



PPGCTA
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Alimentos



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

DAYALA ALBUQUERQUE DA SILVA

ÓLEOS E GORDURAS DA AMAZÔNIA: PRODUÇÃO
DE BASES LIPÍDICAS ESPECIAIS POR
INTERESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA E PREDIÇÃO
DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

BELÉM – PA, BRASIL

2023

DAYALA ALBUQUERQUE DA SILVA

**ÓLEOS E GORDURAS DA AMAZÔNIA: PRODUÇÃO DE BASES
LIPÍDICAS ESPECIAIS POR INTERESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA
E PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS**

**AMAZONIAN OILS AND FATS: PRODUCTION OF SPECIAL LIPID
BASES BY ENZYMATIC INTERESTERIFICATION AND
PREDICTION OF PHYSICAL PROPERTIES**

Thesis presented to the Graduate Program of Food Science and Technology (PPGCTA) of the Federal University of Pará (UFPA) in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor in Food Science and Technology.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA) da Universidade Federal do Pará (UFPA) como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Luiza Helena Meller da Silva

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA.

BELÉM – PA, BRASIL

2023

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

A345o Albuquerque da Silva, Dayala.

Óleos e gorduras da Amazônia: Produção de bases lipídicas especiais por interesterificação enzimática e predição das propriedades físicas / Dayala Albuquerque da Silva. — 2023.
123 f. : il. color.

Orientador(a): Prof^a. Dra. Luiza Helena Meller da Silva
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Belém, 2023.

1. *Passiflora edulis* . 2. *Pentaclethra macroloba* . 3. *Theobroma grandiflorum* . 4. interesterificação. 5. propriedades físico-químicas. I. Título.

CDD 665.3

Data da defesa: 30 de agosto de 2023

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dra. Luiza Helena Meller da Silva
Universidade Federal do Pará – PPGCTA/ITEC
Orientadora – Presidente da comissão

Prof. Dr. Nelson Rosa Ferreira
Universidade Federal do Pará – PPGCTA/ITEC
Membro titular

Profa. Dra. Edna Regina Amante
Universidade Federal do Pará – PPGCTA/ITEC
Membro titular

Profa. Dra. Márlia Barbosa Pires
Centro Universitário da Amazônia - UNIESAMAZ
Membro titular

Profa. Dra. Gabriela Alves Macedo
Universidade Estadual de Campinas – FEA/DEPAN
Membro titular

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros também encontra-se registrada no SIGAA e disponível na Secretaria do PPGCTA-UFPA.

Agradecimentos

A Deus por ter me concedido forças para vencer as batalhas que surgiram durante esta caminhada, por ser meu guia e por iluminar meus passos.

À minha família, em especial à minha mãe e irmã, que não mediram esforços para que eu pudesse me dedicar à minha formação, por todo apoio durante essa jornada.

À minha orientadora, Profa. Dra. Luiza Helena Meller da Silva, pela oportunidade de ingressar no meio científico em 2012, por seu constante incentivo, pelas orientações e inúmeras oportunidades concedidas. Sou muito grata pela confiança em mim depositada e pelos incentivos que me ajudaram a chegar até o doutorado.

Ao Prof. Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues, que me orientou durante a iniciação científica e TCC, agradeço pelos conhecimentos compartilhados e pela constante ajuda na execução de experimentos no laboratório.

A todos os Professores que participaram como membros das bancas durante as etapas de avaliação desta Tese de Doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA) da Universidade Federal do Pará (UFPA).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

À Agropalma pelo fornecimento das amostras de estearina de palma e colaboração para a realização da análise conteúdo de gordura sólida por Ressonância Magnética Nuclear.

À Novozymes pela doação da enzima Lipozyme TL IM.

À Profa. Dra. Roseane Maria Ribeiro Costa e à sua orientanda de doutorado, Lindalva Maria de Meneses Costa Ferreira, por colaborarem para a realização da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) na Universidade Federal do Pará (UFPA).

Aos professores coordenadores do Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExTrAE) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles e Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista, à Patrícia Tonon, técnica do laboratório, pelo auxílio na realização das análises de viscosidade e densidade.

Ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), por sua colaboração para a realização da análise de difração de raios-X.

À Profa. Dra. Maria Teresa Pedrosa Silva Clerici e à sua orientanda de doutorado, Rebeca Salvador-Reyes, por colaborarem para a realização da análise de Microscopia de Luz Polarizada na UNICAMP.

Aos grandes amigos que a UFPA me deu: Lauana Natasha da Gama Pantoja, Layra Lyz Rabelo, Antonio Robson Batista de Carvalho e Wasley Rayner Sousa Ramos. Vocês foram e continuam sendo muito importantes na minha vida. Sou eternamente grata ao que aprendi com cada um de vocês e pelos constantes momentos de alegria que já compartilhamos.

A todos os amigos de laboratório e do PPGCTA. Em especial, à toda Família Lamefi que durante esses 11 anos de laboratório fez parte de muitos momentos especiais da minha caminhada.

À Wanessa Oliveira dos Santos, Samíria de Jesus Lopes Santos, Yasmin Caroline Nóvoa Sakurai, Jézica Priscila Pereira da Silva e Danylla Cássica Sousa da Silva, por terem se tornado amigas especiais e por termos compartilhados muitos momentos de trabalho e de descontração durante o período do doutorado.

À Carolina Vieira Bezerra e ao Pedro Danilo de Oliveira pelos conhecimentos compartilhados durante esta caminhada e por terem sido minhas inspirações para a continuidade das pesquisas sobre interesterificação de óleos e gorduras da Amazônia.

Aos amigos Adilson Ferreira Santos Filho, Beatriz Rodrigues Bispo Santos, Camila Barata dos Santos, Elizandra Martins de Melo, Felipe Monteiro da Silva, Jhenyfe Abreu Monteiro, Laura Julia Rodrigues Ferreira, Luana Gessica do Carmo da Silva, Matheus Augusto Carvalho Pereira, Mayani Adhara Dias de Souza, Mickelly Farias e Silva, Silvio Henrique Nascimento da Cruz e Walter Luis Teixeira Neves Junior, pelos incontáveis momentos de alegria e trabalho que compartilhamos no laboratório na reta final do doutorado.

Agradecimentos às agências de fomento à pesquisa
(Acknowledgement to the research funding agencies)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. *(This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brazil (CAPES) - Finance Code 001).*

RESUMO

Os métodos de modificação lipídica podem aumentar o potencial de aplicação dos óleos e gorduras amazônicos na indústria alimentícia. Além disso, a determinação de propriedades físicas, como a densidade e a viscosidade, são fundamentais para promover a aplicação industrial de misturas de óleos e gorduras. Nesse contexto, a primeira parte deste estudo teve como objetivo obter misturas em diferentes proporções de óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu (PC) e óleo de pracaxi/estearina de palma (PE) (% m/m) (40:60, 50:50, 60:40 e 70:30) e utilizar a interesterificação enzimática para modificar suas propriedades. As amostras puras e as misturas, antes (NIE) e após (IE) a interesterificação enzimática, foram caracterizadas. As amostras com maior potencial para aplicações alimentícias (na proporção 70:30) foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia óptica e análise térmica. A segunda parte deste estudo teve como objetivo medir a densidade e a viscosidade do óleo de maracujá, óleo de pracaxi e estearina de palma, bem como de suas respectivas misturas binárias (40:60, 50:50, 60:40 e 70:30), em diferentes temperaturas (303,15 a 363,15 K). E ainda, realizar o ajuste dos dados experimentais a modelos matemáticos disponíveis na literatura para a predição dessas propriedades. Os resultados obtidos na primeira parte do estudo indicaram que as misturas com maior proporção de óleo de pracaxi (70:30) apresentaram os menores índices de aterogenicidade (IA) (PC 0,21; PE 0,34) e trombogenicidade (IT) (PC 0,38; PE 0,55). As gorduras (gordura de cupuaçu e estearina de palma) apresentaram boa estabilidade oxidativa (> 3,0 h) e contribuíram para aumentar a estabilidade e plasticidade das bases lipídicas obtidas. A interesterificação enzimática aumentou a faixa plástica das misturas de PC e reduziu o conteúdo de gordura sólida (CGS) das misturas PE. A interesterificação causou uma redução na consistência das misturas, o que mostra a melhora nas propriedades texturais. A forma cristalina β foi reduzida nas misturas interesterificadas. Os cristais encontrados nas misturas apresentaram formas polimórficas mais estáveis, enquanto as misturas interesterificadas apresentaram redução na forma cristalina β e presença de cristais na forma α , que é menos estável. Com relação à determinação experimental e à modelagem dos dados de densidade e viscosidade de misturas de óleo de maracujá, óleo de pracaxi e estearina de palma, verificou-se que o modelo linear utilizado para a predição do comportamento da densidade apresentou excelentes parâmetros de ajuste, com valores de R^2 maiores que 0,99 (0,9927 – 1,0) e baixos valores de RMSE ($3,14 \times 10^{-5}$ – $1,19 \times 10^{-3}$) e χ^2 ($1,77 \times 10^{-9}$ – $2,56 \times 10^{-6}$). Para a viscosidade, os modelos de Andrade, Andrade modificado e Arrhenius foram os que apresentaram melhores ajustes, com coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,99 (0,9939 – 0,9993), e baixos valores de RMSE ($5,72 \times 10^{-3}$ – $4,78 \times 10^{-2}$) e χ^2 (0,0001 – 0,0032). A partir do modelo de Arrhenius, verificou-se que o óleo de pracaxi apresentou maior energia de ativação (28,21 kJ/mol), contribuindo para a maior sensibilidade à variação de temperatura das misturas PE. Os modelos que apresentaram melhores parâmetros de ajuste podem ser utilizados com confiabilidade para prever o comportamento das amostras puras e misturas estudadas, e assim podem ser utilizados para modelar as operações envolvidas no processamento desses óleos e gorduras vegetais.

