

UFRRJ

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

TESE

**INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO
DE PALMA E DO ÓLEO DE PALMISTE NA
PRESENÇA DO CATALISADOR HETEROGÊNEO
DAPTS-MCM-41**

Ormindo Domingues Gamallo

2015



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA E
DO ÓLEO DE PALMISTE NA PRESENÇA DO CATALISADOR
HETEROGÊNEO DAPTS-MCM-41

ORMINDO DOMINGUES GAMALLO

Sob a Orientação da Professora
Tatiana Saldanha

e Co-orientação do professor
Hélio Fernandes Machado Júnior

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos.

Seropédica, RJ
Junho de 2015

664.3 Gamallo, Ormino Domingues, 1972-
G186i Interesterificação química do óleo de
T palma e do óleo de palmiste na presença do
 catalisador heterogêneo DAPTS-MCM-41/
 Ormino Domingues Gamallo. - 2015.
 138 f.: il.

Orientador: Tatiana Saldanha.

Tese (doutorado) - Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Alimentos.

Bibliografia: f. 116-118.

1. Óleos vegetais - Teses. 2. Palmeira
oleaginosa - Processamento - Teses. 3.
Catálise heterogênea - Teses. 4. Processos
químicos - Teses. I. Saldanha, Tatiana,
1970- II. Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Alimentos. III.
Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

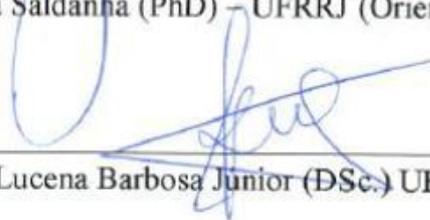
ORMINDO DOMINGUES GAMALLO

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências dos Alimentos**, no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de concentração Ciência dos Alimentos.

Tese aprovada em: 21/07/2015



Tatiana Saldanha (PhD) - UFRRJ (Orientador)



José Lucena Barbosa Junior (DSc.) UFRRJ



Mário Geraldo de Carvalho (DSc.) UFRRJ



Rosemar Antoniassi (Dra.) EMBRAPA - CTAA



Luciana Cardoso Nogueira (Dra.) IFRJ

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, meu bem maior, razão de tudo.

*Na convivência, o tempo não importa.
Se for um minuto, uma hora, uma vida.
O que importa é o que ficou deste minuto,
desta hora, desta vida...
Lembra que o que importa
é tudo que semeares colherás.
Por isso, marca a tua passagem,
deixa algo de ti,...
do teu minuto,
da tua hora,
da tua vida*

Mário Quintana

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Eneida, sempre presente, pela amizade, companheirismo e pela imensa paciência nos momentos difíceis. Jamais teria conseguido sem você.

Às minhas filhas Ana Clara e Mariana, pelo simples fato de vocês existirem.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade oferecida.

À minha Orientadora professora Dra. Tatiana Saldanha, pela presença indispensável e insubstituível, pela orientação, pelo apoio e estímulo na tomada de decisões, pela amizade, por acreditar na minha capacidade, por tudo. Uma Orientadora de verdade. Muito obrigado.

À minha amiga e professora Dra. Stella Regina Reis da Costa, por mais uma das muitas oportunidades oferecidas. Palavras nunca serão suficientes para demonstrar a minha gratidão.

Ao professor e amigo Dr. Hélio Fernandes Machado Júnior, pela amizade, respeito e também pela atenção e contribuição disponibilizada a este trabalho.

Ao Laboratório de Catálise do DEQ, em especial ao professor Lindoval Domiciano Fernandes, por disponibilizar o laboratório para a realização de boa parte deste trabalho.

Ao professor Mário Geraldo de Carvalho, pela realização das análises de RMN ^{13}C e pela grandiosa contribuição a este trabalho.

Ao futuro Dr. Juarez Vicente, pelas conversas proveitosas, pela troca de idéias e pela ajuda com os espectros de RMN.

À empresa Agropalma SA, pelo fornecimento das amostras de óleos de palma e palmiste e pelas análises de conteúdo de gordura sólida.

Ao técnico Wanderson e a Dra. Ivanilda Maria Augusta, pelo apoio nas análises de CG e HPLC.

Enfim, agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, mesmo aqueles que contribuíram de forma negativa, pois me ensinaram a vencer em meio às adversidades.

RESUMO

GAMALLO, Ormino Domingues. **Interesterificação química do óleo de palma e do óleo de palmiste na presença do catalisador heterogêneo DAPTS-MCM-41.** 2015. 120p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Instituto de Tecnologia. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

O papel dos lipídios na nutrição humana tem sido intensamente debatido nas últimas décadas. Este contexto reforça a preocupação com o controle da ingestão de gorduras *trans*, devido as suas implicações negativas à saúde. A interesterificação é uma alternativa importante para modificar a consistência dos óleos e gorduras sem provocar a formação de isômeros *trans*, como acontece no processo de hidrogenação parcial de gorduras. O processo de interesterificação química implica no uso de catalisadores como alquilatos metálicos, metais alcalinos e hidróxidos alcalinos em combinação com o glicerol. Tais catalisadores, além de altamente tóxicos, são extremamente suscetíveis à inativação por água e por ácidos graxos livres, bem como são afetados por peróxidos, dióxido de carbono e oxigênio, além de exigirem etapas adicionais no processo como a neutralização do catalisador cáustico. Os catalisadores heterogêneos apresentam-se como substitutos promissores dos catalisadores homogêneos. Tais catalisadores apresentam as vantagens como reduzir significativamente o número de etapas de purificação dos produtos, bem como a possibilidade de serem reutilizados, viabilizando a produção por processo contínuo. Este trabalho tem como objetivo principal a avaliação da reação de interesterificação química do óleo de palma, do óleo de palmiste e suas misturas na presença de catalisadores heterogêneos do tipo MCM-41 modificados com bases orgânicas. Para isto uma peneira molecular do tipo MCM-41 foi sintetizada e posteriormente funcionalizada com a base 3-etilenodiamino(trimetoxi)propil silano (DAPTS). Este material foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise textural, onde os resultados apontaram para uma boa síntese da peneira molecular e também mostraram o ancoramento da base na sua superfície. A avaliação das propriedades físicas dos produtos de reação foram realizadas através da determinação do conteúdo de gordura sólida (SFC) e do ponto de fusão, que revelaram mudanças significativas nestes parâmetro. A incompatibilidade apresentada pelas misturas foram minimizadas após a interesterificação. O índice de iodo e o perfil de ácidos graxos das misturas interesterificadas não apresentaram variação significativa, evidenciando assim que não ocorreram reações indesejáveis no processo. A composição triacilglicéridica e a distribuição de ácidos graxos nas posições *sn-1,3* e *sn-2* da estrutura do glicerol, das misturas interesterificadas, foram avaliadas e apresentaram diferenças significativas dos materiais de partida, principalmente quanto a presença de ácidos graxos saturados na posição *sn-2* do triacilglicerol, apontando mais uma vez para a atividade do catalisador DAPTS-MCM-41 na reação estudada.

Palavras-chave: Interesterificação, óleos vegetais e catálise heterogênea.

ABSTRACT

GAMALLO, Ormino Domingues. **Interesterification of palm oil and palm kernel oil blends catalyzed by DAPTS-MCM-41 as a heterogeneous base catalyst.** 2015. 120p. Thesis (Doctor in Science and Food Technology. Department of Technology, Agricultural Federal University of Rio De Janeiro, Seropédica, RIO DE JANEIRO, 2015.

The role of lipids in human nutrition has been intensely debated in recent decades. This context reinforces the concern with uncontrolled intake of *trans* fats because of their negative health implications. The interesterification is an important alternative to modify the consistency of oils and fats without causing the formation of *trans* isomers, as in the partial hydrogenation process of fats. The chemical interesterification process involves the use of metal catalysts such as alkylates, alkali metals and alkali hydroxides in combination with glycerol. Such catalysts, addition of highly toxic, are extremely susceptible to inactivation by water and free fatty acids, and are affected by peroxides, carbon dioxide and oxygen, and require additional process steps such as neutralization of the caustic catalyst. Heterogeneous catalysts are presented as promising substitutes for homogeneous catalysts. Such catalysts have the advantage to significantly reduce the number of product purification steps, as well as the possibility of being reused, thus enabling the production by continuous process. This work has as main objective the evaluation of chemical interesterification reaction of palm oil, palm kernel oil and mixtures thereof in the presence of heterogeneous catalysts of the MCM-41 type modified with organic bases. To this a molecular sieve of the MCM-41 type was synthesized and subsequently functionalized with the base 3-ethylenediamine (trimethoxy)propyl silane (DAPTS). This material was characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and textural analysis, where the results showed a good synthesis of molecular sieve and also showed the anchoring base on its surface. The evaluation of the physical properties of the reaction products were performed by determining the solid fat content (SFC) and the melting point, which show significant changes in these parameters. The incompatibility shown by the mixtures were minimized after interesterification. The iodine value and fatty acid profile of the interesterified blends showed no significant variation, showing so there were no undesirable reactions in the process. The triacylglycerídica composition of the interesterified blends were evaluated and showed significant differences of starting materials, especially for the presence of saturated fatty acids in sn-2 position of the triacylglycerol, pointing again to the activity of DAPTS-MCM-41 catalyst in the reaction studied.

KEY-WORDS: Interesterification, vegetable oils and heterogeneous catalysis.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

TAG	Triacilglicerol
AGT	Ácidos graxos <i>trans</i>
MCM	Mobil Crystalline Material
SBA	Santa Bárbara amorhous
DAPTS	3-etilenodiamino(trimetoxi)propil silano
°C	Graus Célsius
K	Graus Kelvin
Å	Ângstron
%	Porcentagem
g	Gramas
mg	miligrama
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
CN	Número de carbonos
ECN	Número de carbonos equivalentes
EI	Energia interna
FAME	Éster metílico de ácido graxo
PF	Ponto de fusão
DRX	Difração de raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
ASAP	Análise textural
CG-FID	Cromatografia a gás com detecção de ionização por chama
HTCG	Cromatografia a gás em altas temperaturas
HPLC	Cromatografia líquida de alta resolução
RMN	Ressonância magnética nuclear
SFC	Conteúdo de gordura sólida
MeONa	Metóxido de sódio
Cy	Ácido Caprílico
C	Ácido Cáprico
La	Ácido Láurico
M	Ácido Mirístico

P	Ácido Palmítico
S	Ácido Esteárico
O	Ácido Oleico
L	Ácido Linoleico
SSS	Trissaturado
SSU	Dissaturados
SUU	Monosaturado
UUU	Triinsaturado

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

FIGURA 1 – Difratoograma padrão da MCM-41.....	23
FIGURA 2 – Isoterma de adsorção/desorção de nitrogênio da MCM-41.....	24
FIGURA 3 – FTIR padrão da MCM-41.....	25

CAPÍTULO II

FIGURA 1 – Mecanismo envolvido no processo de hidrogenação parcial de óleos vegetais.....	42
FIGURA 2 – Mecanismos descritos para a reação de interesterificação química.....	56

CAPÍTULO III

FIGURA 1 – Condições de calcinação da MCM-41.....	72
FIGURA 2 – Incorporação de DAPTS na MCM-41 calcinada.....	72
FIGURA 3 – Esquema do aparato montado para a reação de interesterificação: Balão de três saídas (1); reator (2) e bomba de vácuo (3).....	75
FIGURA 4 – Representação esquemática da MCM-41.....	79
FIGURA 5 – Difraogramas da MCM-41 calcinada e da MCM-41 funcionalizada com DAPTS.....	80
FIGURA 6 – Espectros de FTIR da MCM-41 calcinada e da MCM-41 funcionalizada com DAPTS.....	81
FIGURA 7 – Isotermas de adsorção/desorção da MCM-41 calcinada.....	82
FIGURA 8 – Isotermas de adsorção/desorção da MCM-41 funcionalizada com DAPTS.....	83
FIGURA 9 – Curva de iso-sólidos das misturas antes da interesterificação.....	87

FIGURA 10 – Curva de iso-sólidos das misturas após a interesterificação..... **88**

FIGURA 11 – Variação do ponto de fusão em função da composição de ácidos graxos saturados de cadeia longa..... **89**

CAPÍTULO IV

FIGURA 1 – Perfil de ácidos graxos do Óleo de Palma utilizado no experimento..... **100**

FIGURA 2 – Perfil de ácidos graxos do Óleo de Palmiste utilizado no experimento..... **101**

FIGURA 3 – Cromatograma do óleo de palma obtido por RP HPLC..... **106**

FIGURA 4 – Cromatograma do óleo de palmiste obtido por RP HPLC..... **106**

FIGURA 5 – Espectro de ^{13}C RMN, referente à composição dos grupos acil saturados e insaturados nas posições *sn-1,3* e *sn-2* do óleo de palma puro..... **112**

FIGURA 6 – Espectro de ^{13}C RMN, referente à composição dos grupos acil saturados e insaturados nas posições *sn-1,3* e *sn-2* da fração 80:20..... **112**

FIGURA 7 – Espectro de ^{13}C RMN, referente à composição dos grupos acil saturados e insaturados nas posições *sn-1,3* e *sn-2* da fração 60:40..... **113**

FIGURA 8 – Espectro de ^{13}C RMN, referente à composição dos grupos acil saturados e insaturados nas posições *sn-1,3* e *sn-2* da fração 50:50..... **113**

FIGURA 9 – Espectro de ^{13}C RMN, referente à composição dos grupos acil saturados e insaturados nas posições *sn-1,3* e *sn-2* da fração 40:60..... **114**

FIGURA 10 – Espectro de ^{13}C RMN, referente à composição dos grupos acil saturados e insaturados nas posições *sn-1,3* e *sn-2* da fração 20:80..... **114**

FIGURA 11 – Espectro de ^{13}C RMN, referente à composição dos grupos acil saturados e insaturados nas posições *sn-1,3* e *sn-2* do óleo de palmiste puro..... **115**

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

TABELA 1 – Estruturas e pontos de fusão dos ácidos oléico, elaídico e esteárico..	08
TABELA 2 – Principais ácidos graxos saturados.....	09
TABELA 3 – Principais ácidos graxos insaturados.....	10
TABELA 4 – Principais fontes de ácidos graxos.....	11
TABELA 5 – Composição média de ácidos graxos presentes no óleo de palma.....	14
TABELA 6 – Composição triglicéridica do óleo de palma em termos de número de carbonos.....	15
TABELA 7 – Composição individual de triacilgliceróis do óleo de palma.....	16
TABELA 8 – Propriedades físicas do óleo de palma.....	17
TABELA 9 – Composição média de ácidos graxos presentes no óleo de palmiste..	18
TABELA 10 – Composição triacilglicéridica do óleo de palmiste, em termos de número de carbonos.....	19
TABELA 11 – Composição triacilglicéridica individual do óleo de palmiste.....	20
TABELA 12 – Propriedades físicas do óleo de palmiste.....	21

CAPÍTULO II

TABELA 1 – Catalisadores utilizados na interesterificação química.....	49
---	-----------

CAPÍTULO III

TABELA 1 – Especificações das matérias primas utilizadas.....	74
TABELA 2 – Planejamento experimental das misturas.....	75

TABELA 3 – Resultados obtidos através do software MOPAC 2005.....	78
TABELA 4 – Propriedades texturais da MCM-41 e da DAPTS-MCM-41.....	82
TABELA 5 – Composição em ácidos graxos das misturas de óleo de palma e óleo de palmiste, antes e após a interesterificação.....	84
TABELA 6 – Índice de iodo das misturas, antes e após da interesterificação.....	85
TABELA 7 – Conteúdo de gordura sólida das misturas de óleo de palma e óleo de palmiste, antes e depois da interesterificação.....	86
TABELA 8 – pontos de fusão das misturas, antes e após da interesterificação.....	89

CAPÍTULO IV

TABELA 1 – Planejamento experimental das misturas.....	98
TABELA 2 – Composição em TAG dos óleos de palma e palmiste e suas frações, antes e após a interesterificação, obtidas por HTCG.....	102
TABELA 3 – Simbologia adotada para a identificação dos ácidos graxos.....	105
TABELA 4 – Composição em TAG das amostras.....	107
TABELA 5: Composição dos grupos de TAG das frações obtidas.....	110

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	01
OBJETIVOS	05
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	05

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. ÓLEOS E GORDURAS	07
2. MODIFICAÇÕES EM ÓLEOS E GORDURAS	12
3. ÓLEO DE PALMA	12
3.1 . Composição e Propriedades Físicas do Óleo de Palma	13
4. ÓLEO DE PALMISTE	17
4.1. Composição e Propriedades Físicas do Óleo de Palmiste	17
5. CATALISADORES HETEROGÊNEOS	21
5.1. Síntese da MCM-41.....	22
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	26

CAPÍTULO 2

PRODUÇÃO DE GORDURAS MODIFICADAS VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA: MODIFICAÇÕES A CAMINHO DA QUÍMICA VERDE

RESUMO.....	35
ABSTRACT	35
1. INTRODUÇÃO	36
2. A QUÍMICA VERDE.....	37
3. TECNOLOGIAS UTILIZADAS NA MODIFICAÇÃO DE GORDURAS UTILIZADAS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS	41
3.1. Hidrogenação Parcial	41
3.2. Fracionamento	44
3.3. Interesterificação	45
3.3.1. Interesterificação Enzimática.....	46
3.3.2. Interesterificação Química	48
4. VANTAGENS DA CATÁLISE HETEROGÊNEA	54
5. A INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA	55
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

CAPÍTULO 3

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO CATALISADOR BÁSICO HETEROGÊNEO DAPTS-MCM-41 NA REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEO DE PALMA E ÓLEO DE PALMISTE

RESUMO.....	68
ABSTRACT	68
1. INTRODUÇÃO	69
2. MATERIAIS E MÉTODOS	71
2.1. Determinação do raio cinético da molécula reagente	71
2.2. Preparo do catalisador	71
2.3. Caracterização do catalisador	73
2.3.1. Difração de raios X (DRX)	73
2.3.2. Análise textural (ASAP)	73
2.3.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	73
2.4. Interesterificação	74
2.4.1. Pré-tratamentos	76
2.4.2. Reação de interesterificação	76
2.5. Perfil de ácidos graxos (CG-FID)	76
2.6. Índice de iodo (Wijis).....	77
2.7. Conteúdo de gordura sólida (TD RMN).....	77
2.8. Ponto de fusão	77
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
3.1. Cálculo do diâmetro cinético	78
3.2. Caracterização da MCM-41	78
3.2.1. Difração de raios X (DRX).....	78
3.2.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	80
3.2.3. Análise textural (ASAP).....	81
3.3. Interesterificação	83
3.3.1. Perfil de ácidos graxos (CG-FID).....	83
3.3.2. Conteúdo de gordura sólida (RMN)	85
3.3.3. Ponto de fusão	88
4. CONCLUSÕES.....	90
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

CAPÍTULO 4

INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA E DO ÓLEO DE PALMISTE NA PRESENÇA DO CATALISADOR DAPTS-MCM-41. DISTRIBUIÇÃO REGIOESPECÍFICA E COMPOSIÇÃO EM TRIACILGLICERÓIS

RESUMO.....	95
ABSTRACT	95

1. INTRODUÇÃO	96
2. MATERIAIS E MÉTODOS	98
2.1. Matérias-primas.....	98
2.2. Pré tratamentos.....	99
2.3. Reação de interesterificação	99
2.4. Composição em triacilgliceróis (HTCG)	99
2.5. Composição em triacilgliceróis (HPLC)	99
2.6. Análise da distribuição regioespecífica dos ácidos graxos	100
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	100
4. CONCLUSÕES	116
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
CONCLUSÕES FINAIS	119
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	120

INTRODUÇÃO:

Os óleos e gorduras desempenham funções importantes na dieta humana. Possuem alto valor calórico, são carreadores de vitaminas lipossolúveis, como por exemplo, as vitaminas A, D, E e K ((PULIGUNDLA *et al.*, 2012), agem na formação do tecido adiposo, melhoram as características sensoriais dos alimentos e ainda são fontes de ácidos graxos essenciais, como os ácidos linoléico e linolênico, que estão envolvidos nas funções do sistema nervoso, imunológico e cardiovascular (BHALLA *et al.*, 2009; KARLESKIND, 1996; GURR & HARWOOD, 2002).

A tecnologia de modificação de óleos e gorduras tem despertado bastante interesse nas últimas décadas (VILLENEUVE, 2013; ASIF, 2013; PULIGUNDLA *et al.*, 2012), uma vez que as matérias primas envolvidas são obtidas de fontes naturais e renováveis, além de ser uma tecnologia aplicável em diferentes indústrias, como as indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias. Mundialmente é estimada uma produção anual de óleos e gorduras de aproximadamente 132 milhões de toneladas (GUNSTONE, 2011).

Os óleos e gorduras naturais podem se apresentar como produto único ou como constituinte de uma mistura diversa. Seus componentes mais expressivos são os triacilgliceróis (TAGs), com suas propriedades físicas diretamente associadas à composição e distribuição das unidades acilas constituintes (CASTRO *et al.*, 2004). Em alguns casos as características desses compostos necessitam de modificações para adequá-los a uma determinada aplicação. Desta forma, o setor industrial de óleos e gorduras desenvolveu diferentes tecnologias para manipular a composição e a posição das misturas de triacilgliceróis (GUNSTONE, 2011; HAMMOND & GLATZ, 1988; CASEY & MACRAE, 1992).

As gorduras modificadas têm sido largamente empregadas na produção de diversos alimentos, como margarinas, coberturas de chocolate, biscoitos, produtos de panificação, sorvetes, massas e batatas “chips”, entre outros (RIBEIRO *et al.*, 2007).

A maioria dos produtos alimentícios disponíveis no mercado que utiliza gorduras modificadas como matéria prima contém em sua composição ácidos graxos *trans* (AGT). Os AGT estão presentes naturalmente em gorduras. O processo de biohidrogenação na flora microbiana de ruminantes dá origem a teores de AGT variando entre 1,5 a 6,5% na carne e no leite desses animais. Estima-se que 2 a 8% dos AGT da dieta humana sejam provenientes desta fonte (MARQUES *et al.*, 2009, LARQUÉ *et al.*, 2001). Isômeros *trans* também são formados no processo de desodorização de óleos vegetais (0,5 a 7%) e em operações de fritura de alimentos (0,5 a 35%) (MARTIN *et al.*, 2005; HUNTER, 2005).

Entretanto, os AGT são originados principalmente através da hidrogenação catalítica parcial de óleos vegetais ou marinhos (APPLEWHITE, 1981). Cerca de 90% dos AGT em alimentos derivam-se deste processo (KOK *et al.*, 1999; MAYAMOL *et al.*, 2004; LIST, 2004, MARQUES *et al.*, 2009).

As principais preocupações com os efeitos dos AGT na saúde têm aumentado, uma vez que estes isômeros são estruturalmente similares às gorduras saturadas, modificando as funções metabólicas das gorduras poli-insaturadas e competindo com os ácidos graxos essenciais em vias metabólicas complexas (AUED-PIMENTEL *et al.*, 2003, VALENZUELA, 1995).

Os AGT foram incluídos entre os lipídios que atuam como fatores de risco para doença arterial coronariana, modulando a síntese do colesterol e suas frações e atuando sobre os eicosanóides. Diversos estudos têm sugerido uma relação direta entre os mesmos e o aumento do risco de doenças vasculares (MICHA & MOZAFFARIAN, 2009).

Como alternativa tecnológica ao processo de hidrogenação parcial, o processo de interesterificação viabiliza a produção de óleos e gorduras com funcionalidades específicas, sem a formação de isômeros *trans* (RIBEIRO *et al.*, 2007). Devido à crescente preocupação com o impacto nutricional dos AGT na saúde, a interesterificação tem-se mostrado um método bastante eficiente para preparação de gorduras plásticas com baixos teores de isômeros *trans* ou mesmo ausência destes compostos (NORIZZAH *et al.*, 2004). Ao contrário da hidrogenação, este processo não promove a isomerização de ligações duplas dos ácidos graxos e não afeta o grau de saturação dos mesmos (RODRIGUES, 2006).

O processo de interesterificação permite modificações físicas no comportamento de óleos e gorduras, oferecendo contribuições importantes para o aumento e otimização do uso dos mesmos nos produtos alimentícios (RIBEIRO *et al.*, 2007; RODRIGUES, 2006). Este processo pode ser aplicado para influenciar o comportamento durante a fusão, fornecendo características físicas desejadas em temperatura ambiente e de refrigeração. Também é utilizado para melhorar o comportamento cristalino, de forma a facilitar os processos de produção, bem como diminuir a tendência à recristalização durante a vida útil do produto.

A interesterificação química oferece uma importante alternativa para modificar o comportamento de óleos e gorduras, sem alterar as cadeias acílicas do material de partida. As alterações nas propriedades de solidificação e fusão dos óleos e gorduras interesterificadas são ocasionadas pelas mudanças relativas dos componentes glicéricos, após o rearranjo das cadeias acílicas (RIBEIRO *et al.*, 2007). Trata-se da substituição de ácidos graxos esterificados ao glicerol pela reação química entre um triacilglicerol e um ácido graxo ou entre dois triacilgliceróis. Com a formação do novo triacilglicerol, novas propriedades sensoriais, físicas e químicas são adquiridas.

Na interesterificação química (processo largamente utilizado), o catalisador empregado com maior frequência é o metóxido de sódio (MeONa), embora outras bases, ácidos e metais estejam disponíveis. Alquilatos de sódio são reconhecidamente os catalisadores mais ativos, inclusive a temperaturas relativamente baixas, entre 50 e 90 °C (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995). No processo químico, óleos e gorduras, isentos de umidade, são aquecidos e o catalisador é adicionado em proporções apropriadas (0,1 a 0,5%), de forma a ocorrer sua rápida e completa dispersão na matéria-prima. A reação é conduzida por intervalo de tempo pré-determinado e finalizada mediante a adição de água, que promove a inativação do catalisador. Fatores que podem influenciar a reação incluem intensidade de agitação, temperatura e tamanho de partícula do catalisador (SREENIVASAN, 1978).

Um inconveniente na interesterificação química é que estes catalisadores são extremamente suscetíveis à destruição por água e por ácidos graxos livres, bem como são afetados por peróxidos, dióxido de carbono e oxigênio. Além disso, estes catalisadores são extremamente tóxicos e reativos, o que requer cuidados especiais de armazenamento e manuseio (ROZENDAAL, 1992). Outro inconveniente é a necessidade de etapas posteriores à reação, como neutralização e sucessivas lavagens com água, necessárias para inativação e separação do catalisador.

Na literatura estão descritos dois mecanismos para a reação de interesterificação química: O mecanismo de adição à carbonila e o mecanismo de condensação de Claisen. Apesar de serem dois mecanismos distintos, deve-se salientar que são caminhos diferentes de se obter o carbânion glicerato (MARAGONI & ROUSSEAU, 1995).

Carbânions são importantes intermediários em muitas reações orgânicas de interesse industrial em química fina, como as reações de síntese de vários tipos de fármacos, corantes, produtos de perfumaria, etc. Os carbânions são formados por abstração de um próton de uma ligação C-H de uma molécula orgânica por uma base (MARCH, 1990). Na maioria dos processos industriais que envolvem estas reações são utilizadas bases inorgânicas ou orgânicas como catalisadores homogêneos, sendo que freqüentemente se torna necessária a utilização de quantidades superiores à estequiométrica destas bases para manter o meio básico (ONO, 2003; HATTORI, 2001).

Alguns exemplos de reações orgânicas onde estão envolvidos carbânions como intermediários são: isomerização de alcenos e alcinos, hidrogenação, aminação, condensações aldólicas, adição de Michael, condensação de Knoevenagel e adição conjugada de álcool. Dentre estas, a condensação aldólica é muito importante por envolver a formação de ligações carbono-carbono e, geralmente, resultarem em moléculas apresentando estruturas mais complexas que os reagentes (MARCH, 1990; ONO, 2003; HATTORI, 2001; CLIMENT *et al.*, 1995; BABA *et al.*, 2000; ROELOFS *et al.*, 2001; BIGI *et al.*, 1999; JAENICKE *et al.*, 2000).

A utilização de bases como catalisadores homogêneos nos processos industriais geralmente causa sérios problemas relacionados à corrosão dos equipamentos e de poluição ambiental. Geralmente a separação dos catalisadores homogêneos do meio reacional é uma etapa muito onerosa do processo. A utilização de quantidades acima da estequiométrica de bases resulta em resíduos formados pela neutralização destas bases que são altamente poluentes. Uma tecnologia mais limpa para a produção de gordura interesterificada, que evitaria estes problemas, é a substituição dos catalisadores homogêneos por sólidos básicos, que atuariam como catalisadores heterogêneos.

Em 1992 cientistas da Mobil Corporation descobriram uma peneira molecular mesoporosa com ordenação hexagonal, preparada com um surfactante catiônico (KRESGE *et al.*, 1992). O arranjo de poros deste material possui uma distribuição uniforme do tamanho de poros entre 15 e 100 Å. Este catalisador ficou conhecido como Mobil Crystalline of Materials, ou MCM-41.

Seis anos mais tarde, em 1998, pesquisadores da Universidade da Califórnia, em Santa Barbara, nos Estados Unidos, anunciaram a produção de uma peneira molecular mesoporosa apresentando um elevado valor de diâmetro de poros, entre 46 e 300 Å, arranjo de poros hexagonal, volume de poros e área superficial elevados (ZHAO *et al.*, 1998), sendo o acesso aos sítios ácidos de seu sistema de poros mais acessível às moléculas volumosas. Esse novo material foi nomeado como Santa Barbara Amorphous ou SBA-15.

A MCM-41 apresenta estrutura hexagonal bem ordenada, com tamanho de mesoporos de até aproximadamente 100 Å e paredes espessas na faixa de 31 a 64 Å, que conferem a este material uma boa estabilidade hidrotérmica. Esse fator garante que, sob as condições úmidas e de elevada temperatura do processo de refino, o catalisador mantenha as suas características estruturais.

Devido a sua elevada área superficial, as peneiras moleculares mesoporosas, como a MCM-41 e a SBA-15 podem ser utilizadas como suportes para óxidos básicos e para ancorar moléculas orgânicas apresentando propriedades básicas, como aminas e hidróxido de sais de amônio quaternários (LIN *et al.* 1999; RODRIGUEZ *et al.*, 2000; CHOUDARY *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 2006; KAO *et al.*, 2008). Além disto, existem relatos na literatura sobre a geração de propriedades básicas nestes materiais apresentando alumínio em sua estrutura por substituição isomorfa (JEANICKE *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2006; VINU *et al.*, 2004; WAN *et al.*, 2004) e pela utilização de cátions de compensação apresentando raio iônico elevado (GUO *et al.*, 2006; CALABRO *et al.*, 1996; OLIVEIRA *et al.*, 2009; MARTINS *et al.*, 2006;). As amostras preparadas desta forma devem apresentar propriedades básicas e elevada área superficial, tendo grande potencial para aplicação como catalisadores heterogêneos. O fato do diâmetro de poros poder ser controlado e a possibilidade de produzir materiais apresentando níveis de basicidade diferentes devem permitir o ajuste das propriedades destes sólidos para catalisar diversos tipos de reações que exigem níveis de força básica distintos ou que envolvam moléculas de diâmetros cinéticos maiores.

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a atividade da peneira molecular MCM-41 com propriedades básicas na reação de interesterificação dos óleos de palma e palmiste, bem como suas misturas, viabilizando assim uma tecnologia mais limpa para a produção de gorduras modificadas, isentas de isômeros *trans*. Para adquirir propriedades básicas, a MCM-41, previamente sintetizada, foi submetida à incorporação da base orgânica 3-etilenodiamino(trimetoxi)propil silano (DAPTS). O produto desta reação (DAPTS-MCM-41) foi caracterizado por técnicas de difração de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio e espectroscopia no infravermelho (FTIR).

OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese foi avaliar a atividade do catalisador heterogêneo DAPTS-MCM-41 frente à reação de interesterificação dos óleos de palma e palmiste em diferentes composições.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar a peneira molecular MCM-41 e promover a incorporação da base orgânica DAPTS.
2. Caracterizar o catalisador DAPTS-MCM-41 através da difratometria de raios X, espectroscopia no infravermelho e análise textural.
3. Identificar as características físicas e químicas dos óleos de palma, palmiste e suas misturas (Composição em ácidos graxos, índice de iodo, conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão)
4. Promover a reação de interesterificação dos óleos de palma, palmiste e suas misturas, na presença do catalisador DAPTS-MCM-41.
5. Identificar as características físicas e químicas dos produtos de reação e avaliar as alterações ocorridas frente aos respectivos materiais de partida.
6. Avaliação dos produtos de reação em termos de composição de triacilgliceróis e distribuição regioespecífica das unidades acilas constituintes, antes e após a reação de interesterificação.

CAPÍTULO I
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. ÓLEOS E GORDURAS:

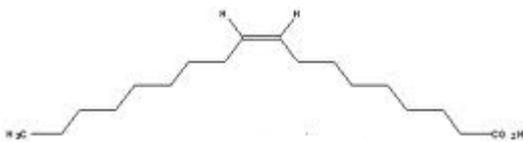
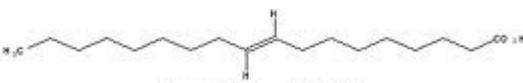
Óleos e gorduras comestíveis são fontes de nutrientes essenciais da dieta humana, fornecendo ácidos graxos essenciais e energia. São responsáveis pela consistência e características de fusão específicas aos produtos que os contêm, contribuindo para a sensação de saciedade após a alimentação, além de conferir sabor aos alimentos (INSTITUTE OF SHORTENING AND EDIBLE, 2006). Atuam como meio de transferência de calor durante o processo de fritura (REDA & CARNEIRO, 2007), agem como veículo de vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K) e também são responsáveis pelo aroma (PULIGUNDLA *et al.*, 2012; CLAUSS, 1996). Além disso, os lipídios afetam a estrutura, estabilidade, aroma, qualidade de estocagem, características sensoriais e visuais dos alimentos (BHALLA *et al.*, 2009; KARLESKIND, 1996; GURR & HARWOOD, 2002).

Os óleos e gorduras são formados, na sua maioria, por triacilgliceróis, obtido a partir da esterificação de uma estrutura do glicerol com ácidos graxos.

Os ácidos graxos são as unidades fundamentais da maioria dos lipídios. São ácidos orgânicos monocarboxílicos de cadeia normal, com o seu grupo carboxila ligado a uma cadeia alquílica contendo de quatro a vinte e quatro átomos de carbono. Esta cadeia pode ser classificada como curta (4 a 6 átomos de carbono), média (8 a 12 átomos de carbono) e longa (acima de 12 átomos de carbono), podendo ainda ser saturada ou insaturada. Quando insaturada, a cadeia ainda pode ser diferenciada pelo número de insaturações e pela posição destas na cadeia. Quase todos os ácidos graxos possuem um número par de átomos de carbono, sendo os mais abundantes os ácidos graxos com 16 carbonos e com 18 carbonos.

Ácidos graxos saturados são menos reativos e apresentam ponto de fusão superior em relação ao ácido graxo correspondente de mesmo tamanho de cadeia com uma ou mais ligações duplas. Ácidos graxos insaturados podem existir nas configurações *cis* e *trans*, com diferentes propriedades físico-químicas. Por suas características estruturais, os ácidos graxos na forma *trans* (AGT) têm ponto de fusão mais elevado quando comparado com seu isômero *cis* correspondente, mas inferior ao ponto de fusão do ácido graxo saturado com mesmo número de átomos de carbono. Assim, os isômeros *trans* podem ser considerados como intermediários entre um ácido graxo original insaturado e um ácido graxo completamente saturado (O'BRIEN, 2009). A **TABELA 1** ilustra a estrutura espacial e ponto de fusão dos ácidos oleico, elaídico e esteárico. Os AGT de maior ocorrência são os monoinsaturados, mas vários isômeros di-insaturados ou mesmo triinsaturados podem ser formados a partir dos ácidos linoleico e linolênico (AUED-PIMENTEL *et al.*, 2003; VALENZUELA, 1995).

TABELA 1: Estruturas e pontos de fusão dos ácidos oleico, elaídico e esteárico

Ácido Graxo	Estrutura	Ponto de fusão (°C)
Oleico		16
Esteárico		70
Elaídico		44

Fonte: Adaptado de Valenzuela *et al.* (1995)

As diferentes combinações de ácidos graxos são fundamentais nas características físicas do triacilglicerol, como por exemplo, o seu estado físico a 25 °C (óleos são líquidos e gorduras são sólidas). Esta característica está diretamente ligada com o tamanho da cadeia do ácido graxo, o seu grau de insaturação, a isomeria e na posição de ligação à estrutura do glicerol (SHAHIDI, 2005). Os ácidos graxos das estruturas de triacilgliceróis são geralmente diferentes entre si, podendo existir diferentes triacilgliceróis pela simples combinação de alguns ácidos graxos. Shahidi (2005) demonstrou que com apenas dois ácidos graxos é possível a combinação de oito triacilgliceróis, variando as posições dos ácidos graxos. Na **TABELA 2** encontram-se os principais ácidos graxos saturados presentes em óleos e gorduras comestíveis.

TABELA 2: Principais ácidos graxos saturados.

Nome	Nome usual	Nº de átomos de C	Ponto de Fusão (°C)
Butanóico	Butírico	4	-7,9
Hexanóico	Capróico	6	-3,4
Octanóico	Caprílico	8	16,7
Decanóico	Cáprico	10	31,6
Dodecanóico	Láurico	12	44,2
Tetradecanóico	Mirístico	14	54,4
Hexadecanóico	Palmítico	16	62,9
Heptadecanóico	Margárico	17	60,0
Octadecanóico	Estearico	18	69,9
Eicosanóico	Araquídico	20	75,4
Docosanóico	Behenico	22	80,0

Fonte: Institute of Shortening and Edible (2006)

Na **TABELA 3** encontram-se os principais ácidos graxos insaturados presentes em óleos e gorduras comestíveis.

TABELA 3: Principais ácidos graxos insaturados.

Nome	Nome usual	Nº de Ligações duplas	Nº de átomos de C	Ponto de Fusão (°C)
9-Decenóico	Caproleico	1	10	-
9-Dodecenoico	Lauroleico	1	12	-
9-Tetradecenoico	Miristoleico	1	14	-4,5
9-Hexadecenoico	Palmitoleico	1	16	-
9-Octadecenoico	Oleico	1	18 (<i>cis</i>)	16,3
9-Octadecenoico	Elaídico	1	18 (<i>trans</i>)	43,7
11-Octadecenoico	Vacênico	1	18 (<i>trans</i>)	44,0
9,12-Octadecadienoico	Linoleico	2	18	-6,5
9,12,15-Octadecatrienoico	Linolênico	3	18	-12,8
9-Eicosenoico	Gadoleico	1	20	-
5,8,11,14-Eicosatetraenoico	Araquidônico	4	20	-49,5
5,8,11,14,17-Eicosapentaenoico	EPA	5	20	-53,5
13-Docosenoico	Erúcico	1	22	33,4
4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoico	DHA	6	22	-

Fonte: Institute of Shortening and Edible (2006)

Na **TABELA 4** encontram-se as principais fontes de ácidos graxos presentes em gorduras e óleos comestíveis.

TABELA 4: Principais fontes de ácidos graxos.

