

Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja

Roberta Claro da Silva, Luiz Antonio Gioielli*

¹Departamento de Tecnologia Bioquímica-Farmacêutica Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo

Os lipídios do leite humano são essenciais para o desenvolvimento de recém-nascidos. A composição dos ácidos graxos e a sua distribuição nas cadeias dos triacilgliceróis devem ser alvos de estudos em fórmulas infantis. Este trabalho pretende obter lipídios estruturados que possuam características semelhantes às da gordura do leite humano. Misturas binárias de banha e óleo de soja formuladas em diferentes proporções (80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80) foram submetidas à reação de interesterificação química. A composição em ácidos graxos, índice de iodo, conteúdo de gordura sólida, consistência e ponto de fusão foram analisados nas misturas antes e após a interesterificação. A adição de óleo de soja provocou decréscimo no conteúdo de gordura sólida e consistência da banha. A interesterificação química alterou o comportamento destas propriedades nas misturas binárias da banha com o óleo de soja, em todas as proporções, possivelmente em função do aumento de triacilgliceróis di e trissaturados produzidos pela randomização. As interações entre banha e óleo de soja apresentaram efeito monotético, antes e após a interesterificação química. Dentre as misturas modificadas, as que continham banha com 20 e 40% de óleo de soja foram as que mais se aproximaram da composição em ácidos graxos dos lipídios do leite humano.

Unitermos

- Lipídios estruturados
- Banha
- Óleo de soja
- Interesterificação
- Conteúdo de gordura sólida
- Consistência

*Correspondência:

L. A. Gioielli
Departamento de Tecnologia
Bioquímica-Farmacêutica
Faculdade de Ciências Farmacêuticas,
Universidade de São Paulo
Av. Lineu Prestes, 580 – Bloco 16
05508-900 - São Paulo, SP - Brasil
E-mail: lagio@usp.br

INTRODUÇÃO

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

(Petrauskaite *et al.*, 1999). A interesterificação é atualmente o processo mais importante para a modificação físico-química de óleos e gorduras (Noor Lida *et al.*, 2002). Como a interesterificação provoca modificações nas propriedades dos óleos e gorduras naturais, significa que a distribuição original dos ácidos graxos nos triacilgliceróis não é ao acaso. Óleos e gorduras são interesterificados quimicamente na presença de um catalisador inorgânico, como metóxido de sódio (Gioielli, 1998).

A interesterificação de misturas entre gorduras sólidas e óleos vegetais pode formar produtos com excelentes características (Karabulut, 2004). O rearranjo ou a randomização dos ácidos graxos nos triacilgliceróis produz gorduras ou óleos com diferentes propriedades físicas (Zeitoun *et al.*, 1993). A interesterificação catalisada por via química ou por lipases é utilizada na indústria de óleos e gorduras para a fabricação de margarinas e “shortenings” (Gioielli, 2002; Hui, 1996).

Lipídios estruturados podem ser definidos como triacilgliceróis reestruturados ou modificados para alterar a composição em ácidos graxos e/ou sua distribuição nas moléculas de glicerol, por métodos químicos, enzimáticos ou de engenharia genética (Lee, Akoh, 1998; Osborn, Akoh, 2002). Os lipídios estruturados são normalmente obtidos por interesterificação. Sob a perspectiva de custo e aplicação em larga escala, a interesterificação química parece ser o método mais atrativo (Willis, Marangoni, 1999).

Lipídios estruturados são normalmente misturas de triacilgliceróis modificadas para apresentar composição particular em ácidos graxos ou triacilgliceróis, a fim de obter alguma propriedade desejável, como o valor calórico reduzido ou o ponto de fusão alterado. Lipídios estruturados contendo ácidos graxos ω -3 também podem apresentar características favoráveis quanto à resposta imune, síntese de eicosanóides e ações antiinflamatórias (Akoh, Moussata, 1998).

A banha é rica nos ácidos palmítico e oléico, na proporção aproximada de 1:2, que correspondem a cerca de 75% de seus ácidos graxos. Mais da metade dos triacilgliceróis é composta por esses dois ácidos graxos e, dentro de certos limites, a composição da gordura dos suínos pode ser influenciada pela sua dieta. Cerca de 30% do peso da carcaça é de gordura, podendo chegar a 50% em animais excessivamente gordos (O'Brien, 1998). Os avanços da zootecnia trouxeram acréscimos nas quantidades de ácidos graxos poliinsaturados aos tecidos adiposos de suínos (Gläser *et al.*, 2004).

A tendência de cristalização da banha pode ser modificada pela interesterificação química. A banha tende a cristalizar na forma β , embora tenha composição em ácidos graxos heterogênea, que provocaria a cristalização na forma β -prima. Contudo, pelo fato de apresentar alta proporção de ácido palmítico na posição *sn*-2, a composição em triacilgliceróis pode ser considerada homogênea, o que induz à cristalização na forma β (O'Brien, 1998; Rousseau *et al.*, 1998). A plasticidade dos produtos formados com banha interesterificada é melhor devido ao maior número de cristais finos, melhorando a aparência durante o armazenamento e a aplicação na panificação (O'Brien, 1998).

O óleo de soja é obtido dos grãos da soja (*Glycine máxima*). Seu emprego apresenta muitas vantagens, tais como: alto conteúdo de ácidos graxos essenciais; formação de cristais grandes, que são facilmente filtráveis quando o óleo é hidrogenado e fracionado; alto índice de iodo, que permite a sua hidrogenação produzindo grande variedade de gorduras plásticas, e refino com baixas perdas (Pouzet, 1996).

O leite humano contém de 3 a 5% de lipídios, dentre os quais 98% são triacilgliceróis, 1% fosfolipídios e 0,5% esteróis (Jensen, 1986). Os triacilgliceróis são compostos principalmente por ácidos graxos de cadeia longa (cerca de 90% dos ácidos graxos no leite humano). A composição em ácidos graxos dos lipídios no leite humano varia de acordo com alguns fatores, como: dieta, estágio de lactação, estação do ano e condições individuais da lactante (Christie, 1995; Jensen, 1998; Clark, Hundrieser, 1993). Os principais ácidos graxos da gordura do leite humano são (Lien *et al.*, 1997): láurico (4,9%), mirístico (6,6%), palmítico (21,8%), esteárico (8,0%), oléico (33,9%), linoléico (13,2%) e linolênico (1,2%). A dieta de gorduras nos primeiros anos de vida tem sido extensivamente investigada devido às associações ao desenvolvimento cerebral (Agostini, 2003).

