



Interesterificação e propriedades físicas de gorduras

Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli

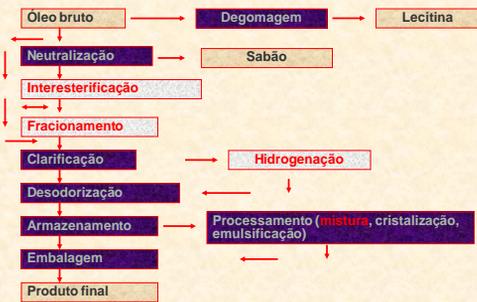


Métodos de modificação de óleos e gorduras

Segundo os níveis de intensidade:

- 1) Mistura (interação)
- 2) Fracionamento (físico)
- 3) Interesterificação (químico – éster)
 - a) Acidólise
 - b) Alcoólise
 - c) Transesterificação
- 4) Hidrogenação (químico – dupla ligação)

Fluxograma das etapas de refinação e modificação de óleos e gorduras



Interesterificação

**Redistribuição dos ácidos graxos
nos triacilgliceróis,
por métodos químicos ou
enzimáticos**

- Não forma gordura *trans*
- Não elimina gordura *trans*

**A principal vantagem da interesterificação
sobre a hidrogenação está relacionada à nutrição.**

ROUSSEAU, D., MARANGONI, A.J. Chemical interesterification of food lipids: theory and practice. In: AKOIH, C.C., MIN, D.B., eds. Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology. Boca Raton: CRC Press, 2007, p. 268-295.



**Amostras a 25°C de oleína de palma antes e após a
reação de interesterificação**



Amostras a 20°C da mistura binária de estearina de frango e TCM antes e após a interesterificação

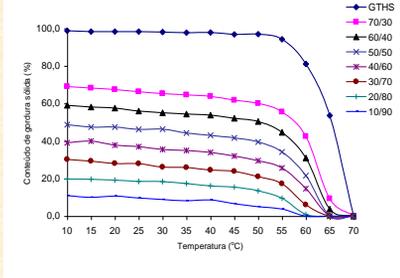
Resolução-RDC N° 360, de 23 de dezembro de 2003, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária:

Estabelece que os teores de isômeros trans nos produtos alimentícios sejam declarados, sendo que as empresas têm o prazo até 31 de julho de 2006 para se adequarem às exigências.

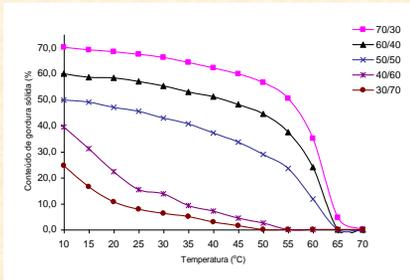
GIOIELLI, L.A. Desenvolvimento de bases gordurosas para margarinas cremosas por interesterificação. São Paulo, 1985. 145p. [Tese de Doutorado – FCF/USP].



Novo processo torna margarina mais natural
O Estado de São Paulo, agosto / 1985

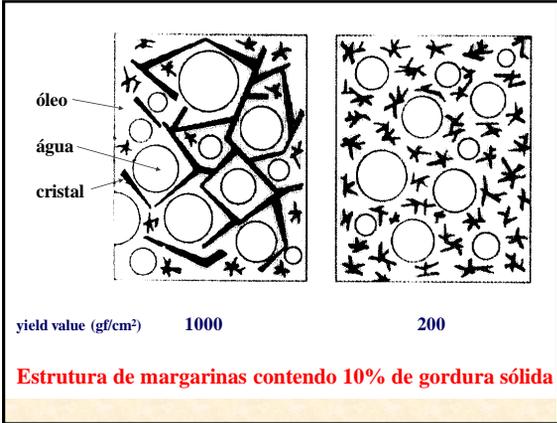


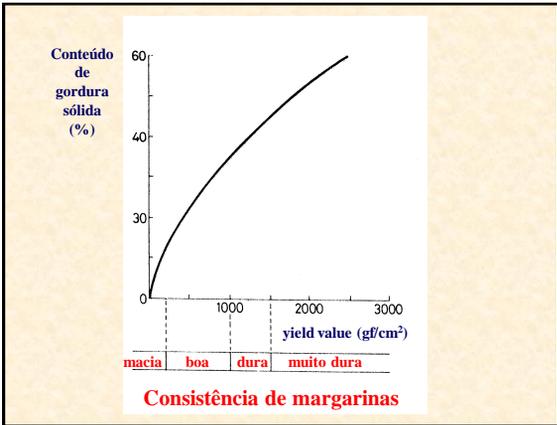
Conteúdo de gordura sólida para a gordura totalmente hidrogenada de soja e suas misturas binárias com óleo de linhaça



