

		% Daily Value
Total Fat	3g*	6%
Saturated Fat	1.5g	3%
Trans Fat	0.5g	1%
Polyunsaturated Fat	0g	0%
Monounsaturated Fat	0.5g	1%
Cholesterol	0mg	0%
Sodium	380mg	8%
Potassium	90mg	2%
Total Carbohydrate	37g	8%
Dietary Fiber	1g	2%
Sugars	2g	4%
Protein	3g	6%

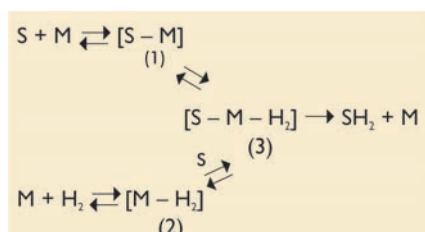
LIPÍDIOS: HIDROGENAÇÃO, INTERESTERIFICAÇÃO E FRACIONAMENTO

Os lipídios definem um conjunto de substâncias químicas que, ao contrário das outras classes de compostos orgânicos, não são caracterizadas por algum grupo funcional comum, e sim pela sua alta solubilidade em solventes orgânicos e baixa solubilidade em água. A maioria dos lipídios é derivada ou possui na sua estrutura ácidos graxos. Na área alimentícia, os lipídios são usados em óleos de cozinha, margarinas, manteigas, maioneses, cremes e tantos outros produtos, sendo que para estas aplicações, três processos são fundamentais: a hidrogenação, o fracionamento e a interesterificação.

HIDROGENAÇÃO

A hidrogenação de gorduras é uma reação química que consiste na adição de hidrogênio nas ligações duplas dos grupos acil insaturados. Esta reação é de grande importância para a indústria, porque permite a conversão de óleo líquido em gorduras plásticas para a produção de margarinas, gorduras e outros produtos semi-sólidos. Para certos óleos, o processo também resulta na diminuição da suscetibilidade à deterioração oxidativa. Na reação de hidrogenação, o hidrogênio gasoso, o óleo líquido e o catalisador sólido participam de um processo de agitação em um recipiente fechado. Embora a maioria dos processos industriais utilize catalisadores de níquel sólidos, o interesse em compostos organometálicos, como catalisadores homogêneos, tem crescido muito.

A hidrogenação catalítica pode ser representada pelo esquema abaixo, no qual as espécies que reagem são o substrato olefínico (S), o catalisador de metal (M) e o H₂.



Os intermediários 1, 2 e 3 são espécies organometálicas. Se a reação envolve catálise heterogênea, as olefinas e o hidrogênio são ligados ao metal através de adsorção química, também chamada de quimissorção. Se ocorrer a catálise homogênea, os intermediários são complexos organometálicos. Os intermediários são instáveis e transitórios e não podem, normalmente, ser isolados. Na catálise heterogênea, a superfície do metal faz a função de catalisador e a preparação do catalisador é de extrema importância. Quando o hidrogênio é adicionado nas ligações duplas de uma gordura natural, que consiste em muitos componentes glicéridicos e diferentes componentes de ácidos graxos insaturados, o resultado dependerá de muitos fatores, se a reação não for concluída. Geralmente,

a hidrogenação de gorduras não é totalmente completada e as gorduras são somente parcialmente hidrogenadas.

Diante destas condições, a hidrogenação pode ser seletiva ou não-seletiva. A seletividade significa que o hidrogênio é adicionado primeiro aos ácidos graxos mais insaturados; a seletividade pode ser ampliada, aumentando a temperatura de hidrogenação, ou diminuída, aumentando a pressão e agitação. A Tabela 1 mostra o efeito da seletividade nas propriedades do óleo de soja.

O óleo seletivamente hidrogenado é mais resistente à oxidação devido à hidrogenação preferencial do ácido linolênico. A influência das condições de seletividade nos ácidos graxos de óleo de algodão e de amendoim hidrogenados é demonstrada pelos dados

apresentados na Tabela 2. Quanto maior a seletividade, menor será o nível de ácidos graxos poliinsaturados e mais alto o nível de monoinsaturados.

Outro fator importante na hidrogenação é a formação de isômeros posicionais e geométricos. A formação de isômeros *trans* é rápida e extensa. A isomerização pode ser entendida pelo caráter reversível da quimissorção. Quando a ligação oleofílica reage, são formadas duas ligações carbono-metal (C-M) como fase intermediária (representada por um asterisco na Figura 1). O intermediário pode reagir com um átomo de hidrogênio adsorvido para gerar um composto “*meio-hidrogenado*”, que continua unido por apenas uma ligação. Uma reação adicional com hidrogênio resulta na formação do composto saturado. Existe também a

TABELA 1 - DIFERENÇAS NA HIDROGENAÇÃO SELETIVA E NÃO-SELETIVA DO ÓLEO DE SOJA

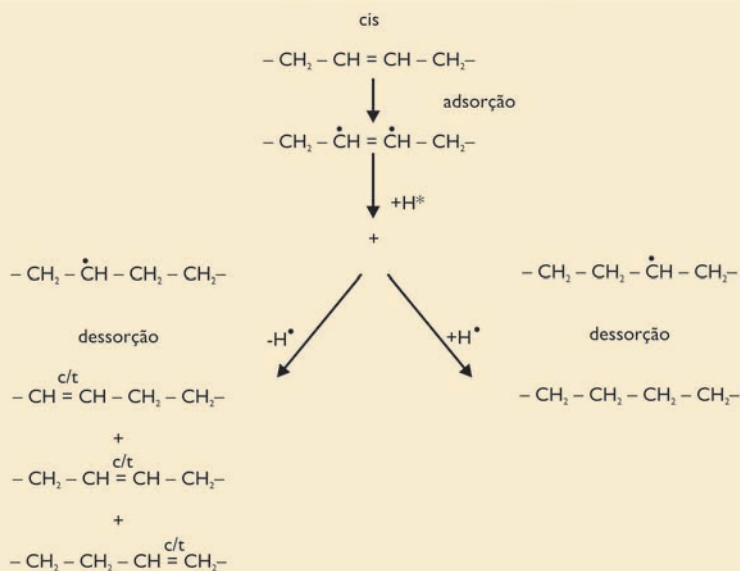
Características	Seletiva	Não-Seletiva
Período de indução / Índice de estabilidade oxidativa	240	31
AOM(1) (hr)		
Micro penetração (mais plástico)	70	30
Capilaridade mp (°C)	39	55
Condições:		
- Temperatura (°C)	177	121
- Pressão (psi)	5	50
- Catalisador de Ni (%)	0,05	0,05

Fonte: W.O. Lundberg, Auto-oxidação e Antioxidante, 1961, John Wiley & Sons.
(1): Active Oxygen Method

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE ALGODÃO E DE AMENDOIM HIDROGENADOS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE SELETIVIDADE, COM ÍNDICE DE IODO DE 65