O ácido palmítico representa 20-25% dos ácidos graxos do leite humano e cerca de 70% é esterificado na posição *sn*-2 dos triacilgliceróis (Martin *et al.*, 1993; Lien *et al.*, 1997). Esta estrutura no leite humano é importante porque são os triacilgliceróis que ficam expostos às enzimas lipolíticas e não os ácidos graxos (De Fouw *et al.*, 1994; Lien, 1994; Lucas *et al.*, 1997; Summers *et al.*, 1998). As lipases pancreática e gástrica hidrolisam seletivamente os ácidos graxos nas posições *sn*-1,3, produzindo ácidos graxos livres e monoacilgliceróis na posição *sn*-2. O 2-palmitoilglicerol é mais eficientemente absorvido que o ácido palmítico na forma livre, que forma sabões insolúveis com o cálcio e o magnésio (Innis *et al.*, 1994; Forsynth, 1998).

A distribuição estereoespecífica do ácido palmítico na posição *sn*-2 é considerada como o principal motivo para a melhor absorção das gorduras do leite humano (Jensen, 1998). Fórmulas artificiais contendo o ácido palmítico esterificado na posição *sn*-2 também apresentaram melhor desempenho comparadas às que possuíam o ácido palmítico na posição *sn*-1,3 (Carnielli *et al.*, 1995; Jensen, 1998).

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da interesterificação química nas propriedades físicas de banha e suas misturas binárias com o óleo soja, procurando desenvolver lipídios estruturados sucedâneos da gordura do leite humano.

MATERIAL E MÉTODOS

Matéria-Prima

Foram utilizados gordura suína (banha) e óleo de soja, ambos obtidos no comércio local.

Mistura

Para o estudo das interações em misturas binárias de gordura e óleo foi realizado um planejamento de 7 experimentos (Tabela I). A banha e óleo de soja são representados por x_1 e x_2 , respectivamente, sendo que $x_1 + x_2 = 1$ ou 100%. Duas amostras representam os componentes isoladamente e cinco foram formadas por misturas binárias. As amostras foram preparadas por mistura nas proporções mencionadas, após fusão completa à temperatura de 60-70 °C e novamente solidificadas, sendo armazenadas sob resfriamento.

TABELA I - Planejamento experimental das misturas

Amostra (n°)	Proporção (p/p)	
	Banha	Óleo de soja
1	100	0
2	80	20
3	60	40
4	50	50
5	40	60
6	20	80
7	0	100

Os resultados referentes às misturas e às reações de interesterificação foram analisados estatisticamente por regressão múltipla, representada pela seguinte equação:

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

onde: Y = resposta;

β = coeficientes gerados por regressão múltipla;

X = proporção do componente.

Foi evidenciada a significância das interações entre os componentes e as alterações decorrentes dos rearranjos (Díaz Gamboa, Gioielli, 2003a,b).

Interesterificação química

Foram interesterificados 250 g de amostra, previamente seca em balão de vidro, sob pressão reduzida,

acoplado a um rotaevaporador em banho de água a aproximadamente 95 °C. A essa porção foram misturados 0,5% (m/m) de catalisador metóxido de sódio (Merck). A reação de interesterificação foi realizada sob agitação constante, sob pressão reduzida, a 65-70 °C em balão de três bocas imerso em banho de água, por 1 hora. Para interromper a reação foi adicionada água destilada. Para minimizar o escurecimento decorrente da reação e para reter a umidade foram adicionados sílica em pó e sulfato de sódio anidro, respectivamente. Os produtos foram filtrados a quente utilizando-se papel de filtro (Díaz Gamboa, Gioielli, 2003a,b; Rodrigues, Gioielli, 2003).

Conteúdo de gordura sólida

O conteúdo de gordura sólida, analisado por ressonância magnética nuclear, utilizando aparelho Maran Ultra Bench Top NMR de 20 MHz, foi determinado segundo as normas da "American Oil Chemists' Society" (1990), método Cd 16-81.

Consistência

As amostras de gordura foram aquecidas à temperatura de 60-70 °C em forno de microondas para a completa fusão dos cristais, sendo acondicionadas em béqueres de 250 mL. O condicionamento foi efetuado por 24 horas em geladeira comum (5-8 °C) e em seguida por 24 horas em estufa com temperatura controlada (temperatura de análise $\pm 0,5$ °C).

A análise de consistência foi efetuada através de teste de penetração com cone acrílico de ângulo 45°, em analisador de textura TA-XT2 (Stable Micro Systems), controlado por microcomputador (Díaz Gamboa, Gioielli, 2003a,b).

Os testes foram conduzidos nas seguintes condições: determinação da força em compressão; distância: 10,0 mm; velocidade: 2,0 mm/s; tempo: 5s; triplicata: em três pontos diferentes para cada amostra.

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

$$C = K.W/p^{1,6}$$

Onde:

C = "yield value", em gf/cm²

K = fator que depende do ângulo do cone (para ângulo de 45°, K é igual a 4700)

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

p = profundidade de penetração, em mm/10

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

$$C = 4700.W/100^{1,6}$$

Onde:

C= "yield value", em gf/cm²

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

Preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos

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

Composição em ácidos graxos

A análise da composição em ácidos graxos foi realizada em cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 3400CX, equipado com detector de ionização de chama e "Workstation Star Chromatography". Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida CP WAX 52 CB (Chrompack), com 30 metros de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e contendo 0,25 mm de polietilenoglicol dentro da coluna. As condições foram: injeção split, razão de 50:1; temperatura da coluna: 150 °C por 5 min, programada até 215 °C numa razão de 3 °C/min; gás de arraste: hélio, numa vazão de 1,5 mL/min; gás *make up*: hélio a 30 mL/min; temperatura do injetor 250 °C; temperatura do detector 280 °C. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os respectivos padrões de ácidos graxos. A composição quantitativa foi realizada por normalização de área, sendo expressa como porcentagem em massa (Díaz Gamboa, Gioielli, 2003a).

O índice de iodo foi calculado a partir da composição em ácidos graxos, segundo as normas da "American Oil Chemists' Society" (1990), método Cd 1c-85. O resultado é expresso em g de iodo/100 g de gordura. A equação

utilizada foi a seguinte:

$$\text{índice de iodo} = (\% \text{ ácido octadecenoico} \times 0,860) + (\% \text{ ácido octadecadienoico} \times 1,732) + (\% \text{ ácido octadecatrienoico} \times 2,616).$$

Composição em triacilgliceróis

A composição em triacilgliceróis das gorduras naturais puras foi obtida na literatura (Hui, 1996; Neff *et al.*, 2002) e foram utilizadas para o cálculo de proporcionalidade das misturas. Nas misturas interesterificadas foi aplicada a teoria 1,2,3 random (Hui, 1996). Foram calculadas as porcentagens de triacilgliceróis triinsaturados, dissaturados-monoinsaturados, diinsaturados-monossaturados e triinsaturados.

Ponto de fusão

O ponto de fusão, utilizando tubo capilar fechado, foi determinado segundo as normas da American Oil Chemists' Society (1990) método Cc 1-25.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição em ácidos graxos

Os resultados obtidos a partir da cromatografia gasosa estão apresentados nas Tabelas II e III. As gorduras foram analisadas em duplicata e as tabelas representam as médias obtidas.