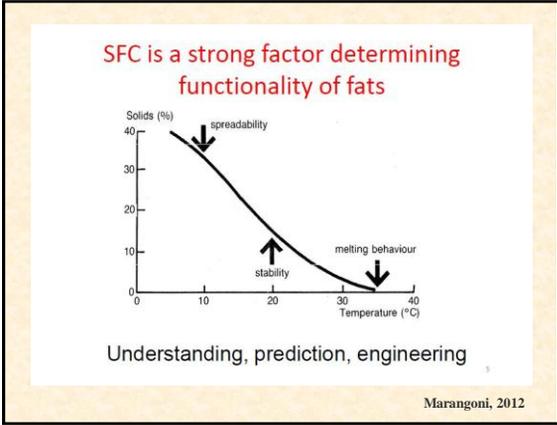
Conteúdo de gordura sólida das misturas binárias de gordura totalmente hidrogenada de soja com óleo de linhaça após a interesterificação química

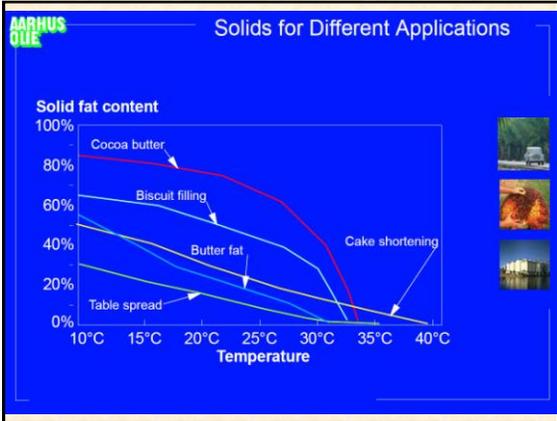
Propriedades físicas

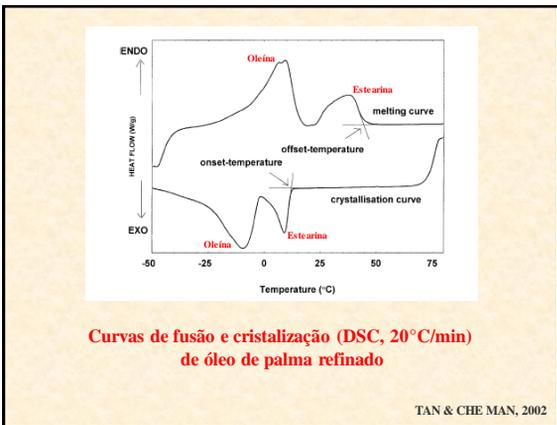


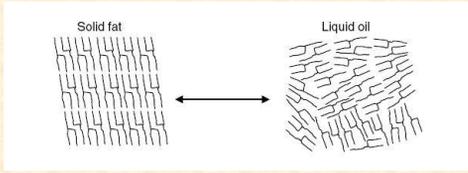






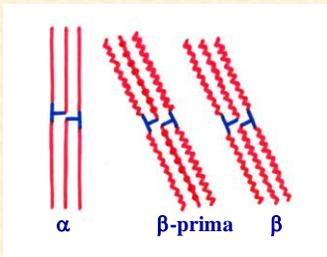






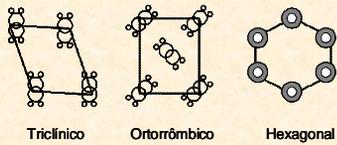
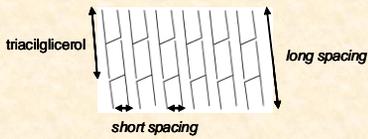
Triacilgliceróis nos estados sólido e líquido

McClements, 2005



Formas polimórficas para a triestearina

- α : cadeias verticais oscilantes
- β-prima : cadeias inclinadas com zig-zags adjacentes em planos diferentes
- β : cadeias inclinadas com todos zig-zags no mesmo plano



Tipos de empacotamento de cadeia referentes aos polimorfos β (triclinico), β* (ortorrômbico) e α (hexagonal)

The diagram illustrates the structural models for three forms of fat crystals: hexagonal (H) α -form, orthorhombic (O) β '-form, and triclinic (T_r) β -form. At the top, it shows a 'Unit cell' and a 'Subcell' with 'Long spacing (LS)' and 'short spacing (SS)' labels. Below, the hexagonal form is shown with a 244 nm long spacing. The orthorhombic form has a long spacing of 232 nm and a short spacing of 0.38 nm. The triclinic form has a long spacing of 216 nm and a short spacing of 0.39 nm.

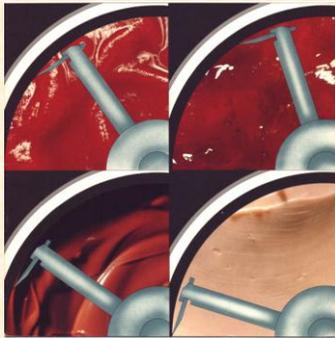
Espaços curtos das formas α , β' e β
Marangoni, 2008

The diagram shows the hierarchical structure of a fat crystal. At the 'microescala' (micro scale), it shows 'Bulk fat' and a 'Network' of crystals. At the 'nanoescala' (nano scale), it shows 'Agglomerate', 'nano-crystal', and 'Lamella'. Cryo-TEM images with 100 nm scale bars are provided for the agglomerate and nano-crystal levels.