Óleo	Condições de hidrogenação	Ácidos Graxos		
		Saturado (%)	Oleico (%)	Linoléico (%)
Algodão	Moderadamente seletivo	31,5	64,5	4,0
Amendoim	Moderadamente Seletivo	27,5	72,5	-
Algodão	Não-seletivo	36,0	56,0	8,0
Amendoim	Não-seletivo	30,0	67,0	3,0
Algodão	Muito não-seletivo	39,5	48,5	12,0
Amendoim	Muito não-seletivo	33,0	61,0	6,0

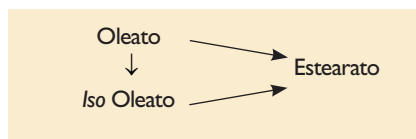
FIGURA 1 - HIDROGENAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO OLEFÍNICA



possibilidade da olefina “*meio-hidroge-nada*” se unir novamente à superfície do catalisador, a um carbono de cada lado da ligação existente, com perda simultânea de hidrogênio. Da dessorção destas espécies pode resultar um isômero posicional ou geométrico. A proporção de ácidos *trans* é alta, por ser a configuração mais estável.

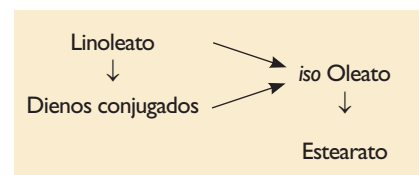
A migração de duplas ligações ocorre em ambas as direções e mais extensivamente na direção oposta ao grupo éster. Isto ocorre não apenas com os isômeros *trans* que são formados, mas também com os isômeros *cis*. A composição dos isômeros posicionais

em uma gordura para margarina parcialmente hidrogenada é mostrada nas Figuras 2 e 3. Em uma gordura parcialmente hidrogenada, a análise dos componentes dos ácidos graxos através de cromatografia gás-líquido (GLC) é difícil, devido à presença de muitos isômeros de ácidos graxos. A hidrogenação de oleato pode ser representada da seguinte forma:



A mudança de oleato para iso oleato

não envolve nenhuma mudança na insaturação, mas resulta em um ponto de fusão consideravelmente mais alto. A hidrogenação de linoleato produz primeiro alguns dienos conjugados, seguido pela formação de isômeros posicionais e geométricos de ácido oléico e, finalmente, estearato.



A hidrogenação de linoleato é mais complexa e dependente muito das condições da reação. As reações podem ser resumidas como segue:



Durante a hidrogenação, são formados isômeros sólidos de ácidos oléicos pela hidrogenação parcial de grupos ácidos poliinsaturados ou por isomerização do ácido oléico. Isso tem um importante efeito na consistência de óleos parcialmente hidrogenados. Por exemplo, o azeite de oliva tem índice de iodo de 80 e é líquido a temperatura ambiente, enquanto que o óleo de soja hidroge-

FIGURA 2 - COMPOSIÇÃO DE ISÔMEROS 18:1 CIS FORMADOS NA HIDROGENAÇÃO PARCIAL DE UMA GORDURA DE MARGARINA

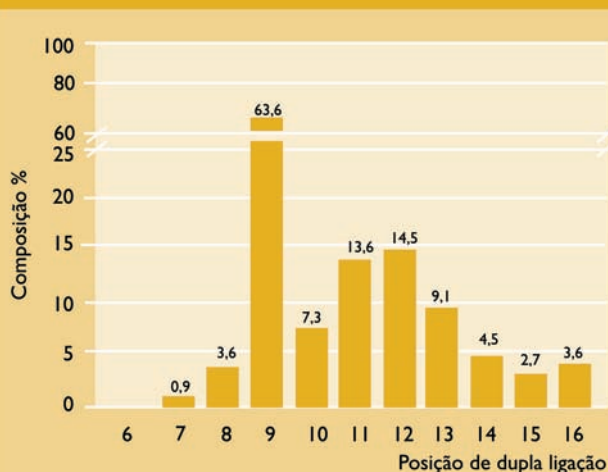
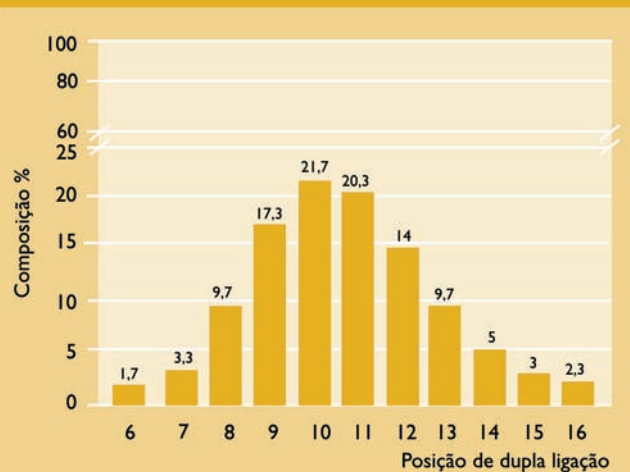


FIGURA 3 - COMPOSIÇÃO DE ISÔMEROS 18:1 CIS TRANS FORMADOS NA HIDROGENAÇÃO PARCIAL DE UMA GORDURA DE MARGARINA



nado, com o mesmo índice de iodo, apresenta-se como uma gordura de consistência igual a banha.

Os catalisadores de níquel são contaminados por enxofre e compostos fosforosos, ácidos graxos livres e sabões residuais. Os óleos são refinados e, às vezes, branqueados antes da hidrogenação. Os compostos sulfurosos não são facilmente removidos do óleo. Os óleos que contêm combinações de enxofre são os óleos de colza, de canola e de peixe. Os óleos de colza com alto teor de ácido erúico são muito difíceis de ser hidrogenados, a menos que sejam desodorizados. Mesmo o óleo de canola-00, com baixo teor de ácido erúico e glicosinolatos, contém rastros de enxofre na forma de isotiocianato.