As composições em ácidos graxos da banha e do óleo de soja obtidos estão de acordo com a literatura consultada (O'Brien, 1998; Codex, 1999; Brasil, 1999, Davenel *et al.*, 1999; Gläser *et al.*, 2004).

A composição em ácidos graxos da banha varia de acordo com a raça, sexo, dieta e idade do animal. Sendo assim, o grau de saturação da banha depende principalmente da quantidade e da composição de gordura da dieta do suíno (O'Brien, 1998). Por essa razão o Codex Alimentarius (1999) determina faixas amplas na composição dos ácidos graxos.

Os ácidos graxos saturados da banha constituem cerca de 44%, sendo predominantes os ácidos palmítico e esteárico (Tabela II). A presença de um ácido graxo *trans* na banha (18:1 n-9t) também foi observada por Gläser *et al.* (2004), que atribuíram essa presença ao fornecimento de gordura vegetal hidrogenada nas rações.

A adição de óleo de soja na banha provocou redução no teor de ácidos graxos saturados e concomitante aumento no teor de ácidos poliinsaturados (Tabelas II e III).

De acordo com O'Brien (1998), o índice de iodo da banha varia entre 46 e 70, enquanto para o Codex Alimentarius (1999) esse valor varia de 55 a 65. O índice de iodo do óleo de

TABELA II - Composição em ácidos graxos e índice de iodo da banha, do óleo de soja e suas misturas antes da interesterificação

Ácido graxo	Proporção de banha/óleo de soja (% massa)						Óleo de Soja
	Banha	80-20	60-40	50-50	40-60	20-80	
14:0	2,15	1,30	1,11	0,99	0,85	-	-
16:0	29,70	23,77	21,87	20,84	19,68	18,46	13,23
16:1	2,78	1,96	1,56	1,35	1,13	0,70	-
18:0	12,11	11,30	9,30	8,32	7,26	5,24	3,71
18:1n-9	38,17	36,62	32,58	30,55	28,27	23,92	20,87
18:1n-9 t	2,52	2,38	2,14	2,02	1,87	1,51	1,23
18:2 n-6	12,58	21,40	29,45	33,53	37,48	43,97	54,21
18:3n-3	-	1,24	2,00	2,39	3,12	4,27	6,53
I.I. ¹	54	72	84	90	97	108	129

¹I.I. – Índice de iodo.

TABELA III - Composição em ácidos graxos e índice de iodo da banha, do óleo de soja e suas misturas após a interesterificação

Ácido graxo	Proporção de banha/óleo de soja (% massa)						Óleo de Soja
	Banha	80-20	60-40	50-50	40-60	20-80	
14:0	2,43	1,39	1,19	0,97	1,36	0,59	-
16:0	30,55	24,24	22,44	20,43	23,61	17,90	15,18
16:1	2,87	2,03	1,63	1,35	1,39	0,66	-
18:0	11,73	11,09	9,11	8,05	6,80	5,32	3,57
18:1n-9	37,70	36,11	31,19	29,72	26,93	24,00	20,67
18:1n-9 t	2,28	2,39	2,15	1,96	1,60	1,43	1,21
18:2 n-6	12,44	21,18	29,03	33,12	35,69	44,86	53,35
18:3n-3	-	1,20	2,00	1,65	2,62	4,37	6,06
I.I. ¹	54	71	82	87	92	110	126

¹I.I. – Índice de iodo

soja estabelecido pela legislação brasileira varia de 120 a 143 (Brasil, 1999). Os resultados calculados para índice de iodo da banha e do óleo de soja situam-se nas faixas da literatura e da legislação brasileira. O índice de iodo das misturas é proporcional a quantidade de cada componente.

Após a interesterificação química não ocorreram alterações significativas na composição em ácidos graxos e no índice de iodo (Tabela III) da banha, do óleo de soja e de suas misturas binárias.

Dentre as misturas modificadas, as que continham 20 e 40% de óleo de soja foram as que mais se aproximaram da composição em ácidos graxos dos lipídios do leite humano.

Composição em triacilgliceróis

Os dados obtidos na literatura para banha (Neff *et al.*, 2002) e óleo de soja (Hui, 1996) são apresentados na Tabela IV e foram utilizados para o cálculo de proporcionalidade

das misturas. A banha natural possui em sua composição cerca de 38% de triacilgliceróis dissaturados (S₂I) e trissaturados (S₃), enquanto o óleo de soja tem apenas ao redor de 6% destes triacilgliceróis.

A randomização química alterou a distribuição dos triacilgliceróis nas gorduras (Tabela IV). Tanto a banha como o óleo de soja apresentaram acréscimo de cerca de 4% em triacilgliceróis di e trissaturados após a interesterificação.

Ponto de fusão

A Tabela V mostra os pontos de fusão das amostras antes e após a reação de interesterificação.

As propriedades funcionais das gorduras podem ser relacionadas aos triacilgliceróis componentes da fase gordurosa. Os trissaturados, com pontos de fusão de 54-65 °C, e alguns dissaturados, com pontos de fusão de 27-42 °C, são os responsáveis pela estrutura do produto. Estes últimos também são

TABELA IV - Composição em triacilgliceróis da banha e suas misturas binárias com o óleo de soja antes e após a interesterificação química

	Triacilgliceróis (%)							
	I ₃ (antes)	I ₃ (após)	I ₂ S ₁ (antes)	I ₂ S ₁ (após)	S ₂ I ₁ (antes)	S ₂ I ₁ (após)	S ₃ (antes)	S ₃ (após)
Banha	16,3	16,9	45,5	41,0	29,7	33,2	8,5	8,9
80% banha+20% óleo de soja	24,8	24,2	43,5	40,2	24,9	28,3	6,8	7,3
60% banha+40% óleo de soja	33,3	31,6	41,4	39,4	20,1	23,4	5,1	5,6
50% banha+50% óleo de soja	37,6	35,2	40,4	39,0	17,7	20,9	4,3	4,8
40% banha+60% óleo de soja	41,9	38,9	39,4	38,7	15,3	18,4	3,5	4,0
20% banha+80% óleo de soja	50,4	46,3	37,3	37,9	10,5	13,5	1,8	2,3
Óleo de soja	58,9	53,6	35,3	37,1	5,7	8,6	0,1	0,7

I₃ - triinsaturados (III); I₂S₁ - monossaturados-diinsaturados (SII/IIS + ISI); S₂I₁ - dissaturados-monoinssaturados (SSI/ISS + SIS); S₃ - trissaturados (SSS)

importantes para as propriedades orais próximo a temperatura corporal. Os monossaturados, com pontos de fusão 1-23 °C são importantes para as propriedades orais e estão relacionados ao desempenho à temperatura ambiente. Os triinsaturados, com pontos de fusão -14 a 1 °C são importantes para a maciez do produto, além de serem fatores nutricionais, contendo os ácidos graxos poliinsaturados (Hoffmann, 1989).