Palavras-chave: *Passiflora edulis*, *Pentaclethra macroloba*, *Theobroma grandiflorum*, interesterificação, propriedades físico-químicas.

ABSTRACT

The lipid modification methods can increase the potential application of the Amazonian oils and fats in the food industry. In addition, the determination of the physical properties, such as density and viscosity, are fundamental to promote the industrial application of blends of oils and fats. In this context, the first part of this study aimed to obtain blends in different proportions of pracaxi oil/cupuaçu fat (PC) and pracaxi oil/palm stearin (PS) (% w/w) (40:60, 50 :50, 60:40 and 70:30) and use enzymatic interesterification to change their properties. Pure samples and blends, before (NIE) and after (IE) enzymatic interesterification, were characterized. Samples with the greatest potential for food applications (ratio of 70:30) were characterized by X-ray diffraction, optical microscopy and thermal analysis. The second part of this study aimed to measure the density and viscosity of passion fruit oil, pracaxi oil and palm stearin, as well as their respective binary blends (40:60, 50:50, 60:40 and 70:30), at different temperatures (303.15 to 363.15 K). And perform the fitting of experimental data to mathematical models available in the literature for the prediction of these properties. The results obtained in the first part of the study indicated that the blends with the highest proportion of pracaxi oil (70:30) had the lowest indices of atherogenicity (AI) (PC 0.21; PE 0.34) and thrombogenicity (IT) (PC 0.38; PE 0.55). The fats (cupuassu fat and palm stearin) showed good oxidative stability (> 3.0 h) and contributed to increase the stability and plasticity of the lipid bases obtained. Enzymatic interesterification increased the plastic range of PC blends and reduced the solid fat content (SFC) of PS blends. Interesterification caused a reduction in the consistency of the blends, which shows the improvement in textural properties. The β crystalline form was reduced in the interesterified blends. The crystals found in the blends showed more stable polymorphic forms, while the interesterified blends showed a reduction in the β crystalline form and the presence of crystals in the α form, which is less stable. In relation to the experimental determination and data modeling of density and viscosity of blends of passion fruit oil, pracaxi oil and palm stearin, it was verified that the linear model used for the prediction of the density behavior presented excellent adjustment parameters, with R^2 values greater than 0.99 (0.9927 – 1.0) and low RMSE values (3.14×10^{-5} – 1.19×10^{-3}) and χ^2 (1.77×10^{-9} – 2.56×10^{-6}). For viscosity, the Andrade, modified Andrade and Arrhenius models were the ones that presented the best fits, with coefficients of determination (R^2) greater than 0.99 (0.9939 – 0.9993), and low RMSE values (5.72×10^{-3} – 4.78×10^{-2}) and χ^2 (0.0001 – 0.0032). Based on the Arrhenius model, it was found that pracaxi oil had the highest activation energy (28.21 kJ/mol), contributing to the greater sensitivity to temperature variation of PS blends. The models that presented the best fit parameters can be reliably used to predict the behavior of the pure samples and blends studied, and thus can be used to model the operations involved in the processing of these vegetable oils and fats.

Keywords: *Passiflora edulis*, *Pentaclethra macroloba*, *Theobroma grandiflorum*, interesterification, physicochemical properties.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Tipos de reações de reestruturação de acil, mediadas por lipases em meio microaquoso, (A) acidólise, (B) transesterificação, (C) alcoólise, (D) interesterificação e (E) esterificação..... | 31 |
| Figura 2 - Conteúdo de gordura sólida (linha pontilhada) e misturas interesterificadas (linha contínua) (A) e (B) margarina functional; (C) e (D) margarina de mesa macia; (E) e (F) margarina de mesa..... | 65 |
| Figura 3 - Conteúdo de gordura sólida em função da proporção de gordura (diagrama de compatibilidade) do óleo de pracaxi e suas misturas com gordura de cupuaçu (A) NIE, (B) IE; e suas misturas com estearina de palma (C) NIE e (D) IE..... | 68 |
| Figura 4 - Padrões de difração de raios X do óleo de pracaxi (PRA), gordura de cupuaçu (CUP), estearina de palma (EST) e suas respectivas misturas na proporção 70:30 (% m/m) antes (NIE) e após (IE) a interesterificação enzimática..... | 73 |
| Figura 5 - Imagens da cristalização das amostras puras e das misturas de óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu (PC) e óleo de pracaxi/estearina de palma (PE) na proporção 70:30 (% m/m)..... | 75 |
| Figura 6 - Perfil térmico das amostras puras (A), das misturas de óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu (B) e das misturas óleo de pracaxi/estearina de palma (C) na proporção 70:30 (% m/m)..... | 78 |
| Figura 7 - Densidades (g/cm^3) experimentais das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma em diferentes temperaturas..... | 81 |
| Figura 8 - Ajuste dos dados experimentais das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma ao modelo linear para a predição da densidade..... | 82 |
| Figura 9 - Viscosidades dinâmicas (mPa.s) experimentais das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma em diferentes temperaturas..... | 91 |
| Figura 10 - Ajuste dos dados experimentais das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma aos modelos de Andrade e Arrhenius..... | 92 |

| | |
|--|----|
| Figura 11 - Ajuste dos dados experimentais das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma ao modelo de Andrade modificado..... | 93 |
| Figura 12 - Ajuste dos dados experimentais das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma ao modelo Lei da potência..... | 94 |
| Figura 13 - Ajuste dos dados experimentais das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma ao modelo de WLF. | 94 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Composição em ácidos graxos do óleo da semente de pracaxi..... | 23 |
| Tabela 2 - Composição em ácidos graxos do óleo da semente de maracujá..... | 24 |
| Tabela 3 - Composição em ácidos graxos da gordura da semente de cupuaçu..... | 25 |
| Tabela 4 - Composição em ácidos graxos da estearina de palma..... | 27 |
| Tabela 5 - Massa molar, propriedades críticas e parâmetros de Rackett dos ácidos graxos presentes nas amostras estudadas..... | 46 |
| Tabela 6 - Modelos matemáticos utilizados para predizer a viscosidade das amostras puras e das misturas em função da temperatura..... | 48 |
| Tabela 7 - Composição em ácidos graxos e índices de qualidade nutricional do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu, estearina de palma e de suas respectivas misturas..... | 50 |
| Tabela 8 - Composição em TAGs (%) do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu e suas respectivas misturas..... | 54 |
| Tabela 9 - Composição em TAGs (%) do óleo de pracaxi, estearina de palma e suas respectivas misturas..... | 55 |
| Tabela 10 - Classes de TAGs (%) do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu, estearina de palma e suas respectivas misturas antes da interesterificação enzimática..... | 57 |
| Tabela 11 - Propriedades físico-químicas do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu, estearina de palma e de suas respectivas misturas antes e após a interesterificação enzimática..... | 59 |
| Tabela 12 - Teor de ácidos graxos livres (%) das misturas antes e após a interesterificação enzimática..... | 60 |
| Tabela 13 - Conteúdo de gordura sólida (%) do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu, estearina de palma e suas respectivas misturas antes e após a interesterificação..... | 66 |
| Tabela 14 - Coeficientes de regressão múltipla e coeficientes de determinação (R^2) para as misturas de óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu e óleo de pracaxi/estearina de palma antes e após a interesterificação enzimática (CGS)..... | 67 |
| Tabela 15 - Consistência a 5 e 10 °C das misturas de óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu e óleo de pracaxi/estearina de palma antes e após a interesterificação enzimática..... | 70 |