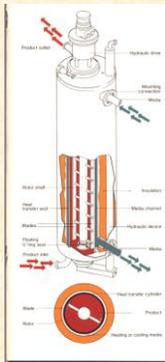
Diferentes níveis estruturais de uma gordura
Microscopia eletrônica de transmissão criogênica (cryo-TEM)
(Acevedo & Marangoni, 2010)

The image shows a cryo-TEM micrograph of triacylglycerol nanostructure. A schematic diagram indicates a layer thickness of 4.5 nm. Below the image, a box specifies 'Distance between layers' as 4-6 nm. Another box indicates '100%FHCO' with 'Cryo-TEM = 4.23 ± 0.56 nm' and 'SAXRD = 4.5 nm'.

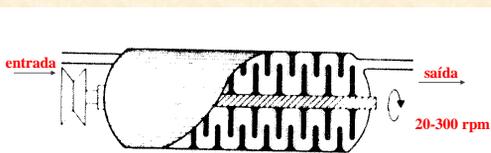
Nanoestrutura de triacilgliceróis
Marangoni, 2012



Trocador de calor tubular de superfície raspada



Trocador de calor tubular de superfície raspada



**Cristalizador
Unidade B - agitada**



Interesterificação química

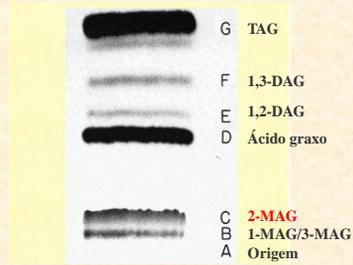
Composição em ácidos graxos de óleos e gorduras naturais

Ácidos graxos (%)	Óleo / Gordura					
	Soja	Milho	Manteiga de cacau	Homem	Porco	Frango
14:0	-	-	-	5,3	2,3	1,3
16:0	9,3	11,2	24,1	24,7	25,7	21,3
16:1	-	0,2	0,4	6,7	3,3	10,3
18:0	3,9	2,1	35,1	7,0	11,3	5,3
18:1	24,1	28,2	36,0	44,7	42,0	37,0
18:2	54,4	57,3	3,4	5,7	14,7	17,0
18:3	8,3	1,0	-	<1,0	<1,0	2,7
20:0	-	-	1,0	-	-	-

Distribuição de ácidos graxos em triacilgliceróis de óleos e gorduras naturais

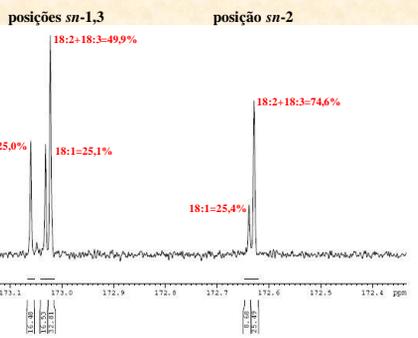
Óleo / Gordura	Posição sn-	Ácidos graxos (%)						
		16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0
Soja	1	13,8	-	5,9	22,9	48,4	9,1	-
	2	0,9	-	0,3	21,5	69,7	7,1	-
	3	13,1	-	5,6	28,0	45,2	8,4	-
	(%)	3,2	-	2,6	29,7	42,7	28,5	-
Milho	1	17,9	0,3	3,2	27,5	49,8	1,2	-
	2	2,3	0,1	0,2	26,5	70,3	0,7	-
	3	13,5	0,1	2,8	30,6	51,6	1,0	-
	(%)	6,9	16,7	3,2	31,3	40,9	23,3	-
Manteiga de cacau	1	34,0	0,6	50,4	12,3	1,3	-	1,0
	2	1,7	0,2	2,1	87,4	8,6	-	-
	3	36,5	0,3	52,8	8,6	0,4	-	2,3
	(%)	2,4	16,7	2,0	80,9	84,3	-	-

Análise regioespecífica de triacilgliceróis

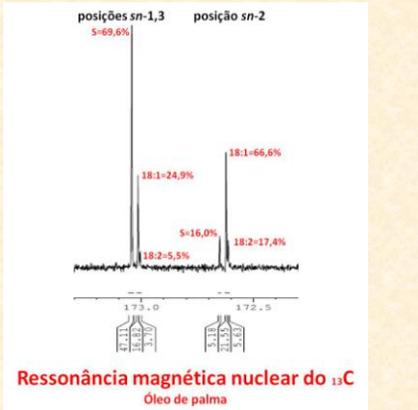


Hidrólise por lipase pancreática

www.cyberlipid.org

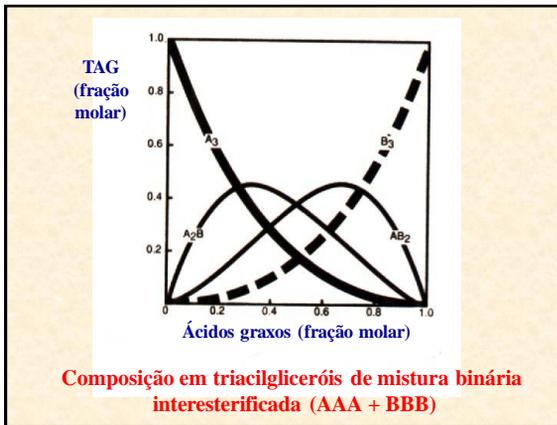


Ressonância magnética nuclear do ¹³C
Óleo de soja



Ressonância magnética nuclear do ¹³C
Óleo de palma





Distribuição de ácidos graxos em triacilgliceróis de óleos e gorduras interesterificados