ÁCIDO GRAXO	FONTE
Butírico	Manteiga
Capróico	Manteiga
Caprílico	Óleo de coco
Cáprico	Óleo de coco
Láurico	Óleo de coco, óleo de babaçu
Mirístico	Óleo de coco, gordura de leite
Palmítico	Óleo de palma, banha, gordura do leite
Esteárico	Banha, gordura do leite, manteiga de cacau
Araquídico	Óleo de amendoim
Behenico	Óleo de amendoim
Caproleico	Manteiga
Lauroleico	Manteiga
Miristoleico	Manteiga
Palmitoleico	Alguns óleos de peixe
Oleico	Azeite de oliva, óleo de palma
Elaidico	Óleos parcialmente hidrogenados
Vacênico	Manteiga
Linoleico	Óleo de palma, girassol e soja
Linolênico	Óleo de Linhaça, canola e peixe
Gadoleico	Alguns óleos de peixe
Araquidônico	Gordura animal
5,8,11,14,17-Eicosapentaenóico	Alguns óleos de peixe
Erúsico	Óleo de canola
4,7,10,13,16,19-Docosahexaenóico	Alguns óleos de peixe

Fonte: Institute of Shortening and Edible (2006)

Os óleos e gorduras podem ser cristalizados em diferentes formas (polimorfismo). Estas diferentes formas de cristais são responsáveis por diversas propriedades físicas do

óleo, como ponto de fusão e estabilidade (GRIMALDI, 1999). Rousseau *et al.* (1996), descrevem a atual nomenclatura polimórfica dos cristais em três formas principais: α (alfa), β (beta) e β' (beta prima), todas relacionadas com o empacotamento da cadeia (α é hexagonal, β ortorrômbica e β' triclínica). O comportamento polimórfico de um óleo é determinado em grande parte pela composição das cadeias acíclicas presentes no triacilglicerol. De acordo com D'Souza & DEMAN (1990), as formas de cristais predominantes em óleos e gorduras são as formas β' e β , sendo que a forma β' está diretamente relacionada com triacilgliceróis assimétricos, ou seja, quando dois ácidos graxos saturados ou dois ácidos graxos insaturados ocupam posições vizinhas à estrutura do glicerol e a posição restante é ocupada por um ácido graxo insaturado ou saturado, respectivamente. Com relação à forma β , a relação se dá com triglicerídios assimétricos, onde dois ácidos graxos saturados ou dois insaturados ocupam as posições *sn-1,3* da estrutura do glicerol, enquanto que a posição central é ocupada por um ácido graxo insaturado ou saturado, respectivamente. O óleo de palma, que contém os ácidos palmítico (C16) e esteárico (C18) na grande maioria de seus triacilgliceróis, é altamente estável na forma β' .

2. MODIFICAÇÕES EM ÓLEOS E GORDURAS:

Nas últimas décadas tem surgido um crescente interesse na tecnologia de modificação dos óleos e gorduras (VILLENEUVE, 2013; ASIF, 2013, PULLIGUNDLA, 2012; CLAUSS, 1996; GONÇALVES, 1996; LIMA & NASSU, 1996; AHMED, 1995). Esta tendência pode ser atribuída principalmente ao fato desses materiais, obtidos de fontes naturais, nem sempre se encontram com as características físicas e nutricionais ideais para serem utilizadas na fabricação de alimentos. Pode-se citar como exemplo as margarinas, obtidas a partir de óleos vegetais líquidos que sofrem modificações em sua estrutura para adquirir as características do produto final (GUNSTONE, 2011).

Dentre as tecnologias mais utilizadas na indústria de alimentos, destacam-se a hidrogenação parcial, o fracionamento e a interesterificação química, sendo estas últimas uma alternativa à produção de gorduras sem isômeros *trans*. Estas tecnologias serão discutidas no capítulo 2 desta tese.

3. ÓLEO DE PALMA

O óleo de palma (ou óleo de dendê) é uma gordura vegetal obtida a partir da prensagem da polpa do fruto do dendezeiro (*Elaeis guineensis*), oleaginosa originária do continente africano. É bastante cultivada na África tropical, América Central, América do Sul e Ásia. De cultivo perene, a palma produz os seus primeiros frutos após três anos

depois de semeada, perdurando por até 30 anos, sendo que cada hectare de palma plantada rende cerca de nove toneladas de óleo (GUNSTONE, 2010; LIN, 2010).

Desta palmeira são obtidos dois tipos distintos de óleo. O óleo de palma, extraído da polpa do fruto, e o óleo de palmiste, extraído da semente. O rendimento em óleo representa aproximadamente 22% do peso dos cachos para o óleo de palma e 3% para o óleo de palmiste (www.brasilglobalnet.gov.br).

No cenário Internacional, entre todas as oleaginosas existentes, o óleo de palma é o mais consumido no mundo, com uma produção superando 56 milhões de toneladas no ano de 2012. A palmeira é cultivada principalmente em países com clima tropical, como Málásia e Tailândia, responsáveis por 85% da produção mundial, Filipinas, Costa do Marfim, Camarões, Brasil, Colômbia, Peru, Guatemala, México, entre outros (USDA, 2015; MONTEIRO, 2013).

No Brasil, cerca de 32 mil hectares são destinados à cultura da Palma, espalhados pelas regiões Norte e Nordeste. Os principais estados produtores são: Pará, Amapá, Bahia e Amazonas. No Pará está concentrada aproximadamente 90% da produção brasileira e 85% da área cultivada (BRASIL, 2011).

A utilização do óleo de palma como alimento corresponde a 80% de sua produção mundial e seu consumo vem crescendo significativamente, graças às suas propriedades nutricionais, bem como por suas demais aplicações (MALASIAN PALM OIL CONCIL, 2012). Na indústria de alimentos, é utilizado na fabricação de margarinas, sorvetes, biscoitos, leite e chocolates artificiais, óleo em natura para fritura, maioneses, etc. O restante é aplicado na indústria de cosméticos, produção de biocombustíveis, sabões, produtos farmacêuticos e lubrificantes.

3.1 . Composição e Propriedades Físicas do Óleo de Palma

A **TABELA 5** apresenta a composição média de ácidos graxos presentes no óleo de palma.

TABELA 5: Composição média de ácidos graxos presentes no óleo de palma

Ácido Graxo	% média (em peso)
Láurico (C12:0)	0,2
Mirístico (C14:0)	0,8
Palmítico (C16:0)	39,0
Palmitoleico (C16:1)	0,1
Esteárico (C18:0)	5,0
Oleico (C18:1)	43,0
Linoleico (C18:2)	11,4
Linolênico (C18:3)	0,4
Araquídico (C20:0)	0,1

Fonte: Tavares e Barberio (1995)

Pode-se notar uma composição equilibrada entre a quantidade de ácidos graxos saturados e a quantidade de ácidos graxos insaturados, sendo o ácido palmítico (C16:0) e o ácido oléico (C18:1) os principais componentes, seguido pelos ácidos linoléico (C18:2) e esteárico (C18:0). As baixas quantidades de ácidos graxos insaturados, como linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) contribuem para a estabilidade oxidativa deste óleo.

A **TABELA 6** apresenta a composição triglicéridica presente no óleo de palma, em termos de grupos de triacilgliceróis (TAGs) reunidos por número de carbonos (CN). Esta representação leva em conta o número total de átomos de carbono presentes nas cadeias dos ácidos graxos, excluindo os carbonos da estrutura do glicerol. Este perfil pode ser obtido por cromatografia a gás de alta temperatura (HTCG). Pode-se verificar uma distribuição de moléculas de triacilgliceróis variando entre CN46 até CN56, com uma maior concentração entre CN50 e CN52.

TABELA 6: Composição triglicéridica do óleo de palma em termos de número de carbonos.

Número de carbonos (CN)	Média (%)
CN46	1,0
CN48	7,5
CN50	40,9
CN52	39,8
CN54	10,2
CN56	0,6

Fonte: Ong *et al.* (1995)

Um perfil mais detalhado da composição triacilglicéridica é mostrado na **TABELA 7**. O óleo de palma possui uma característica particular em relação aos outros óleos vegetais. Cerca de 15% dos triacilglicéridos presentes no óleo de palma possuem um ácido graxo saturado na posição 2 da estrutura do glicerol, fazendo com que a sua composição consista principalmente de trissaturados (P-P-P), dissaturados (P-O-P) e monossaturados (P-O-O), além de conter diacilglicéridos (5 a 8%) e ácidos graxos livres (TAN, 1979; TIMMS, 1985).

TABELA 7: Composição triacilglicerídica individual do óleo de palma

Triacilglicerol	% média em peso
O-L-L	0,5
P-L-L	2,5
M-L-P	0,6
O-L-O	1,7
P-L-O	9,9
P-L-P	9,5
O-O-O	4,3
P-O-O	22,8
P-O-P	29,0
P-P-P	5,4
S-O-O	2,5
P-O-S	5,1
P-P-S	1,0
S-O-S	0,5

Fonte: Tan. (1979). P=Palmítico, O=Oleico, L=Linoleico e S=Esteárico

Outras características físicas do óleo de palma são mostradas na **TABELA 8**.

TABELA 8: Propriedades físicas do óleo de palma.

Propriedade física	Valores
Índice de Refração (a 50 °C)	1,40 a 1,45
Densidade Aparente (a 50 °C)	0,8896 a 0,8910
Índice de Iodo Wijis (g/100g)	51,0 a 55,3
Temperatura de fusão (°C)	32,3 a 39,0

Fonte: Tan (1979) e Deffense (1995)

4. ÓLEO DE PALMISTE

O óleo de palmiste é obtido a partir da semente do fruto da palma (*Elaeis guineensis*). Apesar de serem provenientes da mesma oleaginosa, o óleo de palmiste e o óleo de palma possuem composições completamente diferentes, sendo o óleo de palmiste considerado um óleo láurico, assim como o óleo de coco e o óleo de babaçu (MACHADO *et al.*, 2006).

De acordo com o departamento de agricultura dos Estados Unidos, a produção mundial de óleo de palmiste superou a marca de 16 milhões de toneladas entre 2014 e 2015 (USDA, 2015) e este mercado vem crescendo paralelamente com o mercado do óleo de palma.

4.1. Composição e Propriedades Físicas do Óleo de Palmiste

Praticamente metade da composição em ácidos graxos do óleo de palmiste é de ácido láurico (C12:0) e supera 80% em teor de ácidos graxos saturados, característica que lhe confere alta estabilidade à oxidação. Apesar disso, possui um baixo ponto de fusão, pois grande parte dos seus ácidos graxos saturados são constituídos de cadeia pequena ou média (GUNSTONE, 2011).

A **TABELA 9** apresenta a composição média em ácidos graxos presentes no óleo de palmiste.

TABELA 9: Composição média de ácidos graxos presentes no óleo de palmiste

Ácido Graxo	% média (em peso)
Caprílico (C8:0)	3,3
Cáprico (C10:0)	3,4
Láurico (C12:0)	48,2
Mirístico (C14:0)	16,2
Palmítico (C16:0)	8,4
Esteárico (C18:0)	2,0
Oleico (C18:1)	15,3
Linoleico (C18:2)	2,4

Fonte: Antoniosi Filho (1995)

Ainda de acordo com Gunstone (2011), o óleo de palmiste é um semi-sólido a temperatura ambiente, apresenta estreita faixa de ponto de fusão, coloração clara e viscosidade baixa.

A **TABELA 10** apresenta a composição triglicéridica presente no óleo de palmiste, em termos de grupos de triacilgliceróis (TAGs) reunidos por número de carbonos (CN). Pode-se verificar uma distribuição de moléculas de triacilgliceróis variando entre CN30 até CN56, com uma maior concentração entre CN32 e CN42.

TABELA 10: Composição triacilglicerídica do óleo de palmiste, em termos de número de carbonos.

Número de carbonos (CN)	Média (%)
CN30	1,5
CN32	7,7
CN34	6,5
CN36	22,1
CN38	18,6
CN40	11,5
CN42	8,5
CN44	6,6
CN46	5,1
CN48	4,9
CN50	2,2
CN52	2,1
CN54	1,0
CN56	0,2

Fonte: Grimaldi (2000).

Em termos de composição triacilglicerídica individual, o óleo de palmiste apresenta os principais triacilgliceróis descritos na **TABELA 11:**

TABELA 11: Composição triacilglicerídica individual do óleo de palmiste

Triacilglicerol	% média em peso
CyCLa	1,1
Cy-La-La	6,2
C-La-La / Cy-La-M	9,0
La-La-La	21,4
La-La-M	15,9
La-La-P / La-M-M	9,3
La-La-O	4,5
La-M-P	4,3
La-O-P	4,7
La-O-O	2,9
P-P-S	3,1
P-O-O	2,1
P-L-O	0,7
O-O-O	1,1

Fonte: Grimaldi (2000). Cy=Caprílico, C=Cáprico, La=Láurico, M=Mirístico, P=Palmítico, O=Oleico, L=Linoleico e S=Esteárico.

As principais propriedades físicas do óleo de palmiste estão descritas na **TABELA 12**.

TABELA 12: Propriedades físicas do óleo de palmiste.

Propriedade física	Valores
Índice de Refração (a 50 °C)	1,35 a 1,55
Densidade Aparente (a 50 °C)	0,8980
Índice de Iodo (Wijis)	19,09
Temperatura de fusão (°C)	28,5

Fonte: Timms (1985)

5. CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Recentemente, os estudos na indústria química estão voltados para o desenvolvimento da chamada Química Verde. Estes processos envolvem principalmente a substituição de catalisadores homogêneos por heterogêneos. Como vantagens na utilização destes últimos, pode-se citar a facilidade de sua separação dos reagentes e dos produtos e o fato deles não serem corrosivos. Desta forma, diversos sólidos apresentando propriedades básicas têm sido testados como catalisadores para diversos tipos de reações. Podem ser citados como exemplos o fluoreto de potássio (RAND *et al.*, 1966), óxidos de alumínio e magnésio (MOISON *et al.* 1987; TEXIER-BOULLET & FOUCALD, 1982), zeólitas (CORMA *et al.*, 1997; GAMALLO, 2001), hidrotalcitas (CORMA *et al.*, 1997), aminogrupos imobilizados em sílica gel (CAUVEL *et al.* 1997), argilas, carbonatos alcalinos e alcalinos terrosos.

Estes catalisadores sólidos básicos tem despertado grande interesse no meio científico, pois eles podem participar de inúmeras reações envolvendo a formação de um carbânion como intermediário, como, por exemplo, as reações de interesterificação.

A utilização de bases como catalisadores homogêneos nos processos industriais geralmente causa sérios problemas relacionados à corrosão dos equipamentos e de poluição ambiental. Geralmente a separação dos catalisadores homogêneos do meio reacional é uma etapa muito onerosa do processo. A utilização de quantidades acima da estequiométrica de bases resulta em resíduos formados pela neutralização destas bases que são altamente poluentes. Uma tecnologia mais limpa para a produção de gordura interesterificada, que evitaria estes problemas, é a substituição dos catalisadores homogêneos por sólidos básicos, que atuariam como catalisadores heterogêneos.

Em 1992 cientistas da Mobil Corporation descobriram uma peneira molecular mesoporosa com ordenação hexagonal, preparada com um surfactante catiônico (KRESGE *et al.*, 1992). O arranjo de poros deste material possui uma distribuição uniforme do tamanho de poros entre 15 e 100 Å. Este catalisador ficou conhecido como Mobil Crystalline of Materials, ou MCM-41.

Devido a sua elevada área superficial, as peneiras moleculares mesoporosas, como a MCM-41 e a SBA-15 podem ser utilizadas como suportes para óxidos básicos e para ancorar moléculas orgânicas apresentando propriedades básicas, como aminas e hidróxido de sais de amônio quaternários (LIN *et al.* 1999; RODRIGUEZ *et al.*, 1999; CHOUDARY *et al.*, 1999; WANG, 2006; KAO, 2008). Além disto, existem relatos na literatura sobre a geração de propriedades básicas nestes materiais apresentando alumínio em sua estrutura por substituição isomórfica (JAENICKE, 1999; WANG *et al.*, 2006; VINU *et al.*, 2004; WAN *et al.*, 2004) e pela utilização de cátions de compensação apresentando raio iônico elevado (GUO *et al.*, 2006; CALABRO *et al.*, 1996; OLIVEIRA *et al.*, 2009; MARTINS *et al.*, 2006;). As amostras preparadas desta forma devem apresentar propriedades básicas e elevada área superficial, tendo grande potencial para aplicação como catalisadores heterogêneos. O fato do diâmetro de poros poder ser controlado e a possibilidade de produzir materiais apresentando níveis de basicidade diferentes devem permitir o ajuste das propriedades destes sólidos para catalisar diversos tipos de reações que exigem níveis de força básica distintos ou que envolvam moléculas de diâmetros cinéticos variados.

5.1. Síntese da MCM-41

A MCM-41 geralmente é preparada pelo método de moldagem por micela, onde um gel aquoso de silicatos ou de alumino-silicatos é submetido a uma síntese hidrotérmica, na presença de um detergente catiônico como formador de micelas, onde a cristalização desta peneira molecular ocorre por um processo de nucleação em uma faixa de temperatura previamente definida (CORMA, 1997). Como fonte de silicatos, geralmente são utilizadas sílicas coloidais (Ludox), sílicas de alta área superficial (Aerosil) ou precursores moleculares, como o silicato de sódio ou tetraetil orto silicato (TEOS). Como agente direcionador (formador de micelas) geralmente é utilizado o cetil trimetil amônio (CTMA) e para o controle de pH o hidróxido de sódio e o hidróxido de tetra metil amônio (TMAOH) (CHUAH *et al.*, 2002).

A MCM-41 pode adquirir propriedades básicas através da funcionalização com amino grupos, adicionados ao catalisador durante a sua síntese ou por tratamento pós-síntese. Na síntese direta, a funcionalização ocorre na etapa de condensação dos íons silicatos, onde suas hidroxilas irão reagir com o amino grupo, como por exemplo o 3-aminopropil(trimetoxi)silano (APTS) (MAC QUARIE & JACKSON, 1997).

Leuchinger e colaboradores (2005) funcionalizaram a superfície da MCM-41 calcinada com uma mistura de 3-aminopropil(trimetoxi)silano e metil(trimetoxi)silano em diferentes proporções, visando a aplicação destes materiais como suportes para a imobilização de metais por complexação, fases estacionárias em cromatografia e catálise básica.

Estudando uma nova rota para a síntese de flavonas por condensação de Claisen-Schmidt, Wang e colaboradores (2005) ancoraram o grupamento 3-amino propila em uma matriz mesoporosa, avaliando sua atividade nesta reação.

Para a caracterização destes catalisadores, geralmente são utilizados três métodos: Difração de raios X (DRX), espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e análise textural (ASAP). O DRX de uma MCM-41 padrão possui deflexões em baixos ângulos. Um pico predominante próximo a 2° (2θ), seguido de três outros picos com intensidades decrescentes, que podem estar relacionados com a rede hexagonal deste material. Não são observadas deflexões em ângulos maiores, indicando que o arranjo dos átomos nas paredes da MCM-41 é essencialmente amorfo (CHUAH *et al.*, 2002). A **FIGURA 1** apresenta um difratograma padrão da MCM-41.

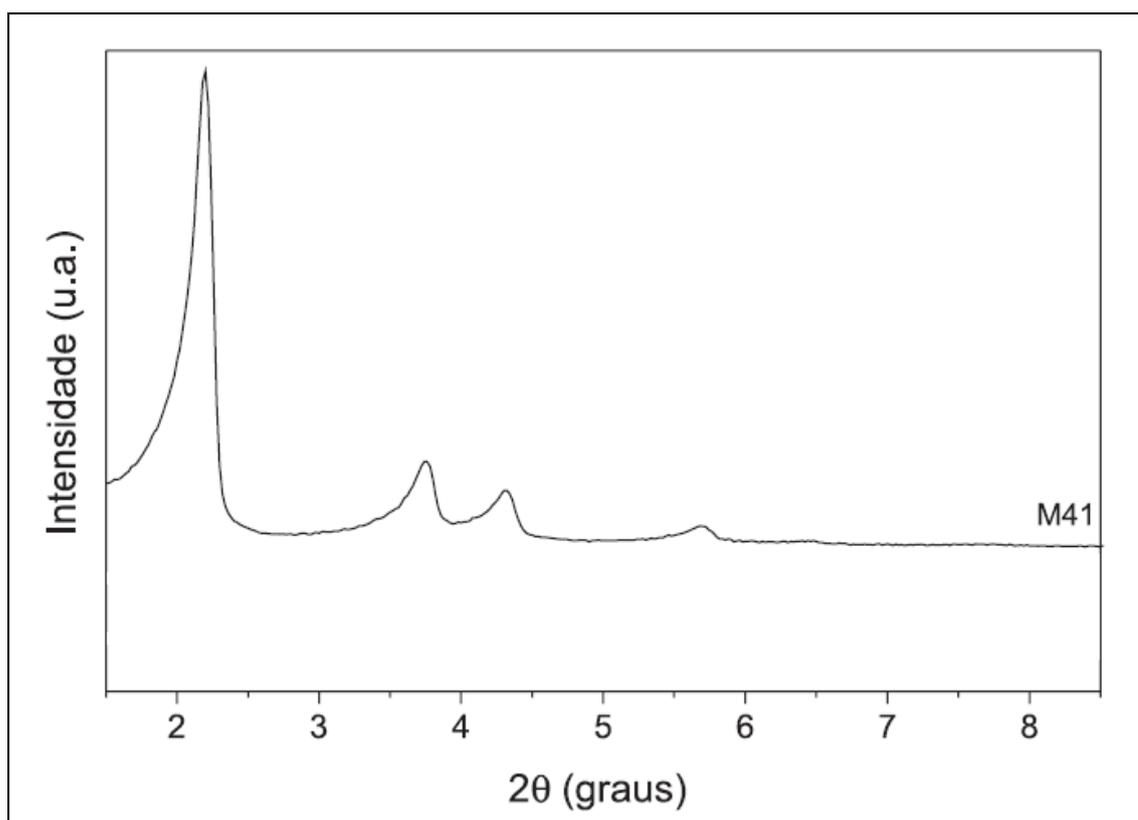


FIGURA 1: Difratograma padrão da MCM-41. Adaptado de Oliveira *et al.* (2014)

A análise textural é uma técnica que permite avaliar a estrutura da MCM-41 em termos de porosidade e área superficial. Diferentes modelos podem ser usados para calcular a distribuição do tamanho dos poros, sendo que o adsorbato mais comumente usado é o nitrogênio a 77 K. As isotermas de adsorção da MCM-41 indicam uma alta

porosidade e grande área específica, podendo chegar a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, dependendo das condições de síntese (CORMA, 1997). De acordo com a IUPAC, as isotermas de adsorção-desorção de N_2 da MCM-41 são isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos em que o processo de adsorção ocorre em monocamada a baixas pressões seguida de adsorção em multicamadas com o aparecimento do ponto de inflexão a partir de pressões relativas intermediárias (P/P_0 na faixa de 0,25-0,50) associada à condensação capilar nos mesoporos. Neste ponto, a quantidade de gás adsorvido aumenta abruptamente com pequena variação de pressão devido à condensação das moléculas do adsorbato abaixo de sua pressão de vapor. O adsorbato no estado líquido preenche mesoporos primários até o ponto em que a inclinação da curva diminui formando um patamar quase horizontal. O volume adsorvido a baixas pressões corresponde à adsorção em múltiplas camadas sobre a parede dos poros e não indicam fases microporosas (FASOLO *et al.*, 2006). A **FIGURA 2** ilustra uma isoterma de adsorção/desorção de N_2 característica da MCM-41.

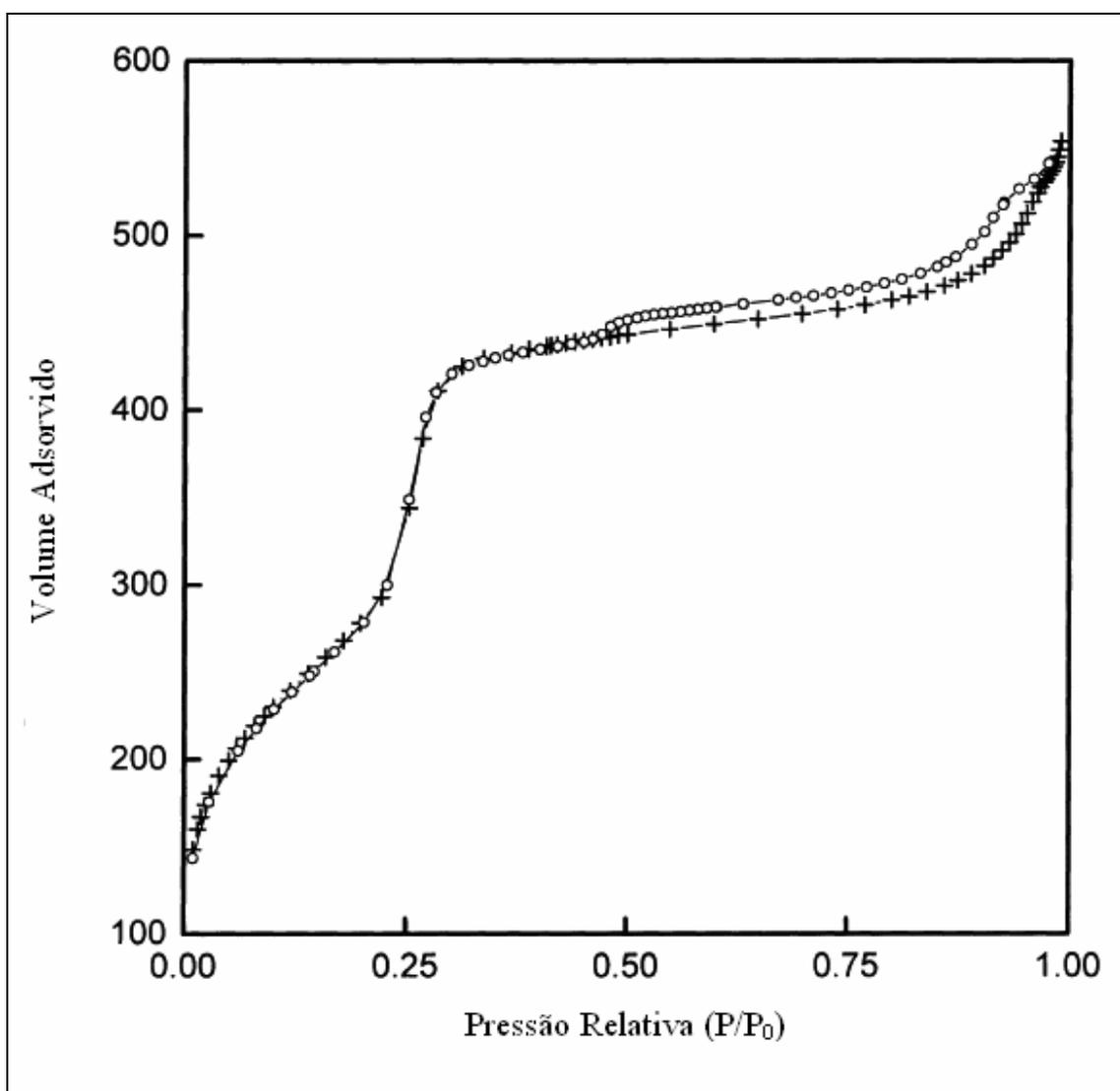


FIGURA 2: Isoterma de adsorção-desorção de nitrogênio da MCM-41 (FASOLO *et al.*, 2006)

A espectroscopia no infravermelho (FTIR) é uma técnica utilizada na identificação de uma estrutura química ou a composição de uma amostra. Dependendo dos grupos funcionais presentes e da quantidade destes, os espectros de FTIR podem apresentar bandas com intensidades variadas, cujo número de onda é relativo a uma determinada vibração. A **FIGURA 3** apresenta o espectro de FTIR de uma MCM-41 padrão.

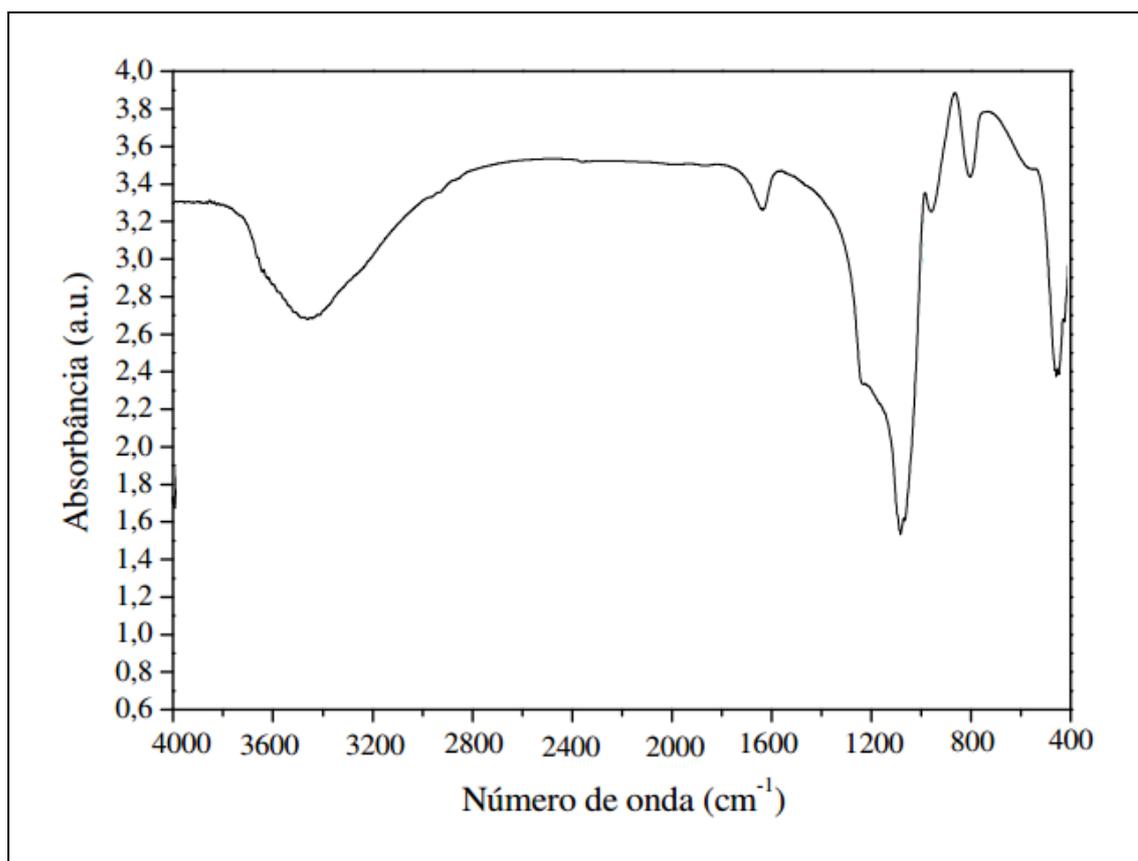


FIGURA 3: FTIR padrão da MCM-41. Adaptado de Fasolo *et al.* (2006).

A banda vibracional de 1080 cm⁻¹ está relacionada com as vibrações das ligações Si-O-Si, pertencentes ao tetraedro SiO₄ da estrutura da MCM-4. A banda observada em 1225 cm⁻¹ refere-se ao estiramento assimétrico associado a ligação Si-O. A presença de água de umidade e do grupo de hidroxilas interno e externo da estrutura da peneira molecular foi evidenciada pelas bandas vibracionais de 1646 e 3438 cm⁻¹ (SOUSA, 2009).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- AHMED, J. I. **Trans-fixed**. *Food Sci. Technol. Today* **1995**, 9, 228-231.
- ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. **Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC**. *Cromatographia*, **1995**, v. 40, 9/10, 557-562
- AOCS **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**, 6th Edition, **2004**.
- APPLEWHITE, T. H. **Nutritional effects of hydrogenated soya oil**. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1981**, 58, 260-269
- ASCHERIO, A.; KATAN, M.; ZOCK, P. L.; STAMPFER, M. J.; WILLETT, W. C.; N. **Trans fatty acids and coronary heart disease** *Engl. J. Med.* **1999**, 340, 1994-8.
- ASIF, M. **Process advantages and aroduct benefits of interesterification in oils and fats**. *Int. J. Nutrition*, **2013**, v. 1, 134-138.
- AUED-PIMENTEL, S., CARUSO, M. S. F., CRUZ, J. M .M., KUMAGAI, E. E., CORREA, D. U. O. **Ácidos graxos saturados versus ácidos graxos trans em biscoitos**. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, **2003**, v. 62, n. 2, p. 131-137.
- BABA, T., NAKANO, K., TSURUYA,S., MASAI, M. **Highly selective dimerization of ethylene over PdMgX zeolite and determination of its active sites by infrared spectroscopy** *Appl. Catal.*, **2000** v. 194-195, 203–211.
- BHALLA, R., SINGH, A.K., PRADHAN, S. & UNNIKUMAR, K.R. **Lipids: Structure, Function and Biotechnology Aspects, A Textbook of Molecular Biotechnology**, New Delhi: I.K. International Pvt. Ltd., **2009**, 173-209.
- BIGI, F., FRULLANTI, B., MAGGI, R., SARTORI, G., ZAMBONIN, E. **Montmorillonite KSF as an Inorganic, Water Stable, and Reusable Catalyst for the Knoevenagel Synthesis of Coumarin-3-carboxylic Acids**. *Journal of Organic Chemistry*, **1999** v. 64, n. 3, 1033–1035.
- BRASIL. **Programa de Produção Sustentável do Óleo de Palma no Brasil. Relatório técnico**. Ministério da Agricultura. Brasília, **2011**.
- BROUWER I. A., WANDERS A. J., KATAN, M. B. **Effect of Animal and Industrial Trans Fatty Acids on HDL and LDL Cholesterol Levels in Humans – A Quantitative Review**. *Plos One*, **2010**, n. 5, 3.
- CALABRO, D. C.; VALYOCSIK, E. W.; RYAN, F. X. **In situ ATR/FTIR study of mesoporous silicate syntheses**. *Microporous Materials*, **1996** v. 7, 243–259.

CASEY, J.; MACRAE, A. R. **Biotechnology and the oleochemical industry.** *Inform* **1992**, 3, 203-207.

CASTRO, H. F., MENDES, A., SANTOS, J. C. **Modificação de óleos e gorduras por biotransformação.** *Química Nova*, **2004**, v. 27, n.1, p. 146-156.

CAUVEL, A., RENARD, G., BRUNEL, D. **Monoglyceride synthesis by heterogeneous catalysis using MCM-41 type sílicas functionalized with amino groups.** *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 749-751.

CENTENARO, G. S.; FURLAN, V. J. M.; SOUZA-SOARES, L. A. **Gordura de frango: Alternativas tecnológicas e nutricionais.** *Seminário Ciências Agrárias*, **2008** Londrina, v. 29, n.3, 619-630.

CHOUDARY, B. M., KANTAM, M. L., SREEKANTH, P., BANDOPAHYAY, T., FIGUERAS, F., TUEL, A. **Knoevenagel and aldol condensations catalysed by a new diamino-functionalised mesoporous material.** *Journal of Molecular Catalysis*, **1999** v. 142, 361-365.

CHUAH, G. K., HU, X., ZAHN, P., JEANICKE, S. **Catalysts from MCM-41: framework modification, pore size engineering, and organic-inorganic hybrid materials.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, v. 181, p. 25-31.

CLAUSS, J. **Interesterificação de óleo de palma.** *Óleos & Grãos* **1996**, 5, 31.

CLIMENT, M., CORMA, A., IBORRA, S., PRIMO, J. **Base Catalysis for Fine Chemicals Production: Claisen-Schmidt Condensation on Zeolites and Hydrotalcites for the Production of Chalcones and Flavanones of Pharmaceutical Interest** *J. Catal.*, **1995** v. 151, p. 60-66.

CORMA, A. **From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis** *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373-2419

CORMA, A. **A preparation and catalytic properties of new mesoporous materials.** *Top. Catal.*, **1998**, 4, 249-260.

DEFFENSE, E. **Dry multiple fractionation: trends in products and applications.** *Lipid Technol.*, **1995**, 7, 34-38.

D'SOUZA, V., DEMAN, L.M. **Short spacings and polymorphic forms of natural and commercial solid fats. A review.** *Journal of American Oil Chemists Society*, **1990**. V. 67, 11, 835-843.

ERICKSON, M. D. **Interesterification** *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*, **1995**. AOCS Press: Champaign, Illinois, 13, 277-296.

- FASOLO, W. V., BASTOS, F. S., FERNANDES, L. D. **Síntese de MCM-41 apresentando diferentes tamanhos de poros e propriedades ácidas.** *Rev. Univ. Rural, Sér. Ci. Exatas e da Terra*, **2006**, v. 25, p. 01-08.
- GAMALLO, O. D. **Estudo comparativo de zeólitas Y modificadas, frente ao craqueamento do óleo de mamona transesterificado.** *Dissertação de Mestrado*. **2001**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.
- GONÇALVES, L. A. G.; *Óleos & Grãos* **1996**, 5, 27.
- GRAMPONE, M. A.; *Óleos & Grãos* **1993**, 2, 5.
- GRIMALDI R, GONÇALVES LAG, ESTEVES, W. **Características de gorduras comerciais brasileiras.** *Braz J Food Technol.* **2000**, 3, 159-64.
- GUNSTONE, F. D. **Livro: Vegetable Oils in Food Technology. Composition, Properties and Uses**, 2^a. ed. **2011** Wiley-Blackwell, Iowa, USA.
- GUNSTONE, F. D. **Enzymes as biocatalysts in the modification of natural lipids.** *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **1999**, v. 79, 12, 1535-1549.
- GUNSTONE, F. D. **Movements toward tailor-made fats.** *Progress in Lipid Research*, **1998**, v. 37, 5, 277-305.
- GUNSTONE, F. D., HARWOOD, J. L., PADLEY, F. B. **The lipid handbook**. 2a. ed., **1994**. London, Chapman & Hall, 551p.
- GUO, J., AI-JIE, H., YU, H., JUN-PING, D., HE, H., LONG, Y. **Base property of high silica MFI zeolites modified with various alkyl amines.** *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006** v. 94, p. 166–172.
- GURR, M. **Trans Fatty Acids and Health—An Update.** *Lipid Technol.* **1990**, 2, 105-107.
- HARTMAN, L., LAGO, R. C. A. **Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids.** *Laboratory Practice*, **1993**, v. 22, 475-476.
- HAMMOND, E. G.; GLATZ, B. A. Em *Food Biotechnology*; KLING, R. D.; CHEETHAM, P. S. J., eds.; *Elsevier Publishers Limited*, **1988**, vol. 2, p. 173-217.
- HATTORI, H. **Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis.** *Appl. Catal.*, **2001**, v. 222, p. 247–259.
- HUNTER, J. E. **Dietary levels of trans-fatty acids: basis for health concerns and industry efforts to limit use.** *Nutr. Res.* **2005**, 25, 499.

INSTITUTE OF SHORTENING AND EDIBLE. **Food Fats and Oils**, 9^a.ed, Washington, **2006**

JAENICKE, M. T., LANDRY, C. C., CHRISTIANSEN, S. C., BIRTALAN, S., STUCKY, G. D. **Low silica MCM-41 composites and mesoporous solids", ... mesoporous solids.** *Chem. Mater.*, **1999**, v. 11, 5, 1342–1351.

JAENICKE, S., CHUAH, G.K., LIN, X.H., HU, X.C., **Organic-inorganic hybrid catalysts for acid- and base-catalyzed reactions.** *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000** v. 35-36, p. 143–153.

KAO, H. M., LIAO, C. H., PALANI, A., LIAO, Y. C. **One-pot synthesis of ordered and stable cubic mesoporous silica SBA-1 functionalized with amino functional groups,** *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008** v. 113, p. 212–223.

KARLESKIND, A.; **Oils and Fats: Manual**, *Lavoisier Publishing*: Paris, **1996**, vol. 2, p. 1432-1572.

KOK, L. L.; FEHR, W. R.; HAMMOND, E. G.; WHITE, P. J. **Trans-free margarine from highly saturated soybean oil,** *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, 76, 1175-1181.

KRESGE, C.T., LEONOWICZ, W.J., ROTH, J.C., VARTULLI, J.C. AND BECK, J.S., **Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism.** *Nature*, **1992**, 359, 710.

LARQUÉ, E.; ZAMORA, S.; GIL, A. **Dietary trans fatty acids in early life: a review.** *Early Human Development* 2001, 65, S31-S41.