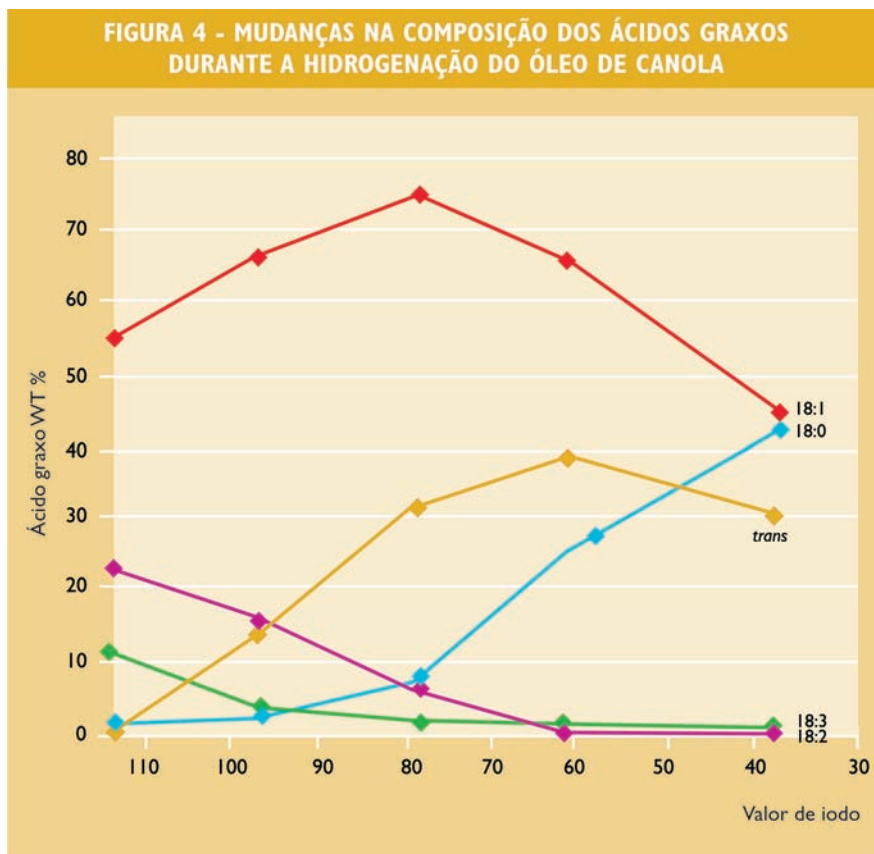
Quando os catalisadores são contaminados por enxofre, a reação de hidrogenação ocorre mais lentamente e aumenta a formação de isômeros *trans*.

Na hidrogenação não-seletiva dos óleos extraídos das mais diversas sementes, os ácidos graxos poliinsaturados são rapidamente reduzidos e os níveis de isômeros *trans* atingem altos valores. A Figura 4 mostra as mudanças que ocorrem na composição dos ácidos graxos durante a hidrogenação do óleo de canola.

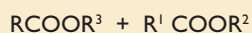
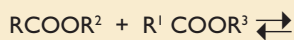
A interesterificação e o fracionamento são processos industriais oferecendo ótima alternativa para o problema das gorduras *trans* geradas pela hidrogenação parcial.

INTERESTERIFICAÇÃO

Trata-se da substituição de ácidos graxos esterificados ao glicerol pela reação química entre um triacilglicerol e um ácido graxo ou entre dois triacilgliceróis. Com a formação do novo triglicerídeo, novas propriedades organolépticas, físicas e químicas são adquiridas.



É possível mudar a posição dos radicais de ácidos graxos nos glicerídeos de uma gordura pelo processo conhecido como interesterificação, randomização ou troca de ésteres. Isso é possível porque, na presença de certos catalisadores, os radicais dos ácidos graxos podem se mover entre posições hidroxila, o que resulta em uma distribuição dos ácidos graxos de forma essencialmente randômica, de acordo com o padrão de reação seguinte:

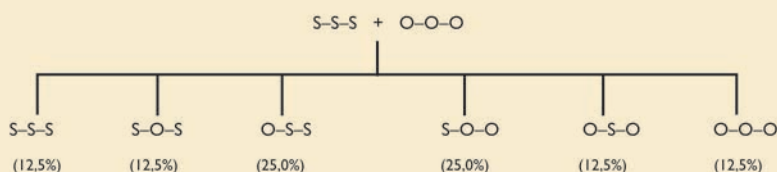


Este processo é usado na indústria para modificar o comportamento de cristalização e as propriedades físicas das gorduras. Também pode ser usado como método alternativo à hidrogenação, para produzir

gorduras sólidas para margarinas e gorduras com baixo teor de ácidos graxos *trans*. Uma vantagem adicional é que os ácidos graxos poliinsaturados que são destruídos durante a hidrogenação não são afetados. Vários tipos de interesterificação são possíveis. Uma gordura pode ser randomizada efetuando a reação em temperaturas acima de seu ponto de fusão; diversas matérias-primas podem ser interesterificadas juntas, resultando em um novo produto, ou uma gordura pode ser interesterificada a uma temperatura abaixo do seu ponto de fusão, de forma que só a fração líquida reaja (isto é conhecido como interesterificação dirigida). O efeito da randomização pode ser demonstrado com o caso de uma mistura de quantidades iguais de dois glicerídeos simples, como a trioleína e a tristearina (veja Figura 5).

A hidrogenação de gorduras é uma reação química que consiste na adição de hidrogênio nas ligações duplas dos grupos acil insaturados.

FIGURA 5 - INTERESTERIFICAÇÃO DE UMA MISTURA DE QUANTIDADES IGUAIS DE TRIOLEINA E TRISTEARINA



Após a randomização, seis possíveis triglicerídeos são encontrados em quantidades calculáveis. Quando a mistura dos dois glicerídeos é outra em quantidades iguais, os resultados podem ser derivados de um gráfico como o apresentado na Figura 6. O gráfico indica que os níveis máximos de glicerídeos intermediários A_2B e AB_2 , são formados nas frações mola-

res de um 1/3 A ou 1/3 B.

O número teórico de glicerídeos formados pela interesterificação de misturas que contêm ácidos graxos diferentes é mostrado na Tabela 3. A tabela também mostra a fórmula para calcular o número total de glicerídeos formados. Por exemplo, para $n = 4$, o número de glicerídeos formado é 20, e para $n = 6$, o

FIGURA 6 - DISTRIBUIÇÃO DE TRIACILGLICEROL EM UMA MISTURA BINÁRIA RANDOMIZADA

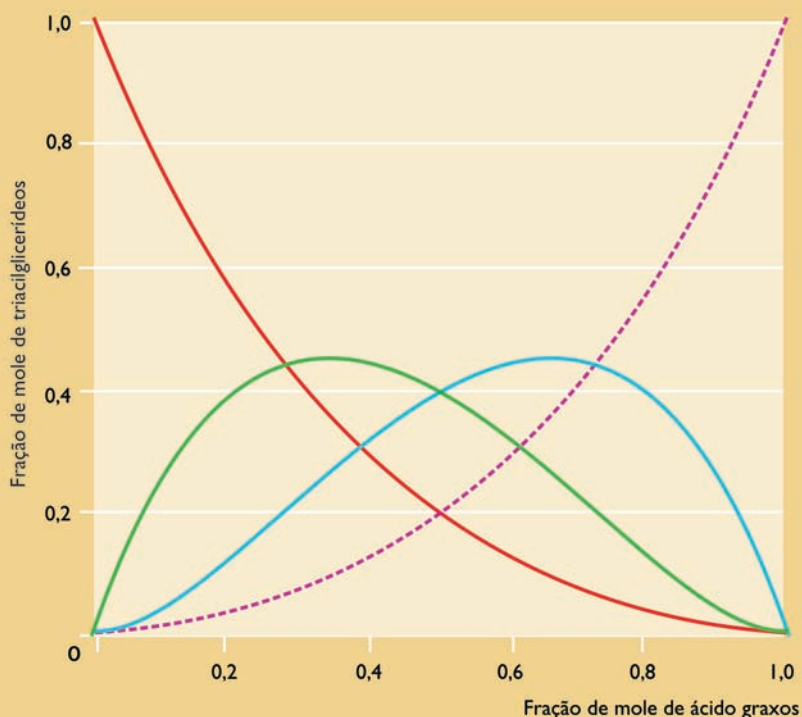


TABELA 3 - COMPOSIÇÃO TEÓRICA DE TRIACILGLICEROL APÓS INTERESTERIFICAÇÃO PARA N ÁCIDOS GRAXOS (A, B, C, D) COM FRAÇÕES MOLARES A, B, C, D