| | |
|--|----|
| Tabela 16 - Coeficientes de regressão múltipla e coeficientes de determinação (R^2) para as misturas de óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu e óleo de pracaxi/estearina de palma antes e após a interesterificação (consistência)..... | 71 |
| Tabela 17 - Características morfológicas do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu, estearina de palma e suas respectivas misturas na proporção 70:30 (% m/m) antes e após a interesterificação enzimática..... | 75 |
| Tabela 18 - Parâmetros da curva de DSC do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu, estearina de palma e suas respectivas misturas na proporção 70:30 (% m/m) antes e após a interesterificação enzimática..... | 77 |
| Tabela 19 - Composição em ácidos graxos do óleo de maracujá, óleo de pracaxi, estearina de palma e suas respectivas misturas..... | 80 |
| Tabela 20 - Densidades (g/cm^3) do óleo de maracujá, óleo de pracaxi, estearina de palma e suas respectivas misturas em diferentes temperaturas..... | 84 |
| Tabela 21 - Coeficientes lineares para a correlação da densidade <i>versus</i> temperatura..... | 85 |
| Tabela 22 - Massa molar, temperatura crítica, pressão crítica e parâmetro de Rackett do óleo de maracujá, óleo de pracaxi, estearina de palma e suas respectivas misturas..... | 86 |
| Tabela 23 - Densidades (g/cm^3) das amostras puras e das misturas de óleo de maracuja/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma preditas pela equação de Rackett modificada e parâmetros estatísticos..... | 87 |
| Tabela 24 - Valores de densidade das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma preditos pela equação de Rackett modificada e seu erro percentual correspondente..... | 88 |
| Tabela 25 - Viscosidade dinâmica (mPa.s) do óleo de maracujá, óleo de pracaxi, estearina de palma e suas respectivas misturas em diferentes temperaturas..... | 95 |
| Tabela 26 - Parâmetros de ajuste dos dados experimentais aos modelos utilizados para a predição da viscosidade das amostras puras e das misturas de óleo de maracuja/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma..... | 96 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------|---|
| AGL | Ácido graxo livre |
| AGMI | Ácido graxo monoinsaturado |
| ANOVA | Análise de variância |
| AOCS | <i>American Oil Chemists' Society</i> |
| a_w | Atividade de água |
| Be | Ácido behênico |
| CGS | Conteúdo de gordura sólida |
| CUP | Gordura de cupuaçu |
| EST | Estearina de palma |
| HH | Razão entre os ácidos graxos hipocolesterolêmicos e hipercolesterolêmicos |
| IA | Índice de aterogenicidade |
| IE | Interesterificado enzimaticamente |
| II | Índice de iodo |
| III | Triinsaturados |
| IS | Índice de saponificação |
| IT | Índice de trombogenicidade |
| L | Ácido linoleico |
| La | Ácido láurico |
| LDL | <i>Low density lipoprotein</i> (lipoproteína de baixa densidade) |
| Ln | Ácido α -linolênico |
| M | Ácido mirístico |
| NIE | Não interesterificado |
| O | Ácido oleico |
| P | Ácido palmítico |
| PC | Mistura óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu |
| PE | Mistura óleo de pracaxi/estearina de palma |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| PI | Período de indução |
| PRA | Óleo de pracaxi |
| RMN | Ressonância magnética nuclear |
| SII | Monossaturados diinsaturados |

| | |
|------|------------------------------|
| SSI | Dissaturados monoinsaturados |
| SSS | Trissaturados |
| St | Ácido esteárico |
| TAGs | Triacilglicerois |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 18 |
| 2 OBJETIVOS..... | 21 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL..... | 21 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 21 |
| 3 REVISÃO DE LITERATURA..... | 22 |
| 3.1 ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS..... | 22 |
| 3.1.1 Óleo de pracaxi..... | 22 |
| 3.1.2 Óleo de maracujá..... | 23 |
| 3.1.3 Gordura de cupuaçu..... | 24 |
| 3.1.4 Estearina de palma..... | 25 |
| 3.2 MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS..... | 27 |
| 3.2.1 Interesterificação enzimática..... | 29 |
| 3.2.1.1 Aplicações da interesterificação enzimática..... | 32 |
| 3.3 VISCOSIDADE E DENSIDADE..... | 34 |
| 3.3.1 Modelos para a predição da densidade e viscosidade..... | 34 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS..... | 37 |
| 4.1 MATÉRIA-PRIMA..... | 37 |
| 4.2 ENZIMA..... | 37 |
| 4.3 PREPARO DAS MISTURAS BINÁRIAS..... | 37 |
| 4.4 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TECNOLÓGICAS DE MISTURAS BINÁRIAS ENZIMATICAMENTE INTERESTERIFICADAS..... | 38 |
| 4.4.1 Caracterização das matérias-primas e das misturas binárias..... | 38 |
| 4.4.1.1 Composição em ácidos graxos..... | 38 |
| 4.4.1.2 Índice de iodo e saponificação..... | 39 |
| 4.4.1.3 Índice de aterogenicidade e trombogenicidade..... | 39 |
| 4.4.1.4 Composição em triacilgliceróis teórica..... | 40 |
| 4.4.2 Interesterificação enzimática..... | 40 |
| 4.4.2.1 Remoção dos ácidos graxos livres..... | 41 |
| 4.4.3 Caracterização físico-química das misturas binárias..... | 41 |
| 4.4.3.1 Teor de ácidos graxos livres..... | 41 |
| 4.4.3.2 Índice de peróxido..... | 41 |

| | |
|--|-----------|
| 4.4.3.3 Ponto de fusão..... | 41 |
| 4.4.3.4 Índice de estabilidade oxidativa..... | 41 |
| 4.4.3.5 Conteúdo de gordura sólida e compatibilidade..... | 42 |
| 4.4.3.6 Consistência..... | 42 |
| 4.4.4 Determinação do polimorfismo, microestrutura cristalina e comportamento térmico..... | 43 |
| 4.4.4.1 Difração de raios-X..... | 43 |
| 4.4.4.2 Microscopia de luz polarizada..... | 43 |
| 4.4.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) | 44 |
| 4.4.5 Análise estatística..... | 44 |
| 4.5 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E PREDIÇÃO: DENSIDADE E VISCOSIDADE..... | 45 |
| 4.5.1 Modelagem Matemática..... | 45 |
| 4.5.1.1 Densidade..... | 45 |
| 4.5.1.2 Viscosidade..... | 47 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 49 |
| 5.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TECNOLÓGICAS DE MISTURAS BINÁRIAS ENZIMATICAMENTE INTERESTERIFICADAS..... | 49 |
| 5.1.1 Composição em ácidos graxos, índices de qualidade nutricional e perfil de TAGs..... | 49 |
| 5.1.2 Caracterização das misturas antes e após a interesterificação enzimática..... | 57 |
| 5.1.2.1 Teor de AGL e índice de peróxido..... | 57 |
| 5.1.2.2 Ponto de fusão..... | 60 |
| 5.1.2.3 Estabilidade oxidativa.....; | 61 |
| 5.1.2.4 Conteúdo de gordura sólida e compatibilidade..... | 62 |
| 5.1.2.5 Consistência..... | 69 |
| 5.1.3 Determinação do polimorfismo, microestrutura cristalina e comportamento térmico..... | 71 |
| 5.1.3.1 Polimorfismo..... | 72 |
| 5.1.3.2 Microestrutura cristalina..... | 74 |
| 5.1.3.3 Análise térmica..... | 76 |
| 5.2 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E PREDIÇÃO: DENSIDADE E VISCOSIDADE..... | 79 |

| | |
|---|------------|
| 5.2.1 Perfil de ácidos graxos..... | 79 |
| 5.2.2 Densidade..... | 81 |
| 5.2.3 Viscosidade..... | 90 |
| 6 CONCLUSÃO..... | 98 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 99 |
| APÊNDICES..... | 116 |
| APÊNDICE A - Fluxograma contendo o resumo das etapas que compõem os artigos obtidos a partir da tese de doutorado..... | 117 |
| APÊNDICE B - Detalhamento do software 1,2,3 óleos utilizado para o cálculo da composição em triacilgliceróis das amostras puras e das misturas não interesterificadas..... | 118 |
| ANEXOS..... | 119 |
| ANEXO A - Ficha técnica da Lipozyme TL IM (<i>Thermomyces lanuginosus</i>)..... | 120 |
| ANEXO B - Artigo da tese publicado na <i>LWT – Food Science and Technology</i>..... | 121 |
| ANEXO C - Colaboração em artigo publicado durante o doutorado na <i>Food Research International</i>..... | 122 |
| ANEXO D - Colaboração em artigo publicado durante o doutorado na <i>Grasas y Aceites</i>..... | 123 |

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por novas fontes de óleos e gorduras destinados ao consumo humano aumentou o interesse em matrizes alternativas de oleaginosas. Nesse contexto, a região amazônica ganha destaque por apresentar muitas espécies com características e composições únicas (IBIAPINA et al., 2022). Dentre essas espécies destacam-se o babaçu (*Orbignya oleifera*), bacuri (*Platonia insignis*), buriti (*Mauritia flexuosa*), castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), inajá (*Attalea maripa*), murumuru (*Astrocaryum murumuru*), pracaxi (*Pentaclethra macroloba*), patauá (*Oenocarpus bataua*), tucumã (*Astrocaryum tucuma*) e ucuúba (*Virola* spp.). Além das espécies nativas da região amazônica, outras espécies como a palma (*Elaeis guineenses*) e o maracujá (*Passiflora* spp.), se destacam como exemplos representativos das várias espécies vegetais que, apesar de não serem de origem amazônica, apresentam potencial econômico e tecnológico de exploração devido a extração de óleo e/ou gordura da semente ou polpa (BARBI et al., 2019; SERRA et al., 2019; PINTO et al., 2020).

