

INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DE ÓLEO DE SOJA E ÓLEO DE SOJA TOTALMENTE HIDROGENADO: INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO

Ana Paula Badan Ribeiro*, Monise Helen Masuchi, Renato Grimaldi e Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

Departamento de Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, CP 6091, 13081-970 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 3/6/08; aceito em 11/11/08; publicado na web em 26/2/09

CHEMICAL INTERESTERIFICATION OF SOYBEAN OIL AND FULLY HYDROGENATED SOYBEAN OIL: INFLUENCE OF THE REACTION TIME. Chemical interesterification is an important alternative to produce zero *trans* fats. In practice, however, excessive reaction times are used to ensure complete randomization. This work evaluated the influence of the reaction time on the interesterification of soybean oil/fully hydrogenated soybean oil blend, carried out in the following conditions: 100 °C, 500 rpm stirring speed, 0.4% (w/w) sodium methoxide catalyst. The triacylglycerol composition, solid fat content and melting point analysis showed that the reaction was very fast, reaching the equilibrium within 5 min. This result suggests the interesterification can be performed in substantially lower times, with reduction in process costs.

Keywords: chemical interesterification; reaction time; *low trans* fat.

INTRODUÇÃO

A maioria dos óleos e gorduras naturais apresenta aplicação limitada em suas formas inalteradas, impostas pela sua composição particular em ácidos graxos e triacilgliceróis (TAG).¹ Devido à crescente preocupação sobre o impacto nutricional dos ácidos graxos *trans* na saúde, a interesterificação química tem-se mostrado o principal método para preparação de gorduras plásticas com ausência destes compostos.² Este processo permite a modificação de óleos e gorduras, oferecendo contribuições importantes para o aumento e otimização do uso dos mesmos nos produtos alimentícios.³

Em particular, neste processo, óleos e gorduras, isentos de umidade, são aquecidos a 80-100 °C e o catalisador, geralmente metóxido de sódio, é adicionado em proporções apropriadas (0,1-0,5%). A reação é conduzida em um intervalo de tempo pré-determinado e finalizada com adição de água ou solução ácida, desativando o catalisador. Na reação de interesterificação, os grupamentos ésteres, derivados de ácidos graxos, presentes nos triacilgliceróis iniciais não são quimicamente modificados, porém ocorre uma troca desses fragmentos, gerando novos triacilgliceróis com composição geral diferenciada da inicial. As propriedades finais da nova composição triacilglicerólica são totalmente determinadas pela composição total em ácidos graxos das matérias-primas iniciais. A reação é freqüentemente monitorada através de alteração do ponto de fusão e perfil de sólidos.⁴

A reação de interesterificação química consiste de três estágios: ativação do catalisador (indução), clivagem das ligações éster e intercâmbio de ácidos graxos. As diferenças de energia entre as várias combinações de triacilgliceróis são insignificantes e não conduzem, portanto, à seletividade de ácidos graxos. Logo, a reação é randômica e entropicamente dirigida até que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado.^{5,6}

Embora existam diversos estudos sobre o mecanismo da interesterificação química e produtos interesterificados, a cinética da reação ainda é pouco explorada na literatura.⁷ Neste sentido, apenas a temperatura de reação se revela como parâmetro praticamente consolidado. Konishi *et al.*⁸ mostraram que a faixa de temperatura ideal

para ativação do metóxido de sódio encontra-se entre 100 a 110 °C. Segundo revisão de Dijkstra,⁹ a temperatura de 100 °C é empregada na maioria dos trabalhos sobre o tema.

Entretanto, verifica-se tipicamente que a interesterificação química tem sido conduzida em intervalos relativamente longos, de 20 a 40 min, com o objetivo de garantir completa randomização. Contudo, com a diminuição desse tempo de reação haveria, conseqüentemente, diminuição de custo do processo e melhor aproveitamento da capacidade dos reatores, além de diminuir a probabilidade de formação de sabões, principal subproduto da reação.^{5,10,11} Ainda, a importância de um estudo minucioso do tempo de reação reside no fato de que a intensidade de formação de novas espécies triacilglicerólicas pode afetar consideravelmente as propriedades físicas das bases oleosas.¹² Gorduras parcialmente interesterificadas apresentam teor de sólidos, composição triacilglicerólica e comportamento de cristalização que diferem substancialmente da mistura inicial e do produto completamente randomizado. Estes produtos consistem em frações oleosas com propriedades únicas, que podem ser aplicados diretamente como ingredientes plásticos.^{10,11,13}