Tipo	Número	Quantidade
Monoácido (AAA, BBB)	n	a^3, b^3, c^3
Diácido (AAB, AAC)	$n(n-1)$	$3a^2b, 3ab^2, 3a^2c$
Triácido (ABC, BCD)	$1/6 n(n-1)(n-2)$	$6abc, 6acd$
Total	$n^3/6 + n^2/2 + n/3$	

número é 56. Assim, o processo de interesterificação resulta em um óleo de maior complexidade.

Na interesterificação dirigida, um dos componentes da reação é removido da mistura de reação. Isto pode ser alcançado selecionando uma temperatura de reação à qual os glicerídeos tri-saturados ficam insolúveis e precipitam-se. O equilíbrio é então interrompido e mais tri-saturados são formados, que podem então ser precipitados. Devido a baixa temperatura empregada, a reação se torna até 10 a 20 vezes mais lenta do que no processo randomizado. Outro procedimento de interesterificação dirigida envolve a destilação contínua de ácidos graxos de baixo peso molecular, como os que estão presentes no óleo de coco, com alto conteúdo de ácidos graxos livres.

O mecanismo de reação de interesterificação que usa metóxido de sódio como catalisador, é um processo de dois estágios. Primeiro, o catalisador combina com o glicerídeo em um dos pontos de localização da carbonila (veja Figura 7). Então, o anion do catalisador e o grupo alcóxi do éster são trocados. O catalisador muda, mas permanece ativo. No término da reação, permanece uma quantidade de ésteres metílicos de ácidos graxos equivalente a quantidade de catalisador metóxido de sódio usada. A reação de randomização continua até que o equilíbrio seja alcançado. A reação finaliza com a destruição do catalisador pela adição de água ou ácido orgânico, que convertem os ésteres metílicos de ácidos graxos em ácido graxo livre. A reação é tanto intramolecular como intermolecular. O rearranjo intramolecular ocorre a uma taxa mais rápida do que a randomização geral.

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. Normalmente, o processo é efetuado a temperaturas de aproximadamente 100°C ou abaixo disso. Vários catalisadores po-

FIGURA 7 - MECANISMO DE REAÇÃO DO PROCESSO DE INTERESTERIFICAÇÃO

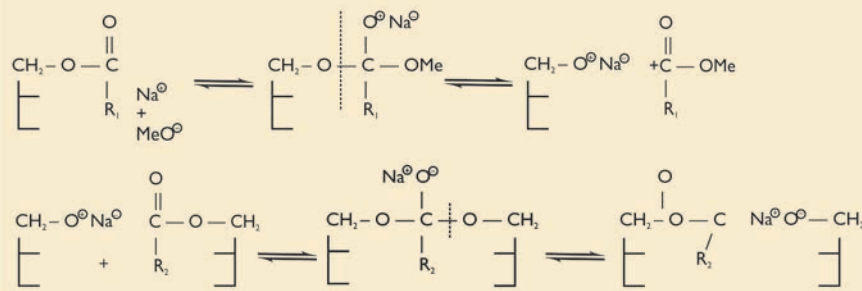


FIGURA 8 - INTERESTERIFICAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO E GLICEROL EM UM PROCESSO DE DOIS ESTÁGIOS

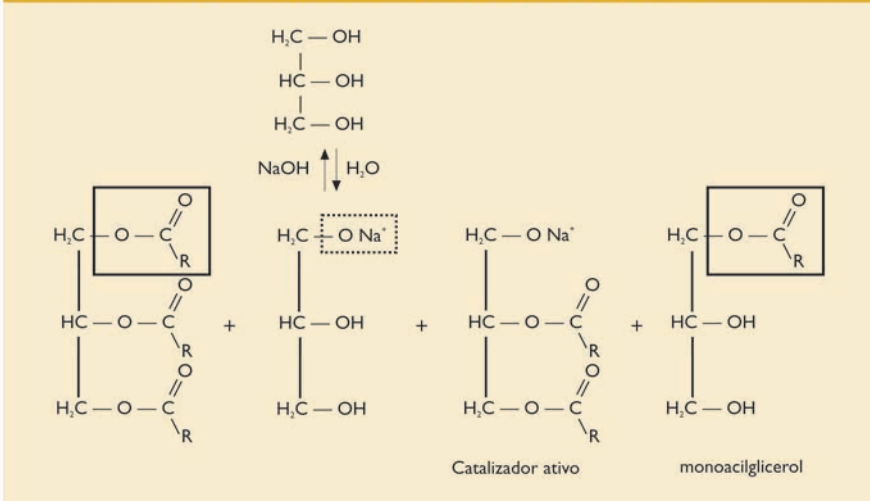
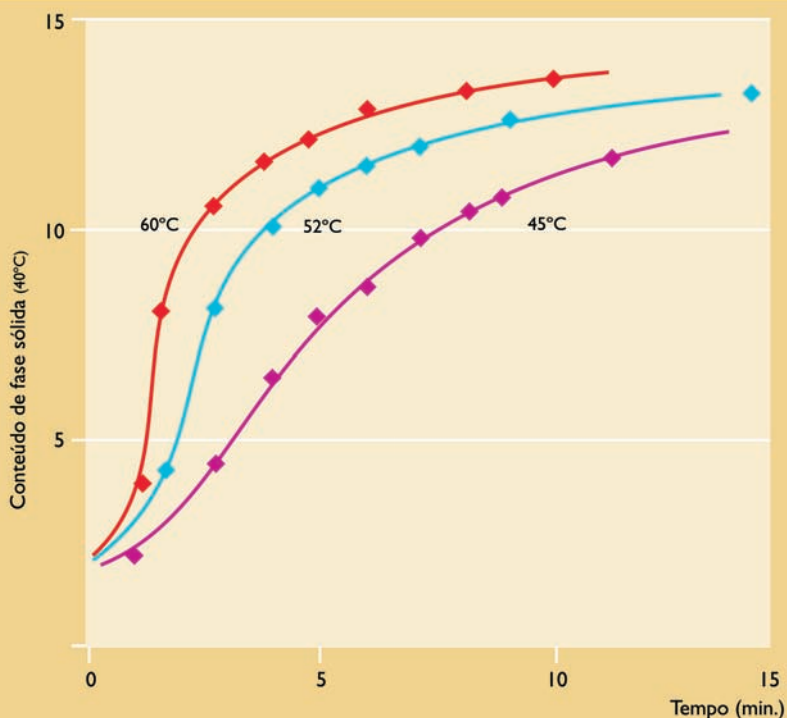