No entanto, várias fontes de óleos e gorduras ainda não foram totalmente consideradas para a formulação de produtos devido à escassez de informações sobre suas composições, propriedades físico-químicas e tecnológicas (BEZERRA et al., 2017; SANTOS; RODRIGUES; SILVA, 2022). Aliado a isso, a maioria dos óleos vegetais em seu estado natural tem aplicações restritas devido às suas composições em ácidos graxos e triacilgliceróis (TAGs), que podem não fornecer características desejáveis aos produtos. Assim, torna-se necessária a aplicação de processos de modificação de lipídios que ampliem as possibilidades de utilização (ZHANG et al., 2022).

A combinação de óleos e gorduras através da mistura é um processo prático e econômico aplicado com a finalidade de ampliar as possibilidades de aplicação de bases lipídicas e de obter propriedades físico-químicas e características tecnológicas adequadas para a formulação de produtos (HASHEMPOUR-BALTORK et al., 2016; BEZERRA et al., 2017). Embora a mistura seja o processo mais simples e elementar de modificação de óleos e gorduras, pode causar mudanças significativas nas propriedades físico-químicas dos lipídios obtidos e assim ampliar seu uso industrial (PEREIRA et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2021).

Além da utilização de processos que ampliem o potencial de aplicação dos óleos e gorduras na formulação de produtos, o conhecimento do comportamento de propriedades termofísicas, tais como densidade e viscosidade, contribui para a otimização dos processos,

tanto na obtenção quanto na industrialização de óleos e gorduras vegetais. A determinação experimental dessas propriedades exige equipamentos e pessoas especializadas, sendo os procedimentos necessários geralmente demorados e de custo elevado. Assim, a obtenção de modelos que sejam capazes de prever tais propriedades em função da temperatura são de grande interesse prático para a indústria de alimentos, considerando a relevância dessas propriedades nas aplicações de engenharia para projetar ou avaliar sistemas e equipamentos envolvidos no processamento de óleos e gorduras vegetais (OLIVEIRA et al., 2016; SAHASRABUDHE et al., 2017).

Dentre as técnicas disponíveis para a modificação de óleos e gorduras, destaca-se a interesterificação, uma reação que envolve a remoção e a redistribuição dos ácidos graxos entre os TAGs, podendo ocorrer dentro da mesma molécula ou entre moléculas diferentes (ROHM; SCHÄPER; ZAHN, 2018). Na interesterificação, os ácidos graxos permanecem inalterados, ocorrendo apenas a modificação da composição em TAGs (POOJARY; PASSAMONTI, 2020). Essa reação geralmente ocorre entre uma gordura e um óleo, produzindo uma base lipídica com novas propriedades físico-químicas (OLIVEIRA et al., 2017). As modificações causadas pela interesterificação contribuem para a melhoria das características nutricionais e funcionais, além de modificar as propriedades físicas e tecnológicas dos lipídios, permitindo-lhes aumentar seu potencial de aplicação (PANG et al., 2019; SIVAKANTHAN; MADHUJITH, 2020).

O processo de interesterificação pode ser químico ou enzimático, dependendo do tipo de catalisador utilizado. O método enzimático apresenta diversas vantagens em relação ao método químico, como menor consumo de energia, pois ocorre em condições amenas de pressão e temperatura produzindo lipídios de maior qualidade, menor geração de subprodutos, preservação de ácidos graxos na posição *sn-2* quando a lipase *sn-1,3* específica é utilizada, manutenção dos benefícios naturais, e fácil controle de processo (MOORE; AKOH, 2017; RIBEIRO et al., 2017; NORIZZAH; NUR AZIMAH; ZALIHA, 2018). Além disso, é uma alternativa promissora para a produção de lipídios com maior valor agregado e livre de gorduras *trans*, sendo também uma tecnologia verde (SIVAKANTHAN; JAYASOORIYA; MADHUJITH, 2019; ZHANG et al., 2019).

O uso de óleos e gorduras amazônicos para a elaboração de lipídios estruturados por interesterificação enzimática tem ganhado destaque. Muitas matrizes oleaginosas amazônicas possuem propriedades com potencial de uso. No entanto, existem poucos estudos sobre a aplicação de processos de modificação lipídica associados a alterações nas propriedades de lipídios estruturados dessas matérias-primas (SPERANZA et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2021). Assim, considerando a demanda por novas fontes de óleos e gorduras e a necessidade

de aplicação de processos que aumentem o valor agregado e o potencial de aplicação dessas matrizes, este trabalho teve como objetivo utilizar processos de mistura e interesterificação enzimática para obtenção de gorduras especiais para aplicações na indústria alimentícia a partir de óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu e estearina de palma. Além disso, apresentar resultados experimentais de medidas de densidade e viscosidade do óleo de maracujá, óleo de pracaxi, estearina de palma e de suas respectivas misturas em diferentes temperaturas, e estimar essas propriedades através do ajuste dos dados experimentais a modelos matemáticos empíricos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar bases lipídicas obtidas por interesterificação enzimática de misturas entre o óleo de pracaxi e as gorduras de cupuaçu e estearina de palma. E determinar a densidade e a viscosidade de misturas binárias (óleo/gordura) de óleo de maracujá, óleo de pracaxi e estearina de palma.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a composição físico-química e índices de qualidade nutricional do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu, estearina de palma e de suas respectivas misturas binárias.

- Avaliar o efeito da reação de interesterificação enzimática nas propriedades físico-químicas e tecnológicas das misturas obtidas e propor possíveis aplicações às bases lipídicas.

- Selecionar as misturas na proporção com melhores propriedades tecnológicas para aplicação na indústria alimentícia e analisá-las quanto ao polimorfismo, microestrutura cristalina e comportamento térmico, bem como as amostras puras.

- Determinar a composição em ácidos graxos do óleo de maracujá, óleo de pracaxi, estearina de palma e de suas respectivas misturas binárias.

- Determinar a densidade e a viscosidade do óleo de maracujá, óleo de pracaxi, estearina de palma e de suas respectivas misturas binárias em diferentes temperaturas.

- Estimar a densidade e a viscosidade do óleo de maracujá, óleo de pracaxi, estearina de palma e de suas respectivas misturas binárias através do ajuste dos dados experimentais a modelos matemáticos empíricos.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS

Óleos e gorduras são nutrientes essenciais da dieta humana, apresentando papel vital mediante o fornecimento de ácidos graxos essenciais e energia (GOH, 1994). Em adição às qualidades nutricionais, os óleos e gorduras conferem consistência e características de fusão específicas aos produtos que os contém, atuam como meio de transferência de calor durante o processo de fritura e como carreadores de vitaminas lipossolúveis e aroma (RIBEIRO et al., 2007). Além disso, os lipídios afetam a estrutura, a estabilidade, o sabor, o aroma, a qualidade de estocagem e as características sensoriais e visuais dos alimentos (O'BRIEN, 2009).

Os óleos e gorduras vegetais são compostos predominantemente por triacilgliceróis (TAGs). Estes são formados a partir da reação de esterificação de ácidos graxos com três grupos hidroxila de glicerol. As unidades acilas são os principais constituintes dos óleos e gorduras, representando aproximadamente 95 % da massa molecular dos TAGs. Em pequena quantidade aparecem mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres, glicolipídeos, proteínas, fosfolipídios, esteróis, entre outras substâncias (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007). A diferença básica entre óleos e gorduras está no ponto de fusão. Os óleos são líquidos, enquanto as gorduras são sólidas a temperatura ambiente (25 °C). Além de TAGs, os óleos e gorduras contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres, tocoferóis, esteróis e vitaminas (FARIA et al., 2002).

Dentre os produtos florestais não madeireiros, as espécies oleaginosas amazônicas apresentam grande potencial para exploração econômica, principalmente por serem abundantes e renováveis, desde que sejam manejadas de maneira racional. De acordo com Montúfar et al. (2010), a Amazônia pode apresentar mais de 150 árvores com potencial oleaginoso oferecendo grandes oportunidades na descoberta de novos produtos com potencial comercial.

3.1.1 Óleo de pracaxi

A *Pentaclethra maculosa*, conhecida como pracaxi, é uma árvore oleaginosa amazônica que produz frutos em forma de vagem (20-25 cm) contendo de 4 a 8 sementes (COSTA et al., 2014). As sementes apresentam cerca de 6 g, e teor de lipídios de 53 %. Os carboidratos representaram 25 % das sementes, seguidos de 15 % de proteínas, umidade (4 %)

e cinzas (< 2 %). A cor das sementes de pracaxi varia do amarelo claro ao marrom escuro (BEZERRA et al., 2017; TEIXEIRA et al., 2020).