		Ácidos graxos (%)						
Oleo / Gordura	Posição sn	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0
Soja	1	9,3	-	3,9	24,1	54,4	8,3	-
	2	9,3	-	3,9	24,1	54,4	8,3	-
	3	9,3	-	3,9	24,1	54,4	8,3	-
	(%)	33,3	-	33,3	33,3	33,3	33,3	-
Milho	1	11,2	0,2	2,1	28,2	57,3	1,0	-
	2	11,2	0,2	2,1	28,2	57,3	1,0	-
	3	11,2	0,2	2,1	28,2	57,3	1,0	-
	(%)	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3	-
Manteiga de cacau	1	24,1	0,4	35,1	36,0	3,4	-	1,0
	2	24,1	0,4	35,1	36,0	3,4	-	1,0
	3	24,1	0,4	35,1	36,0	3,4	-	1,0
	(%)	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3	-	33,3

**Composição em triacilgliceróis de óleo de soja
e manteiga de cacau,
naturais e interesterificados**

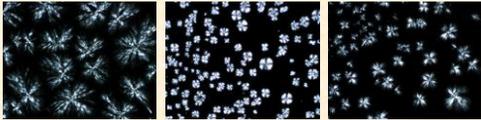
	Triacilglicerol (%)					
	SSS	SSI	SIS	SII	ISI	III
Óleo de soja						
natural	0,0	1,0	4,0	35,0	3,0	57,0
interesterificado	0,4	4,4	2,2	22,6	11,3	59,2
Manteiga de cacau						
natural	2,2	4,1	74,2	8,6	0,1	0,6
interesterificada	18,8	28,1	14,0	20,9	10,4	7,8

Catalisadores para interesterificação

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

**Inativação de catalisadores de
interesterificação**

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



Mistura Lipídios estruturados
 Química Enzimática

Estrutura cristalina a 20°C de lipídios estruturados a partir de óleo de peixe e gordura de palmiste (20:80)

Cristalização de gordura do leite a 30°C



Cristalização de gordura do leite interesterificada a 30°C

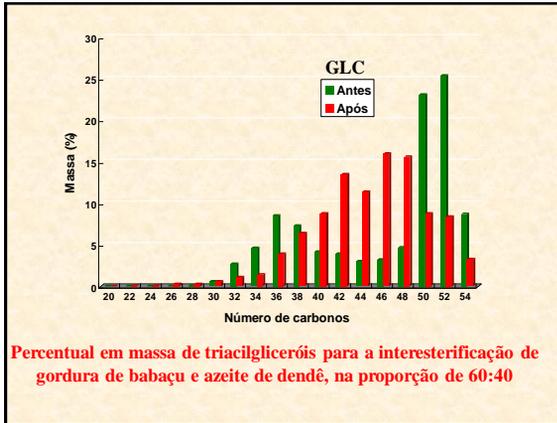


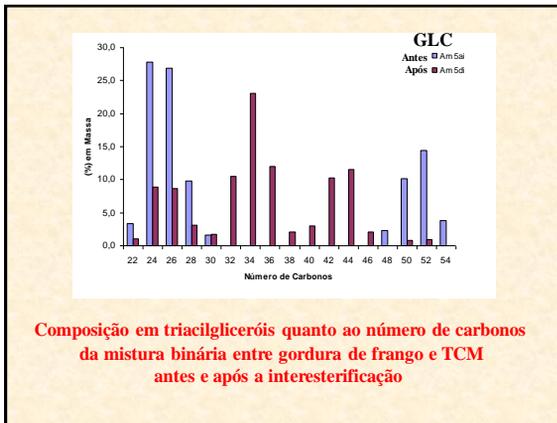
Cristalização da mistura de gordura do leite e óleo de girassol (70:30) a 20°C

Ponto de amolecimento (°C) = 31,3
 Conteúdo de gordura sólida (%) = 11,1
 Consistência (gf/cm²) = 207,5

Cristalização da mistura interesterificada de gordura do leite e óleo de girassol (70:30) a 20°C

Ponto de amolecimento (°C) = 32,0
 Conteúdo de gordura sólida (%) = 11,6
 Consistência (gf/cm²) = 509,1