FIGURA 9 - RANDOMIZAÇÃO DE ÓLEO DE PALMA EM TEMPERATURAS DIFERENTES



dem ser usados como, por exemplo, alquilatos metálicos (ex.: $\text{CH}_3\text{O}^\ominus\text{Na}^\oplus$) ou alquilatos de liga metálica (ex.: Na-K). Estes catalisadores são extremamente suscetíveis à destruição por água e por ácidos graxos livres, bem como são afetados por peróxidos, dióxido de carbono e oxigênio. Um catalisador útil e conveniente é a combinação de hidróxido de sódio ou de potássio e glicerol (veja Figura 8). O primeiro passo é a formação de glicerato de sódio, o qual reage com um triacilglicerol para formar o catalisador ativo e um monoacilglicerol, como subproduto. O primeiro passo ocorre a 60°C , sob vácuo, para neutralizar os ácidos graxos livres e remover a água. O segundo passo e a interesterificação, ocorrem a 130°C . A presença de glicerol resulta na formação de alguns glicerídeos parciais.

A taxa de reação para a randomização de óleo de palma é mostrada na Figura 9. A taxa de reação, medida pela determinação do conteúdo sólido de gordura, aumenta com a temperatura. Há evidência de um período de indução a temperaturas inferiores.

A interesterificação por randomização pode resultar tanto em um aumento ou uma diminuição do ponto de fusão e do conteúdo de gordura sólida, dependendo da composição da gordura original ou da mistura da gordura. Quando a manteiga de cacau é interesterificada suas propriedades de fusão únicas são completamente alteradas (veja Figura 10).

A interesterificação de banha é extensivamente usada. A banha produz cristais grossos porque tende a cristalizar-se na forma β . O ácido palmítico fica situado, principalmente, na posição sn-2 dos glicerídeos disaturados (S_2U). Quando a banha é randomizada, o nível de ácido palmítico na posição sn-2 cai de 64% para 24%. O resultado é uma gordura de textura lisa que cristaliza na forma β' . A banha randomizada apresenta uma maior gama de plasticidade e produz uma melhor gordura.

O óleo de palma apresenta o fenômeno do pós-endurecimento

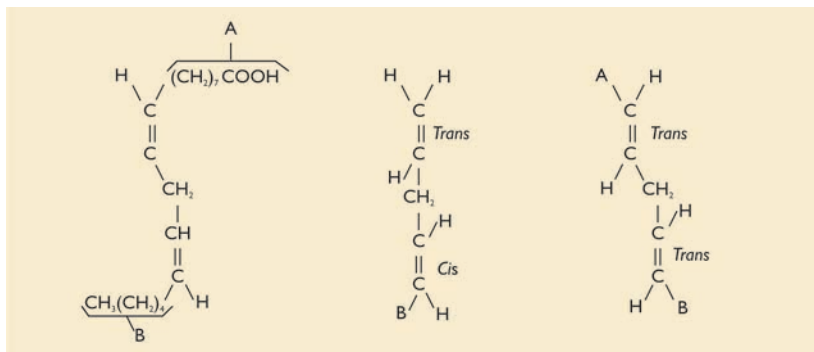
PONTO DE FUSÃO

Cerca de 90% dos lipídios que ingerimos correspondem a lipídios simples, na forma de gorduras e óleos; somente os 10% restantes são constituídos por lipídios compostos. Os lipídios de consumo têm baixo P.F., ponto de fusão, (em inglês MP, de *Melting Point*), os óleos são líquidos à temperatura ambiente e o ponto de fusão das gorduras oscila entre 30°C e 42°C. O ponto de fusão depende, fundamentalmente, de:

a) tamanho da cadeia do ácido graxo: os saturados de cadeia curta (até 8 átomos de carbono) tem consistência líquida, enquanto aqueles com mais de 8 carbonos tem consistência sólida;

b) grau de saturação dos ácidos graxos. O ponto de fusão dos ácidos graxos de cadeia longa varia com o grau de saturação dessa cadeia: os saturados são sólidos à temperatura ambiente, a existência de duplas ligações abaixa o ponto de fusão com tendência a consistência líquida, por exemplo, o ponto de fusão do ácido esteárico é de 70°C, mas basta a introdução de uma dupla ligação, molécula do oleico, para que o ponto de fusão abaixe para 14°C;

c) isomeria – a presença de duplas ligações na cadeia carbônica possibilita a existência de isômero *cis* e *trans*. O aumento da quantidade de isômero *trans* tende a um aumento do ponto de fusão. A figura abaixo mostra a molécula do ácido linoléico natural ativo *cis-cis*. Os ácidos linoléicos inativos (*cis-trans*, *trans-trans*), não naturais, além de ponto de fusão mais elevado têm propriedades biológicas diferentes dos isômeros *cis-cis*; não servem para satisfazer às necessidades de ácidos graxos essenciais e, inclusive, tem-lhes sido atribuídos propriedades antimetabólicas.



PONTO DE FUSÃO DE ALGUNS ÁCIDOS GRAXOS

	Átomos de C/ ligações duplas	Nome Comum	Ponto de fusão (°C)
Saturado	12:0	Ácido láurico	44
	14:0	Ácido mirístico	58
	16:0	Ácido palmítico	63
	18:0	Ácido esteárico	71
	20:0	Ácido araquídico	77
Insaturado	16:1	Ácido palmitoleico	-0,5
	18:1	Ácido oleico	16
	18:2	Ácido linoléico	-5
	18:3	Ácido linolênico	-11
	20:4	Ácido araquidônico	-49

ÍNDICE DE IODO

É o número de gramas de halogênio, expresso em iodo, absorvidos por 100 gramas da gordura. O índice de iodo é a medida da insaturação de uma gordura, pois cada dupla ligação de um ácido graxo pode incorporar dois átomos de halogênio. Por essa razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo, e conseqüentemente, maior será o índice.

ou de pós-cristalização. Esta é uma desvantagem em várias aplicações. A interesterificação elimina este problema.