O óleo de pracaxi, extraído a partir de suas sementes, é rico em ácidos graxos insaturados de cadeia longa, principalmente os ácidos oleico (C 18:1) (47,57-55,7 %) e linoleico (C 18:2) (12,08-14,8 %), como apresentado na Tabela 1. Além disso, possui concentração expressiva de ácido behênico (C 22:0) (12,5-17,88 %), raramente encontrado em outros óleos vegetais. Esse ácido graxo tem sido relatado em pesquisas como um componente funcional de lipídios estruturados mais saudáveis devido à sua baixa absorção. Tem um impacto neutro na concentração de lipídios séricos devido à sua baixa biodisponibilidade e comprimento de cadeia longa (KOJIMA et al., 2010; RIBEIRO et al., 2017; MOREIRA et al., 2020).

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos do óleo da semente de pracaxi.

| Ácidos graxos (%) | Lima et al. (2017) | Pereira et al. (2019) |
|-------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| Ácido láurico (C 12:0) | 0,2 | 1,20 |
| Ácido mirístico (C 14:0) | 0,1 | 0,71 |
| Ácido palmítico (C 16:0) | 2,2 | 1,95 |
| Ácido esteárico (C 18:0) | 3,2 | 2,92 |
| Ácido oleico (C 18:1) | 55,7 | 47,57 |
| Ácido linoleico (C 18:2) | 14,8 | 12,08 |
| Ácido α -linolênico (C 18:3) | 0,9 | 1,07 |
| Ácido araquídico (C 20:0) | 1,3 | 1,34 |
| Ácido behênico (C 22:0) | 12,5 | 17,88 |
| Ácido eicosenóico (C 22:1) | - | 0,82 |
| Ácido lignocérico (C 24:0) | 7,7 | 12,49 |

3.1.2 Óleo de maracujá

O Brasil é o maior produtor mundial de maracujá amarelo. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção nacional no ano de 2021 foi de 683.993 toneladas (IBGE, 2021). A importância da sua produção está relacionada principalmente à produção de polpa e suco. No entanto, a indústria de processamento de frutas gera grande quantidade de resíduos (cascas e sementes). Nesse contexto, é interessante econômica, científica e ecologicamente investigar novas aplicações para esses subprodutos (LIU et al., 2008).

As sementes de maracujá apresentam teor de lipídios variando de 19,90 a 30,39 %, sendo consideradas como uma boa fonte de óleo (CARSTENSEN; SCHWACK, 2005; MALACRIDA; JORGE, 2012; NYANZI; TAKAM et al., 2019). As sementes de maracujá são utilizadas para a produção de óleo, que é destinado às indústrias cosmética e alimentícia. No entanto, ainda é uma matéria-prima pouco explorada apesar de ser considerada uma fonte promissora para possíveis aplicações nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica (OLIVEIRA; BARROS; GIMENES, 2013; PANTOJA-CHAMORRO; HURTADO-BENAVIDES; MARTINEZ-CORREA, 2017).

O óleo de maracujá, extraído a partir de suas sementes, apresenta coloração amarela, sabor agradável e odor suave. Com relação à sua composição em ácidos graxos (Tabela 2), é considerado como uma boa fonte de ácidos graxos poliinsaturados (AGPI) pois, aproximadamente 70 % de sua composição é constituída de ácido linoleico (C 18:2). Além disso, apresenta concentrações significativas de ácido oleico (C 18:1) (13,83-16,5 %) e palmítico (C 16:0) (9,73-11,5 %) (SANTOS et al., 2019).

Tabela 2 - Composição em ácidos graxos do óleo da semente de maracujá.

| Ácidos graxos (%) | Barrales, Rezende e Martínez (2015) | Malacrida e Jorge (2012) |
|-------------------------------------|--|-----------------------------|
| Ácido mirístico (C 14:0) | 0,11 | - |
| Ácido palmítico (C 16:0) | 11,5 | 9,73 |
| Ácido palmitoleico (C 16:1) | 0,21 | 0,11 |
| Ácido esteárico (C 18:0) | 3,7 | 2,58 |
| Ácido oleico (C 18:1) | 16,5 | 13,83 |
| Ácido linoleico (C 18:2) | 67,0 | 73,14 |
| Ácido α -linolênico (C 18:3) | 0,47 | 0,41 |
| Ácido araquídico (C 20:0) | 0,24 | 0,1 |
| Ácido eicosenóico (C 20:1) | 0,11 | 0,1 |
| Outros | 0,31 | - |

3.1.3 Gordura de cupuaçu

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) é uma fruta amazônica amplamente conhecida e apreciada por seu sabor e aroma. Apesar de apresentar alto potencial econômico devido ao aproveitamento do fruto nas indústrias alimentícia e cosmética, gera grande quantidade de resíduos, como cascas e sementes (COSTA et al., 2020).

As sementes correspondem a cerca de 17 % dos frutos e apresentam alto teor lipídico (60 %), a partir das quais se extrai uma gordura macia com características nutricionais e tecnológicas promissoras, possuindo também alta concentração de ácidos graxos monoinsaturados (AGMI), principalmente ácido oleico (C 18:1) (42,2-43,17 %) (GILABERT-ESCRIVÁ et al., 2002; BEZERRA et al., 2017; SERRA et al., 2019). Com relação aos ácidos graxos saturados, o ácido esteárico (C18:0) é majoritário (32,9-33,91 %) (Tabela 3). Além disso, possui características químicas e sensoriais semelhantes às encontradas na manteiga de cacau (AZEVEDO; KOPCAK; MOHAMED, 2003; LANNES; MEDEIROS; GIOIELLI, 2003).

Dados econômicos sobre a produção de gordura de cupuaçu ainda não estão disponíveis, uma vez que essa cultura está migrando do extrativismo para uma forma organizada. A Amazônia é a principal região produtora com cerca de 20.000 toneladas/ano (IBGE, 2017), sendo que 17 % (PEREIRA et al., 2019) constituem as sementes (3.400 toneladas), com rendimento médio 60 % de teor de gordura (CONTRERAS- CALDERÓN et al., 2011), pode-se estimar um potencial de produção de gordura em torno de 2.000 toneladas/ano.

Tabela 3 - Composição em ácidos graxos da gordura da semente de cupuaçu.

| Ácidos graxos (%) | Lannes, Medeiros e Gioielli (2004) | Serra et al. (2019) |
|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------|
| Ácido mirístico (C 14:0) | - | 0,07 |
| Ácido palmítico (C 16:0) | 7,8 | 7,37 |
| Ácido margárico (C 17:0) | 0,2 | 0,17 |
| Ácido esteárico (C 18:0) | 32,9 | 33,91 |
| Ácido oleico (C 18:1) | 42,2 | 43,17 |
| Ácido linoleico (C 18:2) | 3,5 | 3,67 |
| Ácido α -linolênico (C 18:3) | 0,3 | 11,37 |
| Ácido araquídico (C 20:0) | 9,8 | 0,10 |
| Ácido behênico (C 22:0) | 3,2 | - |
| Outros | 0,1 | 0,16 |

3.1.4 Estearina de palma

O dendezeiro é uma palmeira nativa da África ocidental e naturalizada no Brasil, inicialmente, no estado da Bahia, no fim do século XVI e depois na região amazônica, onde estão as maiores áreas cultivadas. O dendezeiro é largamente utilizado pela indústria e produz

mais óleo por área do que qualquer outra planta, sendo a matéria-prima lipídica de maior produção mundial (SAMBANTHAMURTHI; SUNDRAM; TAN, 2000; LUDIN et al., 2014). De acordo com o IBGE, em 2021 o Brasil produziu cerca de 2.887.696 toneladas de dendê. Sendo o estado do Pará o principal produtor dessa importante oleaginosa (IBGE, 2021).

A partir da polpa do fruto de *Elaeis guineensis* Jacq. é extraído o óleo de palma, que contém uma mistura de TAGs de alto e baixo pontos de fusão. O óleo de palma pode ser separado através do processo de fracionamento a seco sob condições controladas em duas frações: oleína (fração líquida, com ponto de fusão de 18-20 °C) e a estearina (fração sólida, com ponto de fusão de 48-50 °C) (KHATOON; KHAN; JEYARANI, 2012; SELLAMI et al., 2012).

A estearina de palma é uma fonte natural de gordura amplamente aplicada na produção de gorduras zero *trans*, como margarinas e gorduras (PANDE; AKOH, 2013). E é frequentemente utilizada na composição de misturas modificadas por reações de interesterificação enzimática, devido ao seu baixo custo e alta estabilidade térmica (SIEW; CHEAH; TANG, 2007; SILVA et al., 2010; SHIN; AKOH; LEE, 2010; ZHAO et al., 2014). Além disso, a estearina de palma pode ser usada como aditivo economicamente viável em alimentos gordurosos devido à sua composição homogênea de TAGs e alto ponto de fusão. Por exemplo, a adição de uma pequena quantidade ($\leq 5\%$) de estearina de palma à manteiga de cacau promove mudanças desejáveis na forma de cristalização e propriedades físicas, melhorando o desempenho dos produtos acabados (RIBEIRO; BASSO; KIECKBUSCH, 2013).