A Figura 1 mostra a relação entre o ponto de fusão e os teores de triacilgliceróis di e trissaturados. Observa-se que teores de di e trissaturados até 20% produzem aumentos significativos no ponto de fusão, sendo que a partir desta proporção os aumentos nos pontos de fusão foram menores.

O ponto de fusão dos lipídios do leite humano é de cerca de 35 °C (Forsynth, 1998). Yang *et al.* (2003)

TABELA V - Pontos de fusão da banha, do óleo de soja e de suas misturas binárias antes e após a interesterificação química

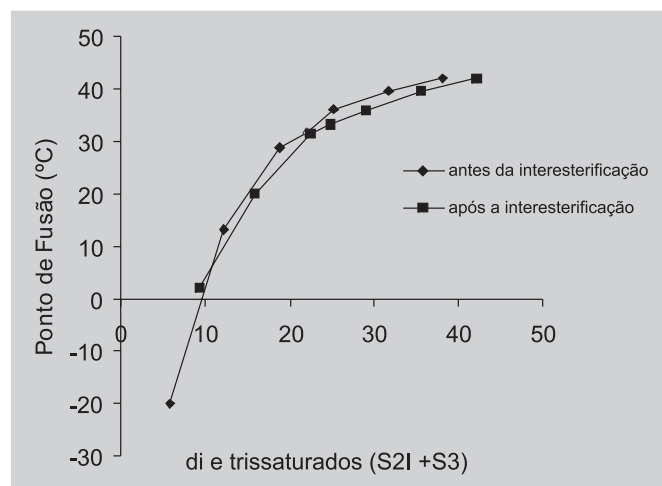
Mistura	Ponto de fusão (°C)	
	Antes	Após
Banha	42,1	42,2
80%banha+20% óleo de soja	39,6	39,8
60%banha+40% óleo de soja	36,3	35,8
50%banha+50% óleo de soja	31,7	33,1
40%banha+60% óleo de soja	28,8	31,5
20%banha+80% óleo de soja	13,2	19,0
Óleo de soja	(-20)*	2

* O'Brien, 1998

obtiveram ponto de fusão semelhante ao dos lipídios do leite humano na produção de um sucedâneo produzido por interesterificação enzimática de banha e ácidos graxos da soja. Neste trabalho, as misturas interesterificadas contendo 40 e 50% de óleo de soja foram as que mais se aproximaram deste valor, com pontos de fusão de 35,8 e 33,1 °C, respectivamente.

Conteúdo de gordura sólida

Os resultados de conteúdo de gordura sólida das misturas antes da interesterificação estão representados na Figura 2. Observa-se que o aumento da temperatura provocou

**FIGURA 1** - Correlação entre o ponto de fusão e a composição em triacilgliceróis di e trissaturados das gorduras.

diminuição no conteúdo de gordura sólida devido à fusão gradativa das amostras. Marangoni, Rousseau (1998b) encontraram o mesmo comportamento para misturas entre banha e óleo de canola. Segundo a literatura (Deman *et al.*, 1991; Marangoni, Rousseau, 1998b; Davenel *et al.*, 1999) a banha apresenta conteúdo de gordura sólida em torno de 20% a 25 °C, valor este próximo ao obtido neste trabalho.

A Tabela VI apresenta os coeficientes de regressão múltipla do tipo quadrático para as misturas antes da interesterificação. O óleo de soja não apresentou influência significativa no conteúdo de gordura sólida. A interação entre os dois componentes foi significativa e negativa até a temperatura de 30 °C. Por se tratar de interação entre um componente sólido e um líquido, o efeito foi monotético, que é prevalente em sistemas que contém gorduras com diferentes pontos de fusão (Knoester *et al.*, 1972) e indica o enfraquecimento da estrutura cristalina da banha pelo efeito da diluição com o óleo de soja.

Marangoni e Rousseau (1998a) observaram variação no conteúdo de gordura sólida devido à interesterificação química, que tornou as curvas de conteúdo de gordura sólida da banha e suas misturas com o óleo de canola menos lineares e mais próximas entre si. Segundo estes autores, o conteúdo de gordura sólida a 25 °C da banha interesterificada quimicamente foi reduzido de 20 para 10%, valores muito próximos aos observados na Figura 3.

A Tabela VII apresenta os coeficientes de regressão múltipla a partir dos resultados do conteúdo de gordura sólida para as misturas após a interesterificação. A interação entre os dois componentes foi significativa e negativa até a temperatura de 35 °C. Os valores dos co-

TABELA VI - Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais do conteúdo de gordura sólida antes da interesterificação química

Temperatura (°C)	Coeficientes			
	β_1	β_2	β_{12}	R ²
10	31,05	0	-3,42	0,99
15	26,71	0	-7,70	0,99
20	22,76	0	-9,77	0,99
25	16,69	0	-17,59	0,99
30	5,51	0	-4,77	0,99
35	2,84	0	0	0,93
40	0,61	0	0	0,78

β_1 – banha, β_2 – óleo de soja, β_{12} – interação entre a banha e óleo de soja, R² – coeficiente de determinação

eficientes da interação são muito maiores nas amostras interesterificadas, indicando efeito monotético mais acentuado após rearranjo dos ácidos graxos nos triacilgliceróis.

Gläser *et al.* (2004) correlacionaram algumas propriedades físicas da gordura suína com a composição em ácidos graxos e encontraram alta correlação entre a proporção dos ácidos esteárico e linoléico e o conteúdo de gordura sólida a 20 °C.

As Figuras 4 e 5 apresentam as correlações entre o percentual de ácidos esteárico e linoléico e o conteúdo de gordura sólida a 20 °C das gorduras e suas misturas. Observa-se que a diminuição nos teores de ácido esteárico causa redução no conteúdo de gordura sólida antes e após

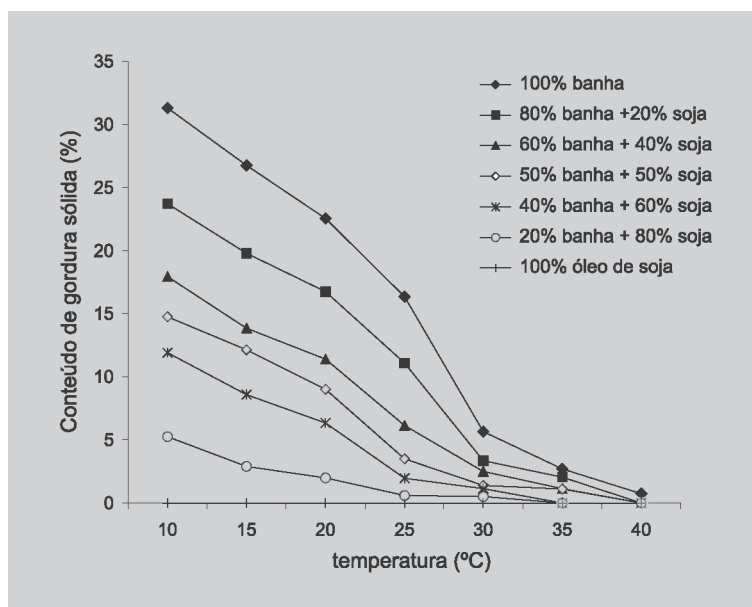


FIGURA 2 - Conteúdo de gordura sólida da banha, do óleo de soja e das misturas binárias antes da interesterificação.

