44,2±0.05	43.1±0.01	41.9±0.01	40.7±0.01	36.1±0.05
C18:2	6,97±0.01	7.04±0.02	7.07±0.01	7.10±0.02	7.13±0.01	7.17±0.01	7.30±0.04
C18:3	5.47±0.01	4.41±0.01	3.88±0.01	3.35±0.01	2.82±0.01	2.29±0.01	0.17±0.01
C20:0	0.35±0.01	0.73±0.01	0.91±0.01	1.11±0.01	1.29±0.01	1.48±0.01	2.24±0.01
C22:0	1.03±0.01	0.83±0.01	0.74±0.01	0.64±0.01	0.54±0.01	0.44±0.01	0.05±0.01
ΣSFA	39.7±0.02	43,1±0.10	44.7±0.15	46.4±0.04	48.1±0.05	49.8±0.01	56.4±0.15
ΣMUFA	47.9±0.03	45.5±0.14	44.4±0.06	43.2±0.02	42.0±0.02	40.8±0.02	36.08±0.06
ΣPUFA	12.4±0.01	11.4±0.02	10.9±0.04	10.5±0.03	10.0±0.01	9.50±0.00	7.47±0.04
UFA/SFA	1.51±0.02	1.32±0.00	1.24±0.03	1.16±0.00	1.08±0.00	1.01±0.00	0.77±0.03
IA	0.36±0.01	0.61±0.00	0.75±0.00	0.89±0.00	1.05±0.00	1.22±0.00	2.01±0.00
IT	0.82±0.01	0.89±0.00	0.93±0.01	0.97±0.00	1.02±0.00	1.08±0.0	1.42±0.01

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

A gordura de cupuaçu é constituída principalmente por ácidos graxos insaturados apresentando aproximadamente 60,3% destacando-se o ácido oléico (C18:1). O seu

elevado teor de ácidos graxos do tipo monoinsaturado lhe confere maciez, característica esta muito apreciada pelos consumidores. A gordura de cupuaçu apresenta 39,7% de ácidos graxos saturados, sendo predominante o ácido esteárico (C18:0), e (PUGLIESE, 2010). Segundo Gilabert-Escrivá (2002) é uma gordura naturalmente desprovida de gordura trans podendo substituir a gordura hidrogenada em formulações de bolos e sorvetes.

Curiosamente, o óleo de inajá apresenta maior quantidade de ácidos graxos saturados do que a gordura de cupuaçu, girando em torno de (56,4%), destacando-se os ácidos graxos saturados como o láurico (20,1%), mirístico (12,8%) e o palmítico (16,5%). Essa peculiaridade do óleo de inajá o qualifica como boa matéria prima sugerindo diversas aplicações tanto na indústria alimentícia como na área farmacêutica e de cosméticos.

A mistura da gordura de cupuaçu ao óleo de inajá proporcionou a obtenção de matérias primas (bases lipídicas) com teores de ácidos graxos saturados entre 43 a 50%. Essa proporção é semelhante à estearina de palma analisada no capítulo 3 e como foi visto, a versatilidade em ácidos graxos e também em 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. Segundo Gomes et al. (2017), a gordura de cupuaçu é excelente material para a elaboração de nanopartículas lipídicas sólidas devido a sua composição de diferentes triacilgliceróis.

Entretanto, a saturação da estearina é consequência de apenas um ácido graxo (o ácido palmítico (C16:0) enquanto que a saturação das misturas em estudo é referente à 4 ácidos graxos (láurico, mirístico e palmítico oriundos do inajá e o esteárico procedente da gordura de cupuaçu) o que implica em diferentes propriedades físicas a temperatura ambiente.

Deste modo, a adição do óleo de inajá à gordura de cupuaçu permitiu a obtenção de uma base lipídica semelhante, em termos de saturação, à estearina de palma, que é uma gordura bastante utilizada para interesterificação e conseqüentemente para produtos

gordurosos como *spreads*, *shortenings* e margarinas, como é apresentado na literatura. Entretanto, em termos de ácidos graxos, as misturas são diferentes a estearina de palma conferindo propriedades particulares as misturas.

Como visto no capítulo 3, uma outra forma de avaliar a qualidade nutricional dessas misturas, é a determinação dos índices de aterogenicidade (IA) e trombogenicidade (IT) a partir da composição dos ácidos graxos.

O IA mede a relação entre a soma dos principais ácidos graxos saturados (pro-aterogênico: favorecendo a adesão de lipídios para as células do sistema imunológico e circulatório) e a soma das principais classes de insaturados (anti-aterogênicos: inibem a agregação de placas e diminuem os níveis de ácidos graxos esterificados, colesterol e fosfolipídios impedindo assim o aparecimento de doenças coronárias). O IT mostra a tendência para a formação de coágulos nos vasos sanguíneos e é determinado pela relação entre os ácidos graxos pro-trombogênicos (saturados) e os anti-trombogênicos (MUFAs, PUFAs-n6, PUFAs-n3) (NANTAPO, et al., 2015). Segundo Turan; Sonmez e Kaya (2007) é favorável que o IA e IT sejam menores pois representam maior quantidade de ácidos graxos anti-aterogênicos e anti-trombogênicos e por isso podem prevenir as referidas doenças.

Neste estudo, observa-se que a gordura de cupuaçu pura apresenta o menor índice de IA (0,36) e IT (0,82) demonstrando assim melhores índices que a estearina de palma avaliada no capítulo anterior. Entretanto, nas misturas, esse valor se eleva à medida que se acrescenta o óleo de inajá. Este apresenta os maiores valores de IA (2,01) e IT (1,42).

As misturas 80/20, 70/30 e 60/40 apresentaram os menores índices de IA e IT, com valores abaixo de 1, indicando assim o benefício nutricional da mistura elaborada e consequentemente a vantagem de se trabalhar com as mesmas.

Valores similares foram apresentados por Shin et al. (2010) que avaliou interesterificação enzimática de gordura láctea com óleo de linhaça e estearina de palma, onde encontrou valores de IA entre 0,8 a 2,8 para misturas interesterificadas em diversas porções.

A Tabela 3 apresenta os valores de ácidos graxos livres (AGL) nas amostras puras e nas misturas, antes e após a reação enzimática.

Tabela 3- Teores de ácidos graxos livres nas amostras puras e nas misturas, antes e após a interesterificação enzimática.

Misturas	AGL (g ácido oléico/100 g amostra)	
	Antes IE	Após IE
Cupuaçú	1.27±0.08	---
CI (80:20)*	2.15±0.01 ^a	0,63±0.05 ^b
CI (70:30)	2.68±0.04 ^a	0,68±0.05 ^b
CI (60:40)	3.21±0.08 ^a	0,22±0.00 ^b
CI (50:50)	3.16±0.12 ^a	0,57±0.01 ^b
CI (60:40)	4.27±0.02 ^a	0,23±0.02 ^b
Inajá	5.32±0.16	--

*CI: Cupuaçú : Inajá .The same letters in the same row indicate no statistical difference. Different letters in the same row indicate significant difference at 5% significance

Verifica-se a partir da Tabela 3 que o teor de ácidos graxos livres das misturas é bastante reduzido após o processo enzimático. Entretanto, é importante salientar que o mecanismo da interesterificação enzimática se processa por meio de uma sucessão de hidrólise e re-síntese de triacilgliceróis promovida pela água presente na reação (GRAILLE, 1999; KOVAC, et al., 2000). Essas reações promovem o aumento da acidez que é removida na etapa final do processo através da lavagem. Portanto, a redução da acidez não está relacionada com a reação enzimática.

3.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E REOLÓGICAS

3.2.1 Ponto de fusão

O ponto de fusão é ditado pela composição e pelo arranjo dos ácidos graxos nos Triacilgliceróis. 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 4 apresenta os valores do ponto de fusão das amostras puras e das misturas obtidos experimentalmente, antes e após a interesterificação enzimática.