Na formulação de margarinas e gorduras, uma gordura em fase sólida é freqüentemente combinada com óleo líquido inalterado. Uma gordura em fase sólida útil para a formulação de margarinas *soft* é uma mistura interesterificada de estearina de palma e óleo de palmiste. A interesterificação é usada para produzir gorduras *trans* livres para fabricação de margarinas e gorduras, ao contrário do método tradicional de transformação de óleos em gorduras que envolve hidrogenação e resulta em altos níveis de *trans*.

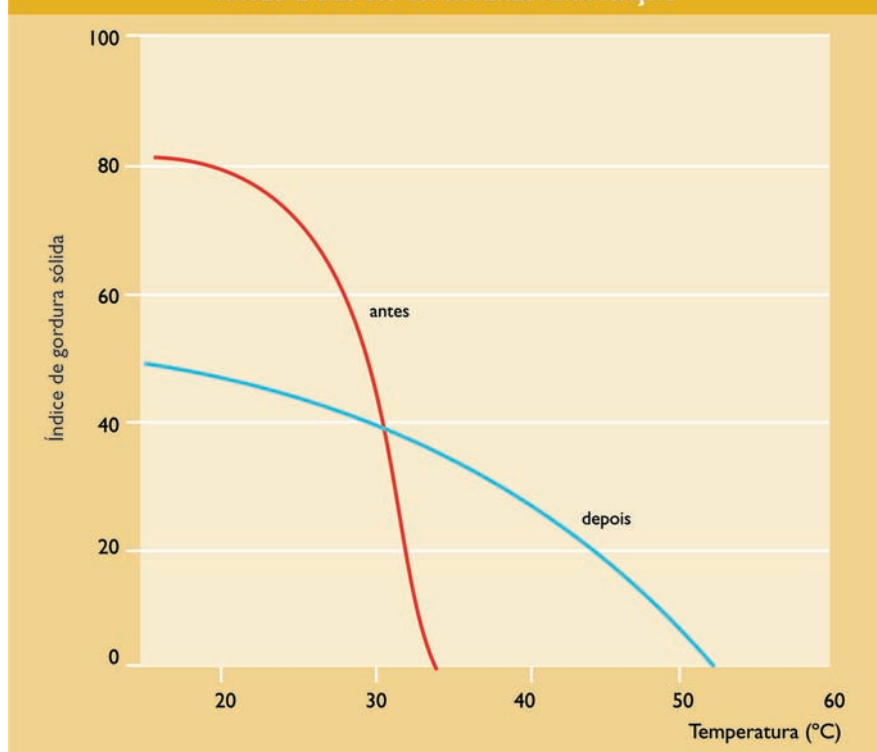
A interesterificação também pode ser efetuada usando a enzima lipase como catalisador.

O intercâmbio de ésteres de gorduras com alto excesso de glicerol, a alta temperatura, sob vácuo, e na presença de um catalisador, resulta em uma mistura equilibrada de mono-, di-, e triglicerídeos. Após remoção do excesso de glicerol, a mistura é chamada de monoglicerídeo técnico e contém aproximadamente 40% de 1-monoglicerídeo. Os monoglicerídeos técnicos são usados como agente emulsificante em alimentos. A destilação molecular rende produtos com bem mais de 90% de 1-monoglicerídeo; os monoglicerídeos destilados também são amplamente usados em alimentos.

FRACIONAMENTO

As gorduras podem ser separadas em frações com características físicas diferentes, através de cristalização fracionária, por solvente ou por fusão fracionada. O primeiro processo fornece frações extremamente bem definidas, mas é usado somente para produção de gorduras de alto valor; o processo de fracionamento por fusão fracionada é muito mais simples e econômico. Esse tipo de fracionamento por fusão fracionada ou fracionamento a seco é aplicado em grande escala, principalmente com óleo de palma, mas também com outras gorduras,

FIGURA 10 - ÍNDICE DE GORDURA SÓLIDA DE MANTEIGA DE CACAU ANTES E DEPOIS DA INTERESTERIFICAÇÃO



inclusive sebo de boi, banha e gordura de leite.

Existem várias razões para o emprego da cristalização fracionária:

- Para remover pequenas quantidades de componentes com alto ponto de fusão que podem resultar em turbidez do óleo. Esta pode ser uma fração de triacilglicerol

ou um composto de não-triacilglicerol. O primeiro caso acontece quando o óleo de soja é levemente hidrogenado para ser convertido em um óleo mais estável. Os triglicerídeos sólidos resultantes devem ser removidos para render um óleo claro. O segundo caso acontece quando ocorre a cristalização de ceras em óleos, tais como

TABELA 4 - PRINCIPAIS TRIAGLICERÓIS (TAGS) DO ÓLEO DE PALMA E OS SEUS PONTOS DE FUSÃO

TAG	Número de Carbono	%	Ponto de fusão (°C)	
			β'	β
*PPP	48	6	56,7	66,2
*PPS	50	1	59,9	62,9
*PSP	50	0,5	68,8	-
POP	50	26	30,5	35,3
*PPO	50	6	35,4	40,4
PLP	50	7	18,6	NA
POO	52	19	14,2	19,2
POS	52	3	33,2	38,2
PLO	52	4	NA	NA
OOO	54	3	-11,8	5,1

* está provavelmente na fração estearina

NA = Não disponível

o óleo de girassol. Este tipo de fracionamento é conhecido como *winterização*.

- Para separar uma gordura ou óleo em duas ou mais frações com diferentes pontos de fusão. No fracionamento simples, a seco, obtém-se uma fração dura (estearina) e uma fração líquida (oleína). Esta é, sem dúvida, a aplicação mais comum do fracionamento.

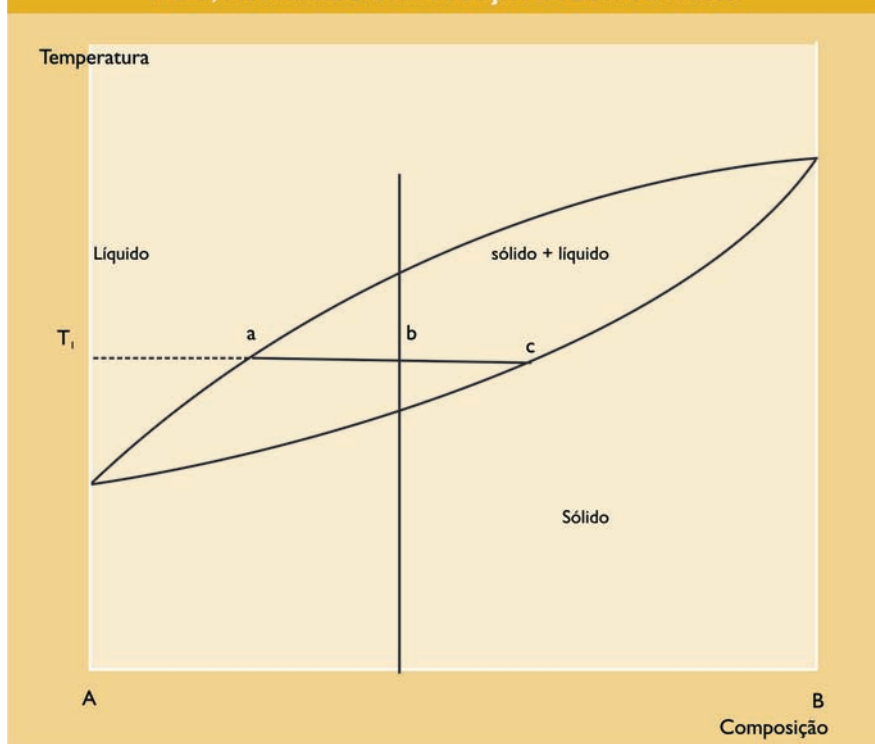
- Para produzir frações bem definidas com propriedades físicas específicas que podem ser usadas em gorduras especiais ou gorduras para confeitaria. Isto é frequentemente conseguido através de fracionamento por solvente.