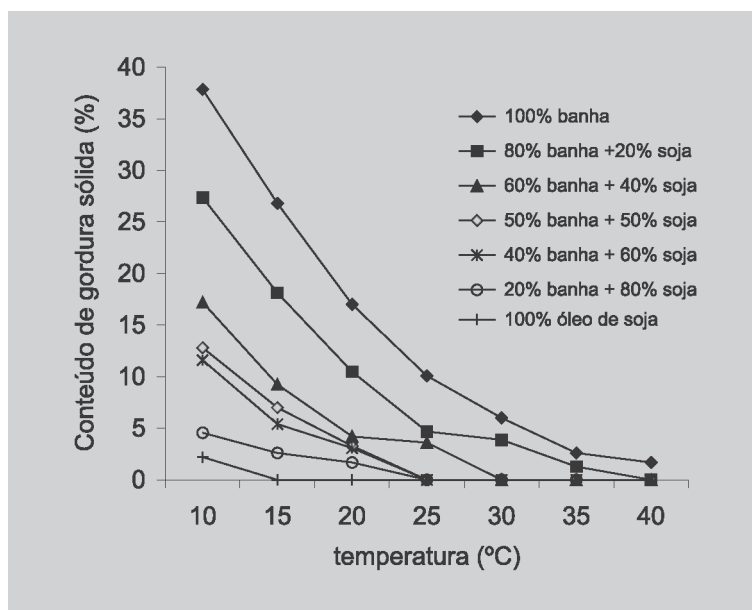


FIGURA 3 - Conteúdo de gordura sólida da banha, do óleo de soja e das misturas binárias após a interesterificação química.

a interesterificação química (Figura 4). A regressão do tipo linear simples foi aplicada aos resultados, a $p < 0,05$. A correlação entre a proporção de ácido linoléico e o conteúdo de gordura sólida é linear e inversa, ou seja, quanto maior a proporção deste ácido graxo menor é o conteúdo de gordura sólida (Figura 5).

Consistência

A Figura 6 representa a propriedade de consistência das gorduras individuais e de suas misturas antes da interesterificação, calculadas como *yield value* em gf/cm^2

em temperaturas de 5 a 25 °C. Os resultados demonstraram que a adição do óleo de soja provocou diminuição na consistência de todas as misturas, pelo fato de ser um óleo líquido e assim provocar a diluição da rede cristalina da banha. Também pode-se observar que a consistência foi diminuída pelo aumento da temperatura, que provoca fusão gradual dos cristais e conseqüente destruição da rede cristalina, o que confere plasticidade à gordura (Deman, 1983).

A Tabela VIII apresenta os coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados de consistência antes da interesterificação. Os coeficientes não significativos ($p > 0,05$) foram eliminados. Os resultados indicaram

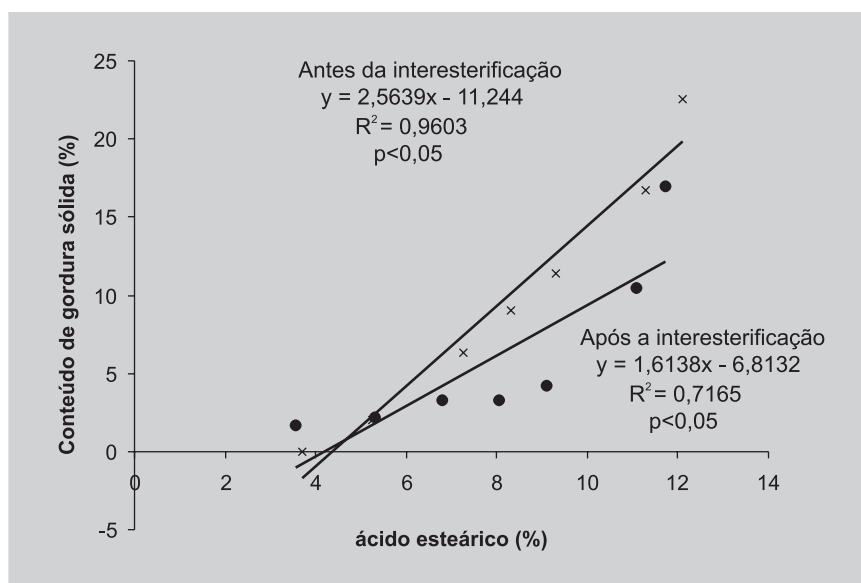


FIGURA 4 - Correlação entre o percentual de ácido esteárico e o conteúdo de gordura sólida a 20 °C.

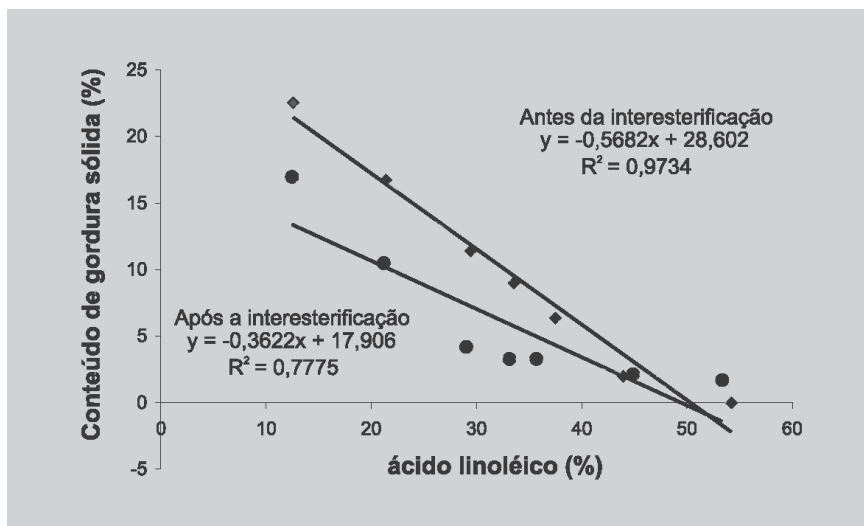


FIGURA 5 - Correlação entre o percentual de ácido linoléico e o conteúdo de gordura sólida a 20 °C.