Tabela 4 Ponto de fusão das misturas antes e após a interesterificação enzimática.

Misturas	Ponto de fusão \pm DP ($^{\circ}$ C)	
	Antes IE	Após IE*
Gordura de Cupuaçú	27,2 \pm 0,06 ^a	-
80:20	26,2 \pm 0,10 ^{a**}	39,2 \pm 0,15 ^b
70:30	25,2 \pm 0,06 ^a	33,9 \pm 0,25 ^b
60:40	24,2 \pm 0,10 ^a	35,0 \pm 0,12 ^b
50:50	22,8 \pm 0,10 ^a	31,2 \pm 0,06 ^a
40:60	21,2 \pm 0,21 ^a	24,1 \pm 0,72 ^b
Óleo de inajá	17,9 \pm 0,21 ^a	-

*IE, interesterificação enzimática ** As mesmas letras na mesma linha não indicam diferença estatística. Diferentes letras na mesma linha indicam diferença significativa em 5% de significância.

De acordo com a Tabela 4, a adição do óleo de inajá à gordura de cupuaçu provocou uma diminuição no ponto de fusão das misturas. Isso pode ser atribuído a incorporação de ácidos graxos mono (C18:1-oléico-36%) e poliinsaturados (C18:2-linoleico -7%) presentes no óleo de inajá.

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 5.

Tabela 5-Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de Ponto de fusão e coeficientes de determinação R^2 para a mistura antes e após da interesterificação enzimática.

Misturas	Coeficientes			R^2
	β_1	β_2	β_{12}	
Antes IE	26,18	21,7	1,94	0,9964
Após IE	38,08	24,93	9,48	0,9008

IE = Interesterificação Enzimática.

Segundo o modelo aplicado, as alterações ocorridas no ponto de fusão das misturas antes da reação foram dependentes da presença da gordura de cupuaçu (β_1) e óleo de inajá (β_2). A interação binária (β_{12}) foi significativa antes e após a reação, com coeficiente positivo.

De acordo com a Tabela 4, verifica-se um efeito significativo da reação enzimática nos valores de ponto de fusão das misturas apresentando variações positivas de 3 a 13°C.

Long et al. (2003), avaliando as propriedades físico-químicas de misturas binárias (óleo de linhaça/estearina de palma) também verificaram um aumento no ponto de fusão após a interesterificação enzimática. O mesmo foi observado por Farmani, Safári e Hamedi (2006), trabalhando com oleína de palma e óleo de girassol.

Segundo Lumor et al. (2007) a adequação das gorduras para produção de margarinas depende das propriedades físicas, como a cristalização e o ponto de fusão, que são dependentes da quantidade e tipos de triacilgliceróis. Avaliando, em particular, o ponto de fusão, verifica-se que diversos produtos gordurosos (*spreads*, margarinas e *shortenings*) disponíveis na literatura, apresentam valores em torno de 30 a 45°C (KARABULUT; TURAN, 2006).

O intervalo dos pontos de fusão das misturas antes do processo enzimático situava-se entre 21,2 a 26,2°C. Após a reação, este intervalo passou a ser de 24,1 a 39,2°C, evidenciando a ocorrência da reação, ou seja, a redistribuição dos ácidos graxos nas moléculas de triacilgliceróis em virtude atividade catalítica enzima. Portanto, percebe-se que as misturas antes da reação não atendiam à faixa de temperatura exigida, no entanto,

por meio do processo enzimático, as misturas passaram a apresentar valores apropriados à elaboração de produtos gordurosos como *spreads*, *shortenings* e margarinas.

De acordo com Ghotra, Dyal e Narine, (2002), o ponto de fusão de qualquer lipídio empregado como *shortening* deve estar abaixo da temperatura do corpo para se evitar a desagradável sensação de cerosidade na boca durante o consumo.

Fauzi et al. (2013) avaliando o efeito da interesterificação química nas propriedades de uma mistura ternária (estearina de palma, palmiste e óleo de soja) para selecionar uma mistura mais adequada à elaboração de margarinas de mesa, obtiveram ponto de fusão igual a 35°C.

KARABULUT; TURAN, (2006) avaliando algumas propriedades de 15 margarinas e 10 *shortenings* já comercializados, verificaram que os pontos de fusão dos produtos variavam de 31,2 a 34,9°C e 33 a 41,5°C respectivamente. Deste modo, com relação à aplicação das misturas estudadas, as misturas com proporções de 70/30, 60/40 e 50/50 após a interesterificação enzimática apresentaram ponto de fusão adequados à elaboração de margarinas (33,9 35,0 e 31,2°C respectivamente) enquanto que a mistura 80/20 à elaboração de *shortenings*. A mistura 40/60 continuou apresentando baixo valor de ponto de fusão.

3.2.2 Consistência

A consistência é um fator decisivo na determinação da funcionalidade de margarinas e *shortenings*, pois estes produtos precisam ter boas propriedades de espalhabilidade sob refrigeração e não liberar óleo quando expostos à temperatura ambiente (CHIU; GIOIELLI, 2002). A Tabela 6 apresenta a consistência das misturas antes e após a interesterificação enzimática.

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 de

40% a 50%. 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; RODRIGUES et al., 2007).

Tabela 6 Consistência a 5 e 10°C da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá antes e após a interesterificação enzimática.

Cupuaçu/Inajá	Consistência (gf/cm ²)			
	5°C		10°C	
	Antes IE	Após IE*	Antes IE	Após IE
80:20	10531±66,1 ^{a**}	2193 ± 35,6 ^b	5625 ± 8,4 ^c	900 ± 14,7 ^d
70:30	9422 ± 49,3 ^a	1697 ± 18,9 ^b	5333 ± 35,6 ^c	860 ± 29,4 ^d
60:40	8355 ± 31,5 ^a	2167 ± 33,6 ^b	4173 ± 39,8 ^c	707 ± 23,1 ^d
50:50	6986 ± 33,6 ^a	2335 ± 27,3 ^b	4024 ± 21,0 ^c	1045 ± 44 ^d
40:60	4894 ± 27,3 ^a	2514 ± 29,4 ^b	2821 ± 2,1 ^c	1783 ± 10,5 ^d

*IE, interesterificação enzimática ** As mesmas letras na mesma linha não indicam diferença estatística. Diferentes letras na mesma linha indicam diferença significativa em 5% de significância.

Assim como a temperatura, a adição de óleo de inajá 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 10 a 30% na consistência das misturas tanto a 5 como a 10°C.

Silva e Gioielli (2006), estudou a interesterificação química de misturas binárias de banha e óleo de soja, em diferentes proporções, e também verificou redução na consistência após a adição de óleo de soja. Nunes et al. (2011) misturando óleo de soja (25%) e gordura de leite (75%) verificaram perdas de 57% na consistência.

De Paula (2008) também avaliando a mistura óleo de soja e gordura de leite, verificou que a enzima (Lipase L036P) promoveu uma redução de aproximadamente 24% na consistência da mistura reacional e atribuiu esse efeito à incorporação de ácidos graxos insaturados do óleo nos triacilgliceróis da gordura e ainda à presença de pequenas

quantidades de produtos de hidrólise parcial, como mono e di-glicerídeos, os quais podem atuar como emulsificantes e modificar a textura do material.

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

A Tabela 7 apresenta os coeficientes de regressão múltipla para a consistência das misturas antes e após a interesterificação enzimática, bem como seus coeficientes de determinação (R^2).

Tabela 7 Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de Dureza e coeficientes de determinação R^2 para a mistura antes e após a interesterificação enzimática.

Coeficientes	5°C		10°C	
	Antes IE	Após IE	Antes IE	Após IE
β_1	10495	1926	5779	963
β_2	4972	2436	3012	1738
β_{12}	2591	---	---	2357
R^2	0,9967	0,4402	0,9461	0,9492

*ns não significativo a $p < 0,05$.