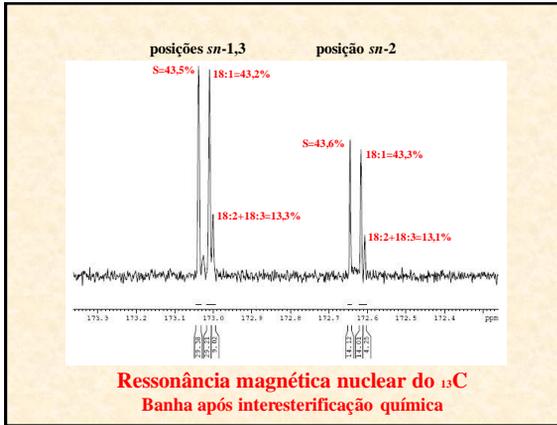


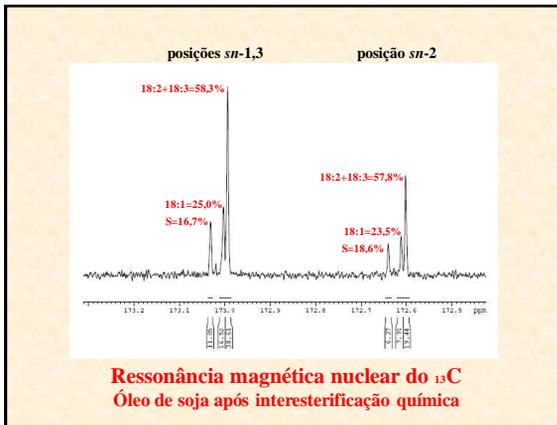


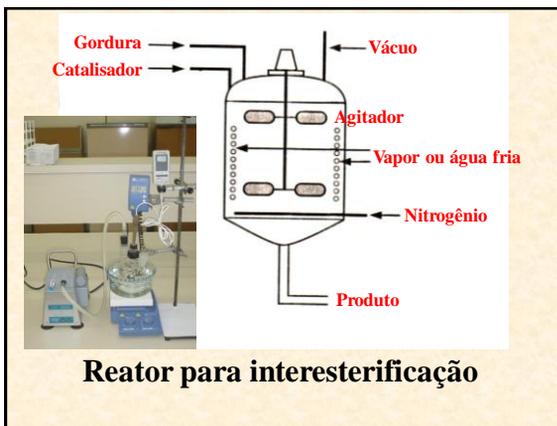
Composição da banha antes e após a interesterificação

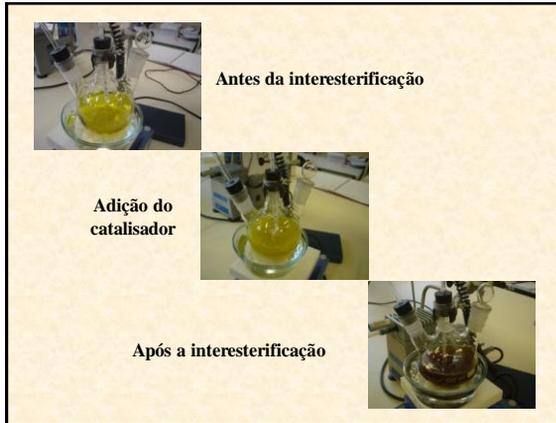
Ácido graxo	Antes (%)		Após (%)	
	Total	Posição <i>sn-2</i>	Total	Posição <i>sn-2</i>
	16:0	24,8	63,6	23,8
16:1	3,1	6,4	2,9	3,3
18:0	12,6	3,0	12,2	12,0
18:1	45,0	16,5	47,2	47,4
18:2	9,8	5,1	9,5	9,8
Outros	4,7	5,4	4,4	3,3

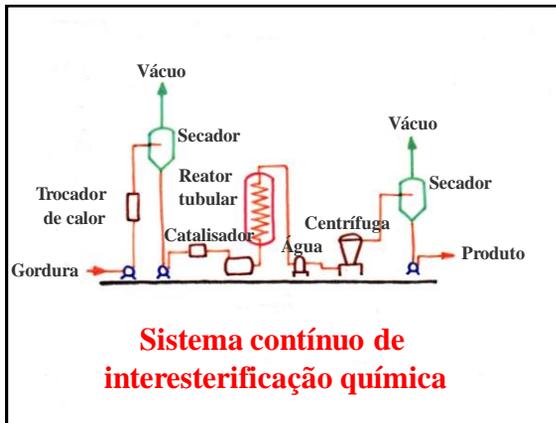
Hidrólise por lipase pancreática











Interesterificação química

Caprenina (Procter and Gamble)

- Composição em ácidos graxos (m/m):
8:0 = 22%; 10:0 = 27%; 22:0 = 51%
- Composição em triacilgliceróis:
C38 (8-8-22, ~ 22%); C40 (8-10-22, ~ 48%); C42 (10-10-22, ~ 24%)
- Gordura de baixo valor calórico (cerca de 5 kcal/g) com propriedades funcionais similares às da manteiga de cacau e utilizada em doces e coberturas para nozes, frutas e biscoitos

Interesterificação química

Salatrim (Nabisco), Benefat (Cultor)