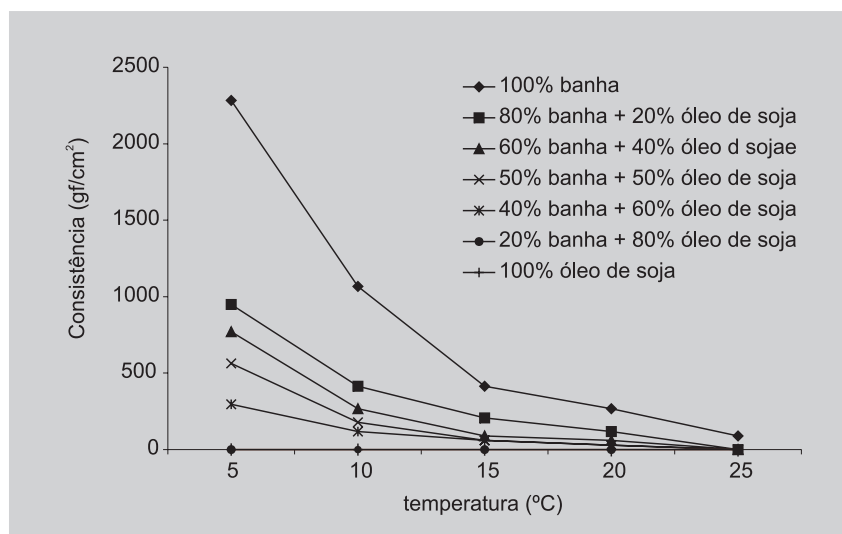


FIGURA 6 - Consistência da banha, do óleo de soja e das misturas binárias antes da interesterificação.

TABELA VII - Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais do conteúdo de gordura sólida após a interesterificação química

Temperatura (°C)	Coeficientes			
	β_1	β_2	β_{12}	R^2
10	38,05	0	-25,44	0,99
15	26,81	0	-25,13	0,99
20	16,68	0	-19,87	0,97
25	9,93	0	-14,88	0,92
30	9,20	0	-12,06	0,94
35	2,56	0	-5,280	0,96
40	1,38	0	0	0,78

β_1 –banha, β_2 –óleo de soja, β_{12} – interação entre a banha e óleo de soja, R^2 – coeficiente de determinação

TABELA VIII - Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados experimentais de consistência antes da interesterificação

Temperatura (°C)	Coeficientes			
	β_1	β_2	β_{12}	R^2
5	2126	0	-2528	0,95
10	990	0	-1448	0,95
15	399	0	-573	0,98
20	253	0	-390	0,97
25	82	0	-182	0,95

β_1 –banha, β_2 –óleo de soja, β_{12} – interação entre a banha e óleo de soja, R^2 – coeficiente de determinação

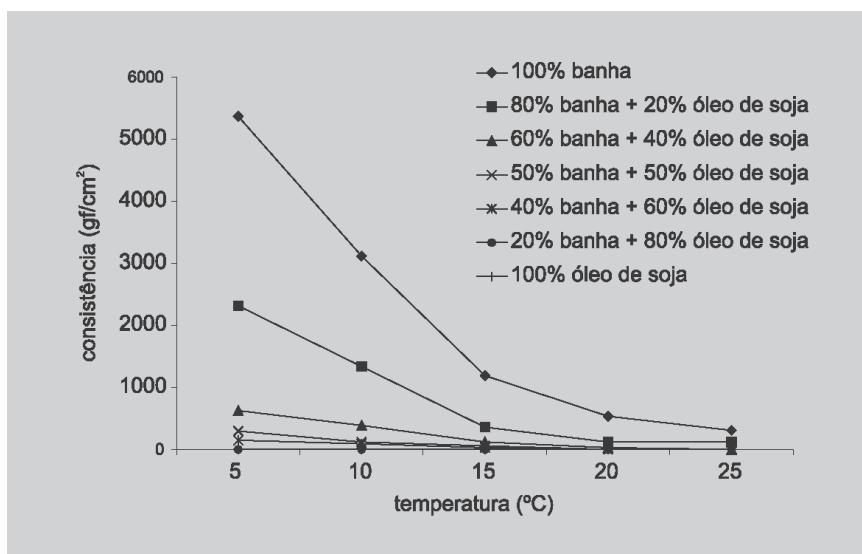


FIGURA 7 - Consistência da banha, do óleo de soja e das misturas binárias após a interesterificação.

que as respostas analisadas foram dependentes da banha e das interações entre os dois componentes. Os coeficientes negativos para a interação demonstram também um efeito antagônico, característicos de interações monotéticas.

A consistência da banha e suas misturas binárias com óleo de soja foi significativamente alterada pela interesterificação química (Figura 7). A interesterificação provocou aumento na consistência da banha e das misturas que continham 20 e 40% de óleo de soja em todas as temperaturas, provavelmente devido ao rearranjo dos ácidos graxos nas moléculas dos triacilgliceróis, aumentando a proporção de triacilgliceróis di e trissaturados (D'Agostini, Gioielli, 2002). Por outro lado, as misturas que continham mais que 50% de óleo de soja tiveram seu valor de consistência reduzido, devido à incorporação dos ácidos graxos poliinsaturados (Rousseau *et al.*, 1996).

A Tabela IX mostra os coeficientes de regressão múltipla do tipo quadrático após a interesterificação. Assim

TABELA IX - Coeficientes calculados por regressão múltipla a partir dos resultados de consistência após a interesterificação

Temperatura (°C)	Coeficientes			
	β_1	β_2	β_{12}	R^2
5	5131	0	-9565	0,98
10	2978	0	-5590	0,98
15	1082	0	-2172	0,91
20	475	0	-1067	0,91
25	20	0	-632	0,96

β_1 – banha, β_2 – óleo de soja, β_{12} – interação entre a banha e óleo de soja, R^2 – coeficiente de determinação

como ocorreu com o conteúdo de gordura sólida, o efeito monotético foi mais acentuado nas amostras rearranjadas.

Foi efetuada correlação entre os valores experimentais de conteúdo de gordura sólida e consistência da banha e de suas misturas binárias com o óleo de soja, às temperaturas de 10 a 25 °C, por regressão linear simples. Os coeficientes de regressão e de determinação estão apresentados nas Tabelas X e XI para antes e após a interesterificação, respectivamente. A equação da reta correspondente é a seguinte:

$$y = a + bx$$

onde: y = conteúdo de gordura sólida (%)

x = consistência g (cm²)

a = coeficiente linear

b = coeficiente angular

As misturas que continham mais de 60% de óleo de soja não apresentaram valores de consistência suficientes para estabelecer uma correlação significativa.