Gioielli e Baruffaldi¹⁴ estudaram a interesterificação de misturas de óleos de babaçu/dendê, com coleta de frações a cada 5 min, durante 45 min. O equilíbrio da reação foi alcançado entre 20 e 25 min após introdução do catalisador metóxido de sódio. Marangoni e Rousseau¹⁰ acompanharam a interesterificação de misturas óleo de palma/óleo de soja e banha/óleo de canola, durante 12 e 24 h, respectivamente, com uso de 0,5% de metóxido de sódio, a 80 °C. A maior variação nas proporções relativas dos triacilgliceróis ocorreu em 30 min para a mistura óleo de palma/óleo de soja e em 1 h para a mistura banha/óleo de canola. A otimização da interesterificação do óleo de palma foi realizada por Grimaldi *et al.*¹⁵ A variabilidade nos teores de triacilgliceróis em relação ao controle, em conjunto com o menor tempo de reação, foi o fator determinante na escolha da melhor condição, que consistiu em 0,4% de metóxido de sódio e 20 min de reação. Dijkstra *et al.*,¹³ estudando a interesterificação de misturas 1:1 trilaurina/trioleína, a 90 °C e com 0,2% de metóxido de sódio, verificaram que o equilíbrio ocorreu em 10 min de reação.

A interesterificação de misturas de óleos vegetais totalmente hidrogenados com óleos líquidos representa, atualmente, a melhor

*e-mail: badanribeiro@yahoo.com.br

opção para produção de gorduras *low trans* com diversas finalidades industriais. Face à sua importância econômica e grande disponibilidade, o óleo de soja (OS) apresenta-se como matéria-prima interessante para a elaboração de frações gordurosas isentas de ácidos graxos *trans*. Para que haja aumento do ponto de fusão destas frações, o uso do óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH), também zero *trans*, mostra-se altamente favorável.^{16,17} A interesterificação de misturas OS/OSTH tem sido comumente relatada para teores de OSTH de 10 a 50%, com 0,2 a 0,5% de MeONa e temperaturas entre 60 a 110 °C, com duração de 15 a 95 min.¹⁸⁻²¹

Este trabalho teve como objetivo realizar o monitoramento da interesterificação química de mistura 60%OS/40%OSTH, a fim de verificar as alterações químicas e físicas do processo como função do tempo de reação. Esta fração foi escolhida devido a seu alto ponto de fusão e elevado teor de triacilgliceróis trissaturados, de forma a viabilizar o acompanhamento destas propriedades durante a interesterificação química.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

Matérias-primas

Foram utilizados óleo de soja (OS) refinado, adquirido em comércio local, e óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH), gentilmente cedido por indústria do ramo. O catalisador empregado para as reações de interesterificação foi o metóxido de sódio (em pó 99%, Sigma- Alldrich).

Equipamentos

As reações foram realizadas em reator de vidro em borossilicato (500 mL), encamisado, com saída de fundo e juntas cônicas esmerilhadas, acoplado a: banho termostático com recirculação (LAUDA RE 212, -30 a +200 °C, $\pm 0,02$ °C), sistema de agitação (motor universal com variador eletrônico de velocidade até 4000 rpm – Marconi, BR) com haste de agitação para escoamento axial, bomba de vácuo (Vacubrand modelo 30, bomba tipo diafragma) e termômetro digital tipo espeto (-50 a + 300 °C, ± 1 °C - Incoterm).

Interesterificação química

Para a reação utilizou-se 200 g de mistura 60%OS/40%OSTH (m/m), previamente fundida e homogeneizada durante 10 min a 100 °C até completa fusão dos cristais. Procedeu-se à secagem da mesma no reator, sob vácuo e agitação de 500 rpm, a 100 °C, por 20 min. O teor de catalisador utilizado foi igual a 0,4% (m/m), conforme otimização realizada por Grimaldi *et al.*¹⁵ A reação foi conduzida sob vácuo, a 100 °C, com agitação de 500 rpm, durante 40 min. Foram coletadas amostras (20 g) em intervalos regulares de 5 min, garantindo-se ausência de ar no sistema devido ao forte vácuo utilizado. As amostras foram imediatamente agitadas com adição de água destilada e solução de ácido cítrico 5% para interrupção da reação. As alíquotas foram cuidadosamente lavadas com água destilada (80 °C) para retirada dos sabões formados e, em seguida, secas a 110 °C, por 30 min.

Metodologias analíticas

Composição em ácidos graxos

A análise da composição em ácidos graxos foi realizada em cromatógrafo em fase gasosa com coluna capilar – CGC Agilent 6850 Series GC System, após esterificação utilizando o método de Hartman e Lago.²² Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram se-

parados de acordo com o método AOCS²³ Ce 2-66 em coluna capilar DB-23 Agilent (50% cyanopropyl-methylpolysiloxano), dimensões 60 m, ϕ int: 0,25 mm, 0,25 μ m filme. Temperatura do forno de 110 °C-5 min, 110-215 °C (5 °C/min), 215 °C-24 min; temperatura do detector 280 °C; temperatura do injetor 250 °C; gás de arraste hélio; razão split 1:50; volume injetado 1,0 μ L. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos.