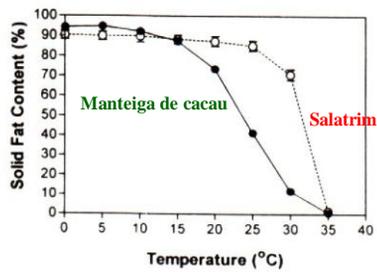
Short and long acyl triglyceride molecule

- Composição:

Ácidos graxos de cadeia curta: 2:0; 3:0; 4:0

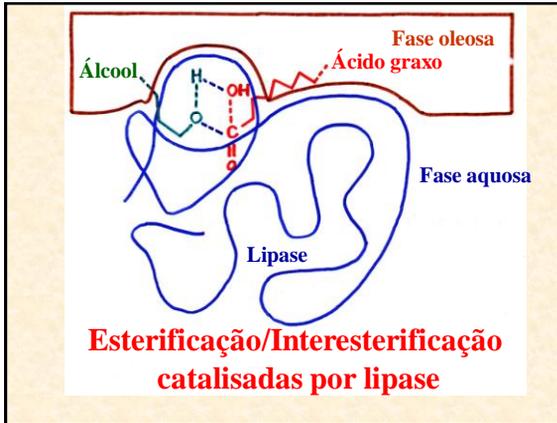
Ácidos graxos de cadeia longa: 16:0; 18:0

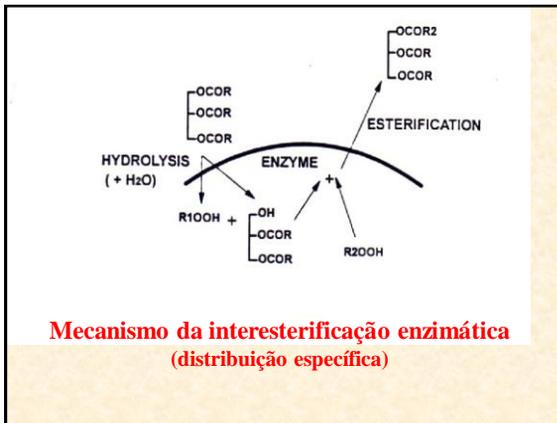
- Gordura de baixo valor calórico (cerca de 5 kcal/g), usada em chocolates (coberturas e recheios), laticínios, sorvetes e "snacks"

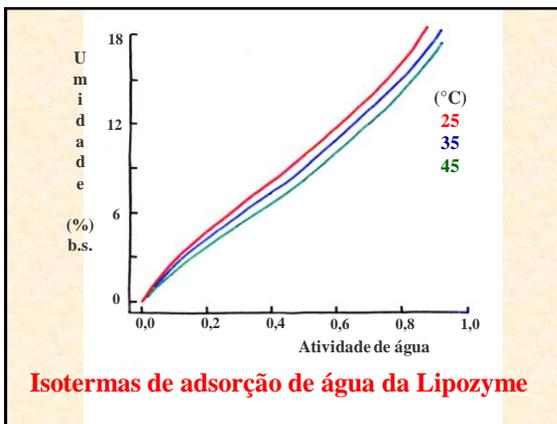


Curvas de sólidos de manteiga de cacau e Salatrim

Interesterificação enzimática







Processos descontínuos e contínuos

Enzimas mais utilizadas:

Lipozyme TL IM (lipase imobilizada de *Thermomyces lanuginosa*)

Lipozyme RM IM (lipase imobilizada de *Rhizomucor miehei*)

Novozyme 435 (lipase imobilizada de *Candida antarctica*)

Temperaturas: 45 - 90°C

Quantidade de enzima (descontínuos): 2 - 30%

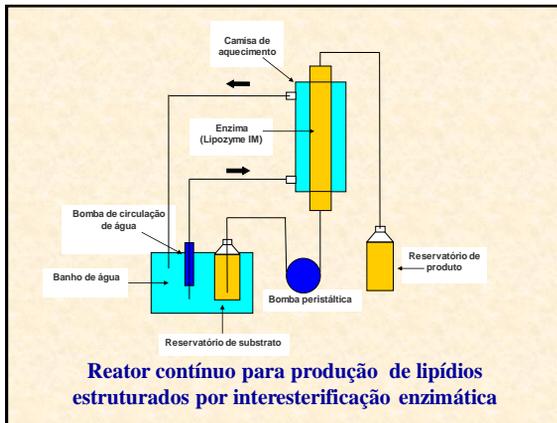
Solventes:

Descontínuos: nenhum (maioria) ou n-hexano

Contínuos: nenhum

Tempo de processos descontínuos: 1 - 72h

Tempos de residência (contínuos): 15 - 468 min

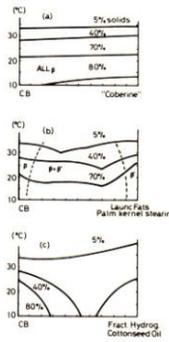


Reator contínuo para produção de lipídios estruturados por interesterificação enzimática



Reator contínuo para produção de lipídios estruturados por interesterificação enzimática