O processo de fracionamento envolve a cristalização controlada e limitada de uma gordura derretida. Pelo controle cuidadoso da taxa de resfriamento e da intensidade de agitação, é possível produzir uma borra de cristais relativamente grandes que podem ser separados do óleo líquido restante através de filtração. A principal aplicação do fracionamento está no óleo de palma; milhões de toneladas de óleo de palma são fracionados, todos os anos, em estearina de palma e oleína de palma.

O óleo de palma não é comum entre os óleos vegetais. Tem alto nível de ácido palmítico; contém uma quantidade significativa de glicerídeos simples tri-saturados, a tripalmitina, e um alto nível de glicerídeos SUS. Os principais glicerídeos presentes no óleo de palma estão listados na Tabela 4, juntamente com os seus respectivos pontos de fusão. Quando uma gordura líquida é esfriada, forma-se um sólido cristalino; sua composição e rendimento são determinados pela temperatura final do óleo. Na Tabela 4 fica óbvio que os glicerídeos com maior probabilidade de cristalização são o PPP, PPS e PSP. Teoricamente, é impossível separar nitidamente estes glicerídeos do resto dos glicerídeos. Existem duas razões para isto: (1) a formação de soluções sólidas e (2) o problema de arrastamento.

A formação de soluções sólidas

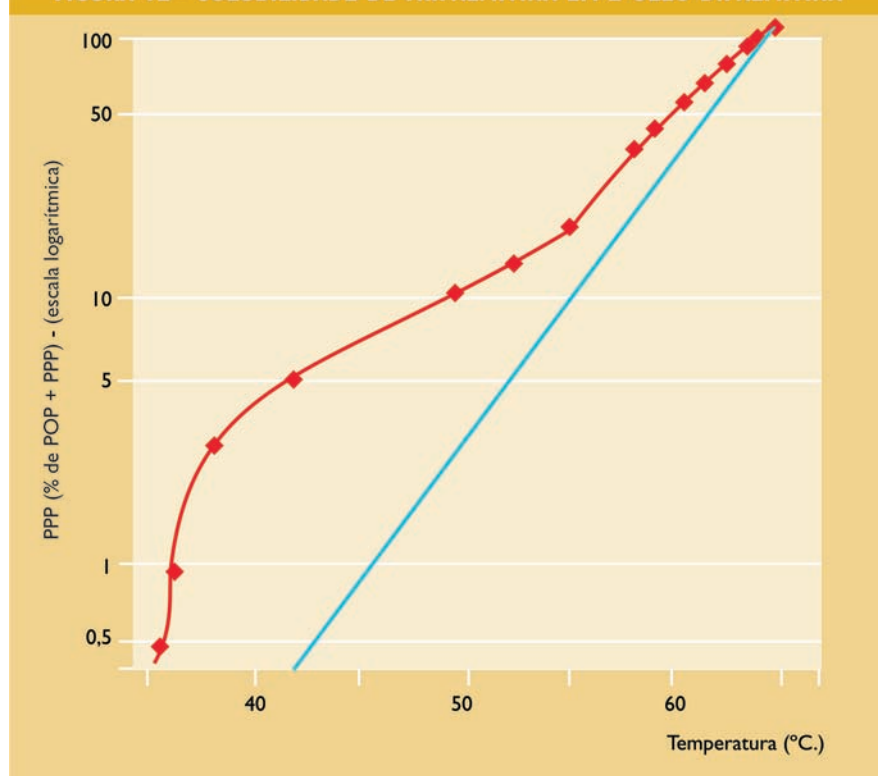
FIGURA 11 - DIAGRAMA DE FASE DA MISTURA DE TRIACILGLICERÓIS A E B, MOSTRANDO UMA SOLUÇÃO SÓLIDA CONTÍNUA



pode ser explicada pelo diagrama de fase da Figura 11, que relaciona dois triglicerídeos, A e B, que formam uma solução sólida. Em outras palavras,

eles cristalizam juntos em cristais misturados. Na temperatura T_1 a fase sólida tem a composição indicada por c e a composição da fase líquida é a.

FIGURA 12 - SOLUBILIDADE DE TRIPALMITINA EM 2-ÓLEO-DIPALMITINA



OS MALEFÍCIOS DAS GORDURAS TRANS

Criada para dar mais sabor, melhorar a consistência e prolongar o prazo de validade de alguns alimentos, a gordura *trans* é o mais novo inimigo da nossa saúde, principalmente das crianças que não resistem a pipoca de microondas, salgadinhos de pacotes, *donuts*, biscoitos, bolachas, sorvetes e itens de *fast foods*, como batata frita, *nuggets* e tortinhas doces. A gordura *trans* é um tipo específico de gordura formada pelo processo de hidrogenação, o qual é usado para transformar óleos líquidos em gorduras mais plásticas para fabricação de margarinas e gorduras em geral.

Pesquisas recentes mostram que esse tipo de gordura provoca efeitos mais prejudiciais ao nosso organismo do que o próprio colesterol e as gorduras animais saturadas. Dentre os males que esse tipo de gordura pode causar estão as doenças cardiovasculares, uma vez que o seu consumo contribui para aumentar os níveis de LDL colesterol (colesterol ruim), e diminuir os níveis de HDL colesterol (colesterol bom). Os estudos mostram também que a gordura *trans* causa um aumento dos hormônios pró-inflamatórios do corpo (prostaglandina E2) e inibição dos tipos anti-inflamatórios (prostaglandinas E1 e E3). Isto faz com que o organismo fique mais vulnerável a condições inflamatórias. Além disso, a presença de gorduras *trans* na membrana celular enfraquece sua estrutura e sua função protetora, permitindo que microrganismos patogênicos e substâncias químicas tóxicas penetrem na célula com mais facilidade, enfraquecendo o sistema imunológico.