Composição triacilglicerólica

A análise da composição em triacilgliceróis foi realizada em cromatógrafo gasoso capilar CGC Agilent 6850 Series GC System. Foi utilizada coluna capilar DB-17HT Agilent Catalog: 122-1811 (50% phenyl-methylpolysiloxane, com 15 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e contendo 0,15 μ m de filme) As condições foram: injeção *split*, razão de 1:100; temperatura da coluna 250 °C, programada até 350 °C à razão de 5 °C por minuto; gás de arraste hélio, vazão de 1,0 mL por minuto; temperatura do injetor 360 °C; temperatura do detector 375 °C; volume injetado 1,0 μ L; concentração da amostra: 100 mg/5 mL de tetra-hidrofurano. A identificação dos grupos de triacilgliceróis foi realizada através da comparação dos tempos de retenção, segundo os procedimentos de Grimaldi²⁴ e Antoniossi Filho.^{25,26} A composição em triacilgliceróis das matérias-primas foi também obtida teoricamente através do software *1,2,3 Óleos*, baseada na hipótese de distribuição *1,3-random-2-random*, que prevê a porcentagem molar dos triacilgliceróis presentes em óleos vegetais, a partir da composição em ácido graxos destas amostras.

Conteúdo de gordura sólida

Foi determinado utilizando espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) Bruker pc120 Minispec e banhos secos de alta precisão (0-70 °C) TCON 2000 (Duratech, EUA). Método AOCS²³ Cd 16b-93: método direto, leitura das amostras em série nas temperaturas de 10; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 50; 55 e 60 °C, com temperatura para gorduras não estabilizadas.

Ponto de fusão

Determinado utilizando tubo capilar aberto, segundo as normas da AOCS,²³ método Cc 3-25. Adicionalmente, o ponto de fusão foi calculado para a temperatura correspondente ao teor de sólidos igual a 4% obtido por RMN, segundo metodologia de Karabulut *et al.*,²⁷ através de equações polinomiais ajustadas com auxílio do Software Statistica 6.0.²⁸ Foi aplicado um modelo de regressão linear simples relacionando os resultados obtidos pelos dois métodos.

Índice de iodo e índice de saponificação

Calculados a partir da composição em ácidos graxos segundo os métodos AOCS²³ Cd 1c-85 e Cd 31-94, respectivamente.

Ácidos graxos livres

Determinados pelo método AOCS²³ Ca 5a-40.

Índice de peróxido

Determinado pelo método AOCS²³ Cd 8b-90.

Sabões

Determinados pelo método AOCS²³ Cc 17-79.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A qualidade do óleo utilizado na reação de interesterificação química é fundamental. “Venenos” catalíticos, como ácidos graxos livres, peróxidos, umidade e sabões podem provocar queda na ativida-

de do MeONa.²⁹ As características de qualidade das matérias-primas utilizadas constam da Tabela 1 e atendem os parâmetros de qualidade descritos por Erickson.³⁰ A Tabela 2 apresenta a composição em ácidos graxos e os valores de índice de iodo e saponificação do OS, OSTH e da mistura 60%OS/40%OSTH. Estes resultados exprimem a média de duas determinações e estão de acordo com os limites encontrados na literatura.^{16,30}

Tabela 1. Características de qualidade das matérias-primas

Determinações	OS	OSTH
AGL (%)	0,03	0,04
Índice de peróxido (meq O ₂ /kg amostra)	1,04	0
Sabões (mg/kg)	0	0

Tabela 2. Composição em ácidos graxos (%) e índices de iodo e saponificação das matérias-primas e mistura 60%OS/40%OSTH

Ácidos graxos (%)	OS	60%OS/40%OSTH	OSTH
C14:0 mirístico	0,08	0,10	0,12
C16:0 palmítico	11,37	11,31	11,50
C16:1 palmitoléico	0,08	-	-
C18:0 esteárico	3,46	37,54	86,62
C18:1 oléico	23,17	13,77	0,11
C18:2 linoléico	54,87	32,69	0,18
C18:3 linolênico	5,32	3,16	-
C20:0 araquídico	0,38	0,54	0,74
C20:1 gadoléico	0,24	0,14	-
C22:0 behênico	0,51	0,54	0,53
C24:0 lignocérico	0,18	0,20	0,19
Σ Saturados	15,98	50,23	99,71
Σ Insaturados	84,02	49,77	0,29
I.V.*	135	80	0,4
I.S.*	193	192	189

I.V.*= Índice de iodo (g I₂/100 g); I.S.*= Índice de saponificação (mg KOH/g)

Óleos e gorduras são considerados amostras complexas, devido ao grande número de diferentes triacilgliceróis que os compõem. Desta maneira, a identificação de triacilgliceróis torna-se um difícil processo, no qual o número de possíveis formas estruturais é muito grande comparado ao número de ácidos graxos presentes.³¹ A Tabela 3 mostra os principais triacilgliceróis individuais que compõem os diversos grupos classificados segundo o número de carbonos, para as matérias-primas, conforme análise experimental e resultados teóricos.