Nas duas temperaturas analisadas, a gordura de cupuaçú (β_1) exerceu influência significativa ($p < 0,05$) sobre a consistência das mistura antes e após a interesterificação bem como o óleo de inajá (β_2).

As interações binárias (β_{12}) foram significativas a 5°C (antes da reação) e a 10°C (após a reação). Os coeficientes positivos para a consistência demonstraram um efeito sinérgico, caracterizando a chamada formação de compostos entre misturas. Esse efeito também foi encontrado por Soares et al. (2009), na mistura estearina de palma e oleína de palma. As regressões apresentaram coeficientes de determinação (R^2), acima de 0,94610 exceto as misturas a 5°C (0,4402).

A interesterificação enzimática provocou uma drástica diminuição na consistência de todas as misturas nas temperaturas analisadas (5 e 10°C). A consistência reduziu de 49 a 82% na temperatura de 5°C e de 35 a 84% a 10°C. Este comportamento pode ser atribuído a alterações ocorridas na composição de triacilgliceróis após a reação. Esses valores foram superiores aos encontrados na interesterificação química no capítulo anterior.

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).

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.

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, pois caracterizou uma “gordura plástica e espalhável”.

Os resultados demonstraram que, à 5°C, todas as misturas antes e após a interesterificação enzimática apresentaram consistência muito dura mesmo com a drástica redução na consistência provocada pela reação. Estes valores também foram superiores a mistura de estearina e patauá estudadas no capítulo anterior.

Na temperatura de refrigeração (10°C), todas as misturas antes da reação apresentaram valores de consistência elevados acima de 2500 gf/cm² classificando-as também como gorduras duras. Entretanto, após a reação, 3 misturas (80/20, 70/30 e 60/40) apresentaram valores mais aceitáveis (900, 860 e 707 gf/cm² respectivamente).

Utilizando a Tabela 6 (apresentada na revisão bibliográfica) proposta por Haighton (1959) para classificar a consistência de produtos gordurosos foi possível classificar as gorduras interesterificadas analisadas no presente estudo.

A mistura 80/20 a 10°C apresentou consistência aceitável somente após a reação enzimática saindo da faixa de 5625 gf/cm² para 900 gf/cm² sendo classificada como “dura e satisfatoriamente espalhável”. A mesma classificação pode ser atribuída à mistura 70/30 a 10°C, onde a variação da consistência foi 5333 gf/cm² para 860 gf/cm².

A mistura 60/40 pode ser classificada como “plástica e espalhável” apresentando consistência igual à 707 gf/cm². Essas características, somente foram obtidas após a interesterificação enzimática, evidenciando uma melhoria da consistência tornando essas misturas aplicáveis na formulação de bases gordurosas tomando como referência a consistência de Haighton que reflete subjetivamente a espalhabilidade da mistura.

Portanto, com relação à consistência, na temperatura de refrigeração (10°C), as misturas contendo de 60 a 80% de gordura de cupuaçú e 20 a 40% de óleo de inajá seriam as mais indicadas para a elaboração de *spreads*, margarinas e *shortenings*. Estes resultados evidenciam a eficácia da reação, melhorando a espalhabilidade da gordura de cupuaçú à temperatura de refrigeração, uma vez que a consistência do produto por ser modulada pela interesterificação enzimática.

3.2.3 Conteúdo de Gordura Sólida

A Tabela 8 apresenta o conteúdo de gordura sólida das misturas, antes da interesterificação, em função da temperatura, representando a média de duas determinações.

De acordo com a Tabela 8, o conteúdo de gordura sólida das misturas diminuiu com a adição do óleo de inajá 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, assim como as misturas de estearina de palma e azeite de

patauá apresentadas no capítulo 3.

Tabela 8 Conteúdo de gordura sólida da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá antes da interesterificação enzimática.

CUP:INAJÁ	Conteúdo de Gordura Sólida \pm DP (%)					
	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
(80/20)	49,36 \pm 0,47	27,43 \pm 0,10	10,39 \pm 0,46	0,06 \pm 0,01	0,00	0,00
(70/30)	46,13 \pm 0,05	21,29 \pm 0,14	5,92 \pm 0,08	0,00	0,00	0,00
(60/40)	41,51 \pm 0,20	15,71 \pm 0,35	2,38 \pm 0,39	0,00	0,00	0,00
(50/50)	37,62 \pm 0,12	10,44 \pm 0,21	0,27 \pm 0,01	0,00	0,00	0,00
Antes (40/60)	33,11 \pm 0,49	6,18 \pm 0,06	0,02 \pm 0,01	0,00	0,00	0,00

A Tabela 9 apresenta os coeficientes de regressão múltipla (linear e quadrático) para o conteúdo de gordura sólida das misturas, antes da interesterificação enzimática, bem como seus coeficientes de determinação (R^2). Para a temperatura de 10°C, aplicou-se o modelo linear, uma vez que o modelo quadrático não se ajustou aos dados experimentais.

Tabela 9- Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de conteúdo de gordura sólida e coeficientes de determinação R^2 para a mistura antes da interesterificação enzimática.

Mistura	T (°C)	Coeficientes			R^2
		β_1	β_2	β_{12}	
Cupuaçu / Inajá	10	49,75	33,34	---*	0,9956
	20	27,46	6,12	-4,65	0,9995
	25	10,49	---	-11,28	0,9964
	30	0,06	---	- 0,15	0,8508
	35	---	---	---	---
	40	---	---	---	---

*não significativo a $p < 0,05$.

Os resultados demonstraram que o óleo de inajá não apresentou efeito sobre o conteúdo de gordura sólida a partir de 20°C, quando misturado à gordura de cupuaçu. As interações binárias entre os componentes da mistura de cupuaçu e inajá ocorreram nas temperaturas de 10, 25 e 30°C e os sinais negativos dos coeficientes relativos a essas interações (β_{12}) mostram que estas foram antagônicas, característica das interações eutéticas entre triacilgliceróis ou entre gorduras, assim como foi apresentado no capítulo 3 para a estearina de palma e azeite de patauá.

As misturas de óleos e gorduras de palma e palmiste levam à formação de compostos eutéticos, derivados de incompatibilidades, devido às diferenças em comprimento da cadeia carbônica, pesos moleculares dos ácidos graxos e formas polimórficas (YOUNG, 1985). No caso de interações entre um componente sólido e um líquido, como representa o coeficiente β_{12} (interação entre a gordura de cupuaçu e óleo de inajá), a interação é monotética (CHIU e GIOIELLI, 2002; RODRIGUES e GIOIELLI, 2003).

Segundo Young (1985), normalmente ocorre separação de fase ou exsudação do óleo, principalmente durante o armazenamento quando as misturas apresentam essa incompatibilidade. O efeito eutético torna o empacotamento da rede cristalina mais difícil promovendo o amolecimento. Esse efeito pode ser benéfico no caso de formulação de margarinas com óleos ou gorduras como foi elucidado no capítulo anterior (NOOR LIDA et.al., 2002).

As interações positivas caracterizariam um aumento no conteúdo de gordura sólida em relação às gorduras originais devido à formação de compostos resultante de um empacotamento molecular favorável das cadeias de ácidos graxos resultando um endurecimento (CHIU; GIOIELLI, 2002).

A Tabela 10 apresenta o conteúdo de gordura sólida das misturas, antes e após a interesterificação, em função da temperatura, representando a média de duas determinações.

Tabela 10 Conteúdo de gordura sólida da mistura de Gordura de cupuaçu e Óleo de inajá antes e após a interesterificação enzimática.