No entanto, a estearina de palma não é usada diretamente para a obtenção de produtos gordurosos, devido ao seu elevado ponto de fusão, por conferir baixa plasticidade e fusão incompleta na temperatura do corpo ao produto final, mas contribui para a dureza desejável (JAHURUL et al., 2014). Contudo, é frequentemente empregada na composição de misturas modificadas através de reações de interesterificação, pois, produz gorduras com desejável plasticidade quando interesterificada com óleos vegetais. A utilização da estearina de palma como componente para interesterificação com óleos vegetais apresenta diversas vantagens, como a sua disponibilidade, matéria-prima de baixo custo e remoção da necessidade de hidrogenação. Sendo, portanto, utilizada nesta pesquisa como referência (SOARES et al., 2012; FAUZI; RASHID; OMAR, 2013; SPERANZA; RIBEIRO; MACEDO, 2015; OLIVEIRA et al., 2017).

Os principais ácidos graxos presentes na estearina de palma (Tabela 4) são o ácido palmítico (44,50-46,9 %), oleico (28,1-40,10 %) e linoleico (13,0-7,67 %).

Tabela 4 - Composição em ácidos graxos da estearina de palma.

| Ácidos graxos (%) | Oliveira et al. (2017) | Speranza, Ribeiro e Macedo (2015) |
|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Ácido láurico (C 12:0) | 0,90 | - |
| Ácido mirístico (C 14:0) | 1,13 | 6,1 |
| Ácido palmítico (C 16:0) | 44,50 | 46,9 |
| Ácido palmitoleico (C 16:1) | 0,12 | - |
| Ácido esteárico (C 18:0) | 4,78 | 5,9 |
| Ácido oleico (C 18:1) | 40,10 | 28,1 |
| Ácido linoleico (C 18:2) | 7,67 | 13,0 |
| Ácido α -linolênico (C 18:3) | 0,36 | - |
| Outros | 0,29 | - |

3.2 MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

A maioria dos óleos e gorduras em seu estado natural possui aplicações limitadas. Para ampliar sua utilização, são modificados através de processos industriais como mistura, hidrogenação, fracionamento e interesterificação, ou pela combinação desses processos (SONWAI; LUANGSASIPONG, 2013; MAES et al., 2015). A modificação de óleos e gorduras pode produzir lipídios com diferentes conteúdos de gordura sólida, textura, faixas de fusão e cristalização, estabilidade e interações químicas, o que pode garantir a obtenção de novas matérias-primas não encontradas na natureza (HASHEMPOUR-BALTORK et al., 2016).

Na formulação de produtos gordurosos, é comum a mistura de óleos e gorduras para se alcançar as especificações do produto final. As interações que ocorrem entre os TAGs nas misturas promovem alterações nas propriedades físicas das gorduras. Além de ser o método mais prático e econômico, através da mistura é possível modificar óleos e gorduras para aplicações específicas (HASHEMPOUR-BALTORK et al., 2016).

No entanto, os requisitos para a aplicação de gorduras em diversos produtos têm se tornado cada vez mais sofisticados. E há poucas formas pelas quais as especificações adequadas podem ser atingidas apenas utilizando-se a mistura de óleos e gorduras. Outras técnicas de modificação precisam ser utilizadas para um ou mais componentes da mistura a fim de alcançar as especificações comerciais dos produtos (CHIU; GIOIELLI; GRIMALDI, 2008).

Outro processo de modificação é a hidrogenação, que é um processo realizado com o intuito de modificar a composição, estrutura e consistência de um óleo. Esse processo causa a

redução do grau de insaturação do óleo e aumento de seu ponto de fusão, além do aumento da estabilidade oxidativa e funcionalidade das frações semi-sólidas produzidas (HAUMANN, 1994; HUI, 1996). No Brasil, a hidrogenação comercial de óleos vegetais data da década de 50, visando a produção de gorduras técnicas (*shortenings*), margarinas e gorduras para frituras, consolidando o emprego dessas bases gordurosas em diversos alimentos como coberturas de chocolate, biscoitos, produtos de panificação e confeitaria, sorvetes, massas, batatas *chips*, entre outros (MARTIN et al., 2006).

A hidrogenação é um processo fundamental na química orgânica e tem sido usada para adicionar hidrogênio elementar através de ligações insaturadas. Para a modificação de óleos e gorduras, as reações são conduzidas com o aquecimento dos lipídios na presença de catalisador metálico (geralmente níquel) e hidrogênio. Dessa maneira, a hidrogenação reduz o número de duplas ligações da cadeia, aumentando o grau de saturação do lipídio e, conseqüentemente, seu ponto de fusão, diversificando suas possibilidades de aplicação industrial. A indústria geralmente utilizava processos de hidrogenação parcial, que promovem saturação incompleta das cadeias de ácidos graxos. A saturação incompleta, juntamente com a isomerização térmica decorrente do aquecimento do óleo, podem mudar as posições das duplas ligações nos ácidos graxos e produzir diversos isômeros geométricos e de posição, incluindo os isômeros *trans* (VALENZUELA; KING; NIETO, 1995; SEMMA, 2002; SABARENSE, 2003).

Durante muitas décadas, a formação de isômeros *trans* foi considerada uma vantagem tecnológica, uma vez que, devido ao seu maior ponto de fusão em relação aos correspondentes isômeros *cis*, favorecem a obtenção de gorduras com perfis de fusão adequados a diferentes aplicações industriais (RIBEIRO et al., 2007). Porém, vários estudos relataram uma relação entre ácidos graxos *trans* e riscos de doenças cardiovasculares, câncer de mama, diminuição do período de gravidez, distúrbios do sistema nervoso e da visão em recém-nascidos, obesidade, diabetes, entre outros (ADHIKARI et al., 2010; DINÇ et al., 2011).

Outro método de modificação é o fracionamento, que consiste em um método físico de modificação de óleos e gorduras baseado nas diferenças dos pontos de fusão dos componentes triglicerídeos e glicerídeos parciais. Trata-se de um processo de separação termomecânica no qual ocorre a cristalização parcial dos triglicerídeos de alto e baixo ponto de fusão, seguido de separação por decantação ou filtração (ZALIHA et al., 2004).

A interesterificação consiste em alternativa tecnológica ao processo de hidrogenação, uma vez que viabiliza a produção de óleos e gorduras com funcionalidades específicas, sem o inconveniente da formação dos isômeros *trans* (HAUMANN, 1994). A interesterificação é um método de modificação de óleos e gorduras que promove a troca e redistribuição dos ácidos

graxos entre os TAGs (RODRIGUES; GIOIELLI; ANTON, 2003). A reação de interesterificação consiste na redistribuição dos ácidos graxos nas moléculas dos TAGs, por meio da hidrólise simultânea de ligações ésteres existentes e formação de novas ligações éster nas moléculas glicerídicas, resultando na modificação da composição triacilglicerídica, cuja característica final é totalmente determinada pela composição total em ácidos graxos das matérias-primas iniciais (O'BRIEN, 2009). Essa redistribuição dos ácidos graxos nas moléculas de TAGs pode levar a uma alteração substancial na funcionalidade da matriz lipídica, oferecendo contribuições importantes para o aumento e otimização do uso dos mesmos nos produtos alimentícios (MOREIRA et al., 2017).

Segundo Ribeiro et al. (2009), a interesterificação é utilizada na indústria de óleos e gorduras para a fabricação de margarinas e *shortenings*. A interesterificação promove mudanças no comportamento de fusão, aumento da plasticidade dos sólidos resultantes e melhora a compatibilidade dos diferentes TAGs em estado sólido. Esse processo também contribui para melhorar ou modificar o comportamento cristalino, diminuindo a tendência à recristalização durante a vida útil do produto (COSTALES; FERNANDEZ, 2009).

A interesterificação pode ocorrer sem a presença de catalisadores utilizando-se altas temperaturas (300 °C ou mais); no entanto, os resultados desejados não são alcançados. O equilíbrio é lentamente atingido e é acompanhado de decomposição e polimerização (ROZENAAL, 1992). Geralmente, a reação é realizada na presença de um catalisador, que pode ser de natureza química ou enzimática (AKOH; KIN, 2008).

Na interesterificação química, o catalisador mais frequentemente aplicado é o metóxido de sódio. Nesse processo, a redistribuição dos ácidos graxos na molécula de glicerol ocorre de forma aleatória, não sendo possível controlar os produtos da reação. Já na interesterificação enzimática, devido à alta especificidade de algumas enzimas em relação ao tipo de ácido graxo e/ou a posição na molécula de glicerol, obtém-se maior controle dos produtos da reação, sendo possível estruturar lipídios que não poderiam ser sintetizados utilizando métodos químicos (WILLIS; MARANGONI, 2002).

3.2.1 Interesterificação enzimática

A interesterificação enzimática reestrutura a composição em TAGs através da redistribuição de ácidos graxos e pode fornecer características nutricionais e funcionais especiais (SIMOENS; DECKELBAUM; CARPENTIER, 2004; NAGARAJU; LOKESH, 2007), bem como modificar as características físico-químicas (YAZDI; ALEMZADEH, 2011).

A reação catalisada por enzimas também possui a vantagem de formar produtos que não contêm ácidos graxos *trans* (DOGAN; JAVIDIPOUR; AKAN, 2007).