Comparando-se os resultados experimental e teórico, verifica-se que os mesmos apresentam boa concordância. Para o OS, os triacilgliceróis em maiores quantidades obtidos teoricamente foram os mesmos obtidos através do método cromatográfico: PLL, OLO, OLL e LLL. As espécies PLS, OOO e SLL não foram detectadas pelo método teórico. A Tabela 4 apresenta a composição das matérias-primas segundo teores de triacilgliceróis dos tipos triinsaturados (SSS), monoinsaturados (SSU), diinsaturados (SUU) e triinsaturados (UUU), conforme as duas metodologias empregadas. O teor total de triinsaturados do OS correspondeu a 59,12 e a 63,33% segundo os métodos experimental e teórico, respectivamente. O OSTH apre-

Tabela 3. Composição em triacilgliceróis individuais e quanto ao número de carbono (NC) do óleo de soja (OS) e óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH), obtida teoricamente (T*) e por cromatografia em fase gasosa

NC	TAG (%)	OS	OS (T*)	OSTH	OSTH (T*)
C50	PPS	-	-	4,17	3,82
	POP	0,81	0,95	-	-
	PLP	3,02	2,27	-	-
C52	PSS	-	-	30,79	26,70
	POS	0,22	0,59	-	-
	POO	3,55	3,29	-	-
	PLS	0,67	-	-	-
	PLO	10,38	9,27	-	-
	PLL	15,62	12,32	-	-
	PLnL	2,82	2,18	-	-
C54	SSS	-	-	63,35	67,43
	SOO	0,76	0,99	-	-
	OOO	3,79	-	-	-
	SLO	1,68	4,22	-	-
	OLO	10,25	12,86	-	-
	SLL	1,09	-	-	-
	OLL	18,99	23,54	-	-
	LLL	21,06	21,67	-	-
	LLnL	5,02	5,26	-	-
C56	SSA	-	-	1,69	2,05
	ALL	0,25	0,59	-	-
	SLA	-	-	-	-

T* - Resultado teórico, obtido através do Software 1,2,3 Óleos. P= ácido palmítico; S= ácido esteárico; O= ácido oléico; L= ácido linoléico; Ln= ácido linolênico; A= ácido araquídico. -: não detectado

sentou totalidade de triacilgliceróis do tipo SSS. No que se refere à distribuição experimental quanto ao número de carbono, o OS e o OSTH perfazem, respectivamente: C50 – 3,83 e 4,17%; C52 – 33,27 e 30,79%; C54 – 62,65 e 63,35%; C56 – 0,25 e 1,69%.

As análises da composição triacilglicerólica representam uma indicação verdadeira de como ocorre o processo de randomização, sendo extremamente úteis para monitorar a modificação de gorduras interesterificadas e delinear aplicações específicas para as mesmas.¹⁶ Na Tabela 5 são mostrados os resultados de composição triacilglicerólica da mistura 60%OS/40%OSTH segundo o tempo de reação.

Tabela 4. Teores de SSS, SSU, SUU e UUU do óleo de soja (OS) e óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH), obtidos teoricamente (T*) e por cromatografia em fase gasosa

TAG (%)	OS	OS (T*)	OSTH	OSTH (T*)
SSS	-	-	100,00	100,00
SSU	4,72	3,81	-	-
SUU	36,16	32,86	-	-
UUU	59,12	63,33	-	-

T* - Resultado teórico, obtido através do Software 1,2,3 Óleos. -: não detectado

Verifica-se igual número de triacilgliceróis distintos antes e durante a reação de interesterificação. Entretanto, três novas espécies triacilglicerólicas foram formadas: POS, SOS e SLS, esta última em proporções relativamente altas em relação à composição total, enquanto os triacilgliceróis POO, PLnL e OOO, que se apresentavam em pequenas quantidades na mistura de partida, desapareceram com a reação. Ainda, os teores de PLS, SLO e SLL aumentaram expressivamente com a interesterificação. Ocorreu variação de todos os tipos de triacilgliceróis com a reação, comprovando-se o rearranjo dos ácidos graxos, conforme a Figura 1.

Os triacilgliceróis predominantes na mistura interesterificada, independentemente do tempo de reação, consistiram do SLS e SLL, com teores médios em torno de 12%. Os demais ácidos graxos presentes na mistura avaliada e que não constituem as espécies triacilglicerólicas verificadas na Tabela 5, provavelmente contribuíram para a formação de triacilgliceróis em quantidades mínimas, de difícil separação ou detecção.

É possível observar que a maior variação nos teores de triacilgliceróis ocorreu entre os tempos 0 e 5 min, ou seja, praticamente no início da reação. A partir dos 5 min de reação, as alterações relativas nas porcentagens de cada espécie triacilglicerólica mostram-se pouco significativas em função do tempo de reação. Este fato pode ser facilmente verificado mediante a queda expressiva no teor de SSS durante os 5 min iniciais de reação, em que esta porcentagem passa de 28,75 a 10,18%, o que representa uma variação de 64%. Adicionalmente, observa-se que a formação dos triacilgliceróis SOS e SLS e os expressivos acréscimos de 89 e 94%, respectivamente, nos teores de SLO e SLL, ocorreram nos 5 min iniciais da interesterificação. A partir de 5 min de reação, os

resultados sugerem pequenas oscilações segundo o tempo de reação, que podem estar associadas a uma reação em estado de equilíbrio, conforme estudos de Konishi *et al.*⁸ A Figura 2 mostra o acompanhamento da reação de interesterificação em função dos teores de triacilgliceróis triessaturados, monoinsaturados, di- e triinsaturados.