Os resultados mostraram que houve relação linear significativa a $p < 0,05$ entre as propriedades para todas as mis-

TABELA X - Coeficientes de regressão linear simples e coeficiente de determinação para conteúdo de gordura sólida e consistência antes da interesterificação

	b	a	R^2
Banha	0,013	17,98	0,83
80% banha + 20% óleo de soja	0,029	12,38	0,94
60% banha + 40% óleo de soja	0,039	8,38	0,87
50% banha + 50% óleo de soja	0,053	6,25	0,75
40% banha + 60% óleo de soja	0,080	3,05	0,94

TABELA XI - Coeficientes de regressão linear simples e coeficiente de determinação para conteúdo de gordura sólida e consistência após a interesterificação

	b	a	R ²
Banha	0,009	11,35	0,90
80% banha + 20% óleo de soja	0,015	7,73	0,83
60% banha + 40% óleo de soja	0,035	3,81	0,98
50% banha + 50% óleo de soja	0,093	1,61	0,93
40% banha + 60% óleo de soja	0,112	1,66	0,93

turas, tanto antes como após a interesterificação. O coeficiente linear representa o conteúdo de gordura sólida quando a consistência é igual a zero. Os valores variam de 18,0 a 3,1% antes da interesterificação e de 11,4 a 1,6% após a interesterificação. Isto mostra que quando o teor de sólidos na gordura é muito baixo, o material apresenta-se como um líquido viscoso, ao invés de se comportar como uma gordura plástica. Quando a proporção de gordura no estado sólido é maior que cerca de 15%, o líquido é imobilizado pela matriz cristalina, tornando a gordura plástica (Larsson, 1994).

CONCLUSÕES

A adição de óleo de soja provocou decréscimo no conteúdo de gordura sólida e consistência da banha. A interesterificação química alterou o comportamento destas propriedades na banha e suas misturas binárias com o óleo de soja, em todas as proporções.

Os resultados da consistência e conteúdo de gordura sólida demonstraram que as interações entre as misturas foram significativas e os coeficientes negativos das interações representaram um efeito monotético entre estes componentes antes e após a interesterificação química.

Dentre as misturas modificadas, as que continham banha com 20 e 40% de óleo de soja foram as que mais se aproximaram da composição em ácidos graxos dos lipídios do leite humano.

ABSTRACT

Physical properties of structured lipids from lard and soybean oil

Human milk fat is essential for the development of term infants. The fatty acid composition and distribution in the triacylglycerols chains must be object of studies in infant formulas. The objective of this paper was to obtain structured lipids that have similar characteristics to the human milk fat. Binary mixtures of lard and soybean oil in different ratios (80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80) were submitted to

chemical interesterification. The fatty acid composition, acid value, iodine value, solid fat content, consistency and melting point were analyzed in the mixtures before and after the interesterification. The solid fat content and consistency of lard decreased by the addition of soybean oil. Chemical interesterification modified the behavior the binary mixtures of lard with soybean oil, in all ratios, possibly as a function of the increase of di and trisaturated triacylglycerols produced by the randomic effect. The interactions between lard and soybean oil presented a monotectic effect before and after the chemical interesterification. The modified mixtures with 20 and 40% of soybean oil presented similar fatty acid composition to human milk fat.

UNITERMS: Structured lipids. Lard. Soybean oil. Interesterification. Solid fat content. Consistency.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pelo auxílio financeiro e pelas bolsas concedidas aos autores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGOSTINI, C. Compliance of present recommendations of fatty acids in formulas for term infants with the actual human milk fatty acid composition in different populations. *Acta Paediatric*, v.92, p.785-789, 2003.
- AKOH, C.C.; MOUSSATA C.O. Lipase-catalysed modification of borage oil: incorporation of capric and eicosapentanoic acids to form a structured lipid. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, v.75, n.6, p.697-701, 1998.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY Official methods and recommended practices of the AOCS. 4.ed. Champaign, 1990.
- BRASIL, Leis, decretos, etc. Resolução n.482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol.482_99.htm>. Acesso em 09 de novembro de 2004.
- CARNIELLI, V.P.; LUIJENDIJK, I.H.T.; VANGOUDOEVER, J.B.; SUKERS, E.J.; BOERLAGE, A.A.; DEGENHART, H.J.; SAUER, P.J.J. Feeding premature newborn infants palmitic acid in amounts and stereoisomeric position similar to human milk: effects on fat and mineral balance. *Am J. Clin. Nutr.* v.61, p.1037-1042, 1995.

- CHRISTIE, W.W. Composition and structure of milk lipids. In: P.F. FOX, (ed.), *Advanced dairy chemistry – 2 Lipids*, London: Chapman, Hall, 1995, p.1-36.
- CLARK, A. M.; HUNDRIESER, K.E. A lack of correction among fatty acids associated with different lipid classes in human milk. *Lipids*, v.29, n.2, p.157-159, 1993.
- CODEX ALIMENTARIUS. Codex Standard for Named Animal Fats (CODEX – STAN 211 – 1999) Disponível em www.fao.org/DOCREP/004/Y27746/Y2774e05.htm. Acesso em 09 de novembro de 2004.
- D'AGOSTINI, D.; GIOIELLI, L.A. Distribuição estereoespecífica de lipídios estruturados a partir de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. *Rev. Bras. Ciênc. Farm.*, v.38, n.3, p.345-354, 2002.
- DAVENEL, A.; RIAUBLANC, A.; MARCHAL, P.; GANDEMER, G. Quality of pig adipose tissue: relationship between solid fat content and lipid composition. *Meat Sci.*, v.51, p.73-79, 1999.
- DE FOUW, N.J.; KIVITS, G.A.A.; QUINLAN, P.T.; VAN NIELEN, W.G.L. Absorption of isomeric palmitic acid-containing triacylglycerols resembling human milk fat in the adult rat. *Lipids*, v.29, n.4, p.765-770, 1994.
- DEMAN, J.M. Consistency of fats: a review. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, v.60, p.6-11, 1983.
- DEMAN, L.; SHEN, C.F.; DEMAN, J.M. Composition of physical and textural characteristics of soft (tub) margarines. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, v.68, p.70-73, 1991.
- DÍAZ GAMBOA, O.W.; GIOIELLI, L.A. Consistencia de lipídios estruturados a partir de aceite de pescado y grasa de palmiste. *Grasas Aceites*, v.54, n.2, p.122-129, 2003a.
- DÍAZ GAMBOA, O.W.; GIOIELLI, L.A. Lipídios estruturados obtenidos por interesterificación química y enzimática a partir de aceite de pescado y grasa de semilla de palma. *Grasas Aceites*, v.54, n.2, p.161-168, 2003b.
- FORSYNT, J.S. Lipids and infant formulas. *Nutr. Res. Rev.*, v.11, p.255-278, 1998.
- GIOIELLI, L.A. Lipídios estruturados. In: CURI, R.; POMPEIA, C.; MIYASAKA, C.K.; PROCOPIO, J., eds. *Entendendo a gordura: os ácidos graxos*. São Paulo: Manole, 2002. p.457-465.
- GIOIELLI, L.A. Interesterificação de óleos e gorduras. *Rev. Eng. Alim.*, São Paulo, v.4, n.21, p.22-24, 1998.
- GLÄSER, K.R.; WENK, C.; SCHEEDER, R.L. Evaluation of pork backfat firmness and lard consistency using several different physicochemical methods. *J. Sci. Food Agric.*, v.84, p.853-862, 2004.
- HAIGHTON, A.J. The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, v.36, n.8, p.345-348, 1959.
- HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Lab. Pract.*, p.475-476, 494, 1973.
- HOFFMAN, G. *The chemistry and technology of edible oils and fats products*. London: Academic Press, 1989, p.201-338.
- HUI, Y.H., ed. *Bailey's industrial oil and fat products*. 5^a ed., New York: Wiley, 1996, p. 497-601, 603-654.
- INNIS, S.M.; DYER, R.; NELSON, C.M. Evidence that palmitic acid is absorbed as sn-2 monoacylglycerol from human milk by breast-fed infants. *Lipids*, v.29, n.8, 1994.
- JENSEN, C.; BUIST, N.R.M.; WILSON, T. Absorption of individual fatty acids from long chain or medium chain triglycerides in very small infants. *Am. J. Clin. Nutr.*, v.43, p.77-131, 1986.
- JENSEN, R.G. Human milk lipids as a model for infant formulas. *Lipid Technol.*, v.3, p.34-38, 1998.
- KARABULUT, I.; TURAN, S.; ERGIN, G. Effects of chemical interesterification in solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. *Eur. Food Res. Technol.*, v.218, p.224-229, 2004.
- KNOESTER, M.P.; B. VAN DEN TEMPEL. The solid-liquid equilibrium of binary mixtures of triglycerides with palmitic and stearic chains. *Chem. Phys. Lipids*, v.9, p.309-319, 1972.
- LARSSON, K.A. *Lipids: molecular organization, physical functions and technical applications*. Dundee: The Oil Press, 1994. p. 7.
- LEE, K.T.; AKOH, C.C. Characterization of enzymatically synthesized structured lipids containing eicosapentaenoic, docosahexanoic and caprylic acids. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, v.75, p.495-499, 1998.