CUP:INAJÁ	Conteúdo de Gordura Sólida \pm DP (%)					
	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
Antes (80/20)	49,36 \pm 0,47 ^a	27,43 \pm 0,10 ^a	10,39 \pm 0,46 ^a	0,06 \pm 0,01 ^a	0,00 ^a	0,00 ^a
Após (80/20)	33,71 \pm 0,15 ^b	18,00 \pm 0,06 ^b	14,14 \pm 0,17 ^b	9,73 \pm 0,06 ^b	3,95 \pm 0,01 ^b	1,44 \pm 0,04 ^b
Antes (70/30)	46,13 \pm 0,05 ^c	21,29 \pm 0,14 ^c	5,92 \pm 0,08 ^c	0,00 ^a	0,00 ^a	0,00 ^a
Após (70/30)	27,70 \pm 0,02 ^d	12,92 \pm 0,04 ^d	8,17 \pm 0,22 ^d	4,06 \pm 0,05 ^c	1,28 \pm 0,04 ^c	0,00 ^a
Antes (60/40)	41,51 \pm 0,20 ^e	15,71 \pm 0,35 ^e	2,38 \pm 0,39 ^e	0,00 ^a	0,00 ^a	0,00 ^a
Após (60/40)	23,39 \pm 0,54 ^f	11,94 \pm 0,08 ^f	6,78 \pm 0,04 ^f	3,52 \pm 0,03 ^d	1,38 \pm 0,04 ^d	0,47 \pm 0,06 ^c
Antes (50/50)	37,62 \pm 0,12 ^g	10,44 \pm 0,21 ^g	0,27 \pm 0,01 ^g	0,00 ^a	0,00 ^a	0,00 ^a
Após (50/50)	22,07 \pm 0,01 ^h	9,44 \pm 0,13 ^h	4,62 \pm 0,08 ^h	1,66 \pm 0,04 ^e	0,56 \pm 0,04 ^e	0,00 ^a
Antes (40/60)	33,11 \pm 0,49 ^b	6,18 \pm 0,06 ⁱ	0,02 \pm 0,01 ^g	0,00 ^a	0,00 ^a	0,00 ^a
Após (40/60)	18,92 \pm 0,81 ^h	6,84 \pm 0,08 ⁱ	2,98 \pm 0,01 ^g	1,32 \pm 0,08 ^a	0,61 \pm 0,01 ^a	0,00 ^a

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

De maneira geral, a interesterificação enzimática alterou o conteúdo de gordura sólida de todas as misturas, nas diferentes temperaturas analisadas. A reação provocou uma expressiva diminuição no conteúdo de gordura sólida nas temperaturas de 10 e 20°C (em torno de 40% de redução), e um pequeno aumento foi observado a partir de 25°C. comportamento diferente do que ocorreu no Capítulo anterior, onde verificou-se uma

pequena diminuição no conteúdo de gordura sólida em algumas misturas.

Ribeiro et al. (2009), interesterificando oleína de óleos de soja com óleo de soja totalmente hidrogenado por via química, também verificaram uma redução 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, encontraram um aumento do conteúdo de gordura sólida após a reação. Segundo os autores desses trabalhos, o aumento ou redução no teor de gordura sólida ocorreu devido à alteração na composição em triacilgliceróis, com a formação ou diminuição de trissaturados (S₃).

Na Tabela 10 verifica-se também que as misturas antes da reação apresentavam teor de sólidos até a temperatura de 25°C. Depois do processo enzimático, as misturas passaram a apresentar teor de sólidos nas temperaturas acima de 25°C evidenciando maior distribuição na faixa de temperatura analisada.

A Tabela 11 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 (R²).

Tabela 11- Coeficientes de regressão múltipla dos resultados de conteúdo de gordura sólida e coeficientes de determinação R² para a mistura depois da interesterificação enzimática.

Mistura	T (°C)	Coeficientes			
		β_1	β_2	β_{12}	R ²
Cupuaçu / Inajá	10	33,62	21,16	-14,58	0,9943
	20	17,85	4,07	---	0,9268
	25	13,11	---	---	0,9489
	30	9,12	---	-7,65	0,9387
	35	3,63	---	-3,76	0,8950
	40	1,23	---	---	0,5354

---não significativo a p<0,05.

Os coeficientes β_1 , referente a gordura de cupuaçú, e o β_2 , referente ao óleo de inajá, foram significativos nas temperaturas de 10 a 20°C. A partir de 20°C, somente a gordura de cupuaçú foi significativa, verificando assim maior contribuição da gordura de cupuaçú no conteúdo de gordura sólida. Ao contrário do que ocorreu no Capítulo 3, onde a gordura (estearina de palma) contribuiu positivamente e o óleo (azeite de patauá) negativamente, a mistura de gordura de cupuaçú e óleo de inajá contribuíram positivamente.

Verificou-se interações binárias com sinal negativo entre os componentes das misturas em algumas temperaturas (10, 30 e 35°C), o que indica efeito eutético nas diferentes proporções, bem como ocorreu nas misturas antes da interesterificação enzimática.

O conteúdo de gordura sólida é um parâmetro muito utilizado para determinar aplicação de bases lipídicas, sob o ponto de vista técnico. Os valores determinados em diferentes temperaturas podem ser usados para analisar atributos relacionados à performance da gordura, como aparência geral, facilidade de envase, espalhabilidade e exsudação de óleo (NOOR-LIDA, 2002).

Na elaboração de margarinas e gorduras vegetais normalmente é estabelecida uma faixa de variação permitida para o teor de sólidos do produto final (BLOCK, 1997). No presente estudo, as misturas interesterificadas apresentaram teores de gordura sólida bem semelhantes ao de margarinas. Na temperatura de refrigeração (10°C), os valores obtidos foram no intervalo de 18-33%. Na faixa de 20°C (6-18%), 25°C (2-14%), 30°C (1-9%) e 35/40°C (abaixo de 3%).

Em alguns sistemas contendo gorduras, como margarinas, é desejável a presença de alto teor de sólidos à temperatura ambiente para conferir uma estrutura cristalina adequada aos produtos processados; e baixo teor de sólidos em altas temperaturas, de modo que ocorra fusão completa a temperatura corporal (WOERFEL, 1995).

A Figura 1 apresenta o conteúdo de gordura sólida em função da temperatura das misturas antes e após a interesterificação enzimática comparado ao perfil de alguns tipos de margarinas da literatura, assim como foi realizado no capítulo 3 (GUNSTONE;

WARWOOD e DJKSTRA, 2007; KARABULUT; TURAN, 2006; KOK, et.al., 1999; GHOTRA, et al., 2002).