A interesterificação resultou na diminuição simultânea dos triacilgliceróis de maior e menor pontos de fusão, com formação expressiva de espécies intermediárias (SSU e SUU). Segundo O'Brien,¹⁶ as propriedades de alimentos gordurosos podem ser relacionadas à composição triacilglicerólica da gordura que os compõe. Os triacilgliceróis SSU, com pontos de fusão entre 27 a 42 °C, são responsáveis pela estrutura destes produtos. Os triacilgliceróis SUU são importantes no que se refere às propriedades de fusão à temperatura corporal e plasticidade dos mesmos à temperatura ambiente. Logo, o acréscimo nos teores de SSU e SUU promovido pela interesterificação química está associado ao aumento da funcionalidade tecnológica, à melhoria das características sensoriais e, portanto, ao maior potencial de aplicação desta gordura interesterificada em alimentos.

Verificou-se que nos 5 min iniciais da reação os teores de SSS e UUU diminuíram consideravelmente (55,5 e 51,7%, respectivamente), enquanto ocorreu o rápido acréscimo nos teores de triacilgliceróis dos tipos SSU e SUU, nas proporções de 92,9 e 38,7%. Aos 15 min de reação, os teores de SSS e SSU alcançaram o teor mínimo (13,9%) e máximo (36,1%), respectivamente. Porém, aos 30 min de reação a porcentagem de SSS foi igual a 20,8%, similar ao teor verificado aos 5 min de reação (19,6%), o mesmo ocorrendo para o teor de SSU. Assim, é possível observar que a partir dos 5 min iniciais, os teores de SSS, SSU, SUU e UUU oscilaram conjuntamente, com variações

Tabela 5. Composição triacilglicerólica da mistura 60%OS/40%OSTH segundo o tempo de reação de interesterificação química, obtida através de cromatografia em fase gasosa

TAG (%)	Tempo de reação (min)								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
PPS	1,86	1,94	1,71	1,89	1,92	1,39	1,97	2,32	1,86
POP	0,46	0,72	0,54	0,73	0,77	0,44	1,00	1,21	0,75
PLP	1,48	1,66	1,84	1,79	1,82	1,67	2,02	2,48	1,84
PSS	13,07	7,49	7,36	5,87	7,41	6,36	7,29	7,96	7,12
POS	-	3,46	2,77	4,87	2,73	2,57	2,84	3,16	3,33
POO	1,92	-	-	-	-	-	-	-	-
PLS	0,37	8,14	8,12	8,37	9,54	8,33	7,89	8,80	8,61
PLO	5,80	4,89	4,28	3,60	4,21	4,78	4,36	4,52	4,31
PLL	8,07	6,57	5,98	5,88	6,62	7,17	5,89	6,14	6,02
PLnL	1,85	-	-	-	-	-	-	-	-
SSS	28,75	10,18	7,70	6,20	8,10	10,02	11,55	10,98	10,43
SOS	-	6,50	8,35	6,71	6,03	4,25	4,92	5,25	4,86
SLS	-	11,90	11,76	13,61	12,97	11,49	11,58	11,85	11,73
OOO	2,21	-	-	-	-	-	-	-	-
SLO	0,99	8,88	8,78	9,97	9,48	8,67	8,74	8,55	9,43
OLO	5,77	1,10	1,22	1,30	1,11	1,28	1,26	1,07	1,23
SLL	0,64	11,10	12,34	13,18	11,28	12,95	12,71	10,83	12,45
OLL	11,22	6,90	6,89	6,73	6,01	7,41	5,47	5,93	6,06
LLL	11,88	7,60	8,31	7,84	8,42	9,28	8,64	7,65	8,18
LLnL	3,26	0,98	2,04	1,46	1,55	1,97	1,85	1,26	1,78

P= ácido palmítico; S= ácido esteárico; O= ácido oléico; L= ácido linoléico; Ln= ácido linolênico. -: não detectado