LIMA, J. R.; NASSU, R. T. **Substitutos de gorduras em alimentos: características e aplicações.** *Quim. Nova* **1996**, 19, 127-134.

LIN, X.; CHUAH, G. K.; JAENICKE, S. J. **Base functionalized MCM-41 as catalysts for the synthesis of monoglycerides.** *Journal of Mol. Catalysis*, **1999** v. 150, p. 287–294.

LIST, G. R. **Decreasing trans and saturated fatty acid content in food oils;** *Food Technology*. **2004**, v. 58, 1, 23-31.

MACHADO, G. C., CHAVES, J. B. P., ANTONIASSI, R. **Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu.** *Revista Ceres*, **2006**, v. 53, p. 463-470.

MACQUARRIE, D. J. and JACKSON, D. B. **Aminopropylated MCMs as base catalysts: a comparison with aminopropylated silica.** *Chem. Commun.*, **1997**, p. 1781-1782.

MALASIAN PALM OIL COUNCIL (MPOC). **Palm Oil: A versatile ingredient for food and non-food applications.** 2012. <http://www.mpoc.org.my/upload/POTS_INDIA2012_DatukDrChoo.pdf> (Acesso em: 12/02/2013).

MARANGONI, A. G., ROUSSEAU, D. **Engineering triacylglycerols: the role of interesterification.** *Trends in Food Science and technology*, 1995, v. 6, 329-335.

MARCH, J. *Advanced Organic Chemistry*. 1990 3rd. ed. Wiley Interscience.

MARQUES, A. C., VALENTE, T. B., ROSA, C.S. **Formação de toxinas durante o processamento de alimentos e as possíveis conseqüências para o organismo humano.** *Revista Nutrição*. 2009. v. 22, n.2, p. 283 – 293.

MARTIN, C. A., CARAPELLI, R., VISANTAINER, J. V., MATSUSHITA, M., SOUZA, N. E. **Trans fatty acid content of. Brazilian biscuits.** *Food Chem.* 2005, 93, 445.

MARTINI JUNIOR, L. C.; GUSMÃO, A. C. F. **Gestão Ambiental na Indústria**, Ed. Destaque: Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2003 134 p

MARTINS, L., BONAGAMBA, T. J., AZEVEDO, E. R., BARGIELA, P., CARDOSO, D. **Surfactant containing Si-MCM-41: an efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation** *Appl. Catal.*, 2006 v. 312, p. 77–85.

MAYAMOL, P. N., SAMUEL, T., BALACHANDRAN, A., SUNDARESAN, A., ARUMUGHAM, C. **Zero-trans shortening using palm stearin and rice bran oil.** *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2004, 81, 407-413.

MICHA, R., MOZAFFARIAN, D. **Trans fatty acids: Effects on metabolic syndrome, heart disease and diabetes.** *Nature Reviews Endocrinology.*, 2009, 5, 335-344.

MOISON, H., TEXIER-BOULLET, F., **Knoevenagel, Wittig and Wittig- Horner reactions in the presence of magnesium oxide or zinc oxide,** *Tetrahedron*, 1987 vol. 43, p. 537.

MONTEIRO, K. F. G. **Análise de indicadores de sustentabilidade socioambiental em diferentes sistemas produtivos com óleo de palma no estado do Pará.** Tese (Doutorado em Ciências Agrárias/Agroecossistemas da Amazônia). Universidade Federal Rural da Amazônia/Embrapa Amazônia Oriental, Belém, 2013. 205p.

NORIZZAH, A. R., CHONG, C. L., CHEOW, C. S., ZALIHA, O. **Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of palm oil, milk fat and palm kernel olein blens.** *Food Chem.* 2004, 86, 2, 229-235.

O'BRIEN, R. D.; **Fats and Oils – Formulating and Processing for Applications**, 3nd ed., CRC Press: New York, 2009.

OLIVEIRA, A.; MARTINS, L.; CARDOSO, D. **Basic catalytic properties of as-synthesized molecular sieves.** *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009** v. 120, p. 206–213.

OLIVEIRA, T.G.; MACHADO, S.W.M.; SANTOS, S.C.G.; SOUZA, M.J.B. e PEDROSA, A.M.G. **Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas.** *Química Nova*, **2014**, v. 37, 4, 610-617.

ONG, A. S., CHOO, Y. M. OOI, C. K., Developments in palm oil. In HAMILTON, R. J. Developments in oil and fats. Liverpool, *Blackie Academic & Professional*, **1995**, chap. 6, 153-191.

ONO, Y. **Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals.** *J. Catal.*, **2003**, v. 216, p. 406–415.

PASSOS, P. N. C. *Revista Direitos Fundamentais e Democracia*, **2009**, 6, 1-25.

PARMENTIER, M. **Fractionations of fats – a dossier.** *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2000**, v. 102, 3, 233-248.

PETRAUSKAITE, V., DE GREYT, W., KELLENS, M., HUYGHEBAERT, A. **Physical and chemical properties of trans-free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil blends.** *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, 75, 4, 489-493.

PULIGUNDLA, P., VARIYAR P.S., KO, S. and OBULAM, V.S.R. **Emerging Trends in Modification of Dietary Oils and Fats, and Health Implications – A Review.** *Sains Malaysiana*, **2012**, 41(7), 871–877.

RAND, L., HAIDUKEWYCH, D., DOLINSKI, R.J. **Reactions catalyzed by potassium fluoride. v. the kinetics of the Knoevenagel reaction,** *J. Org. Chem.*, **1996**, v. 31, 1272.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P.I.B. **Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações.** *Revista Analytica* , **2007**, 27, 60-67.

RIBEIRO, A. P. B, MOURA, J. M. L. N., GRIMALDI, R. e GONÇALVES, L. A. G. **Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero trans** *Quim. Nova*, **2007**, v. 30, 5, 1295-1300.

RODRIGUES, J. N. **Reestruturação por mistura e interesterificação da gordura do leite com óleo de milho.** *Dissertação de Mestrado*, **2001**, Universidade de São Paulo, Brasil.

RODRIGUES, J. N. **Desenvolvimento de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura do leite, óleo de girassol e ésteres de fitosteróis para aplicação em spreads.** *Tese de doutorado*, **2006**, Universidade de São Paulo, Brasil.

- RODRIGUEZ, I., IBORRA, S., REY, F., CORMA, A., **Heterogeneized Brønsted base catalysts for fine chemicals production: grafted quaternary organic ammonium hydroxides as catalyst for the production of chromenes and coumarins**, *Applied Catalysis*, **2000**, 194-195, 241-252.
- ROELOFS, R.F.R., RENGEL, Z., CAWTHRAY, G. R., DIXON, K. W., LAMBERS, H. **Exudation of carboxylates in Australian Proteaceae: Chemical composition**. *Plant Cell Environ.*, **2001**, 24, 891-904.
- ROUSSEAU, D., FORESTIERE, K., HILL, A. R., MARANGONI, A. G. **Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification: melting behavior and triacylglycerol modifications**. *Journal of American Oil Chemists Society*, **1996**, v. 73, 8, 963-972.
- ROZENDAAL, A. **Intesterification of oils and fats**. *Inform*, **1992**, 3, 11, 1232-1237.
- SHAHIDI, F. *Bailey's Industrial Oils and Fats Products*. **2005**, v.1, 6 ed. John Willey & Sons.
- SILVA, A. P., NASCIMENTO, L., OSSO, F., MIZURINI, D., CAMPOS, D., MARTINEZ, A. M.M.B., CARMO, M. G. T. **Ácidos graxos plasmáticos, metabolismo lipídico e lipoproteínas de ratos alimentados com óleo de palma e óleo de soja parcialmente hidrogenados**. *Revista Nutrição*, **2005**, v. 18, 2, 229-237.
- SOUSA, B. V. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de Fischer-Tropsch**. Campina Grande, PB: UFCG, p.164, **2009**. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos.
- SREENIVASAN, B. **Intesterification of fats**. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1978**, 55, 796-805.
- SUFRAMA- Superintendência da Zona Franca de Manaus. Potencialidades Regionais: Estudo de Viabilidade Econômica: Dendê, Fundação Getúlio Vargas- Instituto Superior de Administração e Economia, Manaus, **2003**.
- TAN, B.K. **Palm Oil Studies: The Effect of Fractionation on Palm Oil Triacylglycerols**. *Tese de Doutorado*, **1979**, Liverpool Polytechnic, Liverpool, UK. pp. 223.
- TAVARES, M., BARBÉRIO, J. C. **Fatty acid composition of Brazilian palm oil**. *Proceedings of the International Palm Oil Congress*, **1995**, Kuala Lumpur, 328-332
- TEXIER-BOULLET, F., FOUCAUD, A. **Knoevenagel condensation catalysed by aluminum oxide**, *Tetrahedron Letters*, **1982**, v. 23, 4927.
- TIMMS, R. E., **Physical properties of oils and mixture**. *Journal of American Oil Chemists Society*, **1985**, v. 62, 2, 241-248.

VALENZUELA, A., KING, J., NIETO, S. **Trans fatty acid isomers from hydrogenated fats: the controversy about health implications** *Grasas y Aceites* **1995**, 46, 369-375.

VILLENEUVE, P. **Biocatalysis in Lipid Modification**. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2013**, v. 115, 377–37.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA) **2015**. Oilseeds word markets and trade. Foreign Agricultural Service. Approved by the World Agricultural Outlook Board USDA. p70.

VINU, A., MURUGESAN, V., BOHLMANN, W., HARTMANN, M. **An Optimized Procedure for the Synthesis of AISBA-15 with Large Pore Diameter and High Aluminum Content** *Journal of Physical Chemistry.*, **2004**, v. 108, 31, 11496–11505.

WAN, Y., MA, J., WANG, Z., ZHOU, W. **Synthesis of MCM-41 with high content of framework aluminum using mixed templates**. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, v. 76, p. 35–40.

WANG, X., CHAN, J. C.C., TSENG, Y., CHENG, S. **Synthesis, characterization and catalytic activity of ordered SBA-15 materials containing high loading of diamine functional groups**. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006** v. 95, p. 57–65.

O MERCADO BRASILEIRO PARA ÓLEO DE PALMA (AZEITE DE DENDÊ) EQUATORIANO. Disponível em <http://www.brasilglobalnet.gov.br/arquivos/psci/psciequadoroleop.pdf>.

ZHAO, D., FENG, J., HUO, Q., MELOSH, N., FREDRICKSON, G. H., CHMELKA, B. F., STUCKY, G. D. **Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores**. *Science*, **1998**. v. 279, p. 548–552.

CAPÍTULO 2

PRODUÇÃO DE GORDURAS MODIFICADAS VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA: MODIFICAÇÕES A CAMINHO DA QUÍMICA VERDE

Trabalho aceito para publicação na revista “**Advance Journal of Food Science and Technology**”

PRODUÇÃO DE GORDURAS MODIFICADAS VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA: MODIFICAÇÕES A CAMINHO DA QUÍMICA VERDE

Ormindo Domingues Gamallo^a; Hélio Fernandes Machado Jr^a; Tatiana Saldanha^b

^aDepartamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, Brasil.

^b Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, Brasil.

e-mail: odgamallo@gmail.com

RESUMO

A química verde tem como objetivo a criação, desenvolvimento e aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de contaminantes. No âmbito desta abordagem, os catalisadores heterogêneos são promissores como substituto de catalisadores homogêneos. Este trabalho tem como objetivo investigar a viabilidade da utilização de catalisadores heterogêneos na produção de gorduras modificados por reação química interesterificação.

PALAVRAS CHAVE: Interesterificação Química, Peneiras Moleculares e Química Sustentável

MODIFIED FATS BY HETEROGENEOUS CATALYSIS: CHANGES ON THE WAY TO GREEN CHEMISTRY

ABSTRACT

Green chemistry is the design, development and implementation of chemical products and processes to reduce or eliminate the use and generation of contaminants. Within this approach, heterogeneous catalysts have proven to be a promising alternative to replace homogeneous catalysts. This study aimed to investigate the feasibility of using heterogeneous catalysts in the production of modified fats by chemical interesterification reaction. The mesoporous molecular sieves such as MCM-41 and SBA-15 modified with basic organic molecules may be promising catalysts for this reaction due to its surface area and pore size suitable for access of triacylglycerol molecules to their active sites and possess activity in reactions involving the production of carbanions as reaction intermediates.

KEYWORDS: Chemical interesterification, molecular sieves, sustainable chemistry

1. INTRODUÇÃO:

Praticamente todos os segmentos de atividades produtivas na área de química, desde a produção de simples commodities até as complexas sínteses de fármacos, são responsáveis pela geração de resíduos que causam enorme impacto ambiental.

Já há alguns anos tem-se discutido a geração indiscriminada de resíduos e suas consequências a diversos ecossistemas. A Conferência de Estocolmo sobre o meio ambiente (1972) foi o primeiro grande passo no que diz respeito à legislação ambiental (PASSOS, 2009). Desde então, as indústrias químicas tem sido intensamente pressionadas a aprimorarem suas tecnologias no sentido de minimizar a geração de resíduos e criar políticas de gestão ambiental, como é o caso das normas ISO da série 14000, que contem requisitos técnicos sobre gestão ambiental capazes de serem auditados para fins de certificação, registro ou autodeclaração (MARTINI JR & GUSMÃO, 2009).

Neste cenário tem enfoque a química sustentável ou química verde, com a responsabilidade de desenvolver novos produtos e/ou processos químicos que venham reduzir ou eliminar os impactos ambientais gerados pelas tecnologias atuais (SILVA *et al.*, 2005). Os doze princípios da química verde elaboram diversos caminhos que promovem a sustentabilidade, como dar preferência a reagentes oriundos de fontes renováveis e com menor toxicidade, utilizar reações mais seletivas para evitar a geração de produtos indesejáveis e também o uso de catalisadores que sejam reaproveitáveis e que facilitem sua remoção do produto final da mistura.

Recentemente, estudos voltados para o desenvolvimento da química verde envolvem principalmente a substituição de catalisadores homogêneos por heterogêneos. Os catalisadores heterogêneos têm como principal vantagem a utilização de operações unitárias simples na remoção do produto final, como por exemplo, a filtração. O fato destes catalisadores não serem corrosivos também constitui uma excelente vantagem frente aos catalisadores homogêneos. Muitos trabalhos que avaliam a atividade de sólidos com propriedades básicas em reações químicas têm sido publicados desde a década de 1990. Podem ser citados, como exemplo, o fluoreto de potássio (CORMA *et al.*, 1997), óxidos de alumínio e magnésio, zeolitas (GAMALLO, 2001), hidrotalcitas, amino grupos estabilizados em sílica gel (CAUVEL *et al.*, 1997), argilas, carbonatos alcalinos e alcalino-terrosos (CORMA *et al.*, 1998).

De maneira similar à indústria química, a indústria de alimentos deve-se preparar para este novo cenário. Uma citação feita por Ernest Reimerdes durante o Congresso de Tecnologia de Alimentos da Associação de Agricultura da Alemanha em 1994 resume esta preocupação:

“A indústria de alimentos prepara-se para o futuro. O crescimento da população mundial, os novos mercados dos países subdesenvolvidos e em desenvolvimento, hábitos de consumo dos países industrializados, são exigências crescentes. Para a

indústria de alimentos é importante oferecer produtos, cada vez mais, de alto valor nutritivo e igualmente seguros e saudáveis, onde a produção possa ser compatível e segura para o meio ambiente”.

O presente trabalho tem como objetivo apresentar uma breve revisão sobre as tecnologias utilizadas nas indústrias de alimentos aplicadas na produção de gorduras modificadas, e acenar para uma alternativa ao processo de fabricação de gorduras modificadas por interesterificação química, na presença de catalisadores heterogêneos, em substituição aos catalisadores convencionais atualmente utilizados. Tal substituição pode adequar este tipo de reação à realidade mundial, no que diz respeito à utilização de tecnologias mais limpas, uma vez que irá reduzir de maneira significativa os impactos causados pelas etapas de neutralização e separação dos catalisadores convencionais dos produtos finais de reação.

2. A QUÍMICA VERDE

O conceito de química verde foi elaborado inicialmente ao longo da segunda metade do século XX, sendo definido como a química voltada para o desenvolvimento de novos produtos e/ou processos químicos que venham eliminar, total ou parcialmente, os impactos ambientais causados pelo homem, dentro dos princípios da necessidade de um desenvolvimento sustentável (HORVAT & ANASTAS, 2007). Isto requer uma nova conduta no desenvolvimento de novas tecnologias ou no aprimoramento de tecnologias convencionais, visando gerar cada vez menos resíduos e efluentes tóxicos, sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos. Além dos benefícios ambientais, a utilização dos princípios da química verde reflete em economia de gastos com armazenamento e tratamento de resíduos, além de prevenir gastos com possíveis ações de descontaminação e pagamentos de indenizações judiciais (TUNDO *et al.*, 2000, ANASTAS & EGHBALI, 2010).

Historicamente, a Conferência Científica das Nações Unidas sobre a conservação e utilização de recursos, realizada em 1949 nos Estados Unidos, figura como primeiro relato da preocupação com a poluição ambiental, acelerada pelo intenso desenvolvimento industrial. Mais tarde, em 1968, a Conferência da Biosfera e o Relatório de Meadows questionaram os paradigmas sobre desenvolvimento econômico da época e serviu como instrumento para pressionar as lideranças mundiais sobre a questão ambiental. Além disso, teve papel decisivo na Conferência de Estocolmo, em 1972, onde se encontram as bases das legislações ambientais e dos conceitos de desenvolvimento sustentável, que passaram, no início dos anos 1980, a fazer parte de documentos oficiais de organizações como o Fundo Mundial para a Vida Selvagem e natureza (WWF), União Internacional para a Conservação da Natureza (UICN) e Organização das Nações Unidas (ONU). A partir daí surgiram novas idéias e conceitos que visavam não só o tratamento de resíduos, bem como a diminuição ou não geração dos mesmos (FARIAS & FAVARO, 2011).

Desta forma criou-se ao longo destes anos um consenso sobre os principais pontos ou princípios básicos da química verde. Os doze pontos que precisam ser considerados quando se pretende implementar a química verde em uma indústria ou instituição de ensino e/ou pesquisa na área de química são os seguintes (ANASTAS & WARNER, 1998):

1) Prevenção: É mais barato evitar a formação de resíduos tóxicos do que tratá-los depois que eles são produzidos. A geração de qualquer produto que não tenha valor agregado e a perda de energia durante o processo são considerados resíduos, que se não tratados podem afetar o meio ambiente de diversas formas. A aceitação ambiental de um processo de fabricação pode ser avaliada pelo seu fator de impacto ambiental (E-factor), introduzido por Roger A. Sheldon em 1993, que é definido como a razão mássica do resíduo gerado pelo produto desejado (Kg de resíduo/Kg de produto) (SHELDON, 2007).

2) Economia de átomos: As metodologias sintéticas devem ser desenvolvidas de modo a incorporar o maior número possível de átomos dos reagentes no produto final. Este conceito foi introduzido por Trost (1991) visando maximizar a utilização de matérias primas de modo que o produto final contenha o mesmo número de átomos dos reagentes. É definido como a razão entre a massa molecular do produto desejado e a massa molecular de todos os reagentes envolvidos na reação.

3) Síntese Segura: Devem-se desenvolver metodologias sintéticas que utilizam e geram substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente. Muitas reações utilizadas em síntese orgânica, como cicloadição, rearranjos e reações de acoplamento são bastante conhecidas e são consideradas reações bastante eficientes. Porém novas reações, como reações em cascata e ativação C-H, têm sido utilizadas com o intuito de minimizar o grau de toxidez dos reagentes e produtos. Por exemplo, a ativação C-H aparece como promissora em substituição às reações de acoplamento, nas quais são utilizados halocompostos devido à sua alta reatividade. Stuart *et al.*, (2007) acoplaram dois compostos aromáticos de forma seletiva, sem a necessidade de qualquer ativação ou grupos direcionadores. Esses exemplos demonstram o poder da reação de ativação C-H no avanço da Química Verde.

4) Desenvolvimento de Produtos Seguros: Deve-se buscar o desenvolvimento de produtos que após realizarem a função desejada, não causem danos ao ambiente. Conhecer as propriedades de uma molécula que possui um impacto direto sobre o meio ambiente e as transformações que esta pode causar na biosfera é fundamental para o desenvolvimento sustentável. Nas últimas décadas, tem havido um número considerável de publicações no campo da toxicologia, através de estudos de mecânica quântica que permite criar correlações, equações e modelos que se relacionam com a estrutura, propriedades, e funções de uma determinada molécula. Votchkova *et al.* (2011) obtiveram, através de cálculos de modelagem molecular, diretrizes para o desenvolvimento de produtos químicos com reduzida toxicidade em ambiente aquático

para quatro tipos de algas. As propriedades das moléculas estudadas incluíam a solubilidade em água, tamanho, forma e energia dos orbitais moleculares.

5) Diminuição de Solventes e Auxiliares: A utilização de substâncias auxiliares como solventes, agentes de purificação e secantes precisa ser evitada ao máximo; quando inevitável a sua utilização, estas substâncias devem ser inócuas ou facilmente reutilizadas. Geralmente, os solventes convencionais apresentam problemas relacionados com toxicidade, corrosividade, inflamabilidade, volatilidade e solubilidade. Além disso, a sua reutilização requer gastos energéticos relacionados a processos de destilação e purificação. Por ser utilizado em grande quantidade, são responsáveis por uma parcela considerável dos resíduos gerados durante um processo (ANASTAS & EGHBALI, 2010). Diante deste cenário, foram apontadas algumas alternativas como sistemas sem solvente (GUO *et al.*, 2014), água (JOÓ & KATHO, 2010), fluidos supercríticos e líquidos iônicos (JESSOP, 2011).

6) Eficiência Energética: Os impactos ambientais e econômicos causados pela geração da energia utilizada em um processo químico precisam ser considerados. A energia desperdiçada em um processo é considerada resíduo. É necessário o desenvolvimento de processos que ocorram à temperatura e pressão ambientes. Deve-se buscar soluções para diminuir a barreira energética de uma reação ou reagentes alternativos que permitam a reação em condições mais brandas. Fontes de energia alternativa, como a eólica, térmica e solar também devem ser consideradas (ANASTAS & EGHBALI, 2010).

7) Uso de Fontes de Matérias-Primas Renováveis: O uso de biomassa como matéria-prima deve ser priorizada no desenvolvimento de novas tecnologias e processos. O uso de fontes renováveis foi intensamente impulsionado pela busca de alternativas ao consumo do petróleo e seus derivados. A lignina é a maior porção do resíduo gerado pela indústria de papel e por muitos anos era incinerada para produzir energia na própria indústria. Nos últimos anos, novas aplicações para a lignina, como matéria prima para a produção de vanilina e ácido húmico e como dispersante e aditivo (AGBOR *et al.*, 2011). Os óleos e as gorduras também desempenham um papel importante como matéria prima renovável em diversas aplicações, tendo destaque a produção de biodiesel (BIERMANN *et al.*, 2011)

8) Redução de Derivativos: A derivatização é uma técnica muito empregada em processos de síntese orgânica e em química analítica. Esta deve ser minimizada ou evitada quando possível, pois estes passos reacionais requerem reagentes adicionais e, conseqüentemente, podem produzir subprodutos indesejáveis. No final do século passado um conceito inovador chamado derivatização não covalente foi empregado como alternativa a derivatização convencional, que não é dependente de ligações covalentes, mas sim de interações intermoleculares (TAYLOR & WARNER, 1993).

9) Catálise: A catálise pode melhorar a eficiência de uma reação através da diminuição da sua energia de ativação, do aumento da seletividade e também evitando o

uso de reagentes em quantidades estequiométricas, o que gera uma grande economia com as reduções de energia, de uso de matéria prima e de resíduos gerados. O uso de catalisadores (tão seletivos quanto possível) deve ser escolhido em substituição aos reagentes estequiométricos (ANASTAS & EGHBALI, 2010).

10) Uso de Produtos Degradáveis: Os produtos químicos precisam ser projetados para a biocompatibilidade. Após sua utilização não devem permanecer no ambiente, degradando-se em produtos inócuos. Algumas estruturas químicas como radicais halogenados, cadeias ramificadas, carbonos quaternários e aminas terciárias apresentam resistência à degradação e devem ser evitadas. Deve ser priorizada a utilização de compostos cuja estrutura seja reconhecida por enzimas capazes de degrada-los. Atualmente, os biopolímeros tem sido amplamente avaliados como alternativa aos polímeros convencionais (TOME *et al.*, 2011).

11) Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição: O monitoramento e controle em tempo real, dentro do processo, deverão ser viabilizados. A possibilidade de formação de substâncias tóxicas deverá ser detectada antes de sua geração.

12) Química Segura Para a Prevenção de Acidentes: A escolha das substâncias, bem como sua utilização em um processo químico, deve procurar a minimização do risco de acidentes, como vazamentos, incêndios e explosões.

A indústria de alimentos tem uma participação direta em varias cadeias produtivas, desempenhando desta forma uma papel de destaque em diversas atividades econômicas. Porém, a cadeia de produção de alimentos foi recentemente reconhecida, em nível mundial, como ineficiente com relação à diminuição da grande quantidade de resíduos gerados e acumulados (GUNDERS, 2012). Neste enfoque, os Estados Unidos aparece como o maior gerador. Apesar da produção de alimentos neste país consumir 10% da energia gerada, demandar 50% do seu territorio para o cultivo e utilizar 80% de toda a água doce disponível para consumo, 40% destes alimentos são perdidos. Além disso, 25% da água utilizada e grande quantidade de produtos químicos são responsáveis pela maior parte dos resíduos líquidos gerados. Ainda deve-se levar em conta a geração de metano a partir da decomposição de alimentos em aterros sanitários, que representa 16% de toda emissão de metano naquele país (GUNDERS, 2012). Na Europa são produzidos a cada ano pouco menos de 90 milhões de toneladas de resíduos alimentares, 38% dos quais é produzido diretamente pelo setor de fabricação de alimentos . A Organização para a Alimentação e Agricultura das Nações Unidas (FAO) estimou em 2012 que até um terço dos alimentos destinados para o consumo humano é desperdiçado a cada ano, em todo o mundo (PFALTZGRAFF *et al.*, 2013).

3. TECNOLOGIAS UTILIZADAS NA MODIFICAÇÃO DE GORDURAS UTILIZADAS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

Lipídios, assim como os carboidratos e as proteínas, são um dos principais constituintes dos alimentos. São moléculas orgânicas insolúveis em água que desempenham diferentes funções nos organismos vivos, como reserva de energia, proteção física e térmica de órgãos internos, carreadores de vitaminas A, D, E e K, síntese de hormônios e também como constituintes das membranas celulares (DUBOIS *et al.*, 2007; KOUBA & MOUROT, 2011). Além disso, os lipídios conferem sabor agradável aos alimentos, que é um fator determinante na escolha de um alimento pelo seu consumidor (KARLESKIND, 2003; GURR *et al.*, 2002).

Os lipídios se apresentam em sua maioria sob a forma de triacilgliceróis, cuja composição e distribuição de ácidos graxos definem as suas propriedades físicas (KARUPAIAH & SUNDRAM, 2007; VENKATACHALAM & SATHE, 2006). Com o intuito de adequar os lipídios a um determinado produto, muitos processos têm sido desenvolvidos na indústria de alimentos para modificar a composição e a distribuição da cadeia de ácidos graxos em um triacilglicerol (HAMMOND & GLATZ, 1988; GUNSTONE, 1999; CASTRO *et al.*, 2004; RIBEIRO *et al.*, 2007; PINHO & SUAREZ, 2013), para empregá-los na produção de diversos alimentos. Dentre as tecnologias utilizadas na produção de gorduras modificadas, as mais utilizadas são a hidrogenação parcial, o fracionamento e a interesterificação química de óleos e gorduras.

3.1. Hidrogenação Parcial:

A hidrogenação parcial de óleos e gorduras é uma reação química que adiciona hidrogênios às ligações duplas das cadeias acíclicas insaturadas da matéria-prima, dando origem a gorduras modificadas capazes de substituir industrialmente as gorduras saturadas. Neste processo, os óleos vegetais são introduzidos em um reator e, sob agitação e temperaturas que variam de 120 °C a 150 °C, são adicionados o catalisador sólido (níquel) e hidrogênio gasoso. A **FIGURA 1** ilustra o mecanismo envolvido no processo de hidrogenação. O catalisador metálico adsorve os reagentes em sua superfície, onde ocorre o rompimento parcial da ligação dupla (C=C) do ácido graxo insaturado e da ligação H-H do hidrogênio, formando um complexo organometálico intermediário, com posterior reação de adição, seguindo de desorção do produto final. Em condições de operação como altas temperaturas, agitação lenta, baixas pressões e altas concentrações de catalisador, a reação de hidrogenação torna-se seletiva para ácidos graxos com maior número de insaturações (PINHO & SUAREZ, 2013).

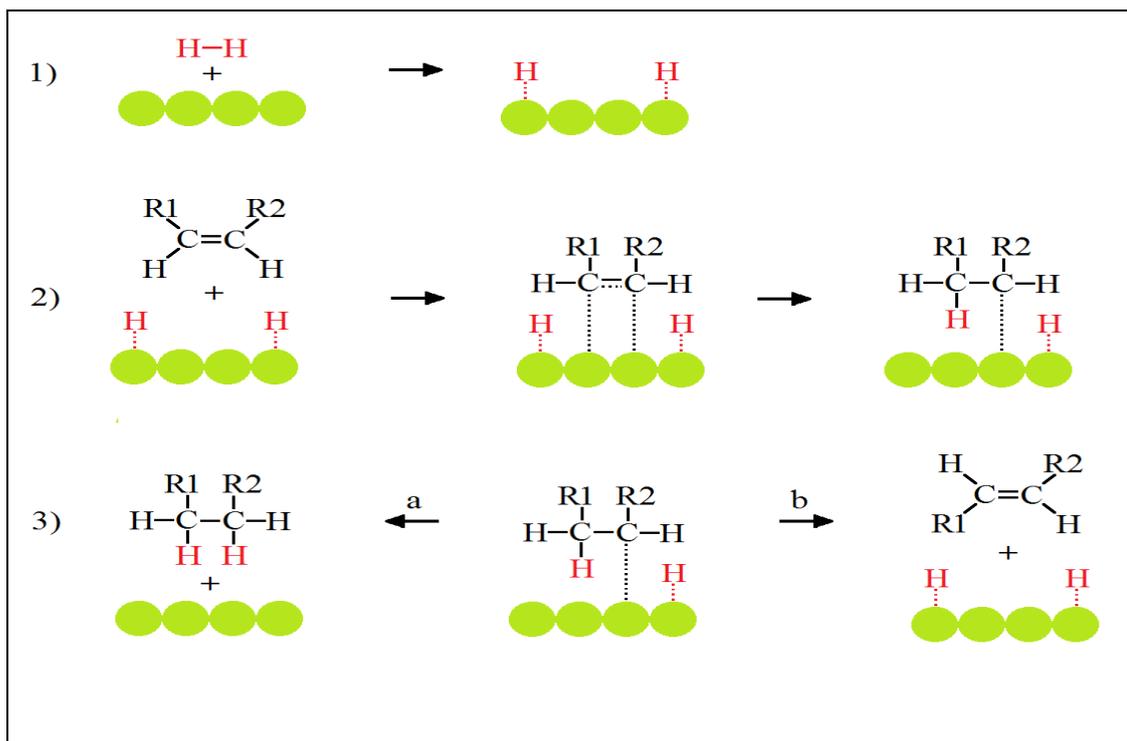


FIGURA 1: Mecanismo envolvido no processo de hidrogenação parcial de óleos vegetais. Adaptado de Pinho & Suarez (2013)

Como vantagem, este processo produz gorduras com plasticidade adequada para a produção de gorduras sólidas e semissólidas, aplicadas na produção de margarinas e outros alimentos. Além disso, a hidrogenação parcial diminui consideravelmente o número de ligações duplas da gordura, o que aumenta a sua estabilidade térmica e oxidativa (PINHO & SUAREZ, 2013).

Também durante o processo, as insaturações dos ácidos graxos que não sofreram hidrogenação são convertidas em seus isômeros mais estáveis, ou seja, isômeros *trans*. Como as gorduras hidrogenadas foram largamente introduzidas em diversos tipos de alimentos, o aumento da ingestão de gorduras *trans* passou a ser preocupante (MERÇON, 2010).

Os ácidos graxos *trans* são encontrados naturalmente, em níveis baixos, nas carnes e nos produtos lácteos, como resultado da biohidrogenação de ácidos graxos *cis* por atividade microbiana encontrada no estômago de ruminantes e o principal produto desta biohidrogenação é o ácido *trans* vacênico (C 18:1 *t*). Os teores de AGT nestes produtos variam de 0,07 a 0,1 g/100g para leite e derivados e de 1,0 a 7,0 g/100g para carnes (TARRAGO-TRANI *et al.*, 2006).

Isômeros *trans* também podem ser encontrados em óleos vegetais refinados, embora em pequenas quantidades (0,2 a 6,7%), devido às altas temperaturas utilizadas em processos de desodorização e em operações de fritura de alimentos (0 a 35%), por

mecanismo induzido termicamente (MARTIN *et al.*, 2005; TARRAGO-TRANI *et al.*, 2006).

No entanto, os AGT são formados principalmente através do processo de hidrogenação parcial de óleos vegetais (APPLEWHITE, 1981). A utilização de óleos vegetais parcialmente hidrogenados como substituintes para a banha e a manteiga em alimentos processados contribuiu para um drástico aumento do consumo de gorduras *trans* (MENSINK, 2005). Estima-se que aproximadamente 90% dos AGT presentes em alimentos tem origem neste processo (LIST, 2004; MAYAMOL *et al.*, 2004; MARQUES *et al.*, 2009).

Desde então, a ingestão de AGT tem sido associada com o aumento do risco de doenças cardíacas, através de evidências obtidas em estudos epidemiológicos e clínicos (WILLET, 2006). Na década de 90, os AGT encontrados nos alimentos foram considerados fatores de risco para o desenvolvimento de doenças cardiovasculares e interferindo diretamente na síntese do colesterol (MICHA & MOZAFFARIAN, 2009; LICHTENSTEIN, 1993; MENSINK & KATAN, 1990; ENIG, 1996).

Frente ao aumento do consumo de AGT e suas implicações na saúde humana, ocorreram diversas modificações na legislação com o intuito de alertar os consumidores sobre a ingestão de alimentos com este tipo de gordura.

Em 1995, a Organização Mundial de Saúde recomenda a ingestão moderada deste tipo de gordura. Em 1999, a “Food and Drug Administration” (FDA), visando a diferenciação das gorduras *trans*, tratadas até então como gorduras saturadas, recomendou a discriminação da quantidade de AGT em rótulos de produtos alimentícios.

No cenário nacional, em 1998, a ANVISA, através da portaria numero 27, de 13 de Janeiro de 1998, ainda estabelecia que a quantidade de AGT deveria estar computada como ácidos graxos saturados.

Somente em 2003, a Resolução RDC nº 360, de 23/12/2003, discrimina declaração dos AGT na rotulagem nutricional dos alimentos, devendo o teor de gorduras *trans* ser declarado em relação à porção harmonizada para um determinado alimento, em conjunto com as declarações para gorduras totais e saturadas. Ainda neste documento, são considerados como zero *trans* os alimentos que apresentarem teor de gorduras *trans* menor ou igual a 0,2 g/porção.

Embora a hidrogenação parcial tenha proporcionado avanços tecnológicos, os efeitos fisiológicos das gorduras *trans* obtidas por este processo são muito mais prejudiciais quando comparados às gorduras saturadas, aumentando os riscos de doenças cardiovasculares e possivelmente de câncer (STENDER & DYERBERG, 2004; MOZAFFARIAN *et al.*, 2006; MOZAFFARIAN *et al.*, 2009).

3.2. Fracionamento:

No processo de fracionamento de óleos e gorduras os triacilgliceróis são separados em frações de ponto de fusão e composições diferentes, uma vez que os óleos vegetais possuem uma faixa de temperatura de fusão variando em função da sua composição (CENTENARO *et al.*, 2008; PARMENTIER & FANNI, 2000). Consiste na cristalização parcial do óleo, seguida de uma separação por filtração das frações sólidas (estearina) e líquidas (oleína) (PARMENTIER & FANNI, 2000). As diferentes frações resultantes dependem diretamente das características e das condições operacionais do processo, enquanto que a eficiência de separação da fase líquida influencia a qualidade da fração sólida.

Existem várias razões para o emprego do fracionamento:

- Em sua aplicação mais comum, o fracionamento é utilizado para separar uma gordura ou óleo em duas ou mais frações com diferentes pontos de fusão. No fracionamento simples, a seco, obtém-se uma fração dura (estearina) e uma fração líquida (oleína).

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

- Para remover pequenas quantidades de componentes com alto ponto de fusão que podem influenciar na turbidez do óleo, evitando a solidificação de alguns componentes em baixas temperaturas. Este tipo de fracionamento é conhecido como “winterização”. A partir desse processo obtêm-se, então, produtos mais selecionados, como óleo comestível de baixo ponto de turvação, oleínas de alto índice de iodo, estearina e ácido esteárico (CUNHA *et al.*, 2002).

O processo de fracionamento a seco da gordura envolve a homogeneização, a cristalização seletiva dos triacilgliceróis de elevado ponto de fusão, na qual três fatores, temperatura, tempo e agitação, têm importância fundamental sobre a natureza e formação dos cristais, seguida por filtração. Isto conduz a separação de uma fração de estearina com um conteúdo elevado de ácidos graxos saturados e uma fração de oleína com um elevado conteúdo de ácidos graxos insaturados. Na homogeneização a gordura é aquecida a uma temperatura superior ao seu ponto de fusão, para ser lentamente resfriada na etapa seguinte, de cristalização, na qual as moléculas de triacilgliceróis, em constante movimento, aproximam-se umas das outras, e vão atraindo mais dessas moléculas até a formação de cristais que se estabilizam. Na última etapa, os cristais são separados por filtração (via seca) ou por centrifugação (via úmida) (CENTENARO, 2008).

O processo de fracionamento a seco da gordura envolve a homogeneização, a cristalização seletiva dos triacilgliceróis de elevado ponto de fusão, na qual os fatores

temperatura, tempo e agitação, têm importância fundamental sobre a natureza e formação dos cristais, seguida por filtração. Isto conduz a separação de uma fração de estearina com um conteúdo elevado de ácidos graxos saturados e uma fração de oleína com um elevado conteúdo de ácidos graxos insaturados. Na homogeneização a gordura é aquecida a uma temperatura superior ao seu ponto de fusão, para ser lentamente resfriada na etapa seguinte, de cristalização, na qual as moléculas de triacilgliceróis, em constante movimento, aproximam-se umas das outras, e vão atraindo mais dessas moléculas até a formação de cristais que se estabilizam. Na última etapa, os cristais são separados por filtração (via seca) ou por centrifugação (via úmida) (CENTENARO *et al.*, 2008).

O fracionamento a seco é atualmente usado no processamento de uma ampla série de óleos e gorduras com o objetivo de eliminar a maioria dos compostos saturados, aumentando o conteúdo de ácidos graxos insaturados, como mencionado anteriormente ou então a obtenção frações com propriedades reológicas especiais. Como exemplo tem-se a gordura de frango, que é uma gordura semissólida em seu estado natural com boas propriedades nutricionais comparadas com outras gorduras de origem animal e o seu fracionamento a seco, resulta em uma fração sólida gordurosa, cujas características físicas se assemelham as da banha e do sebo (ARNAUD *et al.*, 2004).

3.3. Interesterificação

O interesse pela reação de interesterificação tem se intensificado nas últimas décadas, devido à necessidade de adaptação das indústrias de alimentos às exigências do consumidor e das novas políticas de gestão de saúde. A partir de 2003, a Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2003) estabeleceu que os teores de isômeros *trans* nos produtos alimentícios fossem declarados nos rótulos dos alimentos a partir de julho de 2006.