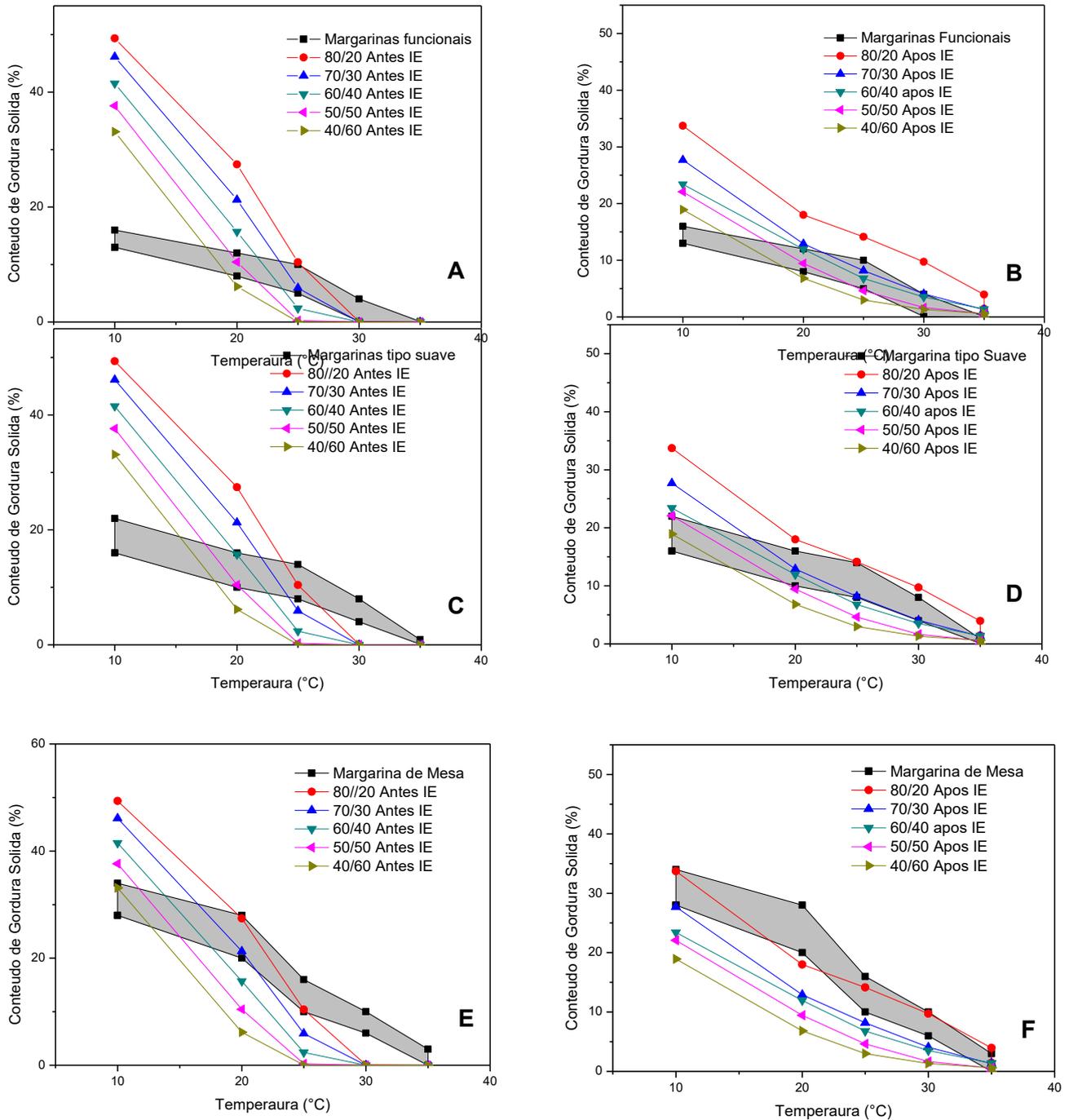


Figura 1- Conteúdo de gordura sólida das misturas antes e após a interesterificação enzimática em função da temperatura comparado ao perfil de alguns tipos de margarinas.

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 1, observa-se que o processo enzimático ocasionou uma redução na inclinação das curvas. Antes da reação, as curvas que representam as misturas em estudo apresentavam-se bem distintas da região que representa as margarinas. Entretanto, após o processo enzimático, as curvas de teor de sólidos se sobrepõe mais às essas regiões indicando que a mistura entre gordura de cupuaçu e óleo de inajá formam um perfil de gordura sólida desejável à aplicação de margarinas bem como outros sistemas gordurosos semelhantes.

Com relação as margarinas funcionais, as misturas 70/30, 60/40 e 50/50 se destacaram apresentando comportamento similar, exceto na temperatura de refrigeração (10°C), cujo os teores elevados com relação a esse tipo de margarina podem resultar em margarinas mais duras e consistentes. Para as margarinas do tipo suave, as misturas 70/30 e 60/40 são mais indicadas. A mistura 80/20 se ajustou ao perfil das margarinas de mesa, diferenciando um pouco apenas na temperatura de armazenamento (20°C). A mistura 40/60 não se ajustou a nenhum dos 3 perfis de margarinas analisados. Com relação a temperatura de fusão (35°C), todas as misturas apresentaram semelhança as margarinas de mesa. A Figura 2 apresenta o conteúdo de gordura sólida das misturas deste estudo comparado ao de algumas das margarinas de mesa suave (M1, M2, M3, M4, M5 E M6) da literatura confirmando as semelhanças mostradas na Figura 1 (KARABULUT; TURAN, 2006).

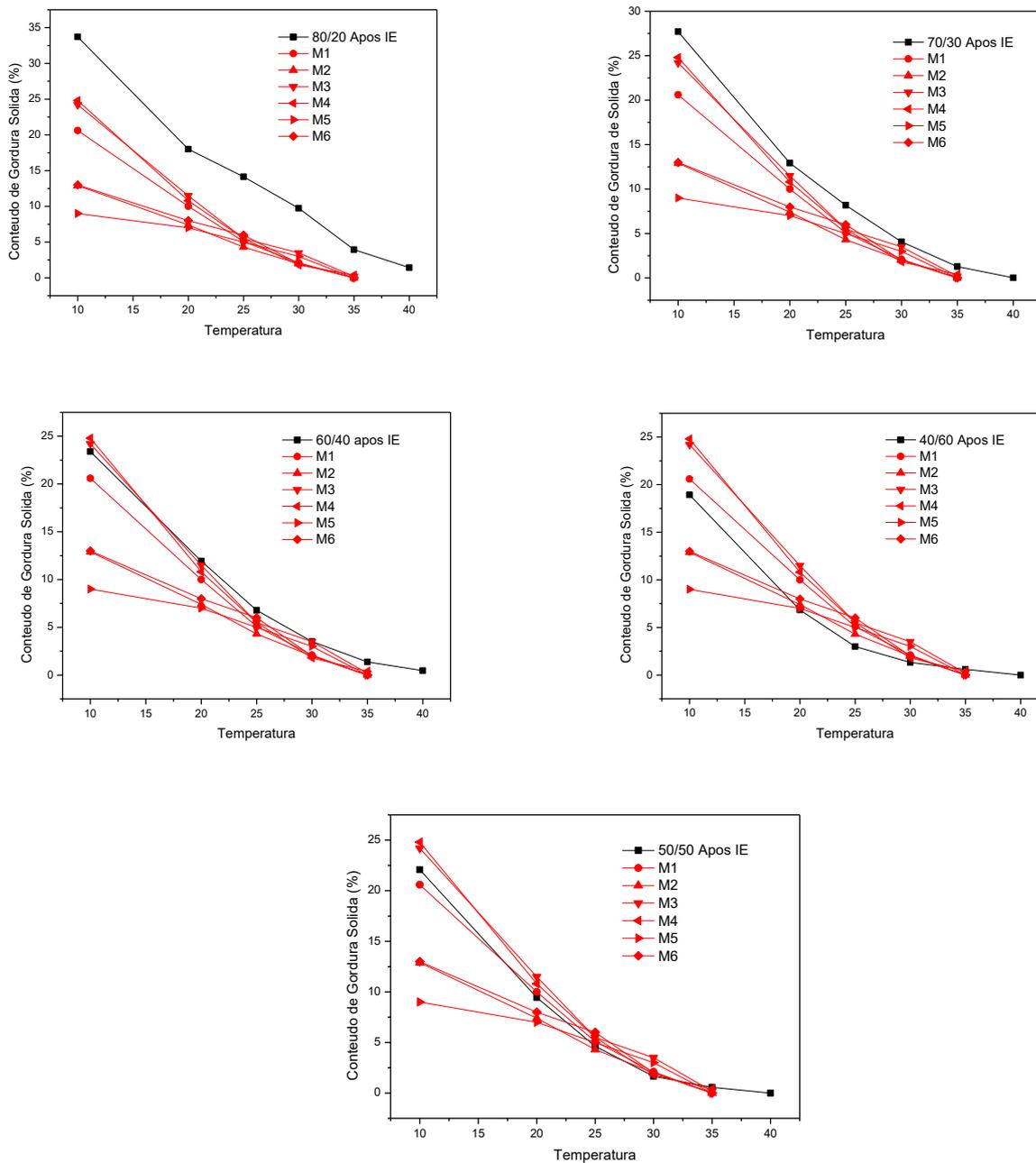


Figura 2 Conteúdo de gordura sólida das misturas interesterificadas em função da temperatura comparado ao conteúdo de gordura sólida de algumas margarinas de mesa suave.