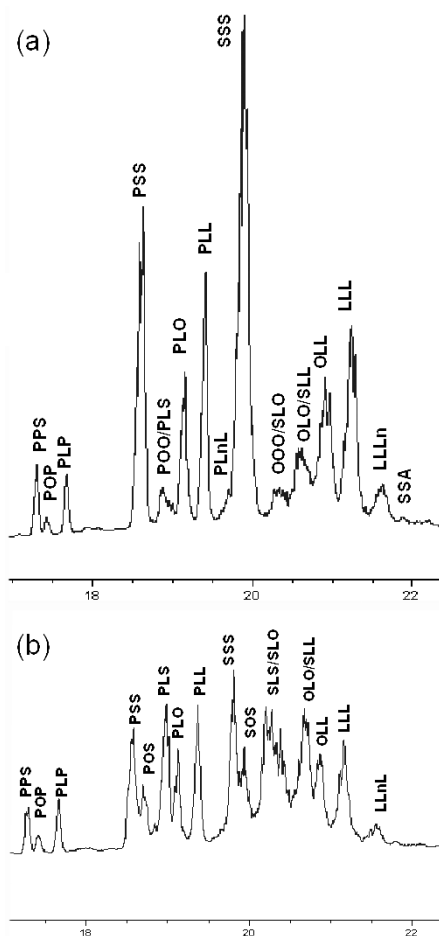


Figura 1. Cromatogramas de composição triacilglicérolica (a) da mistura inicial 60%OS/40%OSTH; (b) da mistura interesterificada aos 5 min de reação. P= ácido palmítico; S= ácido esteárico; O= ácido oléico; L= ácido linoléico; Ln= ácido linolênico

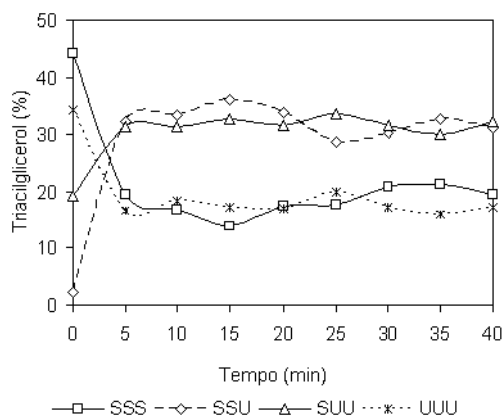


Figura 2. Teores de SSS, SSU, SUU e UUU em função do tempo de reação de interesterificação química de mistura 60%OS/40%OSTH

percentuais negativas e positivas ao longo do tempo de interesterificação. Estas observações corroboram com os estudos realizados por Grimaldi *et al.*¹⁵ e Wada.³² Estes autores ressaltam que o processo de rearranjo dos ácidos graxos ocorre durante um determinado período, mas longos tempos de reação podem conduzir ao rearranjo termodinamicamente mais favorável. Observação semelhante foi verificada por Meneghetti *et al.*³³ em reações de transesterificação. Em particular,

a etanolise de óleo de mamona, realizada a 80 °C com catalisador metóxido de sódio (etanol/óleo/catalisador em razão molar de 6:10:2) e monitorada durante 10 h, apresentou máxima taxa de conversão em ésteres etílicos em 6 h de reação. Após este período, verificou-se reversibilidade da reação.

A análise da Figura 2 permite a observação deste fenômeno. Contudo, embora ocorra reversão do rearranjo das espécies triacilglicérolicas, este acontece apenas após um estado de relativo equilíbrio alcançado nos minutos iniciais de reação. Comportamento similar foi reportado por Musavi *et al.*,⁷ a partir do estudo da cinética de interesterificação do óleo de soja. A proporção inicial de ácido palmítico na posição *sn-2* dos triacilglicérolis era igual a 1,28% e aumentou para 12,5% quando a reação alcançou o equilíbrio, em menos de 5 min de reação, a 80 °C, 0,4% de MeONa e agitação de 600 rpm. O teor de ácido palmítico na posição *sn-2* atingiu 4% imediatamente após adição do catalisador, indicando uma reação extremamente rápida.

A alteração da composição triacilglicérolica refletiu-se em modificação do conteúdo de gordura sólida da mistura interesterificada. A partir de metodologia descrita por Coenen³⁴ e adaptada por Rousseau e Marangoni⁶ foi construído o gráfico do conteúdo de gordura sólida em função do tempo de reação, para cada temperatura de leitura, que consta da Figura 3.

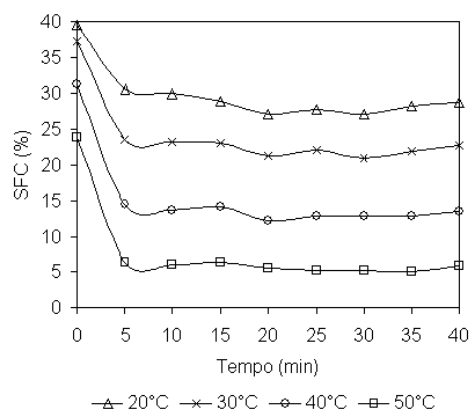


Figura 3. Conteúdo de gordura sólida a 10, 20, 30 e 40 °C, da mistura 60%OS/40%OSTH, em função do tempo de reação de interesterificação química

A 30 °C, a porcentagem de gordura sólida da amostra inicial correspondeu a 37,2%. Considerando a média de todas as amostras, após a interesterificação o conteúdo de gordura sólida a esta temperatura foi igual a 22,4%. Estes resultados são coerentes com os obtidos por Petrauskaitė *et al.*,²⁰ para mistura 60%OS/40%OSTH interesterificada, em que o teor de sólidos a 30 °C consistiu de 20,3%.