A interesterificação consiste em uma boa alternativa tecnológica frente ao processo de hidrogenação parcial, pois permite a produção de óleos e gorduras com funcionalidades específicas (RIBEIRO *et al.*, 2007). Comparado à hidrogenação parcial, este processo não afeta o grau de insaturação e nem promove a isomerização dos ácidos graxos. Com a crescente preocupação com a ingestão de gorduras *trans* e suas implicações na saúde humana, a interesterificação se apresenta como o principal método de produção de gorduras modificadas (NORIZZAH *et al.*, 2004).

O processo de interesterificação permite a modificação no comportamento de óleos e gorduras, oferecendo contribuições importantes para o aumento e otimização do uso dos mesmos nos produtos alimentícios (RODRIGUES, 2006).

A interesterificação de óleos e gorduras pode ser aplicada em muitas situações: para modificar o comportamento na fusão, fornecendo características físicas desejadas em

temperatura ambiente e de refrigeração; para melhorar ou modificar o comportamento cristalino, de forma a facilitar os processos de produção e, para diminuir a tendência à recristalização durante a vida útil do produto (RIBEIRO *et al.*, 2007). Na reação de interesterificação, os ácidos graxos presentes na molécula de triacilglicerol são redistribuídos, modificando a sua composição. No entanto, suas estruturas permanecem inalteradas, ocorrendo somente a quebra simultânea das ligações éster existentes e formação de novas ligações na molécula triacilglicerídica (RIBEIRO *et al.*, 2007).

Os processos de interesterificação de óleos e gorduras mais utilizados na indústria de alimentos são mostrados a seguir.

3.3.1. Interesterificação Enzimática

As exigências de caráter legislativo e a conscientização dos consumidores por menor quantidade de aditivos alimentares e pela redução de tratamentos químicos dados aos produtos alimentícios, tem tornado o uso de enzimas uma alternativa possível (BOCK & PERALTA, 2009; TOMBS, 1997).

Na interesterificação enzimática, as enzimas utilizadas são as lipases EC 3.1.1.3 (BOCK & PERALTA, 2009) atuam sobre a ligação éster de vários compostos, sendo os triacilgliceróis seus melhores substratos (JAEGER & REETZ, 1998). As lipases catalisam reações de hidrólise de triacilgliceróis, interesterificação, alcóolise e formação de ésteres de gorduras.

Para evitar problemas como variação da qualidade do produto final e aumento de custo operacional devido à remoção de enzimas dos produtos finais, a utilização de enzimas na forma imobilizada tem se mostrado bastante satisfatória. As enzimas imobilizadas em suportes aumentam a sua estabilidade em relação a sua atividade, permitindo maior produtividade. Além disso, permite uma maior variabilidade de aplicações e facilidade na separação das enzimas dos produtos finais, o que facilita a automação de processos em operações contínuas (TORRESSALAS, 2011; SWAISGOOD, 1991).

Recentemente, a utilização de reatores contínuos em processos de catálise enzimática tem se tornado uma realidade para sistemas contendo enzimas imobilizadas, permitindo um maior volume de produção e um controle operacional mais fácil e um tempo de reação reduzido, pois neste sistema o substrato está em contato com uma grande quantidade de enzima (TORRESSALAS, 2011; XU *et al.*, 2000).

O uso de enzimas na produção de lipídios estruturados em sistemas com solventes orgânicos e sem umidade foi descrito por vários autores.

O primeiro lipídio estruturado comercializado obtido por interesterificação enzimática foi o BetapolTM, fabricado pela empresa Unilever. O produto simula a

gordura do leite humano quanto às suas características e é usado como constituinte de formulações infantis (QUILAN & MOORE, 1993). As matérias primas utilizadas são o óleo de girassol ou óleo de soja e tripalmitoil glicerol, e o catalisador a enzima lipase sn-1,3 específica. A Benina é outro produto comercial produzido no Japão a partir da interesterificação de trioleína com ácido behênico (C22), na presença de lipase 1,3 estereoespecífica.

Sridhar e Lakshminarayana (1992) modificaram o perfil triglicéridico do óleo de amendoim, substituindo os ácidos graxos de cadeia longa presentes neste óleo por ácidos graxos EPA e DHA. Além de incorporar ácidos graxos importantes à saúde humana, foram retirados da composição triglicéridica os ácidos graxos saturados de cadeias longas, principais responsáveis pelo surgimento de ateromas nas paredes internas dos vasos sanguíneos. A reação ocorreu na presença de lipase 1,3 específica, na ausência de umidade e num período de quatro horas, incorporando 9,2% de EPA e 7,4% de DHA ao óleo original.

A interesterificação enzimática também é utilizada na incorporação de ácidos graxos com características funcionais na produção de triacilgliceróis. São exemplos de ácidos graxos funcionais o ácido eicosapentaenóico (EPA, 20:5) e ácido docosahexaenóico (DHA, 22:6). Estes têm papel fundamental na redução de doenças cardiovasculares, apresentam propriedades antitumorais e antivirais, além de serem componentes da membrana celular (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995).

Ghosh e Bhattacharyya (1997), verificaram a diminuição do ponto de fusão da estearina de palma, durante a interesterificação enzimática desta com os óleos de soja, girassol e arroz. A reação, executada na presença da lipase 1,3 específica, substituiu ácidos graxos saturados da estearina de palma por ácidos graxos insaturados provenientes dos óleos vegetais, o que causou a diminuição do ponto de fusão do produto final. Tal fato tornou aproveitável a fração de alto ponto de fusão em alimentos livres de ácidos graxos *trans*, já que normalmente apenas a fração de baixo ponto de fusão é empregada na obtenção de margarinas isentas dos referidos ácidos graxos.

Equivalentes da manteiga de cacau são obtidos a partir do óleo de palma interesterificado, na presença de enzima 1,3 específica. A fração intermediária do óleo de palma é rica em ácido palmítico e a sua reação com ácido esteárico permite obter um produto compatível com a manteiga de cacau, um lipídio de alto valor comercial na fabricação de chocolates (GUNSTONE, 2011). Facioli e Gonçalves (1998) verificaram a transformação do óleo de pequi (*Cariocar brasiliense Camb*) em um produto com composição similar à manteiga de cacau, através da interesterificação deste óleo com ácido esteárico, na presença de lipase 1,3 específica em reator batelada a 70 °C, por quatro horas.

Silva e Gioieli (2006), analisaram as propriedades físicas de lipídios modificados obtidos através da interesterificação enzimática de banha, óleo de soja e suas misturas binárias. Neste trabalho, misturas de banha e óleo de soja em diferentes proporções foram interesterificadas enzimaticamente pela lipase AY 30. Os autores chegaram à conclusão que ácidos graxos poliinsaturados provenientes do óleo de soja foram incorporados a gordura da banha, após verificarem a redução das propriedades físicas de conteúdo de gordura sólida e consistência do produto final.

3.3.2. interesterificação Química

A interesterificação química é o processo de interesterificação mais empregado na indústria, devido ao seu menor custo em relação à interesterificação enzimática e a maior facilidade de aumento de escala (KELLENS, 2000 e D'AGOSTINI, 2001).

O processo de interesterificação possibilita a produção de gorduras livres ou com teor muito baixo de AGT, a partir do rearranjo dos ácidos graxos (AG) nas ligações éster do glicerol e conseqüente modificação do ponto de fusão e de cristalização da gordura (RIBEIRO *et al.*, 2007), tendo como produto final uma matéria-prima com funcionalidades semelhantes, porém quimicamente diferentes das gorduras hidrogenadas.

No processo químico, óleos e gorduras, isentos de umidade, são aquecidos e o catalisador é adicionado em proporções apropriadas, de forma a ocorrer sua rápida e completa dispersão na matéria-prima. A reação é conduzida por intervalo de tempo predeterminado e finalizada mediante a adição de água, que promove a inativação do catalisador. Fatores que podem influenciar a reação incluem intensidade de agitação, temperatura e tamanho de partícula do catalisador (SCREENIVASAN, 1978).

As mudanças nas propriedades de fusão e solidificação de óleos e gorduras interesterificados devem-se às proporções relativas dos componentes acilglicéricos após o rearranjo dos ácidos graxos. Conseqüentemente, a estabilidade e as características inerentes de produtos interesterificados podem ser preditas. Na maioria dos casos, a interesterificação acarreta o aumento do ponto de fusão do produto, mediante a introdução de ácidos graxos saturados na posição *sn-2* da estrutura do glicerol e resultante aumento nos níveis de triacilgliceróis dissaturados e trissaturados. Logo, é possível a obtenção de produtos plásticos com consistência característica de "shortenings" (KOK *et al.*, 1999).

Geralmente, a reação de interesterificação química ocorre sob condições de temperatura acima da temperatura de fusão da mistura reacional (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995). Na ausência de catalisador, esta reação ocorre em reações próximas a 300 °C e com longos tempos de reação, o que possibilita a ocorrência de reações indesejáveis como a decomposição e a polimerização dos ácidos graxos. Daí a

necessidade do uso de catalisadores visando à diminuição do binômio tempo e temperatura de reação e também a redução de produtos indesejáveis (SCREENIVASAN, 1978 e GOING, 1967).

Os catalisadores mais utilizados são os metais alcalinos na sua forma elementar e também na forma de alquilatos e hidróxidos em combinação com o glicerol. Na **TABELA 5** estão descritos os principais catalisadores utilizados industrialmente na reação de interesterificação química (D'AGOSTINI, 2001).

TABELA 1: Catalisadores utilizados na interesterificação química

Catalisador	% utilizada	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)
Metóxido de sódio	0,2 – 2,0	50 – 120	5 – 120
Metais alcalinos	0,1 – 1	25 – 270	3 – 120
Hidróxidos+glicerol	0,1 – 0,2	60 – 160	30 – 45

Fonte: D'Agostini (2001)

Existem vários métodos para a identificação da ocorrência da reação de interesterificação. Dentre estes, destacam-se os seguintes métodos (SCREENIVASAN, 1978, GUNSTONE *et al.*, 1994):

- Método visual: A mudança de coloração do meio reacional, passando de amarelo claro para um tom amarronzado é um primeiro indicativo da reação, podendo ser detectado durante a reação. Em geral, a reação é mantida por mais trinta minutos após a detecção da mudança de cor (GRIMALDI, 1999).

- Ponto de fusão: Neste método, o ponto de fusão do produto final é medido e é verificado se houve diferença do mesmo, quando comparado ao material de partida.

- Conteúdo de gordura sólida: O conteúdo de gordura sólida (SFC) define a quantidade de triacilglicerídeos sólidos presentes em uma determinada temperatura. A curva de sólidos é fundamental na especificação da gordura que será utilizada na formulação de um determinado alimento gorduroso. A quantidade de cristais de gordura nas misturas oleosas é responsável por diversas características de produtos gordurosos, como aparência, propriedades sensoriais, espalhabilidade e exsudação do óleo (GRIMALDI, 1999). Gorduras sólidas existentes em temperaturas entre 4 a 10 °C determinam a facilidade da espalhabilidade de margarinas, na temperatura de refrigeração. De acordo com Lida e Ali (1998) um teor de sólidos, nesta faixa de temperatura, não superior a 32%, garante uma boa performance de espalhabilidade na

temperatura de refrigeração. Entre 20 e 22 °C, teores de sólidos inferiores a 10% caracterizam a estabilidade de um produto e sua resistência contra o efeito de exsudação do óleo. Sólidos existentes em temperaturas entre 35 e 37 °C determinam as propriedades de aroma e maciez do produto na boca.

As relações entre a quantidade de sólido e de líquido presente na mistura reacional são confrontadas com as estas mesmas relações no produto final, através da ressonância magnética nuclear (RMN). As diferenças observadas entre o material de partida e o produto final indicam a ocorrência da reação.

- Morfologia de cristais: A difração de raios-X (DRX) é usada para identificar o polimorfismo de cristais e é baseada na determinação do espaçamento dos cristais (*long* e *short spacings*). O princípio deste método consiste em excitar um anticatodo feito de um material como, por exemplo, o cobre que irá emitir raios-X que serão difratados pela estrutura cristalina a um determinado ângulo formado com os planos de átomos nessa estrutura. O ângulo depende da estrutura cristalina da amostra (GIOIELLI *et al.*, 2003) e o conjunto dos picos que aparecem em um difratograma de raios-X, funcionam como uma impressão digital daquele material, isto é, cada substância cristalina exibe um único arranjo de picos no difratograma.

- Composição em ácidos graxos: A reação de interesterificação não altera a composição dos ácidos graxos presentes no óleo de palma, promovendo apenas a alteração da posição dos mesmos na estrutura do glicerol. A análise da composição de ácidos graxos do óleo de palma, antes e depois da reação de interesterificação, tem como finalidade evidenciar que não ocorreram reações indesejadas durante a randomização dos ácidos graxos. A técnica de cromatografia a gás com detecção por ionização de chama (CG/FID) é bastante empregada na identificação de ácidos graxos em óleos e gorduras (VICENTE & GAMALLO, 2009).

- Composição triglicéridica: As análises da composição triglicéridica 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 (O'BRIEN, 2009). Através das técnicas de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) ou cromatografia a gás em altas temperaturas (HTCG) é possível verificar as diferenças entre a composição de triacilgliceróis presentes no material de partida e no produto final.

Nas indústrias de alimentos, a reação de interesterificação química é utilizada na fabricação de margarinas, gorduras para panificação, produção de lipídios estruturados, substitutos da manteiga de cacau, etc., isentos de gorduras *trans* (PETRAUSKAITE *et al.*, 1998, D'AGOSTINI, 2001).

Em uma das primeiras citações do assunto, Screenivasan (1978) descreve produção de margarinas por interesterificação química de uma mistura contendo gordura de algodão totalmente hidrogenada com o óleo de soja, que contém alto teor de ácidos

graxos poliinsaturados. O produto final, além de possuir boas características como sabor e estabilidade oxidativa, agrega valor função nutricional em função dos ácidos graxos poliinsaturados incorporados.

Lida e Ali (1997) avaliaram o efeito da interesterificação nas características físico-químicas de sistemas ternários contendo óleo de palma ou oleína de palma, com oleína de palmiste e óleo de girassol, visando a produção de coberturas sem a presença de isômeros *trans*. As matérias-primas foram misturadas em 16 diferentes proporções e sujeitas à reação sob as seguintes condições: 110 °C, 30 min, agitação de 500 rpm e 0,2% de catalisador metóxido de sódio. A presença de óleo de palma e óleo de girassol colaborou para o aumento e a diminuição do ponto de fusão do produto interesterificado, respectivamente.

Buscando obter gorduras zero-*trans* com características funcionais similares às gorduras comerciais disponíveis, Petrauskaite e colaboradores (1998) realizaram experimentos em escala laboratorial, mediante utilização de gorduras altamente saturadas (estearina de palma ou óleo de soja totalmente hidrogenado) com óleo de soja, em proporções variáveis entre 10:90 a 75:25 (%m/m). As condições empregadas foram 90 °C durante 90 min e 0,2% de metóxido de sódio. As misturas de partida e interesterificadas foram comparadas a amostras comerciais, em termos de composição triacilglicérica, teor de gordura sólida e nível de AGT. Misturas interesterificadas com 30-50% de matéria-prima saturada revelaram-se semelhantes aos “shortenings” comerciais, enquanto misturas com 40% de estearina de palma ou 25% de óleo de soja totalmente hidrogenado foram indicadas para uso em produtos de confeitaria (zero *trans*).

Kok e colaboradores (1999) utilizaram interesterificação de óleo de soja totalmente hidrogenado, contendo 23,3% de ácido palmítico e 20,0% de ácido esteárico, na preparação de margarina sem AGT (70 °C, 10 min, 0,5% MeONa). Obteve-se gordura com ponto de fusão 34,5 °C, em contraste com o baixo ponto de fusão inicial (9,5 °C). A mistura de 50% do produto interesterificado com um óleo de soja líquido foi utilizada para produção de margarina, que apresentou pequena diferença significativa ($p \leq 0,05$) em termos sensoriais, em relação a margarinas comerciais.

Rodriguez e colaboradores (2001) estudaram a interesterificação de misturas sebo/óleo de girassol com o intuito de substituir óleos marinhos hidrogenados na formulação de “shortenings”. Para isso, foi utilizado um planejamento fatorial fracionário 24-1, em que as variáveis independentes consideradas foram: proporção de sebo (50- 90%), concentração de metóxido de sódio (0,4-1,0% m/m), temperatura (60-120 °C) e tempo de reação (15-60 min). O teor de sebo, a concentração de catalisador e temperatura apresentaram efeito significativo ($p \leq 0,05$) no ponto de fusão. A interesterificação resultou em alterações nas curvas de sólidos dos referidos produtos. Para concentrações de sebo iguais a 70 e 90% obteve-se “shortenings” adequados para utilização em sorvetes e panificação, respectivamente.

Rodrigues e Gioielli (2003) relataram a interesterificação química de diferentes misturas compostas por gordura de manteiga (“butterfat”) e óleo de milho, buscando bases gordurosas com as características organolépticas da manteiga, mas com alto teor de ácidos graxos ω -6. Os resultados revelaram que o processo reduziu significativamente o conteúdo de triacilgliceróis trissaturados e triinsaturados das amostras interesterificadas.

Pontes e colaboradores (2003) avaliaram as características da gordura resultante da interesterificação química de óleo de palma (OP - 75%) e estearina de palma (EP - 25%) realizada em planta-piloto. Os resultados obtidos foram comparados com os da mistura (OP + EP) antes da interesterificação. A amostra interesterificada apresentou teores de sólidos maiores que os da mistura na faixa analisada e o ponto de fusão passou de 39,1 para 42,2 °C. Enquanto os triacilgliceróis mono e dissaturados diminuíram, os triinsaturados e os trissaturados aumentaram. Concluiu-se que a gordura obtida apresentou características adequadas para ser utilizada tanto para recheio de biscoito quanto para uso geral e também para bolos e pães de forma. Porém, pelo fato de ter apresentado teor de triacilgliceróis do tipo trissaturados (SSS) da ordem de 13%, seu uso para recheios não foi recomendado, em função de poder apresentar certo grau de cerosidade.

List e colaboradores (2004) realizaram a interesterificação de óleo de soja geneticamente modificada com teores de ácido esteárico (C18:0) entre 17,2 e 33%. Após a reação, o perfil de sólidos indicou que amostras contendo 17% de ácido esteárico seriam compatíveis para uso em margarinas para culinária. Amostras interesterificadas com teores de ácido esteárico entre 20–33% revelaram-se próprias para aplicação em margarinas tradicionais.

Norizzah e colaboradores (2004) estudaram a interesterificação de misturas de estearina de palma (PS) e oleína de palmiste (PKOo), nas proporções de PS:PKOo relativas a 20:80, 40:60, 60:40 e 80:20 (m/m). A reação foi conduzida a 110 °C durante 60 min, com agitação intensa e 0,2% de MeONa. O ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida (SFC), composição triacilglicéridica, termograma de fusão, forma polimórfica e morfologia dos cristais foram avaliados para as misturas antes e após a interesterificação. Os resultados indicaram que todas as misturas interesterificadas apresentaram menor ponto de fusão e menores teores de triacilgliceróis altamente saturados em relação às misturas de partida. As frações obtidas foram indicadas para margarinas e “shortenings” para cremes e produtos similares.

Visando a obtenção de alternativas à hidrogenação parcial na produção de gorduras plásticas, Karabulut e colaboradores (2004) estudaram o processo de interesterificação em escala laboratorial. Foram utilizadas misturas de estearina de palma totalmente hidrogenada ou estearina de palma com óleos de canola e de algodão, em proporções variando de 30:70 a 70:30 (%m/m). O processo resultou na diminuição do ponto de fusão e do teor de gordura sólida para todas as amostras, relacionada ao decréscimo no teor de triacilgliceróis trissaturados e monoinsaturados. As curvas de sólidos dos

produtos interesterificados diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) das amostras não interesterificadas e também entre si. As misturas interesterificadas com 30:70 canola/estearina de palma ou 30:70, 40:60 e 50:50 algodão/estearina de palma revelaram-se adequadas à produção de “shortenings” para uso geral. Em contrapartida, misturas contendo 70:30 canola/estearina de palma totalmente hidrogenada ou 70:30 algodão/estearina de palma foram recomendadas para manufatura de margarinas. Para o emprego em confeitaria, mostraram-se factíveis as misturas de 50:50 canola/estearina de palma ou 50:50 e 60:40 algodão/estearina de palma. Os autores concluíram que o emprego destas frações pode substituir seguramente as gorduras disponíveis em questão, com ausência total de AGT.

Grimaldi e colaboradores (2005) realizaram otimização, em escala laboratorial, da reação de interesterificação química do óleo de palma. As amostras foram submetidas a ensaio fatorial completo com 3 níveis de concentração de catalisador (metóxido de sódio comercial) e 3 níveis de tempo de reação. O processo foi desenvolvido com 100 g de fase oleosa, em temperatura constante de 100 °C, sob agitação magnética. Os resultados da análise estatística basearam-se na maior variação dos grupos de triacilgliceróis em relação ao controle, com preferência para a condição referente a 0,4% de MeONa e 20 min de reação. Verificou-se aumento do teor de sólidos após o processo, evidenciando a melhoria da consistência para uso em margarinas ou produtos alimentícios.

Khatoon e Reddy (2005) avaliaram a obtenção de gorduras plásticas zero *trans* através de interesterificação de misturas de estearina de palma com óleos da manga ou mahua (*Madhuca longifolia*), em diferentes proporções. Os resultados mostraram que misturas de estearina de palma/mahua (1:1 e 1:2) e estearina de palma/manga (1:1), após a reação (1 h, 80 °C, 0,2% metóxido de sódio) exibiram perfis de sólidos similares aos “shortenings” comerciais para panificação e ao *vanaspati*, um tipo de gordura hidrogenada tradicional na Índia e demais países dos sudeste asiático.

Ramli e colaboradores (2005) relataram as alterações físico-químicas em misturas de óleo de palmiste hidrogenado e gordura proveniente do leite de cabra, após interesterificação. Os autores concluíram que o processo resultou em aumento da plasticidade das gorduras, mas não indicaram, entretanto, uma possível aplicação das mesmas em produtos alimentícios.

Com o objetivo de avaliar o comportamento de misturas binárias de banha e óleo de soja em diferentes proporções e seus respectivos lipídios estruturados obtidos por interesterificação química, Silva e colaboradores (2008) utilizaram as técnicas de cinética de cristalização e microscopia de luz polarizada para analisar as misturas, antes e depois da reação. Os resultados apontaram para uma mudança do perfil de cristalização da banha após a adição do óleo de soja. O efeito da mudança na microestrutura da gordura interferiu positivamente nas suas propriedades macroscópicas, principalmente na espalhabilidade.

Liu e colaboradores (2010) estudaram as propriedades físico químicas e a viabilidade de aplicação em produtos de panificação de gorduras especiais obtidas a partir da interesterificação química de óleo de canola com sebo bovino. Os resultados das análises indicaram semelhanças entre os produtos formados e as gorduras utilizadas na panificação. Na mesma linha de pensamento, Ribeiro e colaboradores (2009) avaliaram as propriedades físico químicas de misturas interesterificadas de óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado e suas possíveis aplicações na indústria de alimentos.

Um inconveniente na interesterificação química é que os catalisadores envolvidos são extremamente propícios à inativação por água e ácidos graxos livres, como também por peróxidos, gás carbônico e oxigênio. Além disso, estes catalisadores são extremamente tóxicos e reativos, o que requer cuidados especiais de armazenamento e manuseio. Outro inconveniente é a necessidade de etapas posteriores à reação, como neutralização e sucessivas lavagens com água, necessárias para inativação e separação do catalisador (ROZENDAAL, 1992).

A utilização de bases como catalisadores homogêneos nos processos industriais geralmente causam sérios problemas relacionados à corrosão dos equipamentos e de poluição ambiental. Geralmente a separação dos catalisadores homogêneos do meio reacional é uma etapa muito onerosa do processo. A utilização de quantidades acima da estequiométrica de bases resulta em resíduos formados pela neutralização destas bases que são altamente poluentes.

4. VANTAGENS DA CATÁLISE HETEROGÊNEA:

A eficiência dos processos químicos pode ser aumentada seguindo os princípios descritos pela química verde. No caso dos catalisadores, estes são utilizados não só para acelerar a velocidade de uma reação, mas também para aumentar a seletividade e a especificidade por um determinado produto de reação, reduzindo assim a quantidade de produtos indesejáveis a serem descartados. Porém, quando estes catalisadores são utilizados em fase homogênea, etapas posteriores à reação são necessárias para a remoção do catalisador do produto final, geralmente causando a destruição do mesmo e aumentando a geração de resíduos. Existem também muitos relatos de problemas relacionados à corrosão de equipamentos devido ao uso destes catalisadores (DABDOUB, 2009).

A catálise heterogênea tem se apresentado como alternativa para este tipo de problema. Catalisadores suportados em matrizes sólidas de alta área superficial (como óxidos mistos e sílica gel, por exemplo) apresentam muitas vantagens em relação aos catalisadores homogêneos: Sua separação do meio reacional é extremamente fácil (geralmente ocorre por simples filtração), possuem a capacidade de regeneração e reativação, apresentam maior atividade e seletividade, não são corrosivos, apresentam

maior estabilidade térmica e são bastante versáteis, podendo ser utilizados em inúmeras reações. Desta forma, estes catalisadores apresentam vantagens tanto do ponto de vista técnico como do ponto de vista ambiental, fatores bastante relevantes na escolha de um processo de produção.

Ao fazer uso da catálise heterogênea, é de fundamental importância avaliar o grau e a forma de fixação do catalisador no seu suporte. Caso o meio reacional e/ou as condições de reação causem a lixívia destes catalisadores, problemas como diminuição da atividade e também de contaminação dos produtos finais podem aparecer. Frente a estes problemas, vários estudos têm apresentado metodologias de imobilização de catalisadores em suportes inertes (DI SERIO *et al.*, 2010). Dentre estas, tem se destacado o processo sol-gel na presença de agentes direcionadores para a obtenção de materiais sólidos mesoporosos. A grande vantagem deste método é a possibilidade da síntese de materiais de alta pureza em condições de reação próximas a ambiente. Além disso, a incorporação e imobilização de componentes ativos na matriz sólida são relativamente simples e pode ser feita ainda durante a síntese do material (chamada síntese com funcionalização) ou após a sua preparação (chamada pós-modificação). Estes sólidos mesoporosos obtidos pelo processo sol-gel apresentam alta área superficial, característica fundamental em processos catalíticos (LAFOND & MUTIN, 2002).

5. A INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA:

Em fase homogênea, existem dois mecanismos descritos para a reação de interesterificação química: O mecanismo de ataque à carbonila e o mecanismo de condensação de Claisen (**FIGURA 2**). Apesar de serem dois mecanismos distintos, deve-se salientar que são caminhos diferentes de se obter a mesma espécie química como intermediário: o carbânion gliceróxido (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995).

Carbânions são importantes intermediários em diversas reações orgânicas de interesse industrial em química fina, como as reações de síntese de vários tipos de fármacos, corantes, produtos de perfumaria, etc. A formação dos carbânions ocorre com a abstração de um próton de uma ligação C-H de uma molécula orgânica por uma base (MARCH, 1990). Na maioria dos processos industriais que envolvem estas reações são utilizadas bases inorgânicas ou orgânicas como catalisadores homogêneos, sendo que freqüentemente se torna necessária a utilização de quantidades superiores à estequiométrica destas bases para manter o meio básico (ONO, 2003).

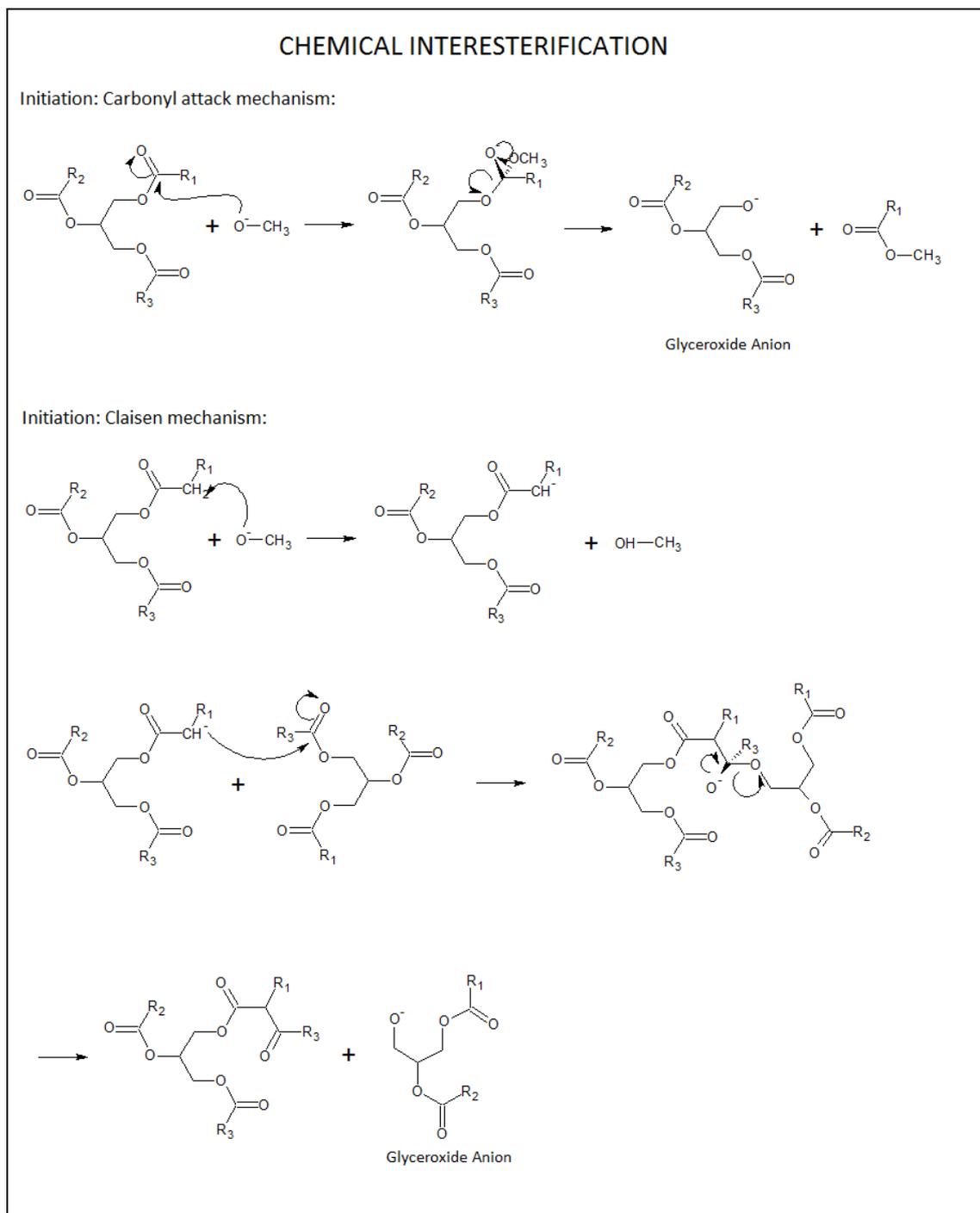


FIGURA 2: Mecanismos descritos para a reação de interesterificação química. Adaptado de Marangoni & Rousseau (1995).

Alguns exemplos de reações orgânicas onde estão envolvidos carbânions como intermediários são: isomerização de alcenos e alcinos, hidrogenação, aminação, dehidrociclodimerização, condensações aldólicas, adição de Michael, condensação de Knoevenagel, adição conjugada de álcool e cianoetilação. Dentre estas, a condensação aldólica é muito importante por envolver a formação de ligações carbono-carbono e, geralmente, resultarem em moléculas apresentando estruturas mais complexas que os reagentes (ONO, 2003).

A utilização de bases como catalisadores homogêneos nos processos industriais geralmente causam sérios problemas relacionados à corrosão dos equipamentos e de poluição ambiental (DABDOUB, 2009). Geralmente a separação dos catalisadores homogêneos do meio reacional é uma etapa muito onerosa do processo. A utilização de quantidades acima da estequiométrica de bases resulta em resíduos formados pela neutralização destas bases que são altamente poluentes. Uma tecnologia mais limpa para a produção de gordura interesterificada, que evitaria estes problemas, é a substituição dos catalisadores homogêneos por sólidos básicos, que atuariam como catalisadores heterogêneos.

Em 1992, cientistas da Mobil descobriram uma nova família de materiais, denominada M41S (BECK *et al.*, 1992), sendo formada por duas fases principais: MCM-41 e MCM-48. Estes materiais mesoporosos apresentam uma distribuição de poros variando entre 20 e 100 Å com uma distribuição muito estreita com relação ao diâmetro destes poros. Estas estruturas são formadas basicamente por sílica e possuem elevadas áreas superficiais específicas (acima de 1000 m²/g). Alguns trabalhos na literatura relatam à possibilidade de produzir amostras de MCM-41 apresentando um diâmetro de poros bem definido e controlado na faixa de 20 a 70 Å somente por modificações nas condições de síntese (CORMA *et al.*, 1997).

Devido a sua elevada área superficial, as peneiras moleculares mesoporosas, como a MCM-41, a MCM-48 e a SBA-15 podem ser utilizadas como suportes para óxidos básicos e para ancorar moléculas orgânicas apresentando propriedades básicas, como aminas e hidróxido de sais de amônio quaternários (CHOUDARY *et al.*, 1999). Além disto, existem relatos na literatura sobre a geração de propriedades básicas nestes materiais apresentando alumínio em sua estrutura por substituição isomórfica (WANG *et al.*, 2006) e pela utilização de cátions de compensação apresentando raio iônico elevado (OLIVEIRA *et al.*, 2009). As amostras preparadas desta forma devem apresentar propriedades básicas e elevada área superficial, tendo grande potencial para aplicação como catalisadores heterogêneos. A questão do controle do diâmetro de poros, aliado à possibilidade da produção de materiais apresentando níveis de basicidade variados deve permitir o ajuste das propriedades destes sólidos para catalisar diversos tipos de reações que exigem níveis de força básica distintos ou que envolvam moléculas de diâmetros cinéticos variados.

Xie e Qi (2013) utilizaram a peneira molecular SBA-15 funcionalizada com cloreto de dimetil octadecil[3-(trimetoxil)propil] amônio na interesterificação de misturas de óleo de soja e gordura animal. Os produtos de reação foram avaliados através da determinação do índice de iodo, perfil de triacilgliceróis, ponto de fusão e calorimetria diferencial de varredura. Os resultados obtidos evidenciaram mudanças no comportamento de fusão e na composição de triacilgliceróis, dada a atividade do catalisador heterogêneo estudado nesta reação.

Xie e Qi (2014) estudaram a interesterificação entre tributirina e metil estearato na presença da peneira molecular SBA-15 modificada com a alquil guanidina 1,5,7-

triazobicyclo[4.4.0]dec-5 -eno (TBD), para a produção de lipídios estruturados de baixa caloria. Foram investigados alguns parâmetros da reação, como razão de substrato, temperatura de reação e tempo de reação, sendo a reação otimizada em 80 °C durante uma hora, com uma razão molar metil estearato/tributirina igual a 2:1. O catalisador foi recuperado e reutilizado várias vezes sem perder a sua atividade.

Zang e Xie (2014) investigaram a atividade da lipase de *Candida rugosa* imobilizada em Fe₃O₄/SBA-15 na interesterificação entre o óleo de soja e metil estearato, obtendo uma excelente resposta quando realizada em campo magnético.

Sendo assim, a possibilidade de sintetizar peneiras moleculares M41S com atividade na reação de interesterificação de óleos e gorduras é bastante viável, uma vez que os seus sítios ativos podem ser alcançados por moléculas com diâmetros cinéticos grandes, como é o caso dos triacilgliceróis, e com força básica proporcional aos catalisadores convencionais, viabilizando assim uma tecnologia mais limpa para a produção de gorduras modificadas isentas de isômeros *trans*.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS:

O desenvolvimento de novo processo ou o aprimoramento de processos convencionais deve estar focados não apenas no produto final, mas também na redução ou eliminação completa de subprodutos potencialmente perigosos ao meio ambiente. O grande desafio do milênio que se inicia é tornar os princípios da química verde uma rotina nas indústrias químicas.

Os catalisadores heterogêneos têm sido largamente empregados em substituição aos catalisadores homogêneos, pois evitam não só problemas relacionados à corrosão de equipamentos, como também são mais ativos e seletivos, o que reduz a formação de subprodutos indesejáveis. Além disso, a catálise heterogênea reduz significativamente a geração de efluentes industriais devido a não necessidade de etapas posteriores de separação do catalisador e purificação dos produtos, e também podem ser reaproveitados.

A aplicação da catálise heterogênea na produção de gorduras modificadas por interesterificação química pode ser uma realidade dentro do cenário da química verde, pois vários catalisadores deste tipo com atividade básica já foram testados com sucesso em reações que envolvem a formação de carbânions como intermediários. Deve-se, contudo, investigar a síntese de catalisadores com elevada área específica e tamanho de poros adequados para que moléculas como triacilgliceróis tenham acesso aos sítios ativos dos mesmos, o que pode ser obtido através da síntese de peneiras moleculares pelo processo sol-gel.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

AGBOR, V., CICEKA, N, SPARLINGB, R, BERLINC, A, LEVINA, D B.. **Biomass pretreatment: Fundamentals toward application.** *Biotechnol. Adv.*, **2011**, v. 29, 675-685.

APPLEWHITE, T. H.; **Nutritional effects of hydrogenated soya oil.** *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1981**, v. 58, 260-269

ANASTAS, P T, EGHBALI, N. **Green Chemistry: Principles and practice.** *Chem. Soc. Ver*, **2010**, v. 39, 301-312.

ANASTAS, PT, WARNER, J. **Green Chemistry: Theory and Practice;** Oxford University Press, **1998**, Oxford, EUA.

ARNAUD, E, RELKIN, P, PINA, M, COLLIGNAN, A. **Characterization of chicken fat dry fractionation at the pilot scale.** *Eur. J. Lipid Sc. Technol.*, **2004**, v. 106, 591–598.

BECK, JS, VARTULI, JC, ROTH, WJ, LEONOWICZ, ME, KRESGE, CT, SCHMIDT, KD, CHU, CTW, OLSON, DH, SHEPPARD, EW, MCCULLEN, SB, HIGGINS, JB, SCHLENKER, JL. **A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid cristal templates.** *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, v. 114, 10834–10843.

BIERMANN, U, BORNSCHEUER, U, MEIER, M A R, METZGER, J O, SCHÄFER, H J. **Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry.** *Angew. Chem.*, **2011**, v. 50, 3854-3871.

BOCK, P. M. & PERALTA, J. S. **Alterações Estruturais e Nutricionais em Lipídeos Submetidos a Processamento Químico ou Aquecimento.** *La Salle - Revista de Educação, Ciência e Cultura*, **2009**, v. 14,| n. 2, 77- 86.

CASTRO, HF, MENDES, AA, SANTOS, JC, AGUIAR, CL. **Modificação de óleos e gorduras por biotransformação.** *Quim Nova*, **2004**, v. 27, 146-156.

CAUVEL, A, RENARD, G, BRUNEL, D. **Monoglyceride synthesis by heterogeneous catalysis using MCM-41 type silicas functionalized with amino groups.** *J. Org. Chem.*, **1997**, v. 62, 749-751.

CENTENARO, GS, FURLAN, VJ M.; SOARES, L AS. **Gordura de frango: Alternativas tecnológicas e nutricionais.** *Sem. Ciênc. Agrárias*, **2008**, v. 29, 619-630.

CHOUDARY, B M, KANTAM, ML, SREEKANTH, P, BANDOPADHYAY, T, FIGUERAS, F, TUEL, A. **Knoevenagel and aldol condensations catalysed by a new diamino-functionalised mesoporous material.** *J. Mol. Catal. .* **1999**, v. 142, 361–365.