3.2.4 Comportamento reológico (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 40,50,60 e 70°C.

Nas Figuras 3,4,5,6 e 7 são apresentados os diagramas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para as misturas de gordura de cupuaçu e óleo de inajá nas temperaturas analisadas antes e após a interesterificação enzimática, 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.

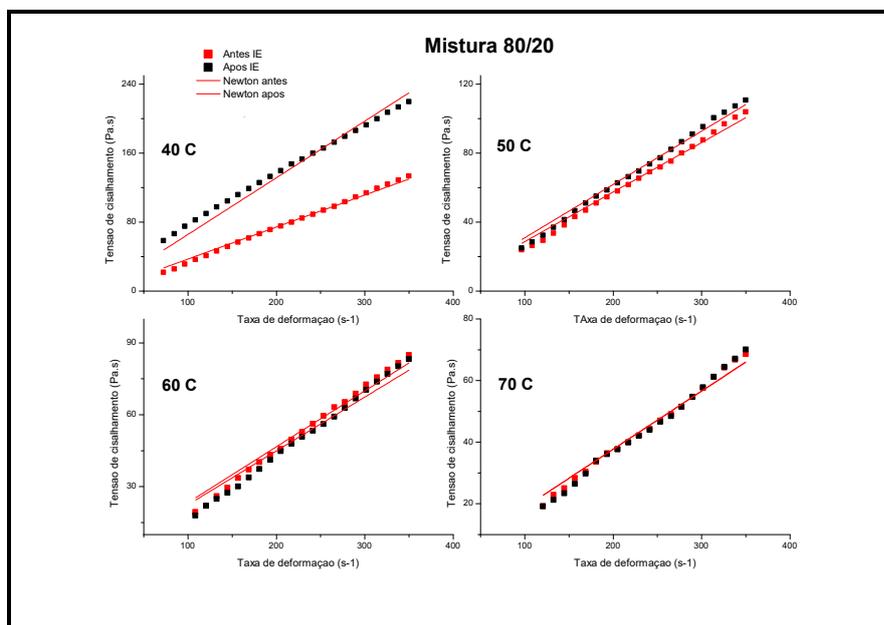


Figura 3 Comportamento reológico da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá (80/20) em diferentes temperaturas antes e após a interesterificação enzimática.

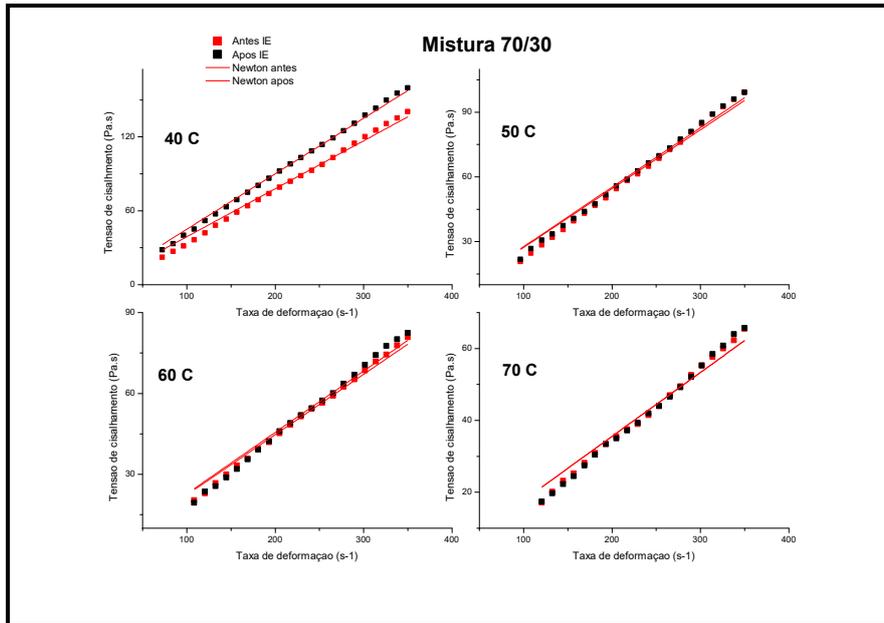


Figura 4 Comportamento reológico da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá (70/30) em diferentes temperaturas antes e após a interesterificação enzimática.

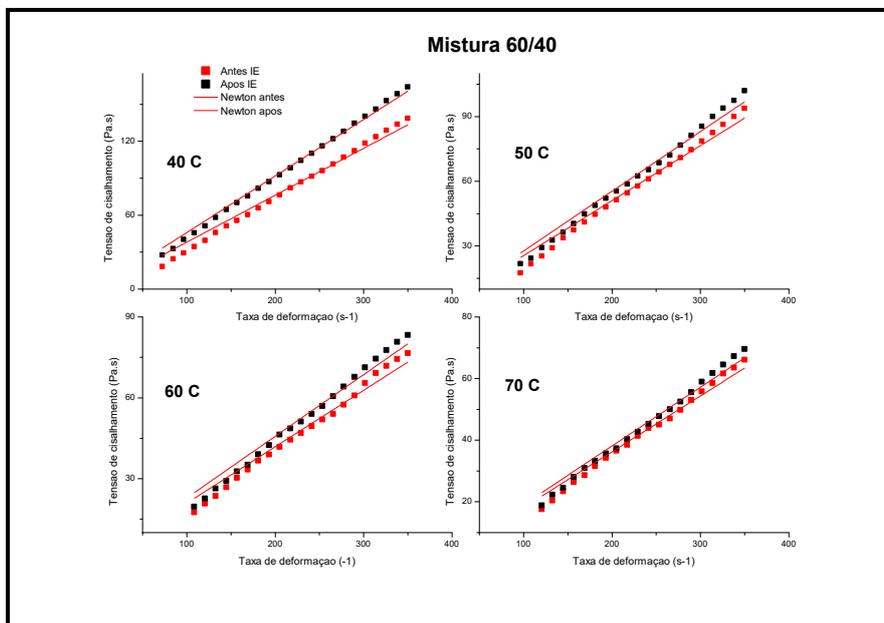


Figura 5 Comportamento reológico da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá (60/40) em diferentes temperaturas antes e após a interesterificação enzimática.

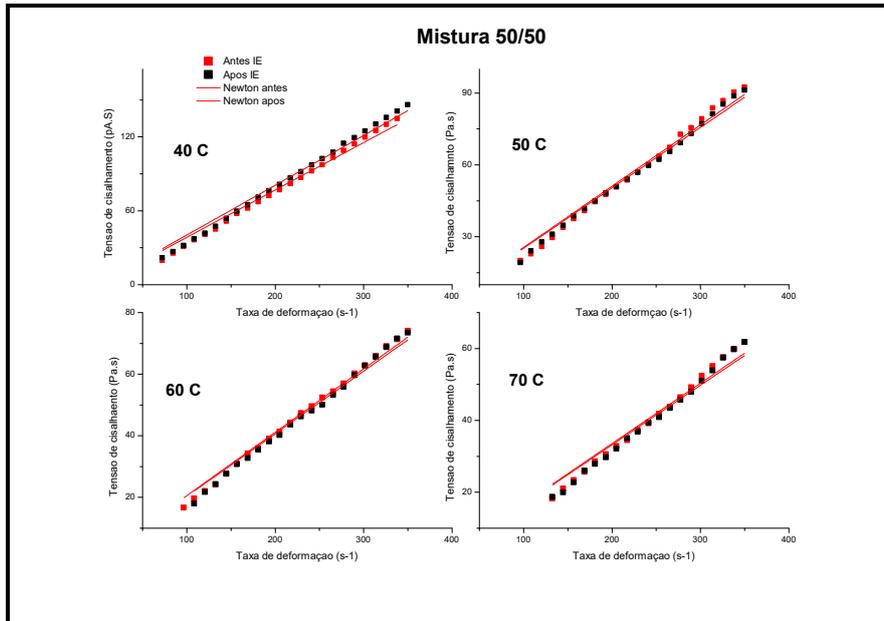


Figura 6 Comportamento reológico da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá (50/50) em diferentes temperaturas antes e após a interesterificação enzimática.