A análise da Figura 3 permite observar que o conteúdo de gordura sólida apresentou decréscimo significativo nos minutos iniciais de reação, mantendo-se praticamente inalterado após 5 min de processo. De acordo com Coenen,³⁴ este comportamento sugere que a reação é bastante rápida e que, uma vez que haja concentração suficiente de catalisador, a reação requer somente alguns minutos, a menos que sejam utilizadas baixas temperaturas.

As oscilações nos teores dos diversos grupos de triacilglicérolis, a partir dos 5 min de reação, verificadas na Figura 2, não se refletiram em oscilações no conteúdo de gordura sólida com o tempo de interesterificação. Este fato pode estar relacionado a uma dinâmica de compensação que não afeta a curva de sólidos.

A Figura 4 mostra os valores dos pontos de fusão (obtidos através do método matemático descrito por Karabulut *et al.*²⁷) e o teor de triacilglicérolis trissaturados em função do tempo de reação.

É possível observar que o declínio do ponto de fusão é expressivo nos primeiros 5 min de reação e oscila conforme as variações nos teores de SSS. A mistura inicial apresentava ponto de fusão igual a 63 °C. Após a reação, as temperaturas de fusão variaram entre 50,9 e 53,7 °C. O menor valor ocorreu a 15 min de reação, podendo ser explicado pelo concomitante decréscimo nas proporções de triacilgliceróis do tipo SSS, em concordância com os resultados de composição triacilglicérica obtidos. Ainda, ocorre um acréscimo do ponto de fusão a 30 min de reação (53 °C), associado provavelmente ao aumento de 34,3% no teor de SSS em relação ao verificado a 15 min de interesterificação. Portanto, o acompanhamento do ponto de fusão da mistura interesterificada também evidenciou certo grau de reversão da interesterificação química, embora a níveis delimitados após expressiva modificação da matéria-prima.

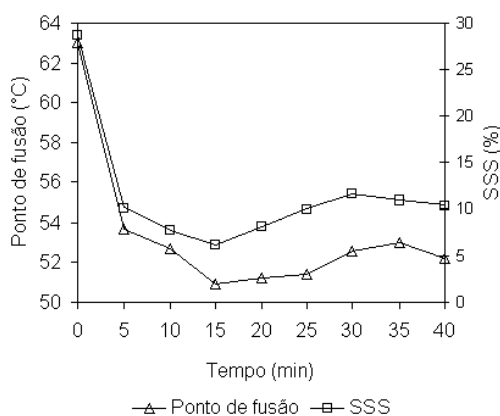


Figura 4. Ponto de fusão e teor de triacilgliceróis trissaturados em função do tempo de reação de interesterificação química de mistura 60%OS/40%OSTH

Em resumo, uma análise conjunta de todos os resultados permitiu verificar que a reação de interesterificação química apresentou um período inicial associado à intensa randomização, no qual as modificações de composição triacilglicérica, conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão foram representativas da mistura interesterificada. Após este período, a reação foi caracterizada por um estado de relativo equilíbrio, no qual, devido ao tempo relativamente longo de reação, na presença de catalisador, ocorreu pequena reversão da randomização previamente estabelecida aos 5 min de reação. Poder-se-ia assumir, portanto, que é possível a utilização de tempos de reação significativamente menores, escolhidos em função de se objetivar interesterificação parcial ou total.

Um modelo de regressão linear simples foi aplicado relacionando os pontos de fusão obtidos por RMN com os pontos de fusão obtidos pelo método do tubo capilar aberto (Figura 5), para mistura inicial e frações, cuja equação é descrita a seguir:

$P.F. (^{\circ}C) \text{ capilar} = 0,8725 * [P.F. (^{\circ}C) \text{ RMN}] + 4,12$; com coeficiente de correlação (r) = 0,905.

Houve boa correlação entre os métodos. Este fato corrobora a utilização da técnica de RMN como meio seguro para obtenção do ponto de fusão de gorduras, uma vez que o mesmo se diferencia como uma prática fácil e rápida, podendo ser utilizado para medidas praticamente instantâneas.