- LIEN, E.L. The role of fatty acid composition and positional distribution in fat absorption in infants. *J. Pediatric*, v.125, p.562-568, 1994.
- LIEN, E.L.; BOYLE, F.G.; YUHAS, R.; TOMARELLI, R.M.; QUINLAN, P. The effect of triglyceride positional distribution on fatty acid absorption in rats. *J. Pediatric Gastroenter. Nutr.*, v.25, p.167-174, 1997.
- LUCAS, A.; QUINLAN, P.; ABRAMS, S.; RYAN, S.; MEAH, S.; LUCAS, P.J. Randomized controlled trial of a synthetic triglyceride milk formula for preterm infant. *Arch. Disease Childhood*, v.77, n.3, p.F178-F184, 1997.
- MARANGONI, A.G.; ROUSSEAU, D. The influence of chemical interesterification on physicochemical properties of complex fat systems 1. Melting and crystallization. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, v.75, n.10, p.1265-1271, 1998a.
- MARANGONI, A.G.; ROUSSEAU, D. The influence of chemical interesterification on physicochemical properties of complex fat systems. 3. Rheology and fractality of the crystal network. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, v.75, n.11, p.1633-1636, 1998b.
- MARTIN, J.C.; BOUGNOUX, P.; ANTONIE, J.M.; LANSON, M.; COUET, C. Triacylglycerols structure of human colostrum and mature milk. *Lipids*, v.28, n.7, p.637-643, 1993.
- NEFF, W.E.; BYRDWELL, W.C.; STEIDELEY, K.R.; LIST, G.R.; SNOWDER, G. Triacylglycerol structure of animal tallow, potential food formulation fats, by high performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry. *J. Liq. Chrom. Rel. Technol.*, v.25, n.6, p.985-998, 2002.
- NOOR LIDA, H.M.D.; SUNDRAM, K.; SIEW, W.L.; AMINAH, A.; MAMOT, S. TAG composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein blends before and after chemical interesterification. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, v.79, n.10, p.1138-1143, 2002.
- O'BRIEN, R. D. *Fats and oils - Formulating and processing for applications*. Lancaster: Pa. Technomic Pub. Co., 1998. p.7-10, 33-36, 98-108.
- OSBORN, H.T.; AKOH, C.C. Structured lipids – novel fats with medical, nutraceutical, and food applications. *Compr. Rev. Food Sci. Food Safety*, v.3, n.1, p.93-103, 2002.
- PETRAUSKAITE, V.; DE GREYT, W.; KEKKENS, M.; HUIGHEBAERT, A. Physical and chemical properties of trans free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil blends. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, v.5, p.489-493, 1999.
- POUZET, A. Presentation of some results of the Concerted Action on the management of oilseed crops in the European Union. *OCL - Oleagineux Corps Gras Lipides*, v.6, n.1, p.6-21, 1996.
- RODRIGUES, J.N.; GIOIELLI, L.A. Chemical interesterification of milkfat-corn oil blends. *Food Res. Intern.*, v.36, n.2, p.149-159, 2003.
- ROUSSEAU, D.; MARANGONI, A.G.; JEFFREY, K.R. The influence of chemical interesterification on the physicochemical properties of complex fat systems 2. morphology and polymorphism. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, v.75, n.12, p.1833-1839, 1998.
- ROUSSEAU, D.; FORESTIERE, K.; HILL, A.R.; MARANGONI, A.G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 1. Melting behavior and triacylglycerol modifications. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, v.73, n.8, p.963-972, 1996.
- SUMMERS, L.M.K.; FIELDING, B.A.; ILIC, V.; QUINLAN, P.T.; FRAYN, K.N. The effect of triacylglycerol-fatty acid position on postprandial metabolism in subcutaneous adipose tissue. *Brit. J. Nutr.*, v.79, p.41-147, 1998.
- WILLIS, W.M.; MARANGONI, A.G. Assessment of lipase and chemically catalysed lipid modification strategies for the production of structured lipids. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, v.76, n.4, p.443-450, 1999.
- YANG T.K.; XU, X.B.; HE, C.; LI, L.T. Lipase-catalyzed modification of lard to produce human milk fat substitutes. *Food Chem.*, v.80, n.4, p.473-481, 2003.
- ZEITON, M.A.M.; NEFF, W.E.; LIST, G.R.; MOUNTS, T.L. Physical properties of interesterified fat blends. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, v.70, n.4, p.467-471, 1993.

Recebido para publicação em 27 de junho de 2005.

Aceito para publicação em 21 de março de 2006.