CORMA, A, KAN, Q, NAVARRO, MT, PÉREZ-PARIENTE, J, REY, F. **Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics.** *Chem. Mater.*, **1997**, v. 9, 2123-2126.

CORMA, A, IBORRA, S, MIQUEL, S, PRIMO, J. **Catalysts for the production of fine chemicals: Production of food emulsifiers, monoglycerides, by glycerolysis of fats with solid base catalysts.** *J. Catal.*, **1998**, v. 173, 315-321

CUNHA, D. C.; SARAIVA, D. P.; DAOUD, R.; PINTO, L. A. A. **Estudo do fracionamento físico do óleo de peixe via “Winterização”.** *Brazilian Journal of Food Technology*, **2002**, Campinas, v. 5, 97, 183-188.

DABDOUB, MJ, BRONZEL, JL, RAMPIN, MA. Biodiesel: **Visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria.** *Quim. Nova.*, **2009**, v. 32, 776-792.

D’AGOSTINI, D. **Obtenção de lipídios estruturados por interesterificação de triacilgliceróis de cadeia média e longa.** Tese de *Doutorado da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo*, **2001**.

DI SERIO, M, TESSER, R, CASALE, L, D’ANGELO, A, TRIFUOGGI, M, SANTACESARIA, E. **Heterogeneous catalysis in biodiesel production: The influence of leaching.** *Top. Catal.*, **2010**, v. 53, 811-819.

DUBOIS, V, BRETON, S, LINDER, M, FANNI, J, PARMENTIER, M. **Fatty acid profiles of 80 vegetable oil with regard to their nutritional potential.** *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2007**, v. 109, 710-732.

ENIG, M. G. **Trans Fatty Acids in Diets and Data Bases** *Cereal Foods World* **1996**, 41-58.

FACIOLI, N. L.; GONÇALVES, L. A. G. **Modificação por via enzimática da composição triglicéridica do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense Camb*).** *Química Nova*, **1998** v. 21, n.1, 16-19.

FARIAS, L A, FAVARO, D I T. **Vinte anos de química verde: Conquistas e desafios.** *Quim. Nova.*, **2011**, v. 34, 1089-1093.

GAMALLO, O. D. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, **2001**, 112 p.

GHOSH, S., BHATTACHARYYA, D. K., Utilization of high-melting palm stearin in lipase-catalyzed interesterification with liquid oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1997., v. 74, 5, 589-592.

GIOIELLI, L.A., SIMÕES, I.S., RODRIGUES, J.N. **Crystal morphology and**

interactions of binary and ternary mixtures of hydrogenated fats. *Journal of Food Engineering.* **2003**, v.57,347-355.

GOING, L.H. **Interesterification products and processes.** *Journal of American Oil Chemists' Society*, **1967**. v.44, . 414A-424A.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. **Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma.** *Quim. Nova*, **2005**, v. 28, 4, 633-636.

GUNSTONE, F.D. **Enzymes as biocatalysts in the modification of natural lipids.** *J. Sci. Food Agric.*, **1999**, v. 79, 1535-1539.

GUNDERS, D. **Wasted: How America Is Losing Up to 40 Percent of Its Food from Farm to Fork to Landfill.** *NRDC ISSUE Paper.*, **2012**, 12-06-B.

GUO, C X, HUANGB, S, LU, X. **A solventless thermolysis route to large-scale production of ultra-small hydrophilic and biocompatible magnetic ferrite nanocrystals and their application for efficient protein enrichment.** *Green Chem.*, **2014**, v.16, 2571-2579.

GURR, M.I., HARWOOD J.L., FRAYN, K. N. **Lipid Biochemistry: An Introduction.** Willey-Blackwell Publishing, New Jersey, **2002**, USA .

HAMMOND, E.G., GLATZ B.A. **Biotechnology applied to fats and oils**, in *Food Biotechnology*. Elsevier Applied Science, London, **1988**, 173-216.

HORVATH, I T, ANASTAS, P T. **Introduction: Green Chemistry.** *Chem Rev.*, **2007**, v. 107. 2167 – 2168.

JAEGER, K. E.; REETZ, M. T. **Microbial lipases form versatile tools for biotechnology.** *Trends in Biotechnology*, **1998**, v. 16, 396-403.

JESSOP, P. **Searching for green solvents.** *Green Chem.*, **2011**, v. 13, 1391-1398.

JOÓ, F, KATHÓ, A. **Water as a Green Solvent for Bulk Chemicals.** *Handb. Green Chem*, **2010**, v. 5, 385–408.

KARABULUT, I.; TURAN, S.; ERGIN, G. **Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends.** *Eur. Food Res. Technol.* **2004**, 218, 224-229.

KARLESKIND, A. **Oils and Fats: Manual.** Lavoisier Publishing, Paris, **2003**, France.

KARUPAIAH, T, SUNDRAM, K. **Effects of stereospecific positioning of fatty acids in triacylglycerol structures in native and randomized fats: A review of their nutritional implications.** *Nutr. & Met.*, **2007**, v.4, 16-33.

- KHATOON, S.; REDDY, S. R. Y **Plastic fats with zero trans fatty acid by interesterification of mango, mahua and palm oils.** *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, 107, 786-791.
- KELLENS, M. **Interesterification: Process and conditions.** *Society of Chemical Industry*, **2000**.
- KOK, L. L.; FEHR, W. R.; HAMMOND, E. G.; WHITE, P. J. **Trans-free margarine from highly saturated soybean oil,** *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, 76, 1175-1181.
- KOUBA, M, MOUROT, J. **A review of nutritional effects on fat acido composition of animal products with special emphasis on n-3 polyunsaturated fatty acids.** *Biochimie*, **2011**, v. 93, 13-17.
- LAFOND, V, MUTIN, A.P.H. **Non-hydrolitic sol-gel routes base don alkyl halide elimination: toward better mixed oxide catalysts and new supports. Application to the preparation of a SiO₂-TiO₂ epoxidation catalyst.** *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, v. 182, 81- 89.
- LIDA, H. M. D.; ALI, A. R. **Physical-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads.** *Journal of the American Oil Chemists Society*, **1998**. v. 75, 4, 1625- 1631.
- LIDA, H. M. D., ALI, A.R.. **Effect of lipase-mediated acyl-exchange on melting properties of butteroil, soybean oil and palm oil stearin blends.** *Malaysian J. Biochem. Molecular Biol.*, **1997** 1, 36-39.
- LICHTENSTEIN, A. **Trans fatty acids, blood lipids, and cardiovascular risk: Where do we stand?** *Nutr. Rev.* **1993**, 51, 340.
- LIST, G. R. **Decreasing trans and satured fatty acid content in food oils,** *Food Technology*. **2004**, v. 58, 1, 23-31.
- LIU, Y., MENG, Z., SHAN, L., JIN, Q., WANG, X. **Preparation of specialty fats from beef tallow and canola oil by chemical interesterification: physico-chemical properties and bread applications of the products.** *Eur Food Res Technol*, **2010**, 230, 457-466.
- MARANGONI, AG, ROUSSEAU, D. **Engineering triacylglycerols: The role of interesterification.** *Trends Food Sci. Technol.*, **1995**, v. 6, 329-338.
- MARQUES, A. C., VALENTE, T. B., ROSA, C.S. **Formação de toxinas durante o processamento de alimentos e as possíveis conseqüências para o organismo humano.** *Revista Nutrição*. **2009**. v. 22, n.2, p. 283 – 293.

- MARTIN, C. A., CARAPELLI, R., VISANTAINER, J. V., MATSUSHITA, M., SOUZA, N. E. **Trans fatty acid content of. Brazilian biscuits.** *Food Chem.* **2005**, v. 93, 445.
- MARCH, J. **Advanced Organic Chemistry.** Wiley Interscience. New York, **1990**, EUA.
- MARTINI JR, LC.; GUSMÃO, ACF. **Gestão Ambiental na Indústria**, Ed. Destaque, **2009**, Rio de Janeiro.
- MAYAMOL, P. N., SAMUEL, T., BALACHANDRAN, A., SUNDARESAN, A., ARUMUGHAM, C. **Zero-trans shortening using palm stearin and rice bran oil.** *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, 81, 407-413.
- MENSINK, R. P.; **Metabolic and health effects of isomeric fatty acids.** *Curr Opin Lipidol.* 2005, 16, 27-30.
- MENSINK, R. P., KATAN, M. B. **Effect of dietary trans fatty acids on high-density and low-density lipoprotein cholesterol levels in health subjects.** *The New England Journal of Medicine*, **1990**, v. 323, 439-445.
- MERÇON, F. **O que é uma gordura trans.** *Quim. Nova na Escola*, **2010**, v. 32, 78-83.
- MICHA, R., MOZAFFARIAN, D. **Trans fatty acids: Effects on metabolic syndrome, heart disease and diabetes.** *Nature Reviews Endocrinology.*, **2009**, 5, 335-344.
- MOZAFFARIAN, D, ARO, A, WILLET, WC. **Health effects of trans-fatty acids: experimental and observational evidence.** *Eur. J. Clin. Nutr*, **2009**, v. 63, 5-21.
- MOZAFFARIAN, D, KATAN, MB, ASCHIERO, A, STAMPFER, MD, WILLET, WC. **Trans fatty-acids and cardiovascular disease.** *N. Engl. J. Med.I*, **2006**, v. 354, 1601-1613.
- NORIZZAH, A. R., CHONG, C. L., CHEOW, C. S., ZALIHA, O. **Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of palm oil, milk fat and palm kernel olein blens.** *Food Chem.* **2004**, v. 86, 2, 229-235.
- O'BRIEN, R. D.; **Fats and Oils – Formulating and Processing for Applications**, 3rd ed., CRC Press: New York, **2009**.
- OLIVEIRA, A, MARTINS, L, CARDOSO, D. **Basic catalytic properties of as-synthesized molecular sieves** *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2009**, v. 120, 206–213.
- ONO, Y. **Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals.** *J. Catal*, **2003**, v. 216, 406-415.

- PARMENTIER, M, FANNI, J. **Fractionations of fats by membranes, mechanisms and development opportunities.** *Eur. J. Lipid Sc. Technol.*, **2000**, v. 102, 245-248.
- PASSOS, P.N.C. **A conferencia de Estocolmo como ponto de partida para a proteção internacional do meio ambiente.** *Revista Direitos Fundamentais e Democracia*, **2009**, v. 6, 1-25.
- PETRAUSKAITE, V, DE GREYT , W, KELLENS , M, HUYGHEBAERT, A. **Physical and chemical properties of trans-free fats produced by chemical interesterification of vegetal oil blends** *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1998**, v.75, 489 - 498.
- PFALTZGRAFF, L A, DE BRUYN, M, COOPER, E C, BUDARIN, V, CLARK, J H. **Food waste biomass: a resource for high-value chemicals.** *Green Chem.*, **2013**, v. 15, 307-314.
- PINHO, D M M, SUAREZ, P A Z. **A hidrogenação de óleos e gorduras e suas aplicações industriais.** *Rev. Virtual Quim.I*, **2013**, v. 5, 47-62
- PRADO, A.G.S. **Química verde, os desafios da química do novo milenio.** *Química Nova*, **2003**, v. 26, 738-744.
- QUILAN, P., MOORE, S. **Modification of triglyceride by lipases: Process technology and its application to the production of nutritionally improved fats.** *Inform*, **1993**, 4, 580-585.
- RAMLI N., SAID M., LOON N. T. **Physicochemical characteristics of binary mixtures of hydrogenated palm kernel oil and goat milk fat.** *J. Food Lipids*, **2005**, 12, 243-260.
- RIBEIRO, A.P.B., MOURA, J.M.L.N., GRIMALDI, R., GONÇALVES, L.A.G. **Interesterificação Química: Alternativa para a obtenção de gorduras zero trans.** *Quim. Nova*, **2007**, v. 5, 1295-1300
- RODRIGUES, J. N., GIOIELLI, L. A. **Chemical interesterification of milk fat and corn oil blends.** *Food Research International*, **2003**, v. 36, 2, 149-159.
- ROZENDAAL, A. **Interesterification of oils and fats.** *Inform.*, **1992**, v. 3, 1232-1237.
- SANTOS, V. C. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, PR, Brasil. 105p.
- SHELDON, R A. **The E Factor: fifteen years on.** *Green Chem.*, **2007**, v. 9. 1273-1283.
- SILVA, F.M., LACERDA, P.S.B., JONES J.R. **Desenvolvimento sustentável e química verde.** *Química Nova*, **2005**, v. 28, 103-110.

SILVA, R. C., ESCOBEDO, J. P. E GIOIELLI, L. A. **Comportamento de cristalização de lipídios estruturados por interesterificação química de banha e óleo de soja.** *Quim. Nova*, **2008**, v. 31, 2, 330-33.

SILVA, R. C., GIOIELI, L. A. **Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir da banha e óleo de soja.** *Revista Brasileira de Ciências Farmaceuticas*, **2006**, v. 42, 2, 223-235.

SREENIVASAN, B. **Interesterification of fats.** *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1978**, v. 55, 796 – 805.

SRIDHAR, R., LAKSHMINARAYANA, G. **Incorporation of eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids into groundnut oil by lipase-catalyzed ester interchange.** *Journal of American Oil Chemistry Society*, **1992**, v. 69, 10, 1041-1042.

STENDER, S, DYERBERG, J. **Influence of trans fatty acids on health.** *Ann. Nutr. Metab.*, **2004**, v. 48, 61-66.

STUART, D R, FAGNOU, K. **The catalytica cross-coupling of unactivated arenes.** *Science*, **2007**, v. 316, 1172-1175.

SWAISGOOD, H. E. **Immobilized Enzymes: Application to Bioprocessing of Food.** *Food Enzymolog* , **1991**, v. 2, 309.

TARRAGO-TRANI, M. T., PHILLIPS, K. M., LEMAR, L. E., HOLDEN, J. M. **New and existing oils and fats used in products with reduced trans-fatty acid content.** *Journal of the American Dietetic Association*, **2006**, v. 106, 6, 867-880.

TAYLOR, L. D., WARNER, J. C. **1993.** *US Pat.*, 5, 177-262.

TOMBS, M. P. **Enzymes in the processing of fats and oils.** *Enzymes in food processing*. **1997**, 2.^{ed}. London : Blackie Academic & Professional, 268-291.

TOMÉ, L C, PINTO, R J B, TROVATTI, E, FREIRE, C S R, SILVESTRE, A J D, NETO, C P, GANDINI, A. **Transparent bionanocomposites with improved properties prepared from acetylated bacterial cellulose and poly(lactic acid) through a simple approach.** *Green Chem.*, **2011**, v. 13, 419-427.

TORRESSALAS, P. **Immobilized Biocatalysts: Novel Approaches and Tools for Binding Enzymes to Supports.** *Advanced materials*. **2011** v.23, 5275 -5282.

TROST, B M. **The atom economy – A search for synthetic efficiency.** *Science.*, **1991**, v. 254, 1471-1477.

TUNDO, P, ANASTAS, PT, BLACK, D S, BREEN, J, COLLINS, T, MEMOLI ,S, MYIAMOTO ,J, POLYAKOFF ,M, TUMAS, W. **Synthetic pathways and processes**

in Green chemistry. Introductory overview. *Pure Appl. Chem.* **2000**, v. 72, 1207-1213.

VENKATACHALAM, M, SATHE, SK.. **Chemical composition of selected edible nut seeds.** *J. Agric. Food Chem*, **2006**, v. 54, 4705-4714.

VICENTE, J.; GAMALLO, O. D. . **Estudo da Condição de Análise de Ácidos Graxos (C4-C24) por Cromatografia a gás.** *Analytica*, **2009**, v. 42, 62-65.

VOUTCHKOVA, A. M., KOSTAL, J, STEINFELD, J. B., EMERSON, J. W., BROOKS, B. W., ANASTASD, P, ZIMMERMAN, J. B. **Towards rational molecular design: derivation of property guidelines for reduced acute aquatic toxicity.** *Green Chem.*, **2011**, v. 13, 2373-2379.

WANG, X, CHAN, J.C.C., TSENG, Y.H., CHENG, S. **Synthesis, characterization and catalytic activity of ordered SBA-15 materials containing high loading of diamine functional groups.** *Micropor. Mesopor. Mat*, **2006**, v. 95, 57–65.

WILLET, W. C. **Trans fatty acids and cardiovascular disease: epidemiological data.** *Atherosclerosis Supplements*, **2006**, v. 7, 2, 5-8.

XIE, W and QI, C. **Interesterification of Soybean Oil and Lard Blends Catalyzed by SBA-15-pr-NR₃OH as a Heterogeneous Base Catalyst.** *J. Agr. Food Chem.*, **2013**, v. 61, 3373-3381.

XIE, W and QI, C. **Preparation of low calorie structured lipids catalyzed by 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene(TBD)-funtionalized mesoporous SBA-15 silica in a heterogeneous manner.** *J. Agr. Food Chem.*, **2014**, v. 62, 3348-3355.

XU, X., SKANDS, A., AL, E. T. **Production of structured lipids by lipase catalysed interesterification in an ultrafiltration membrane reactor.** *Biotechnology Letters*, **2000**, v. 22, 1667-1671.

ZANG, X. and XIE, W. **Enzymatic interesterification of soybean oil and methyl stearate blends using lipase immobilized on magnetic Fe₃O₄/SBA-15 composites as a biocatalyst.** *J. Oleo Sci.* **2014**, v. 63, 1027-1034.

CAPÍTULO 3

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO CATALISADOR BÁSICO HETEROGÊNEO DAPTS-MCM-41 NA REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEO DE PALMA E ÓLEO DE PALMISTE.

Trabalho enviado para publicação na revista “**Journal of American Oil Chemists Society**”

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO CATALISADOR BÁSICO HETEROGÊNEO DAPTS-MCM-41 NA REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEO DE PALMA E ÓLEO DE PALMISTE..

Ormino Domingues Gamallo^a; Hélio Fernandes Machado Jr^a; Tatiana Saldanha^b

^aDepartamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, Brasil.

^b Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, Brasil.

e-mail: odgamallo@gmail.com

RESUMO

Nos últimos anos tem-se investigado a substituição de catalisadores homogêneos por heterogêneos como alternativas tecnológicas sustentáveis para a obtenção de diversos produtos. Nesse contexto, este trabalho investigou a atividade do catalisador heterogêneo DAPTS-MCM-41, obtido a partir da reação entre a peneira molecular MCM-41 e a base orgânica 3-etilenodiamino(trimetoxi)propil silano (DAPTS), na reação de interesterificação de misturas de óleo de palma e óleo de palmiste. A caracterização do catalisador foi feita por espectroscopia no infra vermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX) e análise textural (ASAP). As misturas interesterificadas foram avaliadas quanto ao perfil de ácidos graxos (FAME), índice de iodo, ponto de fusão (PF) e conteúdo de gordura sólida (SFC). As variações significativas nos pontos de fusão e no conteúdo de gordura sólida das misturas, antes e depois da interesterificação, indicam as alterações nas propriedades físicas ocorridas por conta da randomização dos ácidos graxos na estrutura do glicerol. Já a manutenção das composições de ácidos graxos e dos índices de iodo das misturas indica que não ocorreram reações indesejáveis, como a degradação e a formação de isômeros *trans*.

PALAVRAS-CHAVE: óleos vegetais, catálise heterogênea, interesterificação.

ABSTRACT

In recent years, the replacement of homogenous for heterogeneous catalysts has been investigated as a sustainable alternative technology for obtaining different products. In this context, this study investigated the activity of the heterogeneous catalyst DAPTS-MCM-41, obtained from the reaction between the MCM-41 molecular sieve and a 3-ethylenediamine organic base (trimethoxysilane) propyl silane (DAPTS) in the interesterification reaction of palm oil and palm kernel oil blends. The catalyst was

characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and textural analysis (ASAP). The interesterified blends were evaluated for fatty acids profile (FAME), iodine number, melting point (PF), and solid fat content (SFC). Significant changes observed in the melting points and solid fat contents of the blends before and after interesterification led to changes in physical properties due to randomization of fatty acids on the glycerol molecule. However, no undesirable reactions such as degradation and trans isomers formation were observed, since the fatty acid composition and iodine number of the blends remained constant.

KEYWORDS: vegetable oils, heterogeneous catalysis, interesterification.

1. INTRODUÇÃO:

As tecnologias que envolvem as modificações de óleos e gorduras têm sido intensamente utilizadas na indústria de alimentos, principalmente na alteração das propriedades físicas de óleos vegetais para adequá-los às diversas aplicações nesta indústria, como na produção de margarinas, coberturas de chocolate, biscoitos, produtos de panificação e sorvetes, massas e batatas “chips”, entre outros (GUNSTONE, 2011; RIBEIRO *et al.*, 2007).

Atualmente, o processo mais utilizado na produção de gorduras modificadas é a interesterificação química, em substituição à hidrogenação parcial, geradora de isômeros *trans*. Além disso, possui baixo custo operacional quando comparado com a interesterificação enzimática, utilizada apenas na produção de gorduras especiais, quando é necessária a alta seletividade do biocatalisador (BAJAJ *et al.*, 2010). Quando comparado ao processo de fracionamento, a interesterificação química possui um maior volume de produto final.

Na interesterificação química, óleos e gorduras isentos de umidade são misturados e aquecidos na presença de um catalisador básico a uma temperatura e um tempo predeterminados, o que promove a alteração na composição triacilglicerídica em função do rearranjo aleatório dos ácidos graxos na estrutura do glicerol. Ao final da reação, o catalisador é inativado através da adição de água ao meio reacional.

Na maioria dos processos industriais que envolvem estas reações são utilizadas bases inorgânicas ou orgânicas como catalisadores homogêneos, sendo que frequentemente se torna necessária a utilização de quantidades superiores à estequiométrica destas bases para manter o meio básico (ONO, 2003; HATTORI, 2001).

Existem alguns pontos críticos no processo de interesterificação química que devem ser levados em consideração: os catalisadores básicos utilizados são extremamente suscetíveis à inativação por água e por ácidos graxos livres, bem como são afetados por peróxidos, dióxido de carbono e oxigênio. Desta forma, os óleos e

gordura utilizados na interesterificação química devem ser pré-tratados para a retirada de umidade e de ácidos graxos livres. Estes catalisadores ainda são extremamente tóxicos e reativos, o que requer cuidados especiais de armazenamento e manuseio (ROZENDAAL, 1992). A separação do catalisador do produto final é apontada como outra desvantagem do processo. A inativação do catalisador e a sua retirada requer consumo de reagentes e sucessivas lavagens com água, gerando um volume considerável de efluente a ser tratado.

Uma tecnologia mais limpa para a produção destes compostos através das rotas descritas acima, que evitaria estes problemas, é a substituição dos catalisadores homogêneos por sólidos básicos, que atuam como catalisadores heterogêneos. Atualmente, estudos voltados para o desenvolvimento da química sustentável ou química verde envolvem principalmente a substituição de catalisadores homogêneos por heterogêneos. Os catalisadores heterogêneos têm como principais vantagens a sua fácil remoção através de operações unitárias simples e a sua possibilidade de regeneração e reutilização. Além disso, o fato destes catalisadores não serem corrosivos também constitui uma excelente vantagem frente aos catalisadores homogêneos. Muitos trabalhos que avaliam a atividade de sólidos com propriedades básicas em reações químicas têm sido publicados desde a década de 1990, principalmente em estudos voltados para a produção de biodiesel (SCHUCHARDT, 1998). Podem ser citados, como exemplo, o fluoreto de potássio (CORMA *et al.*, 1997), metais alcalinos (YANG *et al.*, 2007), zeolitas (GAMALLO, 2001), amino grupos estabilizados em peneiras moleculares (como MCM-41 e SBA-15) (ABDULLAH *et al.*, 2009) e em sílica gel (CAUVEL *et al.*, 1997), argilas, carbonatos alcalinos e alcalino-terrosos (CORMA *et al.*, 1998).

Entre os catalisadores heterogêneos, as peneiras moleculares mesoporosas tem se destacado como suporte para catalisadores, devido à sua elevada área superficial, sua estrutura bem ordenada e um volume de poros muito alto. Em 1992, cientistas da Mobil descobriram uma nova família de materiais denominada M41S (BECK, 1991; BECK *et al.*, 1992) e sendo formada por duas fases principais: MCM-41 e MCM-48. Estes materiais se caracterizam por apresentar mesoporos (20-100 Å) com uma distribuição de diâmetro de poros muito estreita. Estas estruturas eram formadas basicamente por sílica e possuíam elevadas áreas superficiais específicas (acima de 1000 m²/g). Alguns trabalhos na literatura relatam a possibilidade de produzir amostras de MCM-41 apresentando poros de diâmetro bem definido e controlado na faixa de 20-70 Å somente por modificações nas condições de síntese (CORMA *et al.*, 1997). Devido a sua elevada área superficial, a MCM-41 e a MCM-48 podem ser utilizadas como suportes para óxidos básicos e para ancorar moléculas orgânicas apresentando propriedades básicas, como aminas e hidróxido de sais de amônio quaternários (ALBUQUERQUE *et al.*, 2008; PARIDA & RATH, 2009). Os sólidos básicos preparados desta forma devem apresentar propriedades básicas e elevada área superficial, tendo grande potencial para aplicação como catalisadores heterogêneos. O fato do diâmetro de poros poder ser controlado e a possibilidade de introduzir vários tipos de substâncias com níveis de

basicidade diferentes nos poros da MCM-41 permite o ajuste das propriedades destes sólidos para catalisar diversos tipos de reações, que exigem níveis de força básica distintos ou que envolvam moléculas de diâmetros cinéticos variados, como acontece com os óleos vegetais.

No presente trabalho, foi sintetizada a peneira molecular MCM-41, na qual foi ancorada a base orgânica 3-etilenodiamino(trimetoxi)propil silano (DAPTS). Sua atividade catalítica foi avaliada frente à reação de interesterificação de misturas de óleo de palma e óleo de palmiste. O catalisador preparado foi caracterizado por espectroscopia no infra vermelho (FTIR), difratometria de raios X (DRX) e análise estrutural (ASAP). A reação de interesterificação das misturas foi realizada em reator de aço inox, sob pressão reduzida. As misturas reagentes e os produtos de reação foram avaliados por determinação do perfil de ácidos graxos (CG-FID), ponto de fusão, índice de iodo (Wijis) e conteúdo de gordura sólida (RMN H^1).

2. MATERIAIS E MÉTODOS:

2.1. Determinação do raio cinético da molécula reagente:

As peneiras moleculares pertencem a uma classe de compostos inorgânicos com propriedades diretamente relacionadas com as suas estruturas de rede. Segundo McBain (1932), são sólidos porosos que possuem a capacidade de separar de forma seletiva os componentes de uma mistura química através da diferença entre a forma e o tamanho das moléculas que constituem esta mistura. Esta capacidade está diretamente relacionada com a estrutura cristalina ordenada e uniforme, sendo desta maneira capazes de selecionar as moléculas que acessam o seu espaço intracristalino (SILVA, 2008). Para que toda área superficial da peneira molecular (interna e externa) seja efetivamente utilizada na reação, as moléculas reagentes devem ser capazes de acessar o interior dos poros da peneira molecular, devendo portanto possuir um diâmetro cinético menor. Neste trabalho, foi determinado por modelagem molecular o diâmetro cinético de dois triacilgliceróis: 1 palmitil, 2 oleil, 3 palmitil glicerol (POP) e 1 palmitil, 2 oleil, 3 oleil glicerol (POO). As geometrias destas moléculas foram otimizadas através do software MOPAC 2005, utilizando os métodos semi empíricos AM1 e PM3.

2.2. Preparo do catalisador:

As síntese da MCM-41 puramente silícea foi baseada no trabalho de Corma *et al.* (1997), sendo adotada a temperatura e o tempo de cristalização de 150 °C por 7 dias, para resultar em um sólido com elevado tamanho de poros.

Em uma síntese típica, uma solução aquosa de silicato de tetra metil amônio obtida pela reação entre 0,59 g de sílica amorfa (Aerosil 200, Degusa) e 5,29 g de

solução a 25% de hidróxido de tetra metil amônio (TMAOH, Sigma-Aldrich) foi adicionada, sob agitação, a uma solução contendo 2,26 g de brometo de cetil trimetil amônio (CTABr, Vetec) dissolvidos em 89,34 g de água deionizada. A esta mistura foram adicionados 2,53 g de sílica amorfa, também sob agitação contínua. O gel formado, apresentando a seguinte composição molar: 1,0 SiO₂ : 0,12 CTABr: 0,28 TMAOH: 100 H₂O, foi colocado em autoclaves de Teflon e aço e aquecido a 150°C por sete dias, em condições estáticas. Após este tempo, o sólido foi recuperado por filtração, lavagem e secagem a 80°C por 24 horas. A eliminação dos elementos orgânicos, para a liberação dos poros das amostras de MCM-41, foi realizada através de calcinação em condições estáticas a 540°C por 6 horas, sendo o aquecimento feito a 5°C/min; 0,5°C/min e 0,2°C/min, com patamares de 60 minutos cada a 150 e 300°C, conforme mostrado na **FIGURA 1** a seguir.

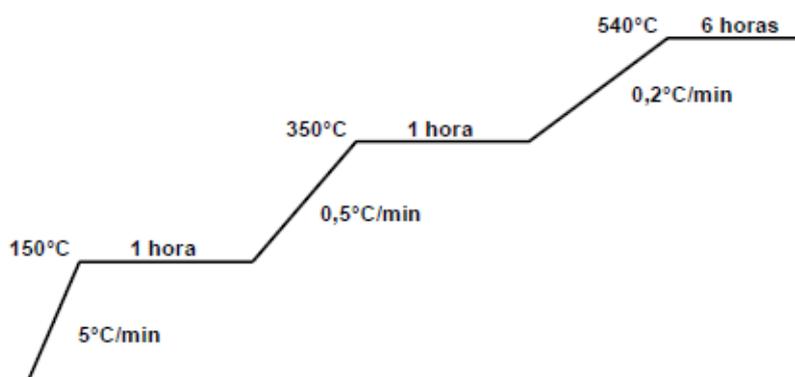


FIGURA 1: Condições de calcinação da MCM-41.

Para a síntese das amostras de MCM-41 apresentando propriedades básicas foi utilizado como precursor o 3-etilenodiamino(trimetoxi)propil silano (DAPTS). Para ancorar estas substâncias, 4 g da MCM-41 preparada anteriormente foram suspensas em 60 mL de tolueno. A esta suspensão foram adicionados 4 g de DAPTS sob agitação e refluxo por 2 horas. O metanol formado foi destilado por 30 minutos a 105°C. Após este tempo, foram adicionados mais 20 mL de tolueno e o sistema foi mantido a sob agitação a 100°C por mais 30 min. O produto foi recuperado por filtração, lavagem com xileno, água deionizada a quente e então seca à temperatura de 60°C. A **FIGURA 2** mostra o esquema para a funcionalização da MCM-41 com o DAPTS.

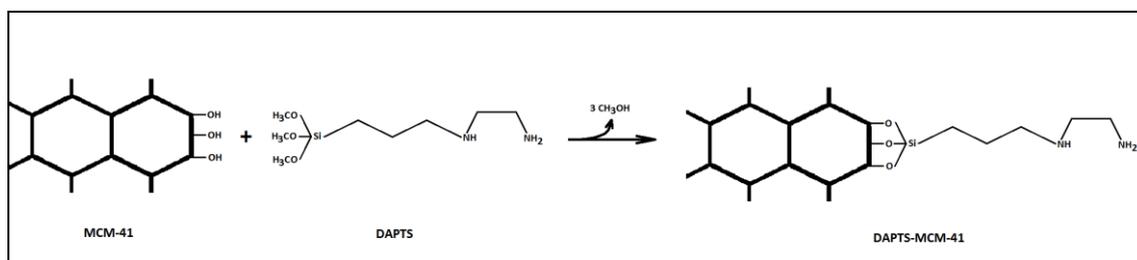


FIGURA 2: Incorporação de DAPTS na MCM-41 calcinada (MAGALHÃES, 2006).

2.3. Caracterização do catalisador:

2.3.1. Difração de Raios X (DRX):

Esta técnica foi utilizada para fornecer informações a respeito da morfologia dos cristais de catalisador produzido, como estrutura dos cristais, grau de cristalinidade e tamanho dos cristais, além da possibilidade de quantificação das fases cristalinas existentes no material (SILVA, 2007). Com estas informações pode-se avaliar se o procedimento síntese da MCM-41, bem como a sua funcionalização com DTPAS comprometeram a estrutura cristalina do material.

Amostras obtidas da MCM-41 sintetizada e após a sua funcionalização foram analisadas em um difratômetro de Raios X Rigaku MINIFLEX, método do pó, utilizando a radiação Cu-K α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), operando a 30 KV e 15 A. A varredura das amostras foi feita de 0 a 10 $^\circ$ (2 θ), com intervalos de 0,020 $^\circ$ e tempo de aquisição de 2 s.

2.3.2. Análise textural (ASAP):

A adsorção física de nitrogênio é uma técnica importante na determinação e caracterização das propriedades texturais de sólidos porosos. Neste método, as isotermas de adsorção são obtidas a partir da relação entre quantidade de nitrogênio adsorvida/desorvida na superfície do catalisador a 77 K, em função da pressão aplicada em um determinado sistema. Para a obtenção destes dados foi utilizado o analisador de área específica ASAP 2020 (Micromeritics). As isotermas obtidas foram tratadas pelos métodos BET para a obtenção da área superficial e diâmetro de poros e o método BJH para a obtenção do volume de poros.

Foram avaliadas amostras da MCM-41 antes e após a sua funcionalização com DAPTS.

2.3.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR):

A espectroscopia de infravermelho é bastante utilizada na identificação de grupos funcionais existentes em uma amostra. Esta técnica foi utilizada para evidenciar o ancoramento da base orgânica (DAPTS) no catalisador, através do aparecimento das bandas características do DAPTS no espectro do catalisador após a sua funcionalização.

Foi utilizado um espectrômetro de FTIR Thermo NICOLET 6700 com 4 cm $^{-1}$ de resolução, sendo a leitura da amostra, preparada através da técnica da célula de KBr, feita no intervalo de 400 a 4000 cm $^{-1}$.

2.4. Interesterificação:

As matérias primas utilizadas foram os óleos de palma e palmiste refinados, fornecido pela empresa Agropalma S. A., com as suas características físico-químicas descritas na **TABELA 1**:

TABELA 1 : Especificações das matérias primas utilizadas

Atributos	Óleo de Palma	Óleo de Palmiste
Acidez (%)	0,042	0,013
Índice de Peróxidos (mEq/Kg)	0,19	0,12
Ponto de Fusão (°C)	34,3	28,5
Índice de Iodo (Wijjs)	53,92	19,09
Conteúdo de gordura sólida a 10 °C (%)	47,49	68,38
Conteúdo de gordura sólida a 20 °C (%)	19,80	38,29
Conteúdo de gordura sólida a 25 °C (%)	10,61	15,13
Conteúdo de gordura sólida a 30 °C (%)	6,53	0,00
Conteúdo de gordura sólida a 35 °C (%)	3,14	0,00
Conteúdo de gordura sólida a 40 °C (%)	1,67	0,00
Conteúdo de gordura sólida a 45 °C (%)	0,09	0,00

Fonte: Agropalma S/A.

Para o estudo das interações em misturas binárias de óleo de palma e óleo de palmiste foi realizado um planeamento de 7 experimentos (**TABELA 2**). Duas amostras representam os componentes isoladamente (Palma e Palmiste) e cinco foram formadas por misturas binárias. As amostras foram preparadas nas proporções apresentadas na **TABELA 2**, após fusão completa a 70 °C e novamente solidificadas, sendo armazenadas sob refrigeração.

TABELA 2: Planejamento experimental das misturas.

Amostra	Proporção (%)	
	Óleo de Palma	Óleo de Palmiste
Palma	100	0
80/20	80	20
60/40	60	40
50/50	50	50
40/60	40	60
20/80	20	80
Palmiste	0	100

Para a realização da reação, foi montado um aparato contendo um reator batelada tipo autoclave em aço inoxidável (PARR modelo 4848), com copo de 900 mL de capacidade, com controle de temperatura, pressão e agitação, uma bomba de vácuo e um balão de três bocas com controle de temperatura e agitação. Estes equipamentos foram acoplados conforme a **FIGURA 3**:

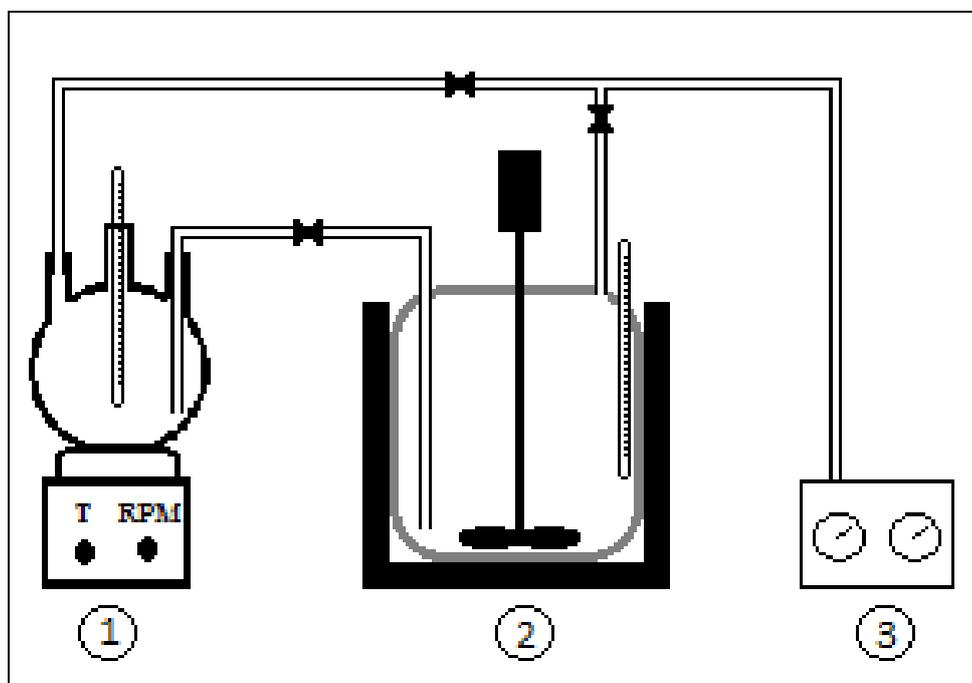


FIGURA 3: Esquema do aparato montado para a reação de interesterificação: Balão de três saídas (1); reator (2) e bomba de vácuo (3).

2.4.1. Pré-tratamentos:

- Ativação do catalisador DAPTS-MCM-41:

No interior do reator, 1,0 g de catalisador foi ativado durante duas horas a temperatura de 200 °C sob pressão reduzida. Ao final deste tempo, a temperatura do reator foi ajustada para 100 °C.

- Óleos de palma, palmiste e suas misturas:

Antes de cada reação, efetuou-se a secagem de 100 mL da mistura no balão de três saídas, sob pressão reduzida e agitação, a temperatura de 80 °C por trinta minutos. Após a secagem, a temperatura da mistura foi ajustada para 100 °C.

2.4.2. Reação de interesterificação:

Ao final do pré-tratamento, a mistura foi transferida para o reator, por diferença de pressão, onde permaneceu reagindo a temperatura de 100 °C por uma hora, sob pressão reduzida e agitação a 500 rpm. Ao término da reação, cessou-se o aquecimento e a agitação e o produto de reação foi filtrado a quente para a separação do catalisador.

2.5. Perfil de ácidos graxos (CG-FID):

A obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada de acordo com o método 969.33 da AOAC. Os ésteres foram obtidos pela saponificação de uma pequena quantidade de óleo (100 a 200 mg) com 3,5 mL de solução metanólica de hidróxido de sódio a 0,5M sob aquecimento e sob refluxo por 5 minutos. Ao produto de saponificação foi adicionado uma solução metanólica de BF₃ e a mistura seguiu sob refluxo por mais 2 minutos. Ao final da esterificação, adicionou-se de 2 a 5 mL de heptano e 15 mL de solução saturada de NaCl, para extrair os ésteres metílicos formados. Transferiu-se 1 mL da fase superior (heptanóica) para um frasco de vidro e proceder a análise cromatográfica.