CONCLUSÃO

A interesterificação química consiste em alternativa fundamental para o desenvolvimento de bases gordurosas com ausência de ácidos graxos *trans*. Apesar dos vários estudos já realizados, tempos relati-

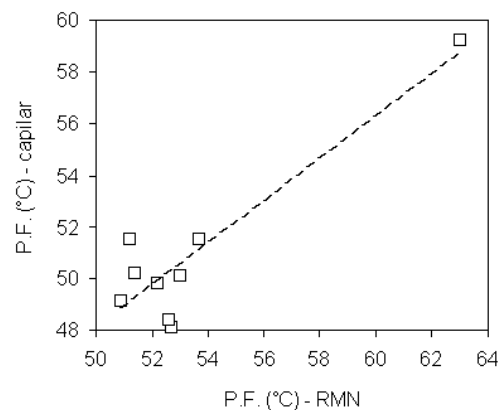


Figura 5. Correlação entre os métodos de ressonância magnética nuclear e tubo capilar aberto para obtenção de pontos de fusão

vamente longos de reação ainda são empregados. Neste trabalho, a interesterificação total de mistura 40%OS/60%OSTH foi alcançada aos 5 min de reação, sob condições de 100 °C, 0,4% de catalisador metóxido de sódio e 500 rpm de agitação. Este resultado, verificado a partir de técnicas distintas, como a cromatografia em fase gasosa e a ressonância magnética nuclear, indica que é possível a obtenção de gorduras total ou parcialmente interesterificadas em tempos substancialmente menores, com redução dos custos associados ao processo.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Fapesp e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo auxílio financeiro e pela concessão da bolsa de doutorado.

REFERÊNCIAS

1. Chiu, M. C.; Gioielli, L. A.; Grimaldi, R.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 238.
2. Norizzah, A. R.; Chong, C. L.; Cheow, C. S.; Zaliha, O.; *Food Chem.* **2004**, *86*, 229.
3. Ribeiro, A. P. B.; Moura, J. M. L. N.; Grimaldi, R.; Gonçalves, L. A. G.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1295.
4. Rozendaal, A.; *Inform.* **1992**, *3*, 1232.
5. Liu, L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 331.
6. Rousseau, D.; Marangoni, A. G. Em *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*; Akoh, C. C.; Min, D. B., eds.; CRC Press: Boca Raton, 2008, cap. 10.
7. Musavi, A.; Tekin, A.; Kaya, M.; Sanal, I.; *J. Food Lipids* **2003**, *10*, 277.
8. Konishi, H.; Neff, W. E.; Mounts, T. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1993**, *70*, 411.
9. Dijkstra, A. J. Em *The Lipid Handbook*; Gunstone, F. D., ed.; CRC Press: Boca Raton, 2007, cap. 4.
10. Marangoni, A. G.; Rousseau, D.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75*, 1265.
11. Liu, L.; Lampert, D.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 783.
12. Ramamurthi, S.; McCurdy, A. R. Em *Development and Processing of Vegetable Oils for Human Nutrition*; Przybylski, R.; McDonald, B. E., eds.; AOCS Press: Champaign, 2005, cap. 6.
13. Dijkstra, A. J.; Toke, E. R.; Kolonits, P.; Recseg, K.; Kovári, K.; Poppe, L.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, *107*, 912.
14. Gioielli, L. A.; Baruffaldi, R.; *Rev. Farm. Bioquím. Univ. S. Paulo.* **1988**, *24*, 29.

15. Grimaldi, R.; Gonçalves, L. A. G.; Ando, M. Y.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 633.
16. O'Brien, R. D.; *Fats and Oils – Formulating and Processing for Applications*, 2nd ed., CRC Press: New York, 2004.
17. Marangoni, A. G.; Rousseau, D.; *Trends Food Sci. Technol.* **1995**, *6*, 329.
18. Zeitoun, M. A. M.; Neff, W. E.; List, G. R.; Mounts, T. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1993**, *70*, 467.
19. List, G. R.; Mounts, T. L.; Orthoefer, F.; Neff, W. E.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 379.
20. Petrauskaitė, V.; De Greyt, W.; Kellens, M.; Huyghebaert, A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75*, 489.
21. Zomorodi, S.; Shokrani, R.; Shahedi, M.; Dokhani, S.; *Iranian J. Agric. Sci.* **2003**, *34*, 587.
22. Hartman, L.; Lago, R. C. A.; *Lab. Pract.* **1973**, *22*, 475.
23. AOCS; *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*, AOCS Press: Champaign, 2004.
24. Grimaldi, R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1999.
25. Antoniossi Filho, N. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1995.
26. Antoniossi Filho, N. R.; Mendes, O. L.; Lanças, F. M.; *Chromatographia* **1995**, *40*, 557.
27. Karabulut, I.; Turan, S.; Ergin, G.; *Eur. Food Res. Technol.* **2004**, *218*, 224.
28. Statsoft Inc.; *Statistica v.6.0. for windows Vol. IV*, Tulsa, Estados Unidos, 2002.
29. Sreenivasan, B.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1978**, *55*, 796.
30. Erickson, D. R.; *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*, AOCS Press: Champaign, 1995.
31. <http://biodiesel.gov.br>, acessada em Fevereiro 2008.
32. Wada, J. K. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2007.
33. Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; Silva, E. C.; Gilvan, E. S. L.; Coimbra, M. A.; Soletti, J. I.; Carvalho, S. H. V.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83*, 819.
34. Coenen, J. W. E.; *Rev.Fr. Corps Gras.* **1974**, *21*, 403.