As lipases (triacilglicerol hidrolases, EC 3.1.1.3) são enzimas que catalisam a hidrólise de TAGs em uma reação heterogênea. Elas são amplamente distribuídas em microrganismos, plantas e animais superiores. Durante as duas últimas décadas, a pesquisa sobre lipases tem progredido substancialmente. Muitas espécies fúngicas e bacterianas são eficientes produtoras de lipases, as quais têm sido estudadas a partir de pontos de vista acadêmicos e industriais (HASAN; SHAH; HAMEED, 2006; REINEHR, 2015).

As lipases são enzimas que atuam na interface óleo/água de emulsões. São ativas inclusive em meios de baixo teor de umidade e em solventes orgânicos. Essa propriedade permite que elas sejam empregadas como biocatalisadores na síntese orgânica. A abordagem básica para a reestruturação de lipídios com lipases é o uso de um meio de reação microaquoso composto principalmente por um solvente orgânico ou apenas pelo substrato lipídico. Sob tais condições, a reatividade líquida dos lipídios com a lipase é em direção à ressíntese de ésteres e não à hidrólise (KOVAC et al., 2000). Os vários tipos de processos mediados por lipases que podem ser conduzidos (Figura 1) envolvem reações de um único substrato triacilglicerol (interesterificação, rota D); entre um triacilglicerol e uma fonte exógena de ácido graxo (acidólise, rota A), ésteres de ácido graxo (transesterificação, rota B) ou álcoois (alcoólise, rota C); ou entre cossubstratos álcool e ácidos graxos (esterificação, rota E).

Na interesterificação, a reação se processa através de uma sucessão de hidrólise e ressíntese de TAGs (GRAILLE, 1999). A atividade de água (a_w) da enzima na faixa de 0,3-0,5 propicia a máxima conversão nessas reações (GIOIELLI et al., 1994; WONG et al., 2000). A água deve estar presente em quantidade suficiente na estrutura proteica para garantir à enzima que sua estrutura espacial seja ativa (MARANGONI, 2002). A secagem completa leva a uma estrutura inativa, cuja atividade catalítica pode ser restaurada pela adição de água. Essa quantidade de água necessária e suficiente deve estar associada à enzima para que seja alcançada a atividade de água termodinâmica ótima, que permite a transferência de grupos acil, minimizando a hidrólise (GRAILLE, 1999).

Dependendo da fonte, as lipases podem ter massa molar variando entre 20 a 75 kDa, apresentam atividade em pH na faixa entre 4 a 9 e em temperaturas variando desde a ambiente até 70 °C. Lipases são geralmente estáveis em soluções aquosas neutras, apresentando atividade ótima na faixa de temperatura entre 30 e 40 °C, porém sua termoestabilidade varia consideravelmente em função da origem, sendo as lipases microbianas as que possuem maior estabilidade térmica (FREGOLENTE, 2010).

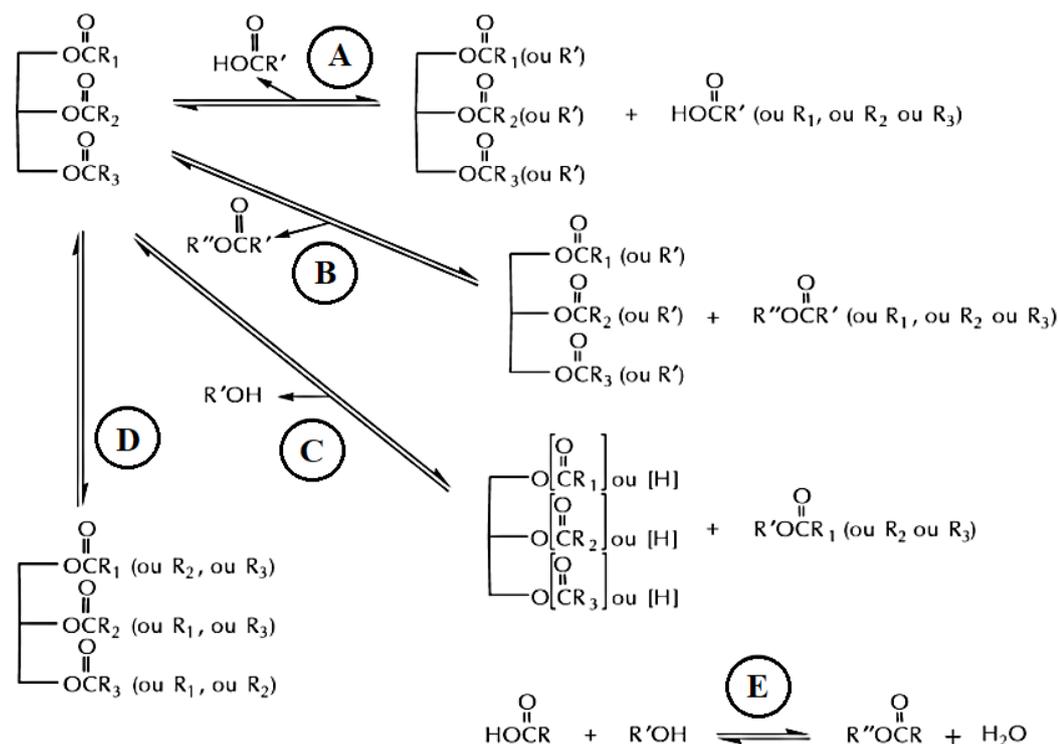


Figura 1 - Tipos de reações de reestruturação de acil, mediadas por lipases em meio microaquoso, (A) acidólise, (B) transesterificação, (C) alcoólise, (D) interesterificação e (E) esterificação.

Fonte: Fennema, Damodaran e Parkin (2010).

O sítio ativo das lipases fica localizado dentro de uma cavidade hidrofóbica que pode ser superficial ou profunda, de acordo com a homologia a que pertencem. Nessa cavidade se aloja o ácido graxo, de modo a posicionar a ligação éster alinhada com o sítio ativo. Essa cavidade é geralmente protegida pelos resíduos polipeptídicos que se abrem, expondo o sítio ativo quando a lipase se encontra na interface polar/apolar. Isso explica por que a grande maioria das lipases têm sua atividade aumentada sobre substratos insolúveis em água, na interface óleo/água (HOUDE; KADEMI; LEBLANC, 2004).

Devido à possibilidade de catalisar reações tanto em meio aquoso quanto em meio hidrofóbico, as lipases tornam-se biocatalisadores com aplicações em diferentes áreas. A capacidade de utilização de substratos, a sua estabilidade frente a temperatura, pH e solventes orgânicos, regiosseletividade, quimiosseletividade e enantiosseletividade, são algumas características desse tipo de enzima (PANDEY et al., 1999; PINHEIRO et al., 2008).

As lipases microbianas constituem um importante grupo de enzimas de valor biotecnológico, principalmente devido à versatilidade de suas propriedades aplicadas e facilidade de produção em massa. As lipases microbianas são amplamente diversificadas em suas propriedades enzimáticas e especificidade de substrato, o que as torna muito atrativas para

aplicações industriais (LIMA, 2001; HASAN; SHAH; HAMEED, 2006). Essas enzimas apresentam aplicações em diversos setores industriais, como na indústria de detergentes, alimentos, química, farmacêutica, cosméticos, papel, limpeza e couro (SHARMA; CHISTI; BANERJEE, 2001). Na indústria alimentícia podem ser utilizadas na panificação, no desenvolvimento de aromas, na produção de bebidas, no tratamento de efluentes dessas mesmas indústrias, na produção de lipídios estruturados, entre outros (HASAN; SHAH; HAMEED, 2006; COLLA; REINEHR; COSTA, 2012).

Estudos anteriores sobre a produção de lipídios estruturados catalisada por lipase indicaram que o tempo de reação, a relação do substrato, a temperatura da reação, a proporção de enzima e o teor de água nos sistemas são fatores importantes na interesterificação. A seleção de parâmetros e seus intervalos para otimização dependem não apenas de sistemas de reação, mas também de fatores econômicos e práticos (OSÓRIO et al., 2001). Normalmente, quanto maior o tempo de reação e quanto maior a proporção de enzima, maior será o rendimento esperado do produto. No entanto, tempos de reação mais baixos e/ou menores proporções de enzimas são mais utilizados por razões econômicas e práticas. A temperatura mais alta aumentará a taxa de reação de acordo com a lei de Arrhenius. No entanto, as meias-vidas da enzima diminuirão com o aumento das temperaturas. Todos esses fatores, não afetam apenas a produção, mas também influenciam o conteúdo de subprodutos. Portanto, para a escolha das condições reacionais todos esses fatores devem ser levados em consideração (SHIN; AKOH; LEE, 2009; OSÓRIO et al., 2009).