A análise cromatográfica foi feita de acordo com ao método 985.21 da AOAC, em cromatógrafo gasoso Shimadzu® modelo GC-2010 Plus, equipado com auto-injetor AOC-20i, injetor split e detector de ionização por chama (FID). Utilizou-se a coluna CP-SIL 88 (FAME-100% cianopropilpolisiloxano, com 100 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de fase estacionária de 0,20µm. As condições de análise foram: fase móvel: hidrogênio; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do detector: 260 °C; temperatura da coluna: inicial de 100 °C por 5 minutos, com um aumento de temperatura a uma taxa de 5 °C/min. até 230 °C, na qual permanece por 5

minutos. Novamente aumenta-se a temperatura a uma taxa de 5 °C/min. até 240 °C, permanecendo nesta por 11 minutos. volume de injeção: 2µL.

Esta análise foi realizada em duplicata e os resultados foram tratados estatisticamente com o auxílio do software Statistica 8.0 para a verificação de diferenças estatísticas significativas entre as médias, em um nível de significância de 5%. Caso tenham sido detectadas diferenças, aplicou-se teste de Tukey para a identificação das médias que diferiram entre si.

2.6. Índice de iodo (Wijs)

A determinação do índice de iodo foi realizada pelo método de Wijs, segundo a norma Tg-1a-64 da AOCS (1993), solubilizando-se 0,25 g de amostra em 10 mL de tetracloreto de carbono e 25 mL solução de Wijs, deixando em repouso ao abrigo de luz e à temperatura ambiente durante 30 minutos. Em seguida foram adicionados 10 mL de solução de iodeto de potássio 15% e 100 mL de água recentemente fervida e fria, sendo titulada com tiosulfato de potássio 0,1 mol/L até o aparecimento de uma leve coloração amarela. Adicionou-se ainda 1 mL da solução indicadora de amido 1%, continuando-se a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Foi preparada uma determinação em branco da mesma forma que a amostra e foram anotados os volumes gastos de tiosulfato de potássio 0,1 mol/L nas titulações da amostra e branco.

2.7. Conteúdo de gordura sólida (RMN):

O conteúdo de gordura sólida foi realizado por ressonância magnética nuclear (RMN) seguindo o método Cd-16b-93 da norma AOCS (2004), pelo método direto, em ressonância magnética nuclear pulsante de baixa resolução, condicionamento para gorduras não estabilizadas (100°C/15min., 60 °C/5min., 0 °C/60 min.), com leitura das amostras em série, nas temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35, 40 e 45 °C e permanência de 30 minutos em cada temperatura. O equipamento utilizado foi o Minispec Bruker PC 120 (Silberstreifen, Rheinstetten, Germany).

2.8. Ponto de fusão:

O ponto de fusão foi determinado pelo método do tubo capilar aberto, segundo o método Cc-1-25 da norma oficial AOCS (2004)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1. Cálculo do diâmetro cinético:

A **TABELA 3** apresenta os resultados obtidos através da minimização da energia interna (EI) das moléculas de POP e POO:

TABELA 3: Resultados obtidos através do software MOPAC 2005.

Parâmetro Medido	POP	POO
EI (Kcal/mol)	-478,77	-458,60
Área (Å ²)	1173,47	1242,27
Volume (Å ³)	1139,49	1174,97
Diâmetro (Å)	38,74	38,08

Pode se verificar que a estrutura molecular do POP e do PPO é um fator relevante na escolha da peneira molecular. As peneiras do tipo MCM-41 apresentam diâmetros de poros que variam entre 30 e 75 Å, dependendo das condições de síntese. Corma *et al.* (1997) obtiveram uma MCM-41 com diâmetro de poros em torno de 66 Å, a uma temperatura de cristalização de 150 °C por 7 dias.

3.2. Caracterização da MCM-41:

3.2.1. DRX:

A difração de raios-X é a técnica mais empregada para a investigação da formação dos materiais mesoporosos, além de outros materiais porosos. A **FIGURA 4** representa de forma esquemática a estrutura da MCM-41, onde se observa o ordenamento dos poros em uma rede hexagonal. O parâmetro da cela unitária (a_0), calculado pela expressão $a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$, onde d_{100} representa a distância interplanar, tem relação direta com a espessura da parede (t) e com o diâmetro do poro (D_p). Os valores de a_0 obtidos para a MCM-41 calcinada e após a incorporação de DAPTS foram, respectivamente, 56,97 Å e 58,34 Å. Estes valores próximos indicam que não houve alteração na estrutura hexagonal da MCM-41 após a entrada do DAPTS.

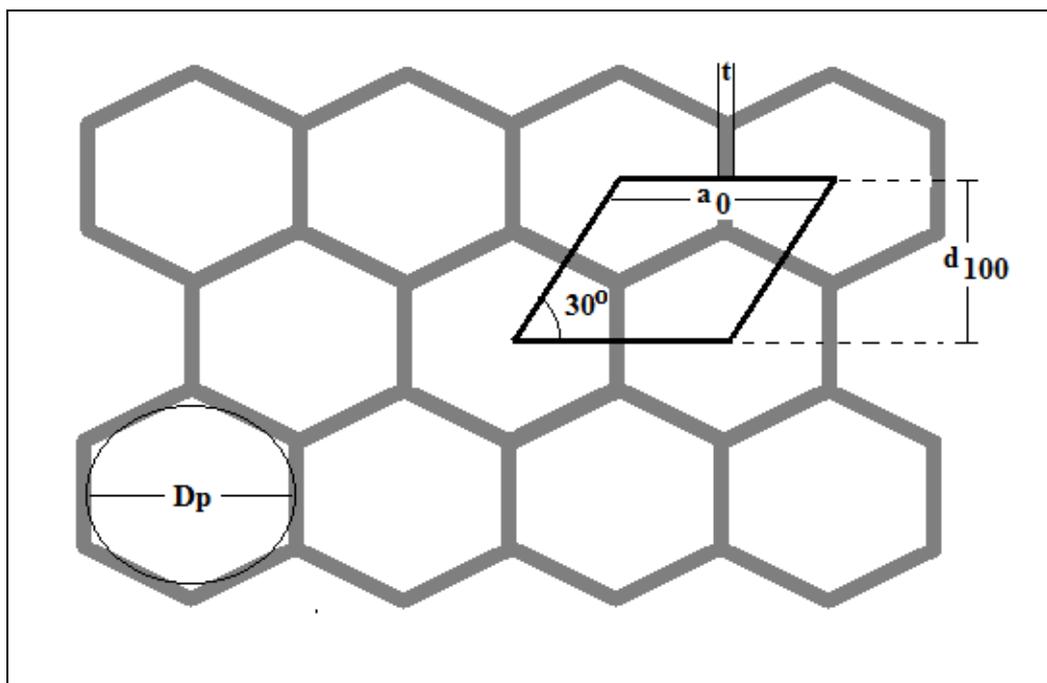


FIGURA 4: Representação esquemática da MCM-41. Adaptado de Schwanke & pergher (2012)

A **FIGURA 5** apresenta os difratogramas da MCM-41 calcinada (MCM-41) e após a funcionalização (DAPTS-MCM-41), evidenciando um perfil característico desta peneira molecular (OLIVEIRA, 2014). Por ser formada de sílica amorfa, seu difratograma não exibe picos em regiões de ângulos maiores. Os picos exibidos em $2,27^\circ$ (pico de maior intensidade com $d_{100} = 49,34 \text{ \AA}$) e mais três picos de menor intensidade entre 3 e 6° , são relativos à sua rede hexagonal bem ordenada, onde um poro é rodeado por outros seis, gerando assim as suas reflexões características (Magalhães, 2006). No difratograma exibido na **FIGURA 1**, os valores de d_{100} para os picos de maior intensidade possuem valores maiores, quando comparado com uma síntese típica deste material ($150 \text{ }^\circ\text{C}/24\text{h}$) (CORMA *et al.*, 1997). Tal variação pode ser explicada pelo binômio tempo / temperatura de cristalização do catalisador adotado neste estudo ($150^\circ\text{C} / 7$ dias). Segundo Corma e colaboradores (1997), longos tempos de cristalização a uma temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ favorecem o aumento do tamanho dos poros da MCM-41.

A incorporação do DAPTS na MCM-41 não provocou mudanças significativas na intensidade e na posição dos picos, indicando que não houve mudanças no ordenamento da rede hexagonal da peneira molecular. Resultados similares foram obtidos por Magalhães (2006) na inserção de aminas em peneiras moleculares do tipo MCM-41 com aplicação na síntese de chalconas.

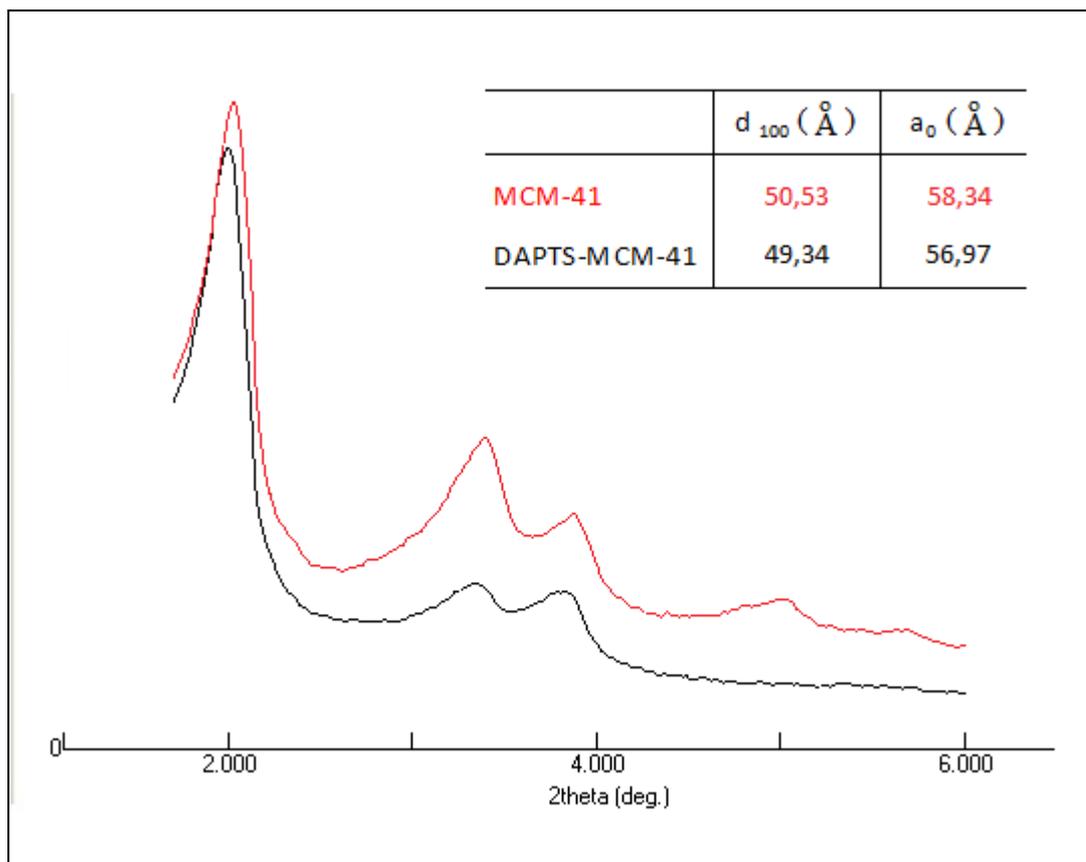


FIGURA 5: Difrátogramas da MCM-41 calcinada e da MCM-41 funcionalizada com DAPTS.

3.2.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR):

O ancoramento de bases orgânicas como o DAPTS se dá através da reação das hidroxilas dos grupamentos silanol, presentes na superfície do catalisador, com os grupamentos alcoóxi do DAPTS. A **FIGURA 6** apresenta os espectros de FTIR de amostras de MCM-41 calcinada e após o ancoramento do DAPTS. Para a amostra de MCM-41 calcinada a banda larga em 3456 cm^{-1} está atribuída à deformação axial dos grupos hidroxila do grupamento silanol presentes na superfície do catalisador, bem como aos grupamentos hidroxila proveniente de água adsorvida na amostra, esta última comprovada com a presença da banda em 1647 cm^{-1} , atribuída à deformação angular da hidroxila da água. Os modos de vibração Si-O-Si na MCM-41 podem ser observados em 1080 cm^{-1} (deformação axial) e 790 cm^{-1} (deformação angular). Estes sinais são provenientes da sílica constituinte da superfície do catalisador. A banda em 942 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular de grupos Si-OH defeituosos, ou seja, grupos Si-OH provenientes de sílica não condensada na parede do catalisador (material disperso).

No espectro de FTIR para a amostra de MCM-41 após o ancoramento da DAPTS (DAPTS-MCM-41) observa-se uma diminuição da intensidade da banda de deformação axial dos grupos hidroxila, devido ao desaparecimento dos grupos silanol que reagiram com a DAPTS. Também pode se observar o aparecimento de duas bandas em 2943 cm^{-1} e 2878 cm^{-1} , atribuídas respectivamente às deformações axial e angular de grupos CH_2 provenientes do DAPTS ancorado.

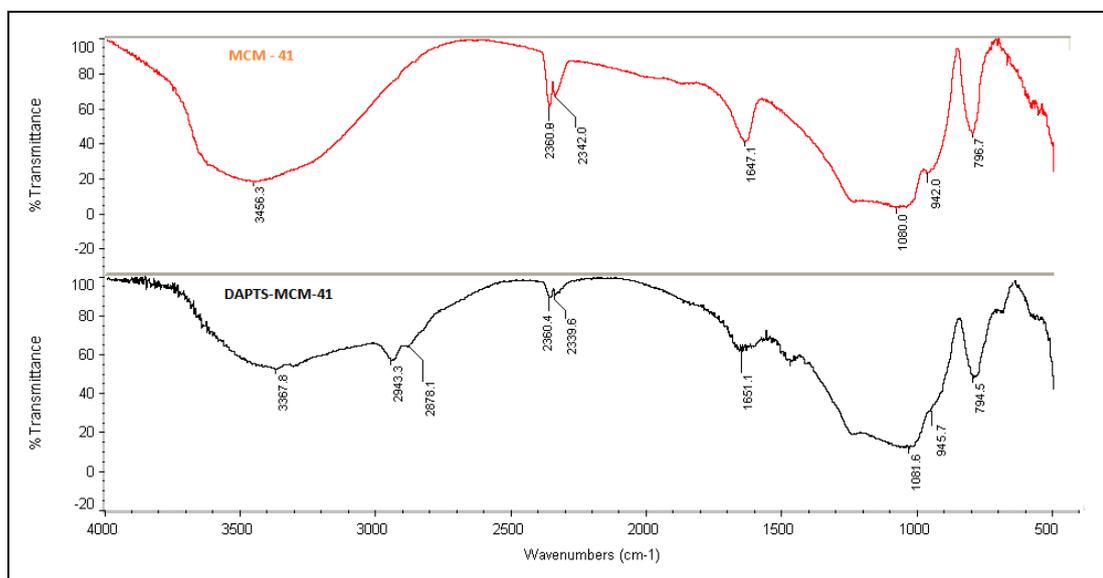


FIGURA 6: Espectros de FTIR da MCM-41 calcinada e da MCM-41 funcionalizada com DAPTS

3.2.3. Análise textural (ASAP):

As amostras de MCM-41 apresentaram características de isotermas do tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC, característica de materiais mesoporosos com ciclos de adsorção em multicamada, com o aparecimento de um ponto de inflexão a partir de pressões relativas (P/P_0) na faixa de 0,30 a 0,50, associada à condensação capilar nos mesoporos (IUPAC, 1985). Outra característica importante na MCM-41 é a presença de histerese, que é o fenômeno verificado a partir da diferença entre os mecanismos de adsorção e dessorção, típico de materiais porosos com uma estreita distribuição de tamanho de poros cilíndricos e com partículas de formato esférico (SHWANKE & PERGHER, 2012).

Nas **FIGURAS 7 e 8** estão as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras de MCM-41 e DAPTS-MCM-41. As isotermas possuem o mesmo perfil do tipo IV, característico de materiais mesoporosos. Porém, as suas propriedades texturais (**TABELA 4**) apresentaram valores um pouco maiores quando comparado a valores encontrados na literatura, mais uma vez em função das condições de cristalização do

catalisador adotadas neste estudo, que favorecem a formação da MCM-41 com diâmetro de poros maiores (CORMA, 1997; FASOLO *et al.*, 2006).

TABELA 4: Propriedades texturais da MCM-41 e da DAPTS-MCM-41

Catalisador	Área BET (m ² /g)	V _{Poros} (cm ³ /g)	Dp BJH (Å)
MCM-41	783	0,88	49,1
DAPTS-MCM-41	577	0,52	43,7

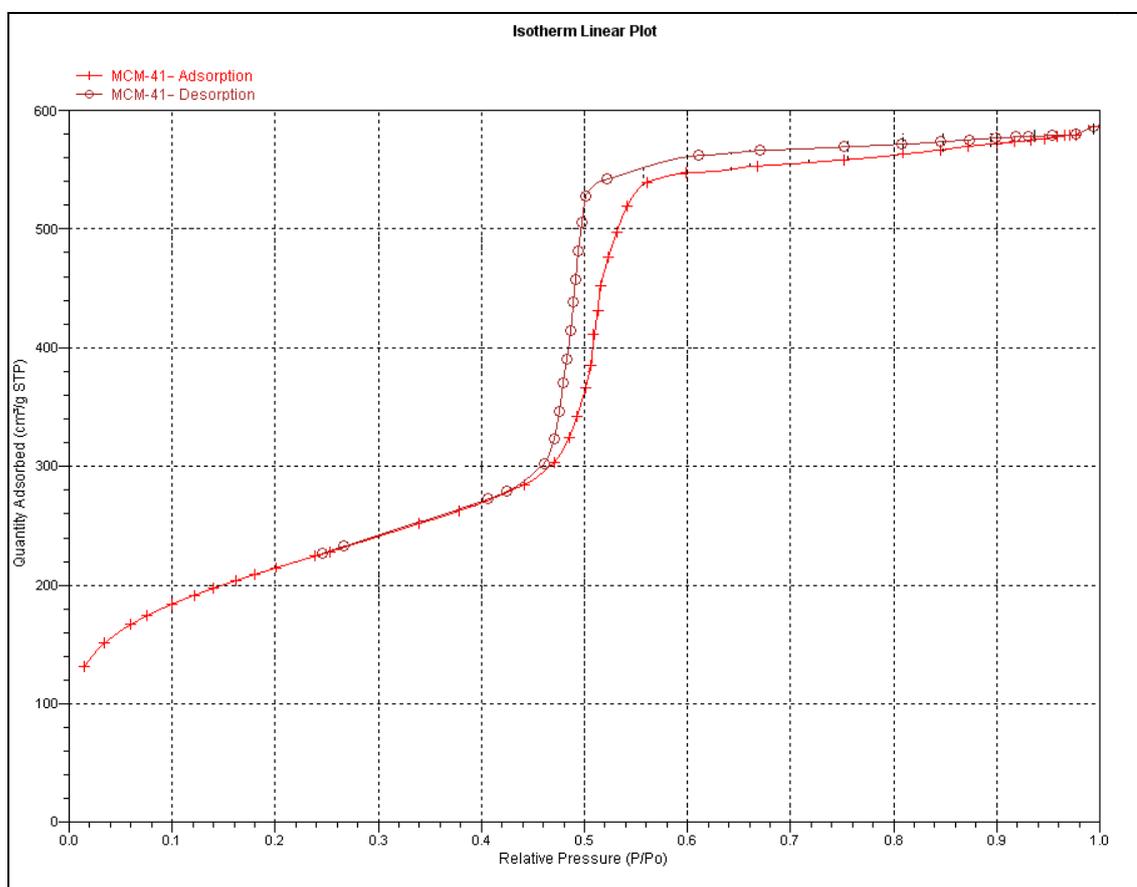


FIGURA 7: Isotermas de adsorção/desorção da MCM-41 calcinada.

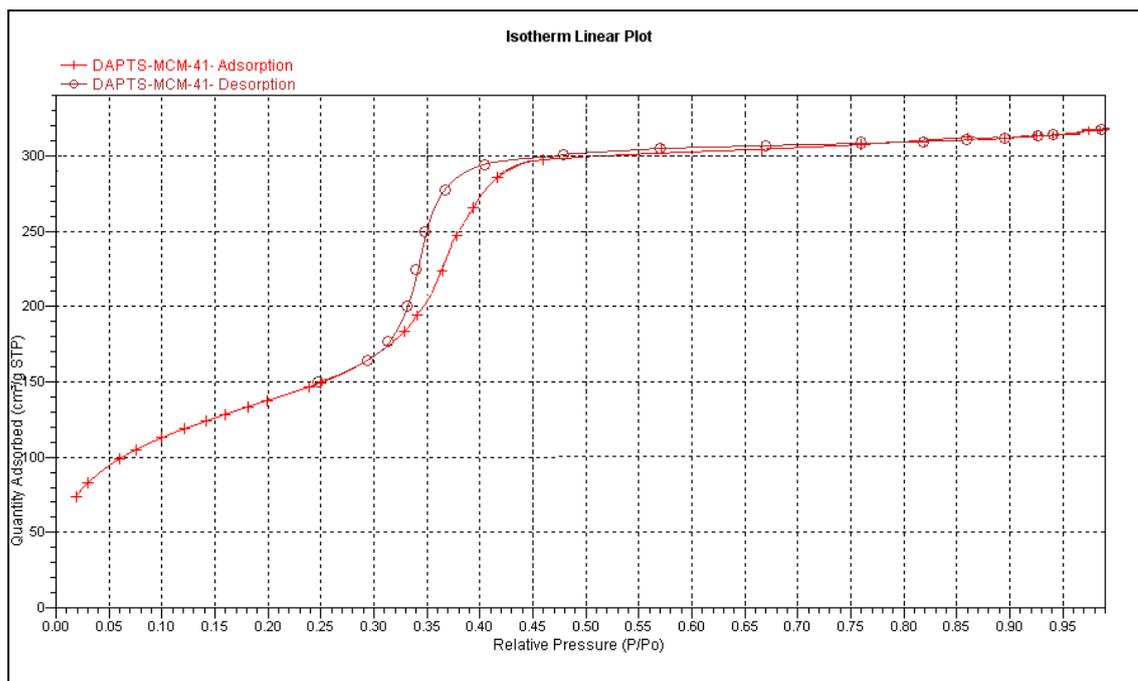


FIGURA 8: Isotermas de adsorção/desorção da MCM-41 funcionalizada com DAPTS

Observa-se uma diminuição significativa das propriedades texturais da MCM-41 após a funcionalização com o DAPTS. Este tipo de variação pode ser justificada pelo ancoramento da base na superfície da MCM-41, aumentando a espessura da parede e até mesmo bloqueando o acesso aos poros. A perda de cristalinidade ou mudança da estrutura da peneira molecular em função da incorporação da base também pode estar associada a este tipo de observação, porém não houve mudança no tipo de isoterma após a funcionalização, indicando que não houve variação da estrutura da MCM-41, o que confirma os resultados obtidos na difratometria de Raios X.

3.3. Interesterificação:

3.3.1. Perfil de ácidos graxos (CG-FID):

A **TABELA 5** mostra a composição em ácidos graxos das misturas de óleo de palma e palmiste, antes e depois da interesterificação. As composições do óleo de palma e do óleo de palmiste estão de acordo com a literatura pesquisada (Gunstone, 2011) e dentro das especificações comerciais dos fabricantes. Os resultados apresentados mostram que a composição em ácidos graxos dos produtos de reação é muito semelhante àquela apresentada para as suas respectivas misturas originais, ou seja, não houve alteração na composição em ácidos graxos das amostras. Esta evidência comprova que não ocorreram reações indesejáveis, como decomposição ou isomerização dos ácidos graxos. O mesmo comportamento pode ser observado para os resultados obtidos no

índice de iodo (**TABELA 6**), onde não houve variação significativa após a interesterificação.

TABELA 5: Composição percentual em ácidos graxos das misturas de óleo de palma e óleo de palmiste, antes e após a interesterificação.

Ác. Graxo (%) [*]		Palma	80/20	60/40	50/50	40/60	20/80	Palmiste
C ₈	Antes	-	0,8 ± 0,1 ^{ab}	1,2 ± 0,2 ^b	1,7 ± 0,3 ^{ab}	2,0 ± 0,2 ^a	2,6 ± 0,0 ^a	3,3 ± 0,0 ^a
	Depois	-	0,7 ± 0,0 ^a	1,1 ± 0,0 ^{ab}	1,5 ± 0,2 ^{ab}	1,9 ± 0,0 ^a	2,4 ± 0,4 ^a	3,3 ± 0,2 ^{ab}
C ₁₀	Antes	-	0,7 ± 0,2 ^b	1,3 ± 0,0 ^c	1,8 ± 0,1 ^{bc}	2,1 ± 0,1 ^{ab}	2,7 ± 0,0 ^a	3,4 ± 0,0 ^b
	Depois	-	0,6 ± 0,3 ^a	1,2 ± 0,3 ^b	1,7 ± 0,0 ^b	2,0 ± 0,2 ^b	2,9 ± 0,4 ^{ab}	3,3 ± 0,1 ^{ab}
C ₁₂	Antes	0,3 ± 0,0 ^a	10,0 ± 0,0 ^a	19,3 ± 0,6 ^a	24,6 ± 1,0 ^a	28,9 ± 0,4 ^a	38,6 ± 0,8 ^c	48,2 ± 0,2 ^c
	Depois	0,4 ± 0,0 ^{ab}	9,7 ± 0,5 ^{ab}	19,5 ± 0,0 ^b	24,4 ± 0,7 ^b	28,6 ± 0,1 ^a	38,2 ± 0,3 ^b	48,7 ± 1,0 ^b
C ₁₄	Antes	1,4 ± 0,1 ^b	4,4 ± 0,0 ^{ab}	7,1 ± 0,1 ^{ab}	9,0 ± 0,3 ^{ab}	10,3 ± 0,0 ^a	13,2 ± 0,3 ^a	16,2 ± 0,0 ^b
	Depois	1,4 ± 0,0 ^{ab}	4,5 ± 0,3 ^a	7,2 ± 0,0 ^a	9,2 ± 0,1 ^{ab}	10,1 ± 0,5 ^a	13,0 ± 0,0 ^a	16,4 ± 0,4 ^a
C ₁₆	Antes	43,1 ± 0,7 ^a	36,0 ± 0,9 ^a	29,7 ± 0,3 ^a	25,4 ± 0,4 ^a	22,2 ± 0,9 ^b	15,3 ± 0,0 ^a	8,4 ± 0,1 ^b
	Depois	43,6 ± 0,2 ^a	36,3 ± 0,3 ^b	30,0 ± 0,2 ^b	25,2 ± 0,6 ^b	22,5 ± 0,1 ^b	15,2 ± 0,0 ^a	8,6 ± 0,0 ^{ab}
C ₁₈	Antes	4,7 ± 0,3 ^{ab}	4,2 ± 0,1 ^b	3,8 ± 0,0 ^{bc}	3,5 ± 0,3 ^{bc}	3,5 ± 0,1 ^{ab}	2,9 ± 0,0 ^{ab}	2,5 ± 0,2 ^a
	Depois	4,8 ± 0,0 ^{ab}	4,4 ± 0,3 ^b	3,9 ± 0,3 ^b	3,5 ± 0,2 ^b	3,6 ± 0,1 ^a	3,1 ± 0,2 ^a	2,5 ± 0,2 ^a
C _{18:1}	Antes	40,3 ± 0,4 ^a	35,2 ± 1,2 ^b	30,6 ± 0,7 ^a	27,7 ± 0,3 ^a	25,3 ± 0,5 ^a	20,4 ± 0,2 ^a	15,3 ± 0,1 ^b
	Depois	40,5 ± 0,8 ^b	35,9 ± 0,2 ^b	30,7 ± 0,0 ^a	27,9 ± 0,0 ^a	25,5 ± 0,1 ^b	20,4 ± 0,0 ^b	15,0 ± 0,4 ^a
C _{18:2}	Antes	9,8 ± 0,8 ^{ab}	8,2 ± 0,0 ^{ab}	6,6 ± 0,4 ^a	5,9 ± 0,1 ^{ab}	5,4 ± 0,4 ^a	3,9 ± 0,3 ^{ab}	2,3 ± 0,0 ^{ab}
	Depois	10,1 ± 0,6 ^a	8,4 ± 0,5 ^a	6,7 ± 0,0 ^b	6,2 ± 0,5 ^{ab}	5,5 ± 0,0 ^{ab}	4,1 ± 0,1 ^a	2,3 ± 0,1 ^a

* Média de tres determinações ± desvio padrão. C8 ácido caprílico; C10 ácido cáprico; C12 ácido láurico; C14 ácido mirístico; C16 ácido palmítico; C18 ácido esteárico; C18:1 ácido oleico; C18:2 ácido linoleico. Letras diferentes na mesma linha indicam amostras com diferença estatística significativa entre si ($p \leq 0,05$), verificadas segundo teste de Tukey.

TABELA 6: Índice de iodo das misturas, antes e após da interesterificação.

	Índice de Iodo Wijs (g/100g)	
	Antes	Após
Palma 100%	53,9± 0,0	52,7± 0,1
80/20	47,1± 0,1	47,9± 0,0
60/40	40,2± 0,0	39,5± 0,1
50/50	36,7± 0,0	35,5± 0,1
40/60	32,7± 0,1	33,0± 0,0
20/80	25,4± 0,1	25,7± 0,1
Palmiste 100%	19,1± 0,1	18,9± 0,1

3.3.2. Conteúdo de gordura sólida (RMN):

O conteúdo de gordura sólida é responsável por muitas das características das gorduras, sendo um dos fatores determinantes na plasticidade de gorduras. Segundo Lida & Ali (1998), pode-se prever o comportamento de uma gordura avaliando a sua quantidade de gordura no estado sólido, em diferentes temperaturas. Por exemplo, para que uma gordura tenha um desempenho satisfatório de espalhabilidade à temperatura de refrigeração (característico de gorduras destinadas à fabricação de margarinas), ela deve conter no máximo 32% de sólidos na faixa de temperatura de 4 a 10 °C. Entre 20 e 22 °C, para que uma gordura seja resistente ao efeito de exsudação dos óleos, seu teor de sólidos deve ser inferior a 10%. Ainda segundo os autores, a gordura sólida presente na faixa de 35 a 37 °C confere propriedades sensoriais ao produto.

A **TABELA 7** apresenta os resultados de conteúdo de gordura sólida para as misturas utilizadas, antes e após da interesterificação. Verificou-se que após a interesterificação houve um aumento no perfil de sólidos para as misturas com maior proporção em óleo de palma (Palma, 80/20 e 60/40) e uma diminuição deste perfil para as misturas com maior proporção de óleo de palmiste (40/60, 80/20 e Palmiste). Resultados com tendências semelhantes foram descritos na literatura para a interesterificação química via catálise homogênea. Laning (1985) descreve um aumento no perfil de sólidos do óleo de palma interesterificado devido ao aumento do teor de triacilgliceróis trisaturados. Para o óleo de palmiste interesterificado este comportamento é invertido, uma vez que a reação promove a formação de triacilgliceróis com graus de instauração intermediários. Grimaldi *et al.* (2001), realizaram estudos sobre as propriedades físicas de misturas de óleo de palma e óleo de

palmiste interesterificados na presença de metóxido de sódio e obtiveram um aumento no perfil de sólidos para misturas com um teor mínimo de 40% de óleo de palma. D'Agostini (2001) estudou a interesterificação química de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média e verificou a dependência do conteúdo de gordura sólida com a quantidade de óleo de palma. Para as misturas utilizadas, o conteúdo de gordura sólida aumentava com o aumento do teor de óleo de palma.

TABELA 7: Conteúdo de gordura sólida das misturas de óleo de palma e óleo de palmiste, antes e após a interesterificação.

T (°C)	Palma		80/20		60/40		50/50	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
10	47,5	52,3	51,7	56,9	55,7	56,8	58,0	57,7
20	19,8	33,8	23,5	38	27,2	41,2	29,1	35,6
25	10,6	20,5	11,5	18,6	12,4	21,2	12,9	22,3
30	6,5	12,8	5,2	7,9	3,9	6,7	3,3	4,3
35	3,1	5,6	2,5	4,0	1,9	2,5	1,6	1,5
40	1,7	3,7	1,4	2,3	1,0	1,5	0,5	1,0
45	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0

T (°C)	40/60		20/80		Palmiste	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
10	60,0	58,3	64,2	60,7	68,4	66,3
20	30,9	33,9	34,6	31,7	38,3	31,4
25	13,3	17,6	14,2	12,8	15,1	9,5
30	2,6	3,8	1,3	1,1	0,0	0,0
35	1,2	1,1	0,6	0,2	0,0	0,0
40	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
45	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

O comportamento de fusão e cristalização de misturas de gorduras é diretamente influenciado pelo tipo de interações que ocorrem entre as moléculas de triacilgliceróis, podendo levar a formação de uma solução sólida, quando existe a compatibilidade entre seus componentes ou a formação de um sistema eutético, no caso de incompatibilidade entre os componentes. Nesse caso, a solubilidade no estado sólido não é completa (Soares, 2010). Uma ferramenta muito útil para comprovar a formação do sistema eutético em misturas de gorduras são as curvas de iso- sólidos, quando observa-se uma depressão nestas curvas. As curvas de iso-sólidos são obtidas a partir dos valores do conteúdo de gordura sólida das misturas, a uma temperatura constante (LEFEBVRE, 1983). As **FIGURAS 9 e 10** apresentam a curva de iso-sólidos das misturas de óleo de palma e palmiste, antes e depois da reação de interesterificação.

Os óleos de palma e palmiste possuem diferenças significativas ao comprimento médio da cadeia carbônica de ácidos graxos e, conseqüentemente, quanto às massas moleculares dos ácidos graxos que prevalecem em sua composição, além de apresentarem formas polimórficas também diferentes. Dada estas diferenças, a compatibilização da rede cristalina das misturas de óleo de palma e palmiste fica dificultada, ocasionando o amolecimento característico do efeito eutético (D'AGOSTINI, 2001). Este efeito pode ser observado nos resultados descritos na **FIGURA 9**, onde todas as misturas apresentaram efeito eutético, que foi praticamente eliminado após a interesterificação, com exceção da curva de iso-sólidos a 5% (**FIGURA 10**), demonstrando assim a ocorrência do rearranjo dos ácidos graxos durante a interesterificação.

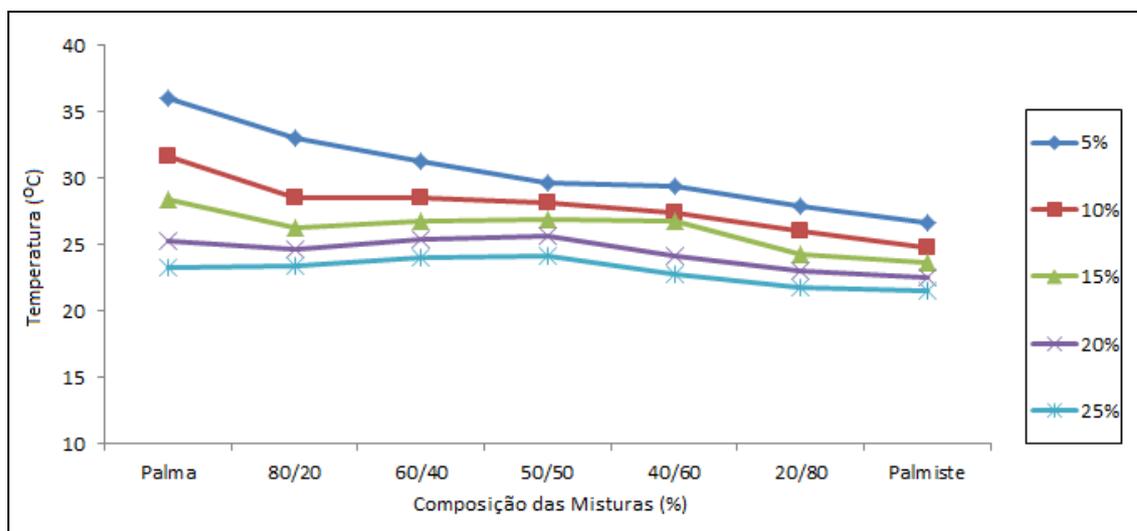


FIGURA 9: Curva de iso-sólidos das misturas antes da interesterificação.

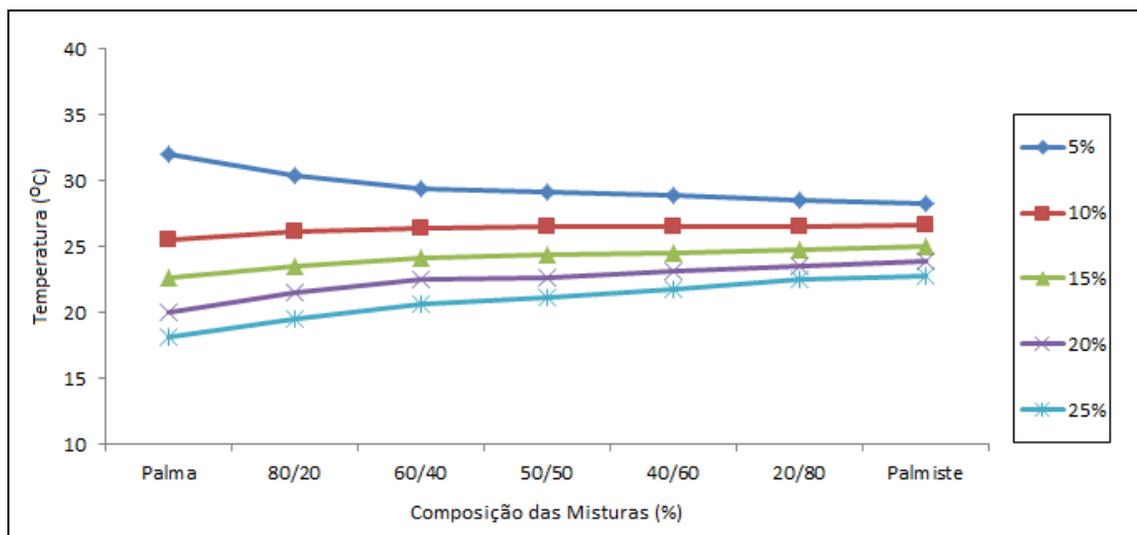


FIGURA 10: Curva de iso-sólidos das misturas após a interesterificação

3.3.3. Ponto de fusão:

O rearranjo dos ácidos graxos na estrutura do glicerol provoca mudanças nas propriedades físicas do produto interesterificado. Quando a interesterificação promove um aumento no ponto de fusão, pode-se afirmar que houve um aumento significativo dos teores de triacilgliceróis dissaturados e trissaturados, devido à inserção de ácidos graxos saturados na posição *sn-2* da estrutura do glicerol. No caso da diminuição do ponto de fusão após a interesterificação, a inserção de ácidos graxos insaturados na posição *sn-2* é mais pronunciada (SILVA & GIOIELI, 2006). A TABELA 8 apresenta os pontos de fusão obtidos para as misturas, antes e depois da interesterificação. Nas misturas de óleo de palma e óleo de palmiste estudadas, observou-se uma diminuição da temperatura de fusão das misturas, com o aumento do teor de óleo de palmiste, antes e depois da interesterificação. Avaliando as misturas de mesma composição, antes e depois da interesterificação, observou-se um aumento na temperatura de fusão para as misturas com maior teor de óleo de palma e uma diminuição na temperatura para as misturas com maior teor de óleo de palmiste. Pela composição em ácidos graxos das misturas (TABELA 5), pode-se notar que, apesar do óleo de palmiste possuir maior teor de ácidos graxos saturados (em torno de 82%), os ácidos graxos saturados de cadeia longa (C_{16} e C_{18}) constituem apenas 11% do total de ácidos graxos, enquanto que no óleo de palma, estes percentuais superam 47%. A FIGURA 11 mostra a variação do ponto de fusão em função da composição de ácidos graxos saturados de cadeia longa (C_{16} e C_{18}) na mistura. Composições de C_{16} e C_{18} acima de 25% favoreceram o aumento da temperatura das misturas.