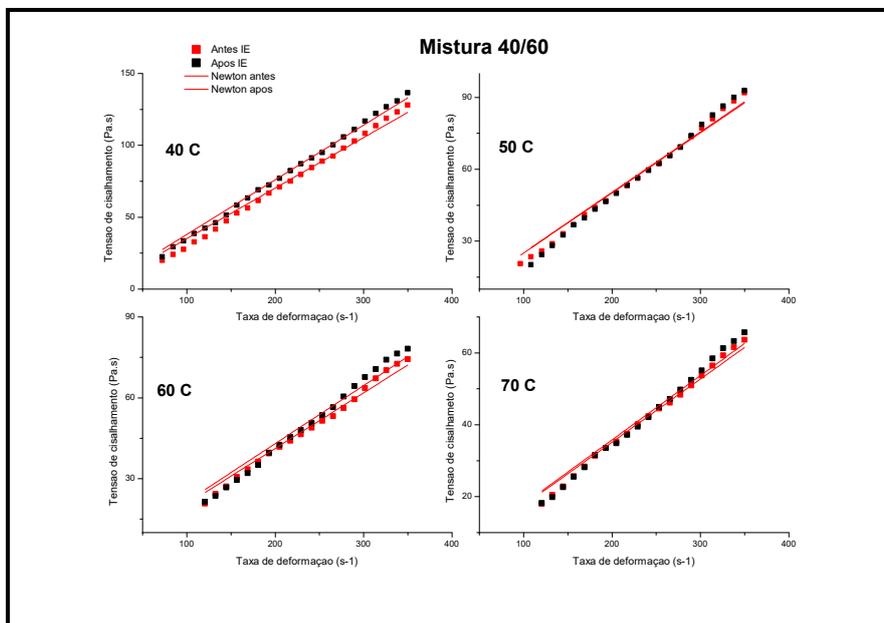


Figura 7 Comportamento reológico da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá (40/60) em diferentes temperaturas antes e após a interesterificação enzimática.

De modo geral, constatou-se que o comportamento reológico das misturas 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.

Os resultados apresentados na literatura para alguns óleos vegetais mostram-se semelhantes (KIM, et al., 2010; SANTOS; SANTOS; SOUZA, 2005). Este comportamento de fluido newtoniano é atribuído à presença de moléculas de cadeias longas em óleos vegetais (KIM, et al., 2010).

A Tabela 12 apresenta os valores de viscosidade das misturas, em diferentes proporções, antes e após a interesterificação enzimática, obtidos através do ajuste do modelo de Newton (coeficiente angular da equação).

Tabela 12 Viscosidade da mistura de gordura de cupuaçu e óleo de inajá antes e após a interesterificação química.

CUP : INAJA	Viscosidade (Pa.s)			
	40°C	50°C	60°C	70°C
Antes (80/20)	0,371	0,287	0,233	0,188
Após (80/20)	0,657	0,309	0,225	0,188
Antes (70/30)	0,389	0,273	0,224	0,178
Após (70/30)	0,450	0,276	0,228	0,178
Antes (60/40)	0,381	0,255	0,209	0,181
Após (60/40)	0,459	0,277	0,229	0,191
Antes (50/50)	0,384	0,256	0,206	0,168
Após (50/50)	0,404	0,252	0,203	0,166
Antes (40/60)	0,351	0,251	0,206	0,176
Após (40/60)	0,380	0,252	0,215	0,179

A viscosidade de todas as misturas antes e após a interesterificação enzimática 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).

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 gordura de cupuaçu, podem ser atribuídas as diferentes composições de ácidos graxos das misturas em diferentes proporções de cupuaçu e óleo de inajá.

A Tabela 13 apresenta os coeficientes de determinação (R^2) do ajuste do modelo de Newton aos dados experimentais das misturas antes e após da interesterificação enzimática.

O nível de significância encontrado para o modelo de Newton foi em geral maior que 96%. Através da Tabela 3, pode-se observar que a variação das respostas (R^2) = 0,9679 a 0,9952) pode ser explicada pelo modelo, indicando excelente ajuste do modelo aos dados experimentais.

Com relação ao efeito da interesterificação enzimática, verifica-se alterações na viscosidade de algumas misturas após a reação, conforme mostra a Tabela 13. A principal modificação ocorreu na temperatura de 40°C em todas as misturas, apresentando um aumento da viscosidade. O maior efeito se deu na mistura 80/20 cujo valor da viscosidade duplicou após o processo enzimático (isso também pode ser observado e confirmado na Figura 1).

Tabela 13 Coeficientes de determinação (R²) do ajuste do modelo de Newton aos dados experimentais das misturas antes e após da interesterificação enzimática.

CUP : INA	Coeficiente de determinação (R ²)			
	40°C	50°C	60°C	70°C
Antes (80/20)	0,9932	0,9883	0,9777	0,9857
Antes (70/30)	0,9908	0,9929	0,9889	0,9787
Antes (60/40)	0,9842	0,9799	0,9765	0,9812
Antes (50/50)	0,9856	0,9826	0,9908	0,9710
Antes (40/60)	0,9877	0,9851	0,9849	0,9869
Após (80/20)	0,9748	0,9895	0,9681	0,9759
Após (70/30)	0,9967	0,9900	0,9798	0,9720
Após (60/40)	0,9952	0,9837	0,9785	0,9826
Após (50/50)	0,9869	0,9897	0,9869	0,9679
Após (40/60)	0,9947	0,9738	0,9702	0,9776

DEBNATH, RAVI e LOKESH (2011) otimizando parâmetros para a interesterificação enzimática de misturas de óleo de arroz e oleína de palma refinada, branqueada e desodorizada observaram reduções significativas nos valores de viscosidade cinemática. Segundo os autores, a redução na viscosidade é atribuída à diminuição na proporção de ácidos graxos saturados e o aumento dos insaturados. A viscosidade de todas as misturas nas outras temperaturas (50, 60 e 70°C) não apresentaram variações após o processo.

Essas informações sobre a viscosidade dos sistemas gordurosos utilizados na indústria, como foi explicado no capítulo 2, são muito importantes para a engenheiros que otimizam o processamento desses produtos bem como projetam os equipamentos, compreendendo os processos de transporte, como transferência de calor massa, processos de separação e reação. Além disso, a viscosidade também é um fator importante que determina a qualidade global e estabilidade de um sistema alimentar (FANG;HE, 2011, NEELMEGAM; KRISHNARAJ, 2011).

4 CONCLUSÕES

Com relação ao perfil de ácidos graxos foram obtidas misturas com teores aproximados de 50% de ácidos graxos insaturados e saturados alcançando um perfil tecnológico desejável a aplicação em produtos gordurosos. A diversidade de ácidos graxos saturados presentes nas misturas obtidas, como láurico, mirístico, palmítico e esteárico assim como os insaturados (ácido oléico) proporcionou valores de IA e IT muito aceitáveis nas misturas 80/20, 70/30 e 60/40 aliando boas propriedades físicas bem como propriedades nutricionais.

A elevação do ponto de fusão após a interesterificação enzimática nas proporções estudadas, sugere que as misturas 80/20, 70/30, 60/40 podem ser utilizadas para a elaboração de margarinas bem como a mistura 50/50 para *shortenings*.