Compatibilidade de manteiga de cacau com outras gorduras



Interesterificação enzimática

Betapol

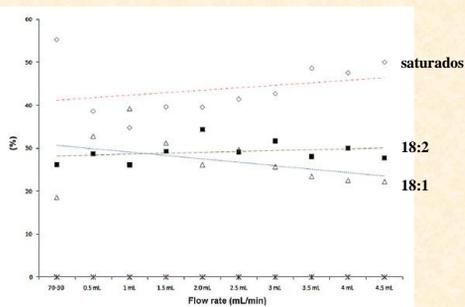
lipase *sn*-1,3



PPP = tripalmitina

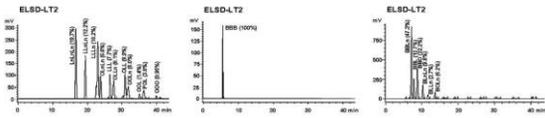
UUU = fonte de ácido oléico (óleo de girassol alto oléico) ou de ácido linoléico (óleo de soja)

Imita a distribuição dos ácidos graxos do leite humano para uso em fórmulas para crianças



Ácidos graxos na posição *sn*-2 de lipídios estruturados obtidos a partir de interesterificação enzimática contínua (Lipozyme TL IM) de banha e óleo de soja (70:30)

Interesterificação enzimática



Óleo de linhaça

Tributirina

Lípidios estruturados

Lípidios estruturados de óleo de linhaça e tributirina
Ação quimiopreventiva na hepatocarcinogênese

Comparação de custos

Custo (US\$ /ton)	Interesterificação	Interesterificação	Hidrogenação
	Química	Enzimática	
Investimento	6,5	3,7	9,0
Operação	21,0	34,7	48,7
Perdas de óleo	10,5	2,3	0,7
Custo total	38,0	40,7	58,4

Wim De Greyt, De Smet Group, 2004

Comparação

Interesterificação

Química

Enzimática

Vantagens

- | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> • Menor custo • Rápida • Fácil de aumentar a escala • Melhor adaptada para processos descontínuos | <ul style="list-style-type: none"> • Especificidade (por posições do glicerol e por ácidos graxos) • Reutilização de lipases imobilizadas • Condições de reação brandas • Melhor adaptada para processos contínuos • Refinação posterior mais simples • Menor formação de sub-produtos |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Comparação

Interesterificação

Química	Enzimática
Desvantagens	
<ul style="list-style-type: none"> • Não tem especificidade • Escurecimento do óleo • Maiores perdas de óleo (mín. 1,5%) • Catalisador tóxico (olhos, pele, vias respiratórias) • Formação de sub-produtos (ésteres metílicos, sabões, mono e diacilgliceróis) • Maiores perdas de tocoferóis 	<ul style="list-style-type: none"> • Custo das lipases • Mudanças de matéria-prima em processos contínuos • Difícil de aumentar a escala • Lenta • Migração acil (processos descontínuos lentos)

Identificação de gorduras modificadas

Gordura parcialmente hidrogenada:

Ácidos graxos *trans* (mesmo em misturas)

Gordura interesterificada:

Composição em triacilgliceróis
Análise regioespecífica ou estereoespecífica
Misturas?

Sociedade Brasileira de Cardiologia

Santos R.D., Gagliardi A.C.M., Xavier H.T., Magnoni C.D., Cassani R., Lottenberg A.M. et al. I Diretriz sobre o consumo de gorduras e saúde cardiovascular. Arq. Bras. Cardiol., v. 100, n.1, Supl.3, p.1-40, 2013.

Não há evidências científicas que permitam concluir o efeito do rearranjo de ácidos graxos na gordura interesterificada sobre parâmetros metabólicos e de desenvolvimento da aterosclerose e desfecho cardiovascular. Contudo, cabe ressaltar que há grande predominância de ácidos graxos saturados na gordura interesterificada de utilização industrial.

Recomendação: o consumo de gordura interesterificada pode alterar lípidos plasmáticos, e mais estudos são necessários para conclusões da ação dessa gordura sobre metabolismo dos humanos.

Metabolismo

Dados nutricionais mostram redução no consumo de ácidos graxos *trans* e leve aumento no consumo de ácidos palmítico e esteárico na última década.

A quantidade de gorduras interesterificadas consumida pela população é desconhecida.

É desconhecido quanto do consumo de ácidos palmítico e esteárico é proveniente de gorduras interesterificadas.

A maioria dos estudos não sugere que o consumo de gorduras interesterificadas tenha efeitos adversos no perfil das lipoproteínas.

Estudos que incorporam menos de 50% de gordura interesterificada em relação à gordura total normalmente não detectam efeitos adversos.

A avaliação pós-prandial de uma única refeição é muito menos informativa que a exposição dos indivíduos à gordura teste por 2-4 semanas, que permite adaptação às alterações na dieta.

Gorduras vegetais interesterificadas, com maior proporção de ácidos graxos saturados de cadeia longa na posição *sn-2*, são mais bem absorvidas por animais e crianças, mas não por adultos humanos.