TABELA 8: pontos de fusão das misturas, antes e após da interesterificação

	Antes (°C)	Após (°C)
Palma 100%	34,7	41,0
80/20	34,0	38,2
40/60	31,3	34,3
50/50	30,5	30,7
40/60	29,3	29,6
20/80	29,0	28,5
Palmiste 100%	28,5	27,5

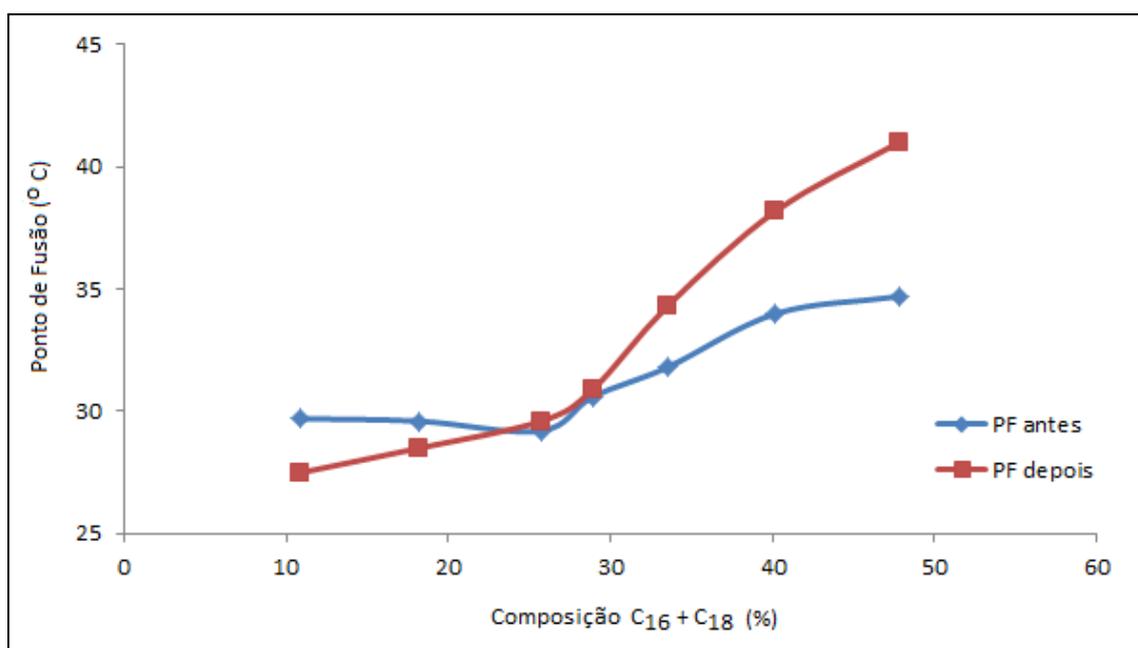


FIGURA 11: Variação do ponto de fusão em função da composição de ácidos graxos saturados de cadeia longa.

4. CONCLUSÕES:

Os resultados obtidos na caracterização da peneira molecular mesoporosa DAPTS-MCM-41, revelou um ancoramento bem sucedido do grupamento 3-etilenodiaminopropila na sua superfície.

As análises de perfil de ácidos graxos revelaram a manutenção da composição dos ácidos graxos provenientes do óleo de palma e do óleo de palmiste, uma vez que não ocorreram variações significativas na composição das misturas, antes e depois da interesterificação.

Esta análise revelou ainda a não formação de isômeros *trans* após a reação.

A interesterificação das misturas de óleo de palma e de óleo de palmiste na presença do catalisador MCM41-DAPTS promoveu mudanças nas suas propriedades físicas, minimizando a incompatibilidade entre as mesmas, provavelmente devido ao rearranjo dos ácidos graxos na estrutura do glicerol. Desta forma, pode-se concluir que a peneira molecular mesoporosa MCM-41 modificada com DAPTS figura como um promissor substituto ao metóxido de sódio, catalisador utilizado industrialmente e responsável por um grande volume de efluentes gerados no processo, durante a sua separação dos produtos de reação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ABDULLAH, A. Z.; Razali, N.; Lee, K. T. **Optimization of mesoporous K/SBA-15 catalyzed transesterification of palm oil using response surface methodology.** *Fuel Process. Technol.* **2009**, 90, 958–964.

ALBUQUERQUE, M.C.G.; URBISTONDO, I. J.; GONZÁLEZ, J.S.; ROBLES, J.M.M. ; TOSTB, ; TOSTB, .M.; CASTELLÓN, E.R.; LÓPEZ, A.J.; AZEVEDO, D.C.S; CAVALCANTE JR., C.L.; TORRES, P.M. **CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions.** *Applied Catalysis A: General.*, **2008**, v. 334, 35–43.

AOCS Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, 6th Edition, 2004.

BAJAJ, A.; JOHAN, P.; JHA, PN.; MEHROTRA, R., **Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview.** *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **2010**, v.62, .9-14.

BECK, J. S. **Method for Synthesizing Mesoporous Crystalline Material.** US Pat. 5057296, **1991**.

BECK, J. S. **A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid cristal templates.** *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, v. 114, 10834–10843.

CAUVEL, A., RENARD, G., BRUNEL, D. **Monoglyceride syntheses by heterogeneous catalysis using MCM-41 type sílicas functionalized with amino groups.** *J. Org. Chem.*, **1997**, v. 62, 749-751.

CORMA, A. **Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics.** *Chem. Mater.*, **1997**, v. 9, 2123–2126.

CORMA, A. **A preparation and catalytic properties of new mesoporous materials.** *Top. Catal.*, **1998**, v. 4, 249-260.

FASOLO, W. V.; BASTOS, F. S.; FERNANDES, L. D. **Síntese de MCM-41 apresentando diferentes tamanhos de poros e propriedades ácidas.** *Rev. Univ. Rural, Sér. Ci. Exatas e da Terra*, **2006**, v. 25, 01-08.

GAMALLO, O. D. **Estudo comparativo de zeólitas Y modificadas, frente ao craqueamento do óleo de mamona transesterificado.** *Dissertação de Mestrado*. **2001**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G.; GIOIELLI, L.A. e SIMÕES, I.S. **Interactions in interesterified palm and palm kernel oils mixtures. I-Solid fat content and consistency.** *Grasas y Aceites*, **2001**, v. 52, 349-354.

GUNSTONE, F. D. Livro: **Vegetable Oils in Food Technology. Composition, Properties and Uses**, 2^a ed. **2011** Wiley-Blackwell, Iowa, USA

HATTORI, H. **Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis.** *Appl. Catal.*, **2001**, v. 222, 247–259.

IUPAC. **Recommendations. Pure and Applied Chemistry**, **1985**, v. 57, 603-619.

LANING, S.J. **Chemical Interesterification of Palm, Palm Kernel and Coconut Oils.** *Journal of the American Oil Chemists Society*, **1985**, v. 62, 2, 400-407.

LEFEBVRE, J. **Finished Product Formulation.** *Journal of the American Oil Chemists Society*, **1983**, v. 60, 295-300.

LIDA, H. M. D.; ALI, A. R. **Physical-chemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads.** *Journal of the American Oil Chemists Society*, **1998**, v. 75, 1625-1631.

MAGALHÃES, J. B. T. **Síntese de Peneiras Moleculares MCM-41 Ativas em Catálise Básica para a Produção de Chalconas**. *Dissertação de Mestrado*. 2006. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil.

MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. **Engineering triacylglycerols: The role of interesterification**. *Trends in Food Science & Technology*, 1995, v. 6, 329-335.

OLIVEIRA, T.G.; MACHADO, S.W.M.; SANTOS, S.C.G.; SOUZA, M.J.B. e PEDROSA, A.M.G. **Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas**. *Química Nova*, 2009, v. 37, 610-617.

ONO, Y. **Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals**. *Journal of Catalysis*, 2003, v. 216, 406-415.

PARIDA, K.M.; RATH, D. **Amine functionalized MCM-41: An active and reusable catalyst for Knoevenagel condensation reaction**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, v. 310 93-100.

RIBEIRO, A. P. B.; MOURA, J. M. L. N.; GRIMALDI, R. e GONÇALVES, L. A. G. **Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero trans**. *Quim. Nova*, 2007, v. 30, 1295-1300.

ROZENDAAL, A. **Interesterification of oils and fats**. *Inform*, 1992, v. 3, 1232-1237.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review**. *J. Braz. Chem. Soc.* 1998, v. 9, 199-210.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. **Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41: Uma Perspectiva Histórica, O Papel de Cada Reagente na Síntese e Sua Caracterização Básica**. *PERSPECTIVA*, 20112, v.36, 113-125.

SILVA, A. J. N. **Estudo da regeneração de aditivos para catalisadores de craqueamento aluminofosfatos (ALPO's) e silicoaluminofosfatos (SAPO's)**. *Dissertação de Mestrado*, 2007, PPGQ/UFRN.

SILVA, E. F. B. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do silicoaluminofosfato SAPO-II sulfatado**. *Dissertação de Mestrado*. 2008. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil.

SILVA, R.C. e GIOIELLI, L.A. **Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja**. *Revista brasileira de ciências farmacêuticas*, 2006, v. 42, 223-235.

YANG, Z.; XIE, W. **Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals.** *Fuel Process. Technol.* **2007**, v. 88, 631–638.

AOCS (American Oil Chemists' Society) **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society.** Champaign: AOCS, 19

CAPÍTULO 4

INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA E DO ÓLEO DE PALMISTE NA PRESENÇA DO CATALISADOR DAPTS-MCM-41. DISTRIBUIÇÃO REGIOESPECÍFICA E COMPOSIÇÃO EM TRIACILGLICERÓIS.

INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA E DO ÓLEO DE PALMISTE NA PRESENÇA DO CATALISADOR DAPTS-MCM-41. DISTRIBUIÇÃO REGIOESPECÍFICA E COMPOSIÇÃO EM TRIACILGLICERÓIS.

Ormindo Domingues Gamallo^a; Hélio Fernandes Machado Júnior^a; Mário Geraldo de Carvalho^c; Tatiana Saldanha^b

^aDepartamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, Brasil.

^b Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, Brasil.

^c Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, Brasil.

e-mail: odgamallo@gmail.com

RESUMO:

A interesterificação química é a tecnologia mais utilizada atualmente para adequar a composição triacilglicéridica de misturas de óleos vegetais, sem a formação de isômeros *trans*. No entanto, do ponto de vista ecológico, esta tecnologia gera uma quantidade considerável de efluentes durante a separação do catalisador homogêneo dos produtos finais. Neste enfoque, a substituição destes catalisadores por catalisadores que atuam em fase heterogênea tem se destacado. O objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade do catalisador DAPTS-MCM-41 na reação de interesterificação do óleo de palma e do óleo de palmiste, através do monitoramento da composição triacilglicéridica por técnicas de cromatografia a gás em altas temperaturas (HTCG) e cromatografia líquida de alta eficiência (RP-HPLC), além da distribuição regioespecífica dos ácidos graxos na estrutura do glicerol, monitorada pela técnica de RMN ¹³C. A randomização dos ácidos graxos foi comprovada pela variação da concentração de ácidos graxos saturados na posição *sn-2* e também pela variação da composição de triacilglicéris.

PALAVRAS-CHAVE: interesterificação, cromatografia, triacilglicerol

ABSTRACT:

The chemical interesterification is the technology most widely used to change the triacylglycerol composition of vegetable oils mixtures without the formation of *trans* isomers. From an ecological aspect, this technology creates a considerable amount of waste during homogeneous catalyst separation from the final products. In this approach,

the replacement of these catalysts for catalytic converters operating in heterogeneous phase showed to be a good alternative. The objective of this study was to evaluate the activity of DAPTS-MCM-41 catalyst in the interesterification reaction of palm oil and palm kernel oil, by monitoring the triacylglycerol composition by gas chromatography techniques at high temperatures (HTCG) and high efficiency liquid chromatography (RP-HPLC), and the regiospecific distribution of fatty acids on the glycerol molecule, monitored by ^{13}C NMR technique. Randomization of fatty acids was proven by increasing the concentration of saturated fatty acids in the *sn*-2 position and the movement of triacylglycerol composition.

KEYWORDS: interesterification, chromatography, triacylglycerol

1. INTRODUÇÃO:

Lipídios, assim como os carboidratos e proteínas, são um dos principais constituintes dos alimentos. São moléculas orgânicas insolúveis em água que desempenham importantes funções na dieta humana, além de conferir características sensoriais agradáveis aos consumidores (KARLESKIND, 1996; GURR & HOWARD, 2002).

Na indústria de alimentos, os lipídios são consumidos principalmente sob a forma de triacilgliceróis (TAG). Dependendo da composição das unidades acila e da distribuição destas na estrutura do glicerol, os TAG podem se apresentar em formas cristalinas que influenciam diretamente nas características físicas de um alimento, como textura e estabilidade (FAUZI et al., 2013).

A interesterificação química é a tecnologia mais utilizada atualmente para adequar a composição de triacilgliceróis em óleos e misturas de óleos vegetais para a formulação de um determinado produto. Porém, existem alguns inconvenientes no uso desta tecnologia, uma vez que é utilizado metóxido de sódio como catalisador em fase homogênea. Este catalisador é extremamente tóxico e reativo, o que requer cuidados especiais no seu manuseio (ROZENDAAL, 1992). Outra desvantagem deste processo são as etapas posteriores à reação de interesterificação, que envolvem a neutralização do catalisador, seguida de sucessivas lavagens com água para a separação do produto final, gerando uma quantidade considerável de efluente a ser tratado. Além disso, este tipo de catalisador pode provocar a corrosão de equipamentos.

Atualmente, a substituição dos convencionais catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos tem recebido cada vez mais atenção devido às suas vantagens como fácil recuperação, reativação e reutilização. Para a reação de transesterificação de óleos vegetais, utilizada na produção de biodiesel, diversos catalisadores heterogêneos básicos têm sido desenvolvidos, incluindo óxidos metálicos, hidróxidos e bases orgânicas suportadas em materiais de elevada área superficial, como

alumina e peneiras moleculares SBA-15 e MCM-41 (BORGES & DIAZ, 2012). Xie e Qi (2013) avaliaram a atividade do cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amônio suportado em SBA-15 na interesterificação do óleo de soja com banha de porco, obtendo resultados positivos, ainda que com baixa conversão de produtos.

Existem diversas técnicas utilizadas na avaliação dos produtos da reação de interesterificação. Do ponto de vista tecnológico, o perfil de TAG é determinante no entendimento das propriedades físicas de alimentos processados que contenham uma quantidade considerável de gordura em sua composição (BUCHGRABER et al., 2004). A cromatografia a gás em altas temperaturas (HTCG) pode ser utilizada na determinação do perfil de TAG em grupos com o mesmo número de carbonos (CN), separados de acordo com o tamanho da cadeia acíclica na estrutura do TAG (ANTONIOSI FILHO et al., 1995). Para a separação individual de cada TAG na amostra, a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (RP-HPLC) é bastante adequada, pois permite a separação dos TAG não só em função da sua massa molecular, mas também em função do seu grau de insaturação. Nesta análise, o tempo de retenção de um determinado componente está relacionado com o valor do número de carbonos equivalentes (ECN), definida como o número real de átomos de carbono nos resíduos alifáticos (CN) menos o dobro do número de ligações duplas (n) existentes na estrutura do TAG, ou seja, $ECN = CN - 2n$. A única desvantagem desta técnica são os chamados pares críticos (TAG com o mesmo valor ECN), que tendem a eluir juntos, causando sobreposição de picos (RIBEIRO et al., 2009).

Outro parâmetro avaliado na reação de interesterificação é a distribuição posicional de cadeias acíclicas de TAG. Devido à sua complexa rota biosintética, os óleos vegetais apresentam as distribuições bem definidas dos grupamentos acila nas posições *sn-1,3* e *sn-2* dos TAG (VLAHOV et al., 2010). A interesterificação proporciona um rearranjo das unidades acíclicas no glicerol, de forma randômica, até um novo equilíbrio termodinâmico ser atingido (KARABULUT et al., 2004; SOARES, 2010). A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) com equipamentos de alta resolução é bastante utilizada na determinação estrutural de óleos vegetais e na análise quantitativa de misturas de óleos (MUSTAFA et al., 1997, VICENTE et al. (2015). Soon (1985) utilizou a espectroscopia de RMN ^{13}C na determinação da distribuição posicional dos grupos acilas do óleo de palma com diferentes equipamentos. Em equipamentos de baixa resolução os sinais de ressonância não são bem resolvidos devido a sobreposição dos mesmos. Vlahov e colaboradores (2010) utilizaram a mesma técnica na determinação da composição posicional das unidades acilas para a caracterização de alguns azeites. Esta técnica vem sendo bastante utilizada como alternativa à trabalhosa técnica de hidrólise enzimática seguida de análise de perfil de ácidos graxos por cromatografia a gás. A única desvantagem é a não diferenciação das unidades provenientes dos ácidos graxos saturados, possível na hidrólise enzimática (D'AGOSTINI E GIOIELLI, 2002).

Neste estudo, o óleo de palma, óleo de palmiste e suas misturas foram interesterificados na presença da peneira molecular MCM-41, funcionalizada com a base orgânica 3-etilenodiamino(trimetoxi)propil silano (DAPTS), denominada DAPTS-MCM-41. A análise desses óleos e suas misturas, bem como os respectivos produtos de reação, foram feitas através das técnicas de HTCG e RP-HPLC na determinação da composição em TAG e de RMN ¹³C na identificação da distribuição regioespecífica das unidades acilas constituintes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS:

2.1. Matérias-primas:

As matérias primas utilizadas foram os óleos de palma e palmiste refinados, fornecido pela empresa Agropalma S. A.

Para o estudo das interações em misturas binárias de óleo de palma e óleo de palmiste foi realizado um planejamento de 7 experimentos (**TABELA 1**). Duas amostras representam os componentes isoladamente (Palma e Palmiste) e cinco foram formadas por misturas binárias. As amostras foram preparadas nas proporções mencionadas, após fusão completa a 70 °C e novamente solidificadas, sendo armazenadas sob refrigeração.

TABELA 1 : Planejamento experimental das misturas.

Amostra	Proporção (%)	
	Óleo de Palma	Óleo de Palmiste
Palma	100	0
80/20	80	20
60/40	60	40
50/50	50	50
40/60	40	60
20/80	20	80
Palmiste	0	100

2.2. Pré-tratamentos:

- Ativação do catalisador DAPTS-MCM-41:

No interior de um reator inox, 1,0 g de catalisador foi ativado durante duas horas a uma temperatura de 200 °C sob pressão reduzida. Ao final deste tempo, a temperatura do reator foi ajustada para a temperatura de 100 °C.

- Misturas de óleo de palma e palmiste:

Antes de cada reação, efetuou-se a secagem de 100 mL das misturas em balão de três bocas, sob pressão reduzida e agitação, a uma temperatura de 80 °C por trinta minutos. Após a secagem, a temperatura da mistura foi ajustada para 100 °C.

2.3. Reação de interesterificação:

Ao final do pré-tratamento, a mistura foi transferida para o reator de aço inox, por diferença de pressão, onde permaneceu reagindo a uma temperatura de 100 °C por trinta minutos, sob pressão reduzida e agitação. Ao término da reação, cessou-se o aquecimento e a agitação, e o produto de reação foi filtrado a quente para a separação do catalisador.

2.4. Composição em triacilgliceróis (HTCG):

A análise cromatográfica foi feita em cromatógrafo a gás Shimadzu® modelo GC-2010 Plus, equipado com auto-injetor AOC-20i, injetor split e detector de ionização por chama (FID). Utilizou-se a coluna VF-5ht UltiMetal Agilent (5 % fenil, 95 % polidimetilsiloxano), com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de fase estacionária de 0,10µm. As condições de análise foram: fase móvel: hidrogênio; Injetor: Splitter, operando a 325 °C a uma razão de splitter de 1:50; detector: FID, operando a 400 °C; temperatura da coluna: inicial de 50 °C, com um aumento de temperatura a uma taxa de 5 °C/min. até 400 °C, na qual permaneceu por 5 minutos. Amostra: 1µL da solução de óleo a 1% em hexano. A identificação dos picos cromatográficos foi realizada com o auxílio de padrões SUPELCO CN36 (lote LB99085), CN42 (lote LC00822), CN48 (lote LB96887) e CN54 (lote LB82519).

2.5. Composição em triacilgliceróis (HPLC):

A análise foi realizada em Cromatógrafo líquido Waters 600, equipado com bomba injetora e detector de índice de refração Waters 2414. Utilizou-se a coluna Xterra C18 (Waters) com 25 cm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e 3,5 µm de espessura de filme. A fase móvel composta de acetona e acetonitrila (68:38) com 1

mL/min de fluxo. A integração dos cromatogramas obtidos foi realizada através do software Empower Pro 2.0. A identificação dos picos cromatográficos foi realizada com o auxílio de padrões SUPELCO Trilaurina (lote LB99085), Trimistirina (lote LC00822), Tripalmitina (lote LB96887) e Triestearina (lote LB82519).

2.6. Análise da distribuição regioespecífica dos ácidos graxos:

Foi utilizado espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^{13}C das carboxilas das cadeias acílicas, para verificar a distribuição regioespecífica dos grupos acilas nas posições *sn-2* e *sn-1,3* dos triacilgliceróis. Neste ensaio, foi analisada uma solução de 20 mg de cada fração dissolvidos em CDCl_3 . A solução foi colocada em um tubo de vidro especial de 5 mm de diâmetro e a medida foi feita a 20 °C. Foi usado um equipamento da Bruker Advance III operando a 500 MHz para próton e 125 MHz para carbono-13.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A composição em ácidos graxos é um importante parâmetro na avaliação da reação de interesterificação química. Esta composição deve se manter inalterada, pois a interesterificação somente altera as posições das cadeias acílicas no glicerol e não a sua estrutura. Análises prévias do perfil de ácidos graxos por cromatografia a gás, descritas no capítulo 3 desta Tese, revelaram que não houve alterações significativas nos perfis de ácidos graxos das misturas de óleo de palma e palmiste estudadas neste trabalho. As **FIGURAS 1** e **2** mostram os cromatogramas do óleo de palma e palmiste utilizados no experimento.

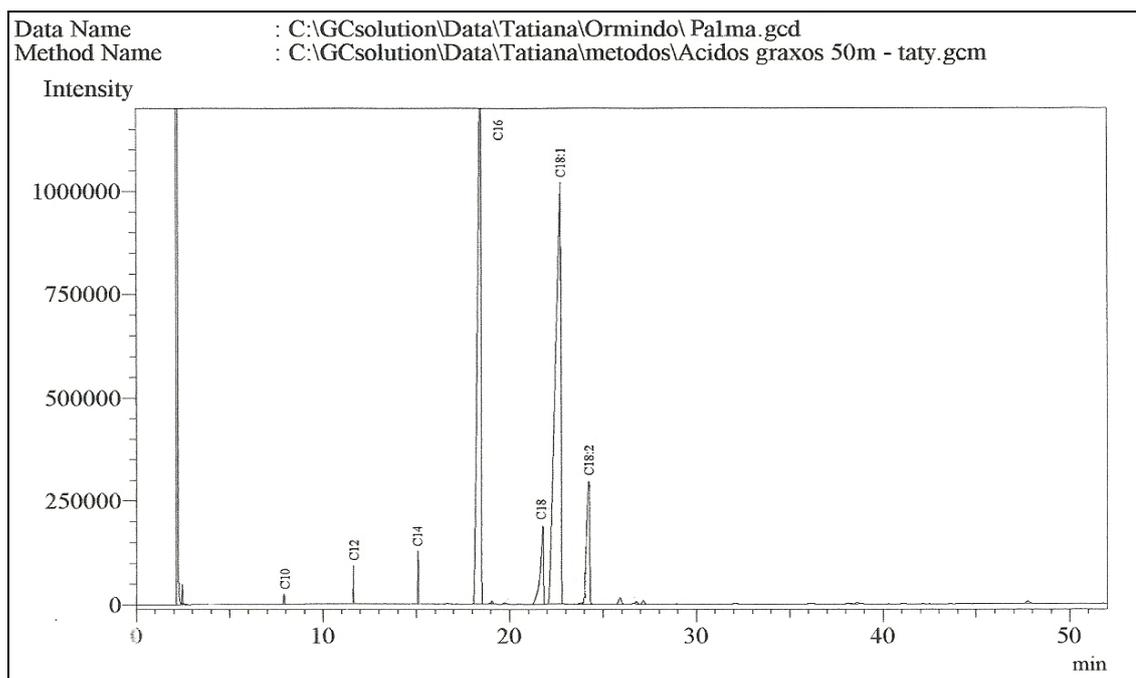


FIGURA 1: Perfil de ácidos graxos do Óleo de Palma utilizado no experimento.

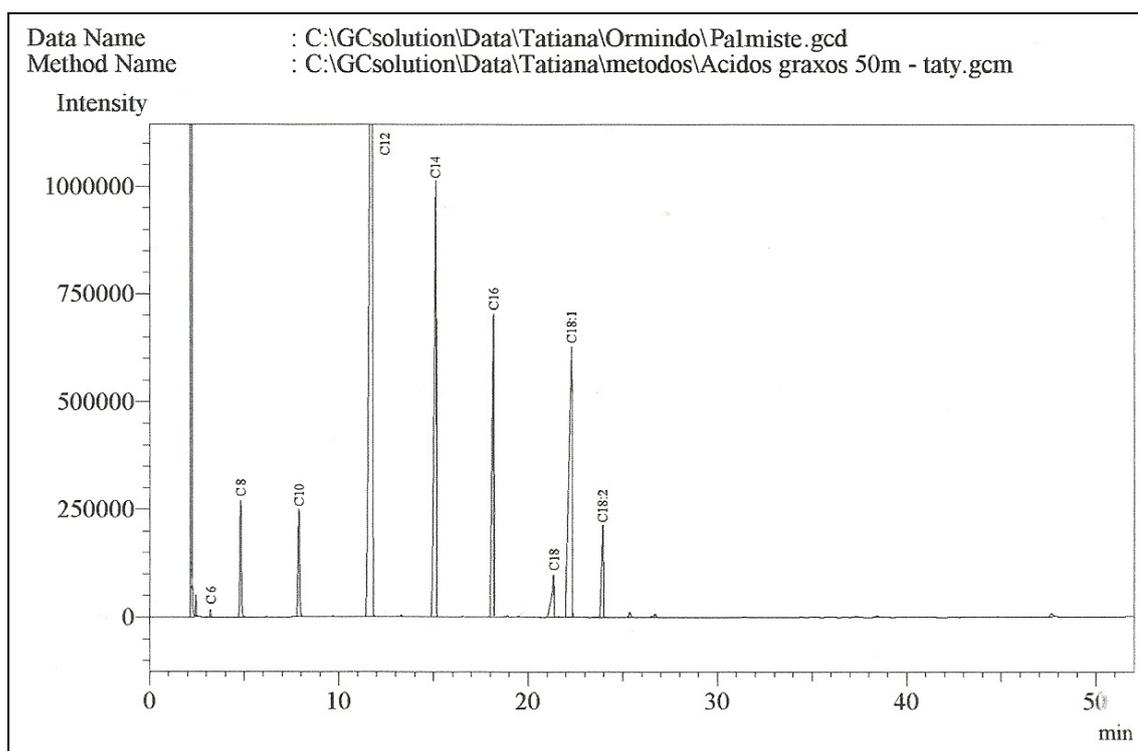


FIGURA 2: Perfil de ácidos graxos do Óleo de Palmiste utilizado no experimento

De acordo com Zeitoun *et al.* (1993), óleos ou gorduras contendo percentuais de ácido palmítico variando entre 15 e 25%, são adequados para a produção de diversos tipos de margarinas e shortenings. Das misturas avaliadas, quatro atendem a este requisito.

As alterações nas propriedades físicas provocadas pela interesterificação fornecem uma medida arbitrária das modificações estruturais, sem oferecer, no entanto, informações sobre o rearranjo das cadeias carbônicas provenientes de ácidos graxos nas posições do glicerol. A análise da composição de triacilgliceróis fornece este tipo de informação e são bastante úteis para elucidar as modificações ocorridas após a interesterificação de óleos e gorduras e definir o tipo de aplicação específica para estes lipídios modificados (Ribeiro *et al.*, 2009).

A **TABELA 2** apresenta os resultados da composição triacilglicéridica do óleo de palma, do óleo de palmiste e suas frações, em número de carbonos (CN), antes e depois da interesterificação, obtida por HTCG/FID.

TABELA 2: Composição em TAG dos óleos de palma e palmiste e suas frações, antes e após a interesterficação, obtidas por HTCG.

Fração	Palma 100%		80:20		60:40	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
CN 30	-	-	-	0,30	0,44	0,57
CN 32	-	-	1,17	0,84	2,39	1,97
CN 34	-	-	1,79	0,58	3,50	2,33
CN 36	-	-	4,92	3,09	9,76	7,80
CN 38	-	-	3,68	2,85	7,41	7,02
CN 40	-	-	2,01	2,70	4,12	6,74
CN 42	-	-	1,80	4,33	3,60	9,32
CN 44	-	-	1,29	6,88	2,48	6,92
CN 46	-	-	1,03	15,23	1,93	12,35
CN 48	8,21	8,18	7,55	9,56	6,77	7,81
CN 50	36,19	34,36	29,48	19,86	22,8	16,01
CN 52	42,28	41,64	34,31	27,02	26,17	17,24
CN 54	13,3	15,82	10,75	6,76	8,53	3,92

TABELA 2: Continuação.

Fração	50:50		40:60		20:80		Palmiste 100%	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
CN 30	0,63	0,60	0,71	0,97	0,91	0,95	1,06	1,01
CN 32	3,03	2,57	3,64	3,88	4,77	4,03	6,04	4,70
CN 34	4,37	2,80	5,30	4,26	7,03	5,37	8,84	5,41
CN 36	12,2	10,18	14,78	11,32	19,65	18,80	24,56	19,95
CN 38	9,33	9,29	11,22	13,15	14,88	14,94	18,61	18,29
CN 40	5,05	7,14	6,10	8,72	8,19	12,23	10,20	13,16
CN 42	4,55	10,57	5,38	12,15	7,23	11,76	8,99	12,32
CN 44	3,18	7,86	3,82	8,66	4,97	6,94	6,30	7,67
CN 46	2,37	12,54	2,89	12,03	3,82	7,48	4,83	5,33
CN 48	6,47	10,55	6,20	10,12	5,55	8,38	4,77	6,98
CN 50	19,36	11,00	15,96	7,71	9,30	4,62	2,57	2,74
CN 52	22,24	12,69	18,20	6,36	10,07	2,61	2,13	1,84
CN 54	7,22	2,20	5,90	0,70	3,53	1,85	1,00	0,56

O óleo de palma apresentou uma composição em número de carbonos variando entre CN48 e CN54, sendo os TAG CN50 e CN52 de maiores teores. Para o óleo de palmiste, esta composição variou entre CN30 e CN54, com os maiores teores para os TAG CN34 a CN42.

Para todas as frações interesterificadas, notou-se uma diminuição na composição dos TAG CN36, um aumento nas concentrações de TAG CN40 a CN48 e uma nova diminuição nos teores de TAG CN50 a CN54.

Segundo Grimaldi et al. (2005), uma diminuição no percentual de TAG CN36 propicia a diminuição do ponto de fusão dos produtos interesterificados, uma vez que estes TAG são constituídos basicamente de cadeias de ácidos graxos saturados. Diminuições dos teores de TAG CN50 reduzem os efeitos causados por ácidos graxos simétricos contendo ácido palmítico em sua estrutura. Os TAG CN52 são formados basicamente por isômeros mono- e di-insaturados com pontos de fusão baixos e a redução da insaturação tende a aumentar o ponto de fusão dos produtos interesterificados. O mesmo raciocínio pode ser tomado para os TAG CN54, que são formados por isômeros tri-insaturados.

De acordo com Laning (1985), após a randomização das unidades acílicas, o ponto de fusão do óleo de palmiste é reduzido, devido ao aumento das concentrações de TAG com grau intermediário de saturação (CN40 a CN48). Do ponto de vista do óleo de palma, o seu ponto de fusão aumenta, uma vez que ocorre um aumento da concentração de TAG tri-saturados.

Segundo Antoniosi Filho et al (1995), a técnica de HTCG com colunas capilares de baixa polaridade (como a VF-5ht UltiMetal utilizada neste trabalho) permite a separação dos triacilgliceróis de acordo com a sua respectiva massa molecular, ou seja, de acordo com o tamanho da cadeia acílica na estrutura do TAG, em grupos com o mesmo número de carbonos (CN). Porém, não permite a separação dos isômeros contidos nestes grupos.

Na técnica de RP/HPLC, além do tamanho da cadeia dos ácidos graxos presentes, outro fator relevante na descrição do mecanismo de separação das substâncias se baseia no número de ligações duplas existentes nestas cadeias (NIKOLOVA-DAMYANOVA, 1997, BUCHGRABER *et al.*, 2004). Segundo Nikolova-Damyanova (1997), a caracterização e a ordem de eluição das moléculas de TAG podem ser descritas pelo número de carbonos equivalentes (ECN):

$$ECN = CN - 2n$$

onde CN é o número total de carbonos presentes nas cadeias de ácidos graxos e n o número total de ligações duplas presentes nestas cadeias.

De forma a identificar os TAG individuais obtidos por RP-HPLC, a **TABELA 3** apresenta a representação utilizada para cada ácido graxo.

TABELA 3: Simbologia adotada para a identificação dos ácidos graxos

Ácido Graxo	Nº de Carbonos	Identificação
Caprílico	8	Cy
Cáprico	10	C
Láurico	12	La
Mirístico	14	M
Palmítico	16	P
Esteárico	18	S
Oleico	18:1	O
Linoleico	18:2	L

Existe a possibilidade de mais de um TAG possuir um mesmo ECN (Pares Críticos), fato muito observado em misturas complexas como é o caso dos óleos vegetais. Estes pares críticos tendem a eluir juntos, o que é apontado como uma desvantagem desta técnica. O uso de colunas em fase reversa e detectores mais sensíveis podem atenuar este problema, porém a separação completa dos picos é mais bem observada para pares críticos contendo um número significativo de insaturações, sendo bastante dificultado para a separação de pares críticos formados somente por ácidos graxos saturados (Ribeiro *et al.*, 2009), como é ilustrado nas **FIGURAS 3 e 4**. Os TAG S-O-O, P-O-S e P-P-S (todos ECN 50) são claramente identificados nos cromatogramas do óleo de palma e do óleo de palmiste, enquanto que os TAG La-La-O, La-La-P e La-M-M são formados apenas por dois picos, pois os TAG La-La-P e La-M-M são tri saturados e eluem juntos. A pequena separação do pico correspondente ao La-La-O se dá em função da presença de uma instauração proveniente do ácido oleico.

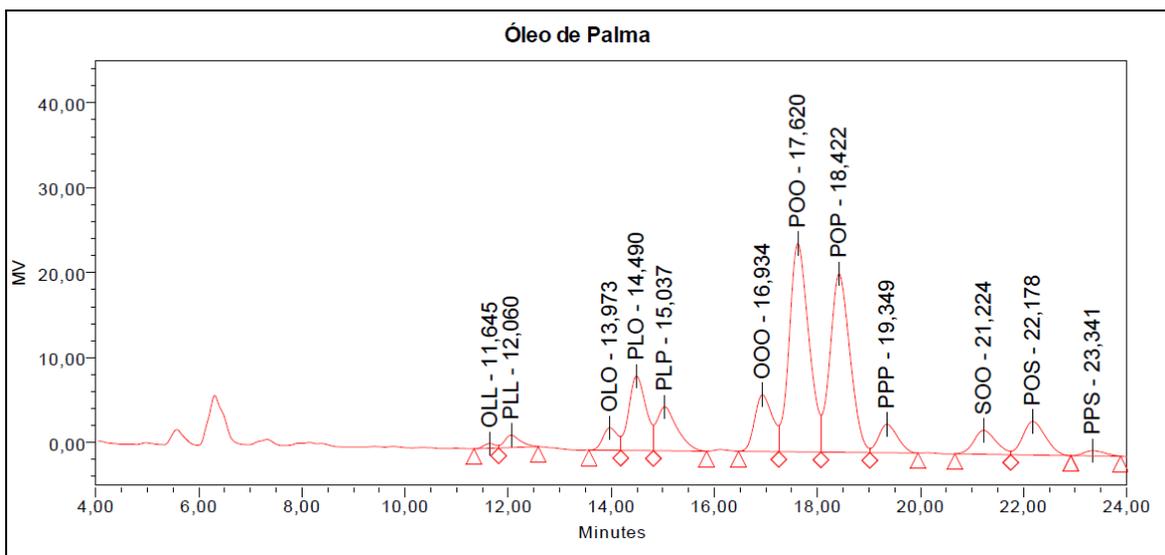


FIGURA 3: Cromatograma do óleo de palma obtido por RP-HPLC.

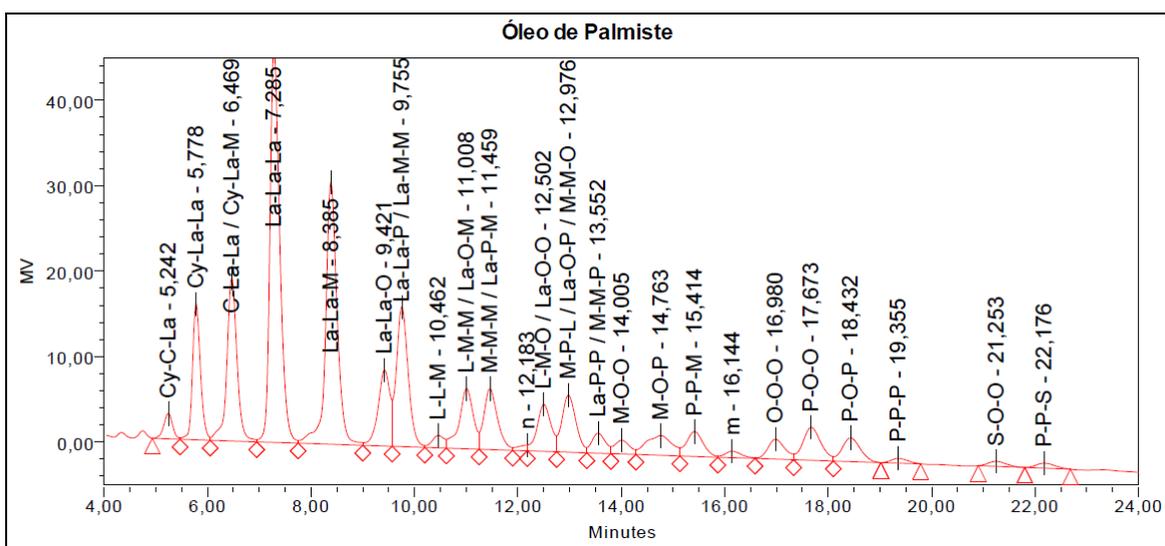


FIGURA 4: Cromatograma do óleo de palmiste obtido por RP-HPLC.

A **TABELA 4** apresenta as composições em triacilgliceróis (TAG) dos óleos de palma e palmiste, bem como as suas misturas antes e depois da reação de interesterificação.