A Organização Mundial da Saúde - OMS - estabelece que a ingestão diária máxima de gordura *trans* não deve ser superior a 1% das calorias diárias ingeridas. Em uma dieta de 2.000 calorias, por exemplo, isso equivale a 2,2g de gordura *trans*. No Brasil, o consumo médio desse tipo de gordura chega a 3% do total calórico diário (6,6g de gordura *trans*), o equivalente a uma porção grande de batata frita de *fast food* ou quatro biscoitos recheados de chocolate.

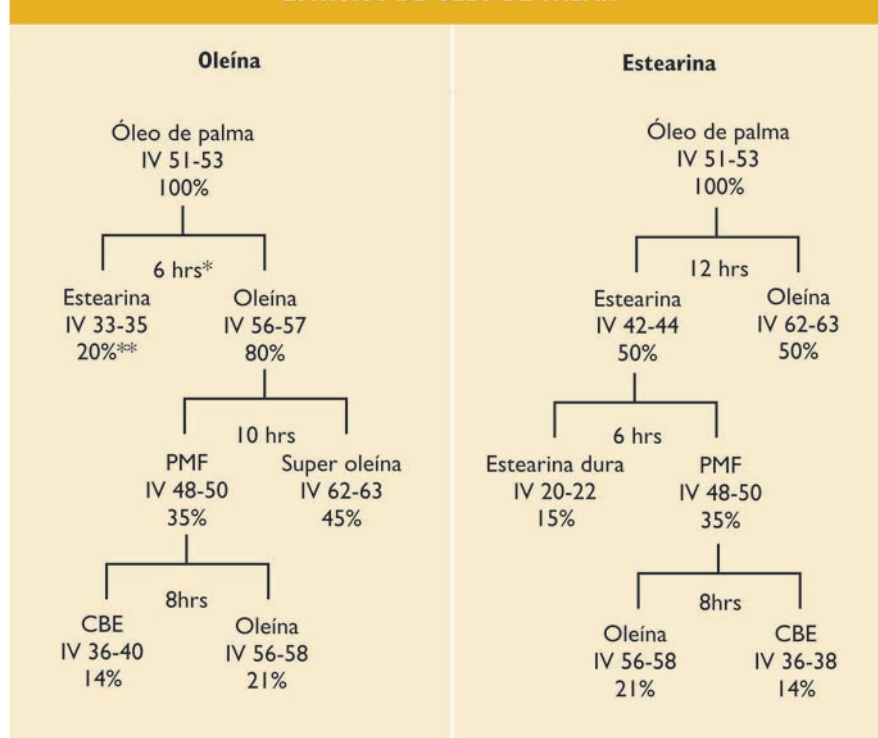
**TABELA 5 - COMPOSIÇÃO E PONTO DE FUSÃO (SMP)
DO ÓLEO DE PALMA E SUAS FRAÇÕES**

Produto	Ácido graxo (Wt %)				SMP (°C)
	16:0	18:0	18:1	18:2	
Óleo de Palma	44,1	4,4	39,0	10,6	36,7
Oleína de Palma	40,9	4,2	41,5	11,6	21,5
Estearina de Palma	56,8	4,9	29,0	7,2	51,4

TABELA 6 - COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE PALMA E OLEÍNA DE PALMA

Triglicerídeos	Óleo de Palma	Oleína de Palma
SSS (principalmente PPP)	8	0,5
SUS (principalmente POP)	50	48
SUU (principalmente POO)	37	44
UUU	5	7
Valor de iodo	51-53	57-58

Nota: A abreviação S é utilizada para um resíduo de ácido graxo saturado com 16 a 24 átomos de carbono e a abreviação U para um resíduo de ácido graxo insaturado com pelo menos 18 átomos de carbono. Assim, por exemplo, um triglicerídeo puro contendo resíduos de 3 ácidos graxos saturados é anotado como SSS (ou S3) e um triglicerídeo com ácidos graxos saturados nas posições 1 e 3 e um ácido graxo insaturado na posição 2 será denominado SUS. S2U se refere a uma combinação de SSU e SUS, e SU2 a uma combinação de SUU e USU.

**FIGURA 13 - PRODUTOS OBTIDOS PELO FRACIONAMENTO DE VÁRIOS
ESTÁGIOS DE ÓLEO DE PALMA**


A fração da fase sólida é igual a *ab/ac*. Como a temperatura de cristalização difere de T1, a composição das fases sólidas e líquidas também é diferente. As soluções sólidas são formadas quando dois ou mais solutos tem

pontos de fusão não muito diferentes. Se o soluto e as moléculas de solvente tiverem pontos de fusão muito diferentes, nenhuma solução sólida se formará e a solubilidade dependerá somente do soluto. Isto é conhecido

como solubilidade ideal. Uma plotagem da solubilidade de tripalmitina em 2-óleo-dipalmitina é apresentada na Figura 12. Em todas as temperaturas, a solubilidade atual é mais alta do que a solubilidade ideal e a fase sólida resultante que cristaliza é composta não somente por tripalmitina, mas por uma solução sólida de tripalmitina e 2-óleo-dipalmitina.

O arrastamento resulta do processo mecânico da fase líquida no bolo cristalino obtido pela filtração. A composição da torta resultante da filtração é altamente dependente do grau de pressão aplicado no processo de filtração.

A composição do óleo de palma e suas principais frações é apresentada na Tabela 5. Os triglicerídeos do óleo de palma e oleína de palma estão listados na Tabela 6.

Dependendo do processo utilizado, a estearina pode ser obtida em rendimentos de 20% a 40%, com índice de iodo que variam de 29 a 47. Isto é importante, porque a oleína é considerada como sendo um *commodity* mais valioso. A oleína de palma é extensamente usada como óleo líquido em climas tropicais. Porém, em climas moderados, cristaliza em baixas temperaturas, da mesma maneira que o azeite de oliva e o óleo de amendoim. A estearina de palma encontra cada vez mais aplicações como gordura sólida não hidrogenada e como um componente da interesterificação para a produção de margarinas sem gorduras *trans*.

Como mostra a Figura 13, o fracionamento de óleo de palma pode ser efetuado de vários modos e render assim uma variedade de produtos. Neste processo de múltiplos estágios, é obtido uma meia-fração de palma que pode ser re-fracionada e render uma gordura com propriedades similares a da manteiga de cacau. O óleo de palma também pode ser duplamente fracionado para render uma super oleína com índice de iodo de 65.

No fracionamento de gordura de leite, quando se combina o fracionamento de múltiplos estágios e misturas, é possível produzir gorduras de leite modificadas com propriedades funcionais aprimoradas.

Conheça nossas soluções para
a indústria alimentícia

Acidulantes

Antioxidantes

Corantes Naturais

Conservantes

Condimentos

Espessantes

Estabilizantes

Edulcorantes

Hidrocolóides

Proteínas

Sistemas Funcionais

doremus

Soluções em Ingredientes

+55 11 6436.3333

www.doremus.com.br