A influência da gordura da dieta no metabolismo de glicose e insulina é afetada pelos indivíduos sob estudo: pessoas saudáveis são menos afetadas que aquelas com hiperlipidemia ou diabetes; jovens são menos afetados que idosos, mais sujeitos ao sobrepeso e diabetes.

A interpretação dos resultados é complicada pelas diferenças na quantidade de gordura na dieta, duração do período da dieta (máximo 4 semanas), pequena população envolvida e escolha do estudo metabólico.

É necessário investigar os efeitos de gorduras com diferentes composições posicionais, mas com características físicas similares, a fim de distinguir entre efeitos da composição posicional (proporção de ácidos palmítico e esteárico na posição *sn-2*) e das propriedades físicas.

É provável que diferenças nas características físicas de gorduras resultantes da interesterificação sejam os fatores determinantes do nível de lipemia pós-prandial, ao invés da posição dos ácidos graxos nos triacilgliceróis.

Pesquisa adicional é necessária para esclarecer os efeitos à saúde em longos períodos de gorduras interesterificadas usadas comercialmente.

Conclusão

A interesterificação química ou enzimática apresenta-se como importante método de modificação de óleos e gorduras, com a vantagem de não promover a formação de isômeros trans. Contudo, para atender as exigências do mercado, deverá ser associada aos outros métodos de modificação existentes, como a mistura, o fracionamento e a hidrogenação.

Bibliografia

- BERRY, S.E.E. Triacylglycerol structure and interesterification of palmitic and stearic acid-rich fats: an overview and implications for cardiovascular disease. *Nutrition Research Reviews*, v. 22, p. 3-17, 2009.
- GHOELLI, L.A. Lípidios estruturados. In: CURTI, R., POMPEIA, C., MIYASAKA, C.K., PROCÓPIO, J., eds. *Entendendo a gordura: os ácidos graxos*. São Paulo: Mamak, 2002, p. 457-465.
- MU, H., PORSGAARD, T. The metabolism of structured triacylglycerols. *Progress Lipid Research*, v. 44, p. 430-448, 2005.
- RIBEIRO, A.P.R., BASSO, R.C., GRIMALDI, R., GHOELLI, L.A., GONÇALVES, L.A.G. Instrumental methods for the evaluation of interesterified fats. *Food Analytical Methods*, v. 2, n. 4, p. 282-302, 2009.
- RODRIGUES, J.N., GHOELLI, L.A. Chemical interesterification of milkfat-corn oil blends. *Food Research International*, v. 36, n. 2, p. 149-159, 2003.
- SILVA, R.C., SOARES, F.A.S.M., LOURENÇO, M.B., SOARES, F.A.S.M., SILVA, K.C.G., GONÇALVES, M.L.A., GHOELLI, L.A. Structured lipids obtained by chemical interesterification of olive oil and palm stearin. *LWT - Food Science and Technology*, v. 43, n. 5, p. 752-758, 2010.
- SILVA, R.C., SOARES, F.A.S.M., HAZZAN, M., CAPACIA, I.R., GONÇALVES, M.L.A., GHOELLI, L.A. Continuous enzymatic interesterification of lard and soybean oil blend: effects of different flow rates on physical properties and acyl migration. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 76, n.1, p.23-28, 2012.
- SILVA, R.C., SOARES, F.A.S.M., FERNANDES, T.G., CASTELLS, A.L.D., SILVA, K.C.G., GONÇALVES, M.L.A., CHU, C.M., GONÇALVES, L.A.G., GHOELLI, L.A. Interesterification of lard and soybean oil blends catalyzed by immobilized lipase in a continuous packed bed reactor. *Journal American Oil Chemists' Society*, v. 88, n. 12, p. 1925-1933, 2011.
- SILVA, R.C., RIBEIRO, A.P.B., SOARES, F.A.S.M., CAPACIA, I.R., HAZZAN, M., SANTOS, A.O., CARDOSO, L.P., GHOELLI, L.A. Microstructure and thermal profile of structured lipids produced by continuous enzymatic interesterification. *Journal American Oil Chemists' Society*, v. 90, n. 5, p. 631-639, 2013.
- SOARES, F.A.S.M., SILVA, R.C., SILVA, K.C.G., LOURENÇO, M.B., SOARES, D.F., GHOELLI, L.A. Effect of chemical interesterification on physicochemical properties of blends of palm stearin and palm olein. *Food Research International*, v. 42, n. 9, p. 1287-1294, 2009.
- SOARES, F.A.S.M., SILVA, R.C., HAZZAN, M., CAPACIA, I.R., VICCOLA, E.R., MARUYAMA, J.M., GHOELLI, L.A. Chemical interesterification of blends of palm stearin, coconut oil, and canola oil: physicochemical properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, n. 6, p. 1461-1469, 2012.
- SOARES, F.A.S.M., OSÓRIO, N.M., SILVA, R.C., GHOELLI, L.A., FERREIRA-DIAS, S. Batch and continuous lipase-catalyzed interesterification of blends containing olive oil for *trans*-free margarine. *European Journal Lipid Science Technology*, v. 115, n. 4, p. 413-428, 2013.



www.fcf.usp.br

lagio@usp.br