TABELA 4: Composição em TAG das amostra

Grupo	Nome	Palma 100%		80:20		60:40	
		Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
CN 30	Cy-C-La	-	-	-	-	0,42	0,36
CN 32	Cy-La-La	-	-	1,33	0,94	2,97	1,79
CN 34	C-La-La / Cy-La-M	-	-	1,94	1,36	3,73	2,71
CN 36	La-La-La	-	-	4,70	2,67	9,42	5,99
CN 38	La-La-M	-	-	3,47	1,95	7,49	4,73
CN 40	La-La-P / La-M-M	-	-	1,83	1,92	3,77	4,94
CN 42	La-La-O	-	-	0,92	1,32	1,83	3,28
	M-M-M / La-P-M	-	-	1,12	1,63	1,83	2,05
CN 44	La-P-P / M-M-P	-	-	1,22	7,10	2,55	11,44
CN 46	L-M-M / La-O-M	-	-	0,44	1,82	0,79	2,75
	La-O-P / M-M-O	-	-	0,55	4,53	0,79	3,57
	P-P-M	-	-	-	-	0,40	0,66
CN 48	La-O-O	-	-	0,52	2,48	1,03	2,87
	M-O-P	-	-	0,34	0,91	0,79	2,78
	P-P-P	8,05	8,17	6,58	7,05	3,31	3,07
CN 50	L-L-M	-	-	-	-	-	-
	M-O-O	-	-	-	-	-	0,68
	P-O-P	26,53	25,57	21,34	16,96	16,61	13,01
	P-P-S	0,78	0,99	0,72	0,99	0,81	0,93
	P-L-P	6,77	6,50	5,49	4,56	4,05	3,40
CN 52	P-O-O	28,65	28,02	24,08	21,49	19,22	14,81
	P-L-L	1,37	1,09	1,13	0,62	0,91	0,47
	P-L-O	8,44	8,26	6,77	6,43	5,43	4,25
	P-O-S	5,00	4,84	3,95	3,62	2,79	2,23
CN 54	O-O-O	7,36	8,83	6,04	5,88	5,08	4,43
	S-O-O	3,92	3,80	3,21	2,81	2,45	1,91
	O-L-L	0,39	0,50	0,33	0,33	-	-
	O-L-O	2,35	3,09	1,98	0,63	1,53	0,87
	S-O-S	0,29	0,32	-	-	-	-

TABELA 4: Continuação

Grupo	Nome	40:60		20: 80		Palmiste 100%	
		Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
CN 30	Cy-C-La	0,67	0,48	1,01	0,89	1,21	0,94
CN 32	Cy-La-La	3,78	2,78	5,11	4,49	5,70	4,88
CN 34	C-La-La/ Cy-La-M	5,23	3,57	7,21	5,14	8,73	7,52
CN 36	La-La-La	14,38	10,56	19,01	16,38	24,27	21,12
CN 38	La-La-M	11,33	9,49	15,05	14,46	18,92	18,56
CN 40	La-La-P / La-M-M	6,30	8,66	7,93	11,21	10,61	12,76
CN 42	La-La-O	2,80	5,09	3,77	6,73	4,65	6,78
	M-M-M / La-P-M	2,64	4,48	3,34	5,30	4,33	5,38
CN 44	La-P-P / M-M-P	3,64	9,34	4,68	7,44	6,11	7,59
CN 46	La-M-M	1,21	1,20	1,55	1,39	1,98	1,35
	La-O-P / M-M-O	1,11	3,08	1,46	2,05	1,88	2,21
	P-P-M	0,61	0,89	0,80	1,05	0,97	1,13
CN 48	La-O-O	1,56	3,42	2,10	3,11	2,52	2,71
	M-O-P	1,11	3,49	1,45	2,14	1,81	2,05
	P-P-P	3,38	2,88	1,91	2,05	0,37	0,37
CN 50	L-L-M	-	-	0,34	0,34	0,43	0,43
	M-O-O	0,35	0,38	0,47	0,38	0,59	0,45
	P-O-P	11,49	8,45	6,27	4,35	1,25	1,30
	P-P-S	0,54	0,63	0,42	0,56	0,32	0,35
	P-L-P	2,74	2,43	1,35	0,92	-	-
CN 52	P-O-O	12,94	9,29	7,50	5,04	2,21	1,79
	P-L-L	0,56	0,43	0,30	-	-	-
	P-L-O	3,42	2,62	1,69	1,11	-	-
	P-O-S	2,02	1,56	1,05	0,74	-	-
CN 54	O-O-O	3,39	2,79	2,04	1,49	0,71	0,33
	S-O-O	1,99	1,29	1,09	0,88	0,39	-
	O-L-L	-	-	-	-	-	-
	O-L-O	0,95	0,70	0,47	0,36	-	-
	S-O-S	-	-	-	-	-	-

Os maiores teores de TAG observados no óleo de palma foram TAG de cadeia longa como P-O-O, P-O-P, O-O-O, P-L-O e P-P-P, enquanto que no óleo de palmiste os TAG mais abundantes são compostos por ácidos graxos de cadeia média, como C-La-La, La-La-La, La-La-M, La-La-P e La-P-P. Composições semelhantes foram encontradas na literatura (FAUZI et al., 2013, SOARES et al., 2009, CHEN et al., 2007 E GRIMALDI et al., 2005).

Para as amostras puras de óleo de palma e óleo de palmiste não foi observada uma mudança significativa no perfil de TAG. Fauzi et al. (2013) fizeram a mesma observação para amostras de óleo de palmiste, estearina de palma e óleo de soja.

Para as misturas de óleos, as alterações nas composições de TAG foram mais pronunciadas, com maior variação na fração contendo 80% de óleo de palma. Nesta observa-se uma redução nos teores dos TAG La-La-La (4,70 para 2,67%), P-O-P (21,34 para 16,96%) e P-O-O (24,08 para 21,49%), e um aumento nos teores dos TAG La-P-P/M-M-P (1,22 para 7,10%), La-O-P/M-M-O (0,55 para 4,53%) e La-O-O (0,52 para 2,48%).

Visando a otimização da reação de interesterificação química entre o óleo de palma e óleo de palmiste na presença de metóxido de sódio, Grimaldi et al. (2005) obtiveram a mesma tendência, porém com conversões bem maiores quando comparadas aos resultados obtidos neste trabalho, o que sugere uma baixa atividade do catalisador heterogêneo DAPTS-MCM41 ou que as condições reacionais escolhidas neste trabalho devem ser ajustadas.

Na formulação de produtos gordurosos e as propriedades físicas das gorduras constituintes geralmente são avaliadas pelo seu grau de instauração: Trissaturados (SSS), dissaturados ou monoinsaturados (SSU), monossaturados ou diinsaturados (SUU) e triinsaturados (UUU) (RIBEIRO et al, 2009; LIST, 2004). Em margarinas, por exemplo, associam-se características como textura, arenosidade e fusão na boca com a composição dos triacilgliceróis presentes. A sua estrutura está diretamente relacionada com o teor de SSS e SSU, que possuem os maiores pontos de fusão. Enquanto os TAG SSS possuem pontos de fusão variando entre 54 e 65 °C, os TAG SSU variam entre 27 e 42 °C. Os TAG SUU, com pontos de fusão variando de 1 a 23 °C, juntamente com os TAG SSU, são responsáveis pelas características sensoriais do produto. Os TAG UUU, com pontos de fusão variando entre 14 até 1 °C, além de contribuir para a maciez da margarina, agregam fatores nutricionais por serem compostos principalmente por unidades provenientes de ácidos graxos poli-insaturados (RODRIGUES & GIOIELLI, 2003). A **TABELA 5** apresenta o percentual de TAG em grupos de acordo com o seu grau de instauração.

Neste estudo, pode-se observar que em todas as frações contendo óleo de palma houve um aumento no teor de TAG SSS, o que provoca um aumento da consistência dos produtos interesterificados. Com o aumento da concentração de óleo da palmiste nas frações, este aumento ficou menos pronunciado até ser verificada uma queda no teor

de TAG SSS na fração com 100% de óleo de palmiste. Este comportamento pode ser melhor explicado analisando a **TABELA 4**. Nesta, pode-se observar que houve um decréscimo nos teores de SSS de cadeia média (CN30 a CN38), fração majoritária do óleo de palmiste, e um aumento nos teores de SSS de cadeia longa (CN40 a CN50), fração do óleo de palmiste onde se encontram os menores teores de SSS. Para os TAGS SSU, observa-se um aumento no seu teor crescendo proporcionalmente com a concentração de óleo de palmiste na fração. De acordo com a **TABELA 4**, os TAG SSU que compõem os grupos CN50 a CN54 sofreram uma diminuição de teor, enquanto que os que compõem os grupos CN42 a CN48 foram aumentados. Com relação aos TAG SUU e UUU observou-se uma diminuição nos seus teores em todas as frações.

TABELA 5: Composição dos grupos de TAG das frações obtidas.

Fração		SSS	SSU	SUU	UUU
Palma 100%	Antes	8,83	38,59	42,38	10,10
	Depois	9,16	37,23	41,17	12,42
80:20	Antes	23,35	31,93	37,51	8,35
	Depois	27,43	31,90	33,83	6,84
60:40	Antes	37,49	26,86	29,04	6,61
	Depois	41,42	28,27	24,99	5,33
40:60	Antes	53,71	21,27	20,82	4,34
	Depois	54,96	24,10	17,43	3,49
20:80	Antes	68,02	15,35	13,49	2,51
	Depois	70,36	16,93	10,86	1,85
Palmiste 100%	Antes	83,52	9,59	6,14	0,71
	Depois	81,95	12,34	5,38	0,33

Como a interesterificação química distribui igualmente os ácidos graxos nas posições do glicerol, na maioria dos casos, haverá um aumento no ponto de fusão dos produtos interesterificados devido a introdução de ácidos graxos saturados na posição *sn-2* do glicerol. Também haverá um aumento nos níveis de TAG dissaturados e trissaturados, levando a obtenção de produtos plásticos com consistências características de *shortenings* e margarinas (RIBEIRO *et al.*, 2007).

O teor de TAG SSS promove uma boa estrutura do produto, agindo como núcleos na cristalização. Porém um alto teor promove uma característica sensorial não desejada de sensação pegajosa na boca (DIJKSTRA, 2007)

A aplicação tecnológica dos óleos e gorduras e as suas implicações nas características físicas e sensoriais de um determinado alimento estão diretamente ligadas à distribuição dos ácidos graxos nas posições *sn-1,3* e *sn-2* do glicerol. Por exemplo, a gordura de cacau, utilizada na fabricação de chocolates, possui um ponto de fusão um pouco inferior da temperatura corporal, que é atribuída à presença de TAGs com ácido palmítico e esteárico na posição *sn-1,3* e ácido oleico na posição *sn-2* do glicerol. Na biossíntese, a posição *sn-2* do glicerol é ocupada preferencialmente por ácidos graxos insaturados e a interesterificação permite a incorporação de ácidos graxos saturados nesta posição, aumentando o ponto de fusão dos produtos finais (Sundram et al., 2007).

A análise dos espectros de RMN ^{13}C utilizada na identificação da distribuição regioespecífica dos ácidos graxos nos TAG forneceu informações a respeito da variação da composição das cadeias cíclicas nas diferentes posições do glicerol em termos de ácidos graxos saturados e insaturados. Porém, não faz distinção entre os ácidos graxos saturados e nem dos insaturados linoleico e linolênico, sendo estes considerados em conjunto (D'AGOSTINI & GIOIELI, 2002; LIE KEN JIE et al., 1997; SOON, 1985).

Neste trabalho, o óleo de palma apresentou 72,5% de cadeias carbônicas acíclicas saturadas e 27,3% dos ácidos graxos insaturados nas posições *sn-1,3* dos TAG e 18,1% das cadeias carbônica saturadas mais 81,2% de sistema insaturados na posição *sn-2*. Resultados semelhantes foram obtidos por Soon (1985) para o óleo de palma. As **FIGURAS 5 a 11** apresentam os resultados obtidos para todas as frações estudadas.

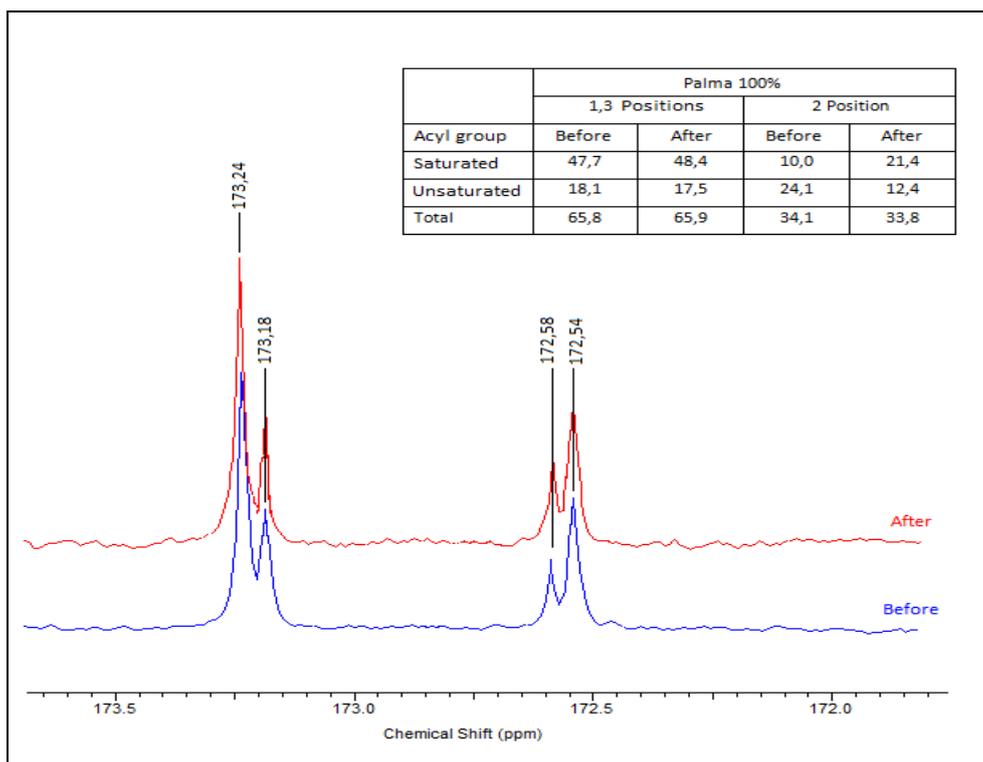


FIGURA 5: Região do espectro de RMN ^{13}C , referente à composição dos grupos acilas saturados e insaturados nas posições *sn-1,3* e *sn-2* do óleo de palma puro.

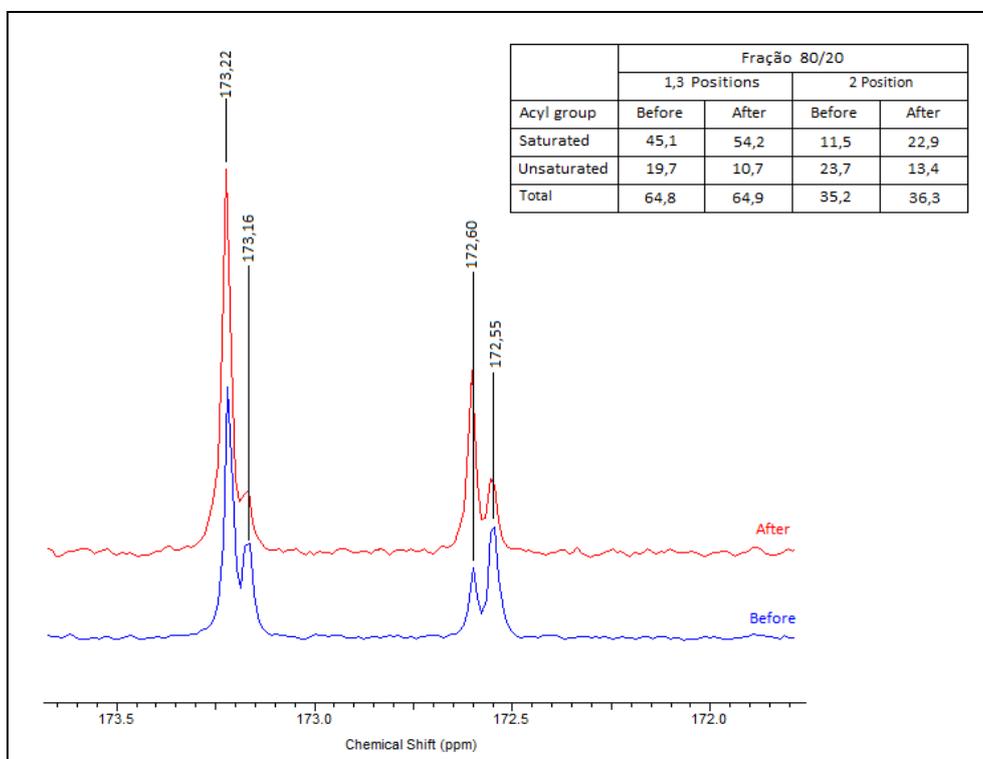


FIGURA 6: Região do espectro de RMN ^{13}C , referente à composição dos grupos acila saturados e insaturados nas posições *sn-1,3* e *sn-2* da mistura 80:20.

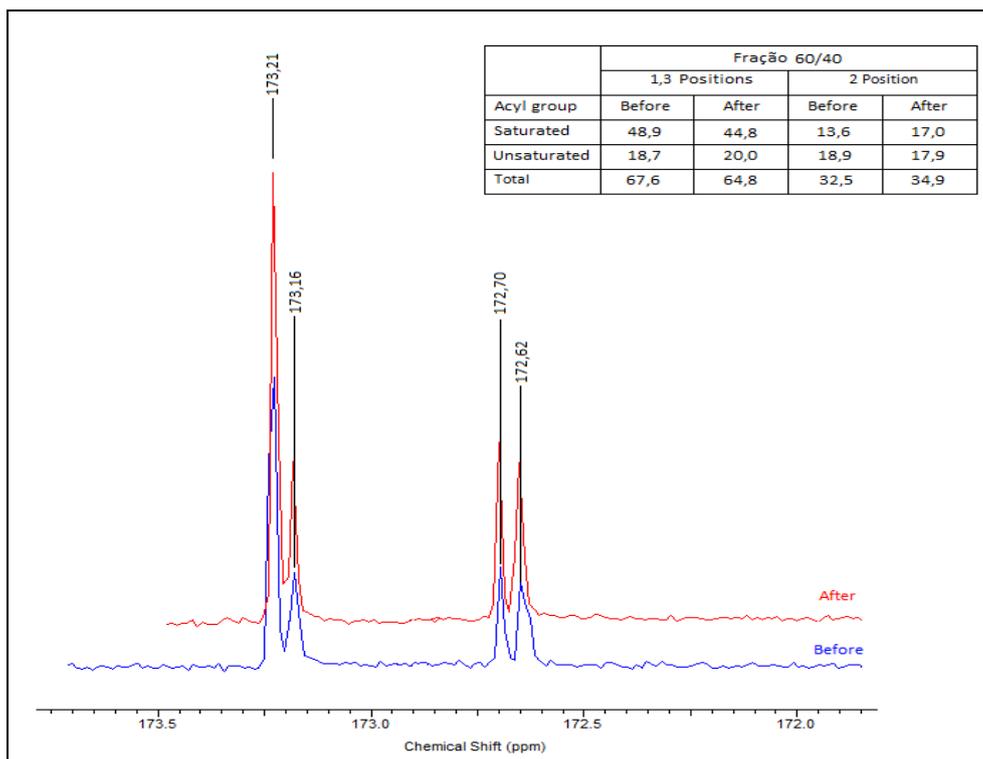


FIGURA 7: Região do espectro de RMN¹³C, referente à composição dos grupos acila saturados e insaturados nas posições *sn-1,3* e *sn-2* da mistura 60:40.

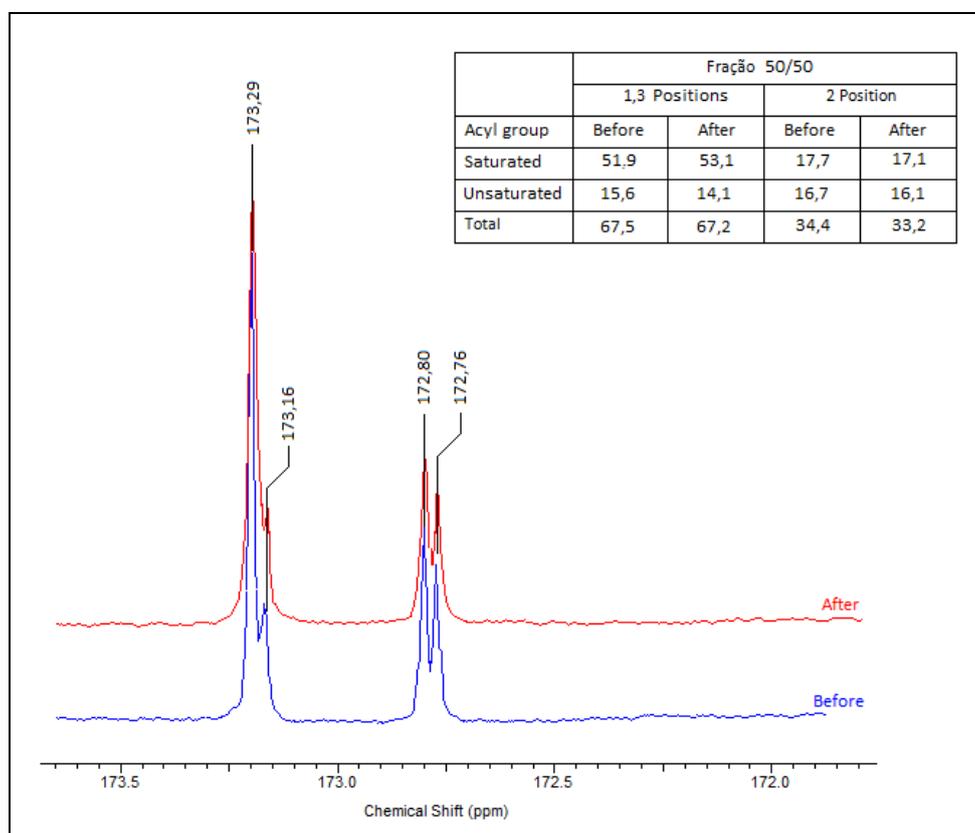


FIGURA 8: Região do espectro de RMN¹³C, referente à composição dos grupos acila saturados e insaturados nas posições *sn-1,3* e *sn-2* da mistura 50:50

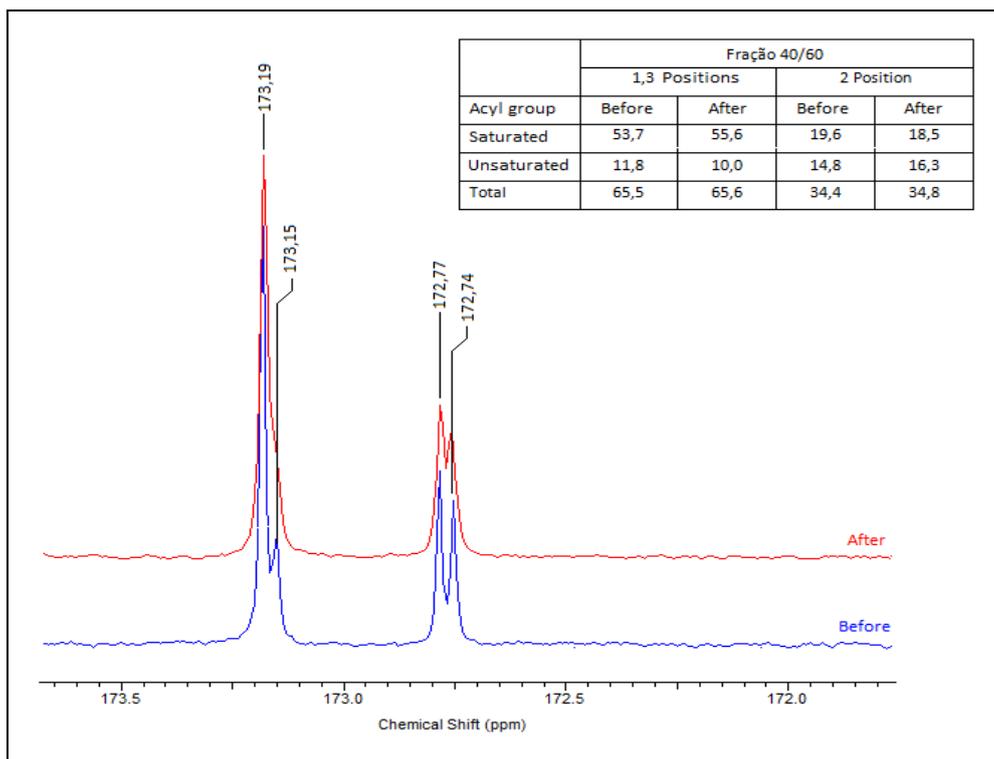


FIGURA 9: Região do espectro de RMN ^{13}C , referente à composição dos grupos acila saturados e insaturados nas posições *sn-1,3* e *sn-2* da mistura 40:60

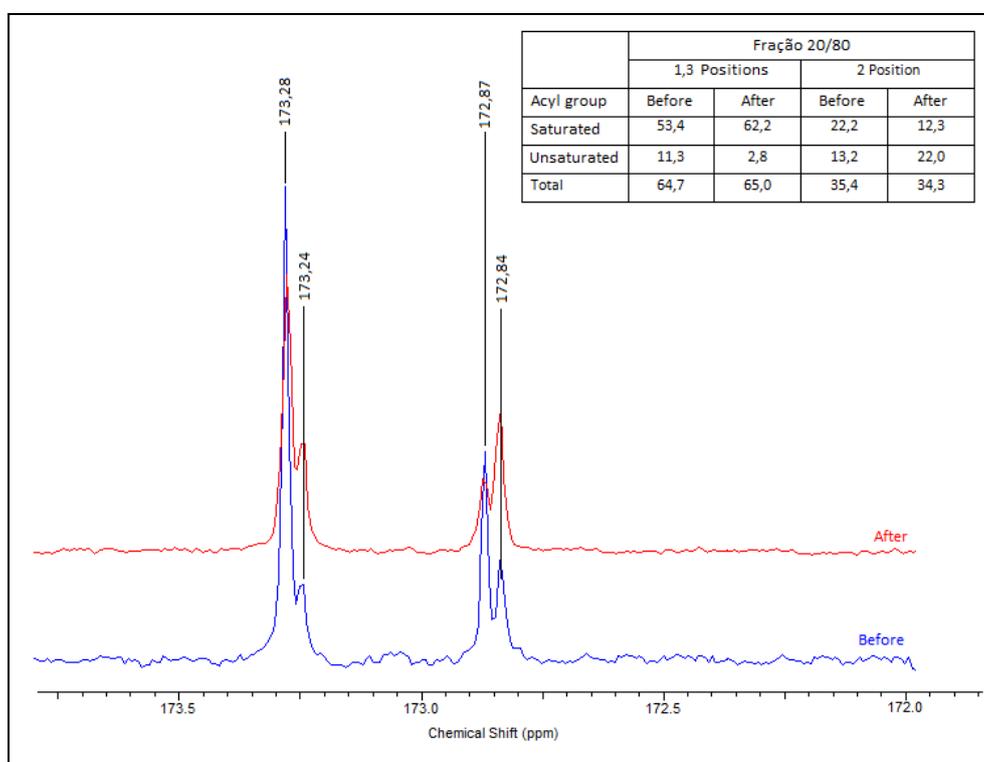


FIGURA 10: Região do espectro de RMN ^{13}C , referente à composição dos grupos acila saturados e insaturados nas posições *sn-1,3* e *sn-2* da mistura 20:80

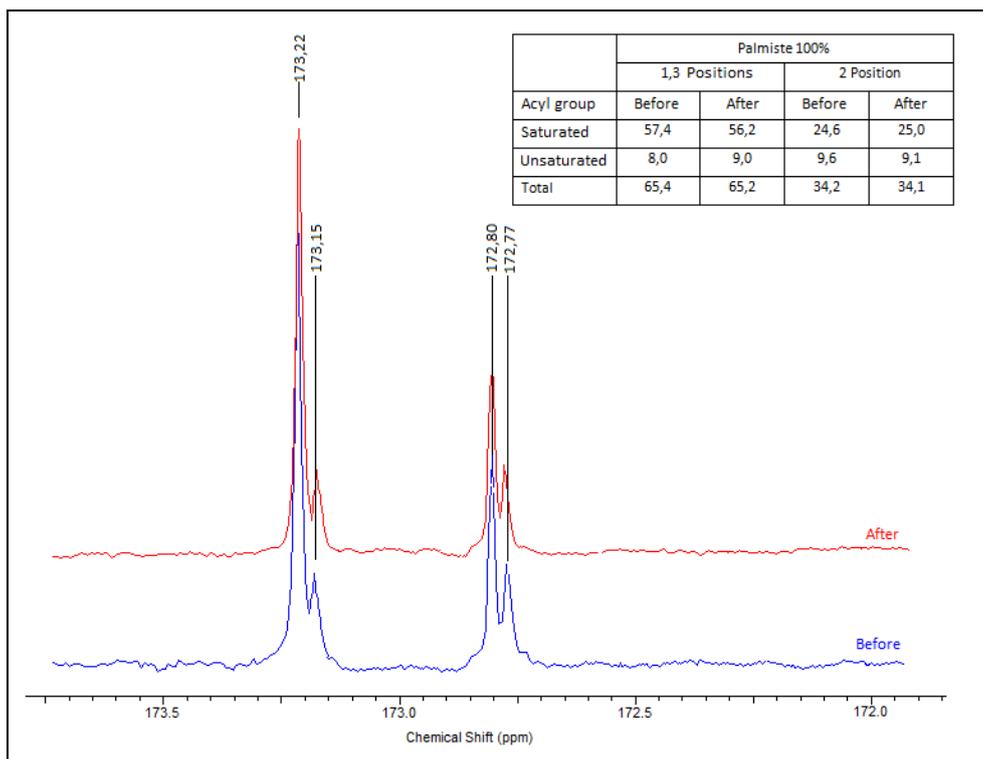


FIGURA 11: Região do espectro de RMN¹³C, referente à composição dos grupos acila saturados e insaturados nas posições *sn-1,3* e *sn-2* do óleo de palmiste puro

Pode-se observar que para as frações antes da interesterificação, as composições possuem as características naturais dos óleos vegetais, ou seja, as cadeias acílicas insaturadas ocupam preferencialmente a posição *sn-2* do glicerol, enquanto que os ácidos graxos saturados apresentam-se na sua maioria na posição *sn-1,3* (KALLIO et al, 2007).

Após a interesterificação, observou-se uma variação nas intensidades dos sinais, indicando a ocorrência da randomização dos ácidos graxos nas posições do glicerol. É esperado que, após a reação entre as misturas de óleos de palma e palmiste, um novo equilíbrio termodinâmico seja atingido e que as composições das cadeias acílicas saturadas e insaturadas sejam semelhantes para as posições *sn-2* e *sn-1,3* (KARABULUT et al., 2004; SOARES, 2010). Os resultados obtidos não apontam para este cenário, indicando que o binômio tempo/temperatura, na presença do catalisador heterogêneo DAPTS-MCM41 não foi suficiente para se alcançar o equilíbrio da reação.

Deve-se salientar que o objetivo deste trabalho é verificar a atividade do catalisador heterogêneo DAPTS-MCM41 frente à reação de interesterificação de óleos vegetais, visando a substituição do catalisador homogêneo como o metóxido de sódio, utilizado industrialmente. As condições de reação utilizadas foram semelhantes às utilizadas industrialmente, sem levar em conta os diferentes mecanismos de reação envolvidos em reações na presença de catalisadores heterogêneos. Estudos posteriores de cinética e reação e otimização desta reação na presença do catalisador DAPTS-MCM41 devem ser realizados para identificar as novas condições de reação.

4. CONCLUSÕES:

As técnicas de HTCG e RP-HPLC revelaram a randomização dos ácidos graxos na estrutura do glicerol, comprovando a atividade do catalisador DAPTS-MCM-41 na reação de interesterificação de óleos vegetais.

Os resultados obtidos na distribuição posicional das unidades acílicas também confirmaram esta atividade, uma vez que se observou o aumento do número de cadeias saturadas presentes na posição *sn-2* do glicerol devido à randomização dos grupos acilas.

Quando comparada à interesterificação convencional (fase homogênea, catalisada por metóxido de sódio), a interesterificação química em fase heterogênea com o catalisador DAPTS-MCM-41 apresentou baixa conversão, indicando a necessidade de trabalhos futuros para a otimização desta reação ou para a utilização de outras bases orgânicas com força básicas diferentes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. **Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC.** *Cromatographia*, **1995**, v. 40, 9/10, 557-562.

BORGES, M. E.; DIAZ, L. **Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2012**, v. 16, 2839-2849.

BUCHGRABER, M.; ULBERTH, F.; EMONS, H.; ANKLAM, E. **Triacylglycerol profiling by using chromatographic techniques.** *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2004**, 106, 621–648.

CHEN, C.W.; CHONG, C.L.; GHAZALI, H.M.; LAI, O.M. **Interpretation of triacylglycerol profiles of palm oil, palm kernel oil and their binary blends.** *Food Chemistry*, **2007** v. 100, 1, 178–191.

D'AGOSTINI, D.; GIOIELLI, L.A. **Distribuição estereoespecífica de lipídios estruturados a partir de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média.** *Revista Brasileira Ciências Farmacêuticas*, **2002**, v.38, 3, 345-354.

DIJKSTRA, A.J. **Modification processes and food uses.** em: GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A.J. **The lipid handbook.** Londres: Chapman and Hall, **2007**, 263-353.

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

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. **Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma.** *Quim. Nova*, **2005**, v. 28, 4, 633-636.

GURR, M. I. & HARWOOD, J. L. **Lipid Biochemistry: An Introduction**, **2002**, 5a. ed, Blackwell Publishing.

KALLIO, H.; YLI-JOKIPII, K.; KURVINEN, J.P.; SJÖVALL, O.; TAHVONEN, R. **Regioisomerism of triacylglycerols in lard, tallow, yolk, chicken skin, palm oil, palm olein, palm stearin, and a transesterified blend of palm stearin and coconut oil analyzed by tandem mass spectrometry.** *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **2001**, v. 49, 7, 336-369.

KARABULUT, I.; TURAN, S.; ERGIN, G. **Effects of chemical interesterification on solid fat content and silp melting point of fat/oil blends.** *European Food Research and Technology*, **2004**, v. 218, 224-229.

KARLESKIND, A., 1996. **Oils and Fats Manual, a Comprehensive Treatise**, vol. I. Lavoisier Publishing, 806pp

NIKOLOVA-DAMYANOVA, B. **Quantitative thin-layer chromatography of triacylglycerols: principles and applications.** *J. Liq. Chromatogr. & Rel. Technol.*, **1999**, 22, 1513-1537.

LANING, S. J. **Chemical interesterification of palm, palm kernel and coconut oils.** *Journal of American Oil Chemists Society.*, **1985**, v. 15, 132-137.

LIE KEN JIE, M. S. F.; MUSTAFA, J. **High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy – applications to fatty acids and triacylglycerols.** *Lipids*, **1997**, v.32, 10, 1019-1034.

LIST, G. R.; ADLOF, R. O.; CARRIERE, C. J.; DUNN, R. O. **Melting properties of some structured lipids native to high stearic acid soybean oil.** *Grasas y Aceites*, **2004**, v. 55, 2, 135-137.

RIBEIRO, A. P. B; MOURA, J. M. L. N.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G. **Intesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero trans** *Quim. Nova*, **2007**, v. 30, 5, 1295-1300.

RIBEIRO, A. P. B; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L. A.; GONÇALVES, L. A. G. **Zero trans fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Physico-chemical properties and food applications.** *Food Research International*, **2009**, 42, 401-410.

RODRIGUES, J. N.; GIOIELLI, L. A. **Chemical interesterification of milk fat and corn oil blends.** *Food Research International*, **2003**, v. 36, 2, 149-159.

ROZENDAAL, A. **Intesterification of oils and fats.** *Inform*, **1992**, v. 3, 11, 1232-1237.

SILVA, G. R.; GARCIA, A. R.; FATURI, C.; LOURENÇO JR, B. S.; NAHUM, B. S.; GONÇALVES, A. A.; KAWHAGE, P. R.; SILVA, L. J. M.; MENESES, A. M. C. **Adição de óleo de palma na dieta sobre a lipídemia e a qualidade do sêmen de bubalinos (*Bubalus bubalis*),** *Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.*, **2014**, v.66, 1, 152-160.

SOARES, F.A.S.D.M; da SILVA, R.C.; SILVA, K.C.G; LOURENÇO, M.B; SOARES, D.F.; GIOIELLI, L.A. **Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of blends of palm stearin and palm olein.** *Food Research International*, **2009**, v. 42, 9, 1287-1294.

SOON, N. G. **Analysis of positional distribution of fatty acids in palm oil by ¹³C NMR spectroscopy.** *Lipids*, **1985**, v. 20, 11, 778-782.

SUNDRAM, K.; KARUPAIAH, T.; HAYES, K. C. **Stearic acid-rich interesterified fat and trans-rich fat raise the LDL/HDL ratio and plasma glucose relative to palm olein in humans.** *Nutrition & Metabolism*, **2007**, v.4, 3, 1-12.

VICENTE, J.; CARVALHO, M. G; GARCIA-ROJAS, E. E. **Fatty acids profile of Sacha Inchi oil and blends by ¹H NMR and GC-FID.** *Food Chem.*, **2015**, v.18, 215-221

VLAHOV, G.; GIULIANI, A. A.; Del RE, P. **¹³C NMR spectroscopy for determining the acylglycerol positional composition of lampante olive oils. Chemical shift assignments and their dependence on sample concentration,** *Anal. Methods*, **2010**, v. 2, 916-923.

ZEITUON, M. A. M.; NEFF, W. E.; LIST, G. R.; MOUNTS, T. L. **Physical properties of interesterified fat blends.** *Journal of American Oil Chemists Society*, **1993**, v. 62, 372-376.

CONCLUSÕES FINAIS

Os impactos ambientais causados pela atual tecnologia utilizada na interesterificação química de óleos vegetais podem ser minimizados com a introdução de catalisadores atuando em fase heterogênea. Neste trabalho, a substituição do metóxido de sódio pelo DAPTS-MCM-41 se mostrou bastante viável, uma vez que todos os resultados obtidos evidenciaram a atividade deste catalisador na reação de interesterificação. Existe ainda a possibilidade de regeneração e reuso deste catalisador, mas esta possibilidade não foi avaliada neste trabalho.

O catalisador DAPTS-MCM-41 também se mostrou bastante seletivo para a reação de interesterificação, pois não houve evidências de reações paralelas como a isomerização ou até mesmo a degradação do meio reacional, já que a composição de ácidos graxos permaneceu inalterada após a interesterificação.

Os resultados do conteúdo de gordura sólida apontaram para uma melhoria na plasticidade dos produtos, verificada na diminuição da incompatibilidade entre as misturas de óleo de palma e palmiste.

As técnicas cromatográficas de HTCG e RP-HPLC, assim como a RMN ^{13}C foram bastante úteis na avaliação dos produtos de reação. A variação do perfil de TAG e o aumento da concentração de ácidos graxos saturados na posição *sn-2* indicam um aumento da consistência e do ponto de fusão dos produtos de reação, corroborando os resultados obtidos na avaliação das propriedades físicas dos produtos de reação.

Apesar do baixo rendimento quando comparado a interesterificação química convencional, a interesterificação química catalisada pelo DAPTS-MCM-41 mostrou-se bastante promissora. Neste estudo não foram avaliados parâmetros de reação, como variação da concentração de catalisador ou do binômio tempo/temperatura, que podem ser ajustados para otimizar esta reação.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a atividade de outras bases incorporadas à MCM-41, na reação de interesterificação de óleos vegetais.
- Investigar o desempenho de outras peneiras moleculares, como a SBA-15, na reação de interesterificação de óleos vegetais.
- Otimizar a reação de interesterificação de óleos vegetais em fase heterogênea, avaliando parâmetros como tempo, temperatura e concentração de catalisador.