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 enzimática diminuiu o conteúdo de gordura sólida das misturas diminuindo a inclinação das curvas de gordura sólida e ajustando ao perfil das margarinas comerciais. Assim, as misturas 80/20, 70/30, 60/40 e 50/50 apresentaram perfis de sólidos de gordura desejáveis à aplicações em margarinas.

A interesterificação diminuiu a consistência das misturas nas duas temperaturas analisadas 5 e 10°C. As misturas 80/20, 70/30 apresentaram consistência “dura e satisfatoriamente espalhável” a 10°C depois da reação. A mistura 60/40 apresentou consistência “plástica e espalhável”, aumentando as possibilidades de sua aplicação dessas misturas na formulação de bases gordurosas. Essas características, somente foram obtidas após a interesterificação enzimática evidenciando a melhoria da espalhabilidade da mistura.

Todas as misturas apresentaram comportamento newtoniano antes e após a reação. A interesterificação enzimática aumentou a viscosidade de todas as misturas apenas na

temperatura de 40°C sendo praticamente a mesma a partir de 50°C.

Como foi destacado no capítulo 3, é importante ressaltar que a aplicação das misturas não pode ser determinada por uma propriedade isolada devendo ser baseada principalmente na relação entre essas propriedades.

Diante disso, dentre as misturas estudadas, a proporção com 60% de gordura de cupuaçu e 40% de óleo de inajá foi a que apresentou os melhores resultados após interesterificação enzimática para aplicação em produtos gordurosos apresentando bom ponto de fusão (35°C), perfil de sólidos semelhante ao perfil de margarinas, consistência plástica e espalhável (707 gf/cm²) na temperatura de refrigeração (10°C), além de conter baixos índices aterogênicos e trombogênicos reunindo boas propriedades físicas e nutricionais. As misturas 80/20 e 70/30 também apresentaram bons resultados, tendo como desvantagem apenas a consistência dura, porém satisfatoriamente espalhável. A mistura 50/50 apresentou altos valores de IA e IT, e consistência bastante dura. E por fim, a mistura 40/60 foi reprovada em todas as propriedades analisadas.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

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

AZEVEDO, A.B.A.; KOPCAK, U.; MOHAMED, R.S. Extraction of fat from fermented Cupuacu seeds with supercritical solvents. **Journal of Supercritical Fluids**, 27, 223-237, 2003.

BERGMANN J.C.; TUPINAMBÁ D.D.; COSTA O.Y.A.; ALMEIDA, J.R.M.; BARRETO, C.C.; QUIRINO, B.F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 21, 411–420, 2013.

BLOCK, J. M.; BARRERA-ARELLANO, D.; FIGUEIREDO, M.; GOMIDE, F. C. Blending process optimization into special fat formulation by neural networks. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, p. 1537-1541, 1997.

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.

CHU, B. S., GHAZALI, H. M., LAI, O. M., CHE MAN, Y. B., YUSOF, S., TEE, S. B., et al. Comparison of lipase-transesterified blend with some commercial solid frying shortenings in Malaysia. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 78(12), 1213–1219. 2001.

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**, V 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.

DE PAULA, A.. **Seleção de preparações comerciais de lipase para interesterificação da gordura do leite com óleo de soja**. Mestrado (Dissertação em Engenharia Química). Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo- Lorena, 2008.

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.

DIAZ-GAMBOA, O.W. Obtenção de lipídeos estruturados a partir da mistura de óleo de peixe e gordura de palmiste. 133p. Dissertação de Mestrado.Faculdades de Ciências Farmacêuticas. 2002.

FARMANI, J.; SAFARI, M.; HAMEDI, 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.

FANG, S.; HE, C.H. A new one parameter viscosity model for binary mixtures. American Institute of Chemical Engineers Journal. Vol. 57, N°2. 2011.

FAUZI, S.H.M., RASHID, N.A., OMAR, Z. (2013). Effects of chemical interesterification on the physicochemical, microstructural and thermal properties of palm stearin, palm kernel oil and soybean oil blends. **Food Chemistry**. 137, 8-17.

GILABERT-ESCRIVÁ, M.V. **Caracterização e seleção e gorduras do gênero Theobroma para aplicação tecnológica**. 165p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. C.G.; CAZADO, C.P.S.; PINHEIRO, A.C.; VICENTE, A.A.; Samantha C. PINHO, S.C. Physico-chemical stability and in vitro digestibility of beta-carotene- loaded lipid nanoparticles of cupuacu butter (*Theobroma grandiflorum*) produced by the phase inversion 2002.

GRAILLE, J. Providing biocatalysts through customizing lipases by different processes. **Ol., Corps Gras, Lipides**. Montrouge, v.6, p.365-372.1999.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G.; ANDO, M.Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. **Química Nova**, vol. 28, nº 4, 633-636, 2005.

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

GOMES, G.V.L.; SOLA, M.R.; MAROSTEGAN, L.F.P.; JANGE, temperature (PIT) method. **Journal of Food Engineering**. 192, 93-102, 2017.

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

HAIGHTON, A.J. The measurement of the hardness of margarine and fat with 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, 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.

KOVAC, A., SCHEIB, H., PLEISS, J.,SCHMID, R.D., PALTAUF, F. Molecular basis of lipase stereoselectivity. **Europe Journal Lipid Science Technology**. Weinheim, v. 102, p. 61-77,2000.

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.

LONG, K; ZUBIR,I.; HUSSIN, A.B.; IDRIS, N.; GHAZALI, H.M.; LAI, O.M Effect of

enzymatic transesterification with flaxseed oil on the high-melting glycerides of palm stearin and palm olein. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 80, n. 2, p. 133-137, 2003.

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

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

NANTAPO, C.W.T.; MUCHENJE, V.; NKUKWANA, T.T.; HUGO, A.; DESCALZO, A.; GRIGIONI, G.; HOFFMAN, L.C. Socio-economic dynamics and innovative Technologies affecting health-related lipid content in diets: implications on global food and nutrition security. **Food Research International**. 76, 896-905, 2015.

NEELMEGAM, P.; KRISHNARAJ, S. Estimation of liquid viscosities of oils using associative neural networks. **Indian Journal Chemical Technology**. Vol.18. pp. 463-468. 2011.

NOOR LIDA, H.M.D., SUNDRAM, K., SIEWA, W.L., AMINAHHD, 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.

PUGLIESE, A.G. **Compostos fenólicos do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) e do cupulate: composição e possíveis benefícios**. Dissertação (Pos graduação em Ciência de Alimentos – Universidade de São Paulo), 146.p, 2010.

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.

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

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

TURAN, H.; SONMEZ, G.; KAYA, Y.. Fatty acid profile and proximate composition of the thornback ray (*Raja clavata*, L. 1758) from the sinop coast in the black sea. **Journal of Fisheries Sciences**. 1 (2): 97-103, 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.

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.

SHANLEY, P.; MEDINA, G. (Ed.) Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica. Belém, PA: CIFOR: **Embrapa Amazônia Oriental**: IMAZON,304 p. 2005.

SHIN, J.; AKOH, C.C.; LEE, K.. Enzymatic interesterification of anhydrous butterfat with flaxseed oil and palm stearin to produce low-trans spreadable fat. **Food Chemistry**. 120, 1-9, 2010.

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** vol. 42, n. 2, abr./jun., 2006.

YOUNG, F. V. K. Interchangeability of fats and oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 62, p. 372-385, 1985.

ULBRICHT, T.L.V. & SOUTHGATE, D.A.T. **Coronary heart disease: seven dietary**

factors. Lancet. 338, 985-992. 2001.

WOERFEL, J. B. Formulation of soy oil products. **Grasas y Aceites**, v. 46, p. 357365, 1995.

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.