A enzima utilizada neste estudo é a Lipozyme TL IM, específica pelas posições *sn*-1 e *sn*-3, fornecida pela empresa Novozymes Latin America Ltda (Araucária, Paraná, Brasil). A Lipozyme TL IM é uma enzima apresentada sob a forma imobilizada em sílica, produzida por fermentação submersa de *Aspergillus oryzae* geneticamente modificado, onde o micro-organismo doador de gene que expressa a produção de lipase é o *Thermomyces lanuginosus* (ARAGÃO et al., 2009). De acordo com a ficha técnica da enzima (Anexo A), a Lipozyme TL IM é um produto granulado, seco, de cor branca, com tamanho de partícula de 0,3-1,0 mm, possui atividade declarada de 250 IUN/g (Unidade de Interesterificação/g) e temperatura ótima na faixa de 50 a 75 °C.

3.2.1.1 Aplicações da interesterificação enzimática

A principal aplicação da interesterificação enzimática refere-se à modificação das características físico-químicas e nutricionais de misturas entre óleos e gorduras. Ribeiro et al.

(2017) sintetizaram lipídios estruturados de baixo valor calórico e ricos em ácido behênico (C 22:0) e oleico (C 18:1), a partir de misturas de óleo de girassol e óleo de crambe (*Crambe abyssinica*) totalmente hidrogenado, nas proporções 60:40, 50:50, 40:60 e 30:70 (% m/m). A Lipozyme TL IM (Novozymes) foi utilizada por 3 h, na concentração de 7 % (m/m), em meio livre de solventes orgânicos. As bases lipídicas produzidas apresentaram características adequadas para aplicação como gordura para panificação e confeitaria.

Wirkowska-Wojdyla et al. (2016) obtiveram uma gordura adequada para ser aplicada em produtos de panificação a partir da interesterificação de uma mistura ternária contendo banha (70 %), óleo de canola (20 %) e óleo de peixe (10 %). Para isto, tais autores compararam as propriedades físico-químicas e térmicas de uma gordura interesterificada que constitui a formulação de biscoitos, com a gordura produzida a partir da reação de interesterificação enzimática em escala laboratorial. A interesterificação foi catalisada pela Lipozyme RM IM (Novozymes) na concentração de 8 % (m/m), 50 °C, durante 4 h. A incorporação dos óleos de canola e peixe à banha (tradicionalmente utilizada para cozinhar), aumentou consideravelmente o valor nutricional das gorduras interesterificadas, que mostraram-se adequadas para a formulação de produtos de panificação.

Paula et al. (2015) aplicaram a interesterificação enzimática com o objetivo de ajustar as propriedades físicas da gordura do leite para obter gorduras saudáveis com propriedades de textura adequadas para a indústria de alimentos. Uma mistura entre a gordura do leite (65 %) e o óleo de soja (35 %) foi interesterificada por dois tipos de lipases comerciais de grau alimentício: Novozym 435 (Novozymes) e a lipase de *Rhizopus orizae* (Biocatalysts). As bases lipídicas produzidas apresentaram maior espalhabilidade e maior conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados (AGPI) provenientes do óleo de soja.

Adhikari et al. (2010) produziram margarinas zero *trans* ricas em tocoferóis e fitoesteróis por meio da interesterificação de uma mistura formada por óleo da noz de pinhão e estearina de palma nas proporções de 40:60 e 30:70 (% m/m). A Lipozyme TL IM (Novozymes) foi utilizada na proporção de 30 % (m/m), por 24 h a 65 °C.

No caso de matrizes oleaginosas amazônicas, poucos estudos foram realizados. Speranza, Ribeiro e Macedo (2015) produziram lipídios estruturados que melhor atendem às características necessárias para aplicação nas indústrias cosmética e de alimentos através da interesterificação enzimática de uma mistura de óleo patauá e estearina de palma na proporção 70:30 (% m/m). Speranza, Ribeiro e Macedo (2016), também obtiveram bases lipídicas adequadas à formulação de cosméticos e produtos farmacêuticos através da interesterificação enzimática de uma mistura de óleo de buriti e gordura de murumuru na proporção 70:30 (% m/m).

m/m). Em ambos os estudos foram aplicados dois tipos de lipases, em três sistemas enzimáticos diferentes: um com a lipase comercial Lipozyme TL IM (Novozymes) na concentração de 2,5 % (m/m); um segundo com a lipase bruta do fungo *Rhizopus* sp. produzida por fermentação em estado sólido com um subproduto agroindustrial, nas concentrações de 2,5 % e 10 % (m/m); e um terceiro com uma mistura de ambas as lipases (1,5 % da lipase comercial + 1,5 % da lipase de *Rhizopus* sp).

3.3 VISCOSIDADE E DENSIDADE

O conhecimento do comportamento de propriedades físicas, tais como densidade e viscosidade, contribui para a otimização dos processos, tanto na obtenção quanto na industrialização de óleos e gorduras vegetais (CERIANI et al., 2008). A determinação experimental dessas propriedades exige equipamentos e pessoas especializadas, sendo os procedimentos necessários geralmente demorados e de custo elevado. Assim, a obtenção de modelos confiáveis que sejam capazes de prever tais propriedades em função da temperatura são de grande interesse prático para a indústria de alimentos, considerando a relevância dessas propriedades nas aplicações de engenharia para projetar ou avaliar sistemas e equipamentos envolvidos no processamento de óleos e gorduras vegetais (OLIVEIRA et al., 2016; SAHASRABUDHE et al., 2017). No entanto, existem poucos dados na literatura referentes à viscosidade e densidade de óleos e gorduras amazônicos e suas misturas, sendo esses em geral correlacionados somente em função da temperatura.

A viscosidade é um dos parâmetros reológicos necessários para o dimensionamento e seleção de bombas e tubulações para o manuseio de produtos fluidos, como os óleos vegetais. A viscosidade é a propriedade que caracteriza a resistência interna (atrito) de um fluido a seu próprio escoamento. A viscosidade pode ser expressa de duas formas diferentes: viscosidade absoluta ou dinâmica e viscosidade cinemática, que é obtida através da razão entre a viscosidade absoluta e a densidade do fluido (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004). A temperatura tem uma forte influência na viscosidade e na densidade de produtos fluidos, sendo verificada a redução dessas propriedades com o aumento de temperatura (SAHASRABUDHE et al., 2017).

3.3.1 Modelos para a predição da densidade e viscosidade

Vários trabalhos demonstraram experimentalmente a redução linear da densidade de óleos e gorduras com o aumento de temperatura, sendo comumente utilizado um modelo linear

simples para estimar a dependência da densidade com a temperatura (ESTEBAN et al., 2012; CERIANI et al., 2008; NOUREDDINI; TEOH; DAVIS CLEMENTS, 1992).

Outra abordagem comumente utilizada para a predição da densidade de óleos e gorduras, com base na composição de ácidos graxos, é a abordagem sugerida por Halvorsen, Mammel e Clements (1993). Esse modelo se baseia no uso da equação de Rackett modificada para a modelagem da densidade de ácidos graxos, empregando os valores de suas propriedades críticas. A partir da densidade de cada ácido graxo é possível prever a densidade de óleos ou gorduras conhecendo-se a sua composição em ácidos graxos. A equação de Rackett modificada requer o conhecimento das propriedades críticas e de um parâmetro empírico Z_{RA} , o parâmetro de Rackett. Valores dos parâmetros para diversos ácidos graxos foram tabelados por Halvorsen, Mammel e Clements (1993).

Os modelos de Arrhenius, Andrade, Andrade modificado, Lei da potência e William-Landel-Ferry (WLF) são frequentemente utilizados para prever a dependência da viscosidade de óleos e gorduras com a temperatura (FASINA et al., 2006; ROJAS; COIMBRA; TELIS-ROMERO, 2013; OLIVEIRA et al., 2016).

No modelo de Arrhenius, o efeito da temperatura sobre a viscosidade pode ser descrito mediante uma equação análoga à equação de Arrhenius e indica a tendência geral observada de uma diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura. De modo geral, quanto maior for a energia de ativação, maior será o efeito da temperatura sobre a viscosidade (OLDSWORTH, 1971). E a energia de ativação do fluxo está relacionada à flexibilidade das cadeias moleculares e às interações entre moléculas e indica a barreira de energia que deve ser superada antes que o processo do fluxo primário possa ocorrer. O conhecimento da energia de ativação é muito útil em aplicações de engenharia, como por exemplo, nas operações de bombeamento de óleos em determinada temperatura (FASINA et al., 2008).

No modelo de Andrade, o parâmetro B está relacionado com a energia livre de ativação para escoamento (ΔG_{vis}). O valor desta energia depende das forças interativas entre as moléculas de um fluido, portanto quanto mais viscoso for um fluido, maior será o valor ΔG_{vis} , por conseguinte, maior será o valor de B (OLIVEIRA et al., 2016).

Com relação ao modelo WLF, sua estrutura matemática implica em uma região quase linear onde se aproxima da temperatura de referência. Desta forma, o estabelecimento da sua validade como modelo cinemático e a determinação significativa de suas constantes requerem dados dispersos por uma amplitude de temperatura, principalmente com resultados experimentes em dispersão (PELEG, 1992). Segundo Fasina et al. (2008), os modelos William-

Landel-Ferry e Lei da Potência têm sido utilizados para projetar ou avaliar sistemas e equipamentos que estão envolvidos no armazenamento, manuseio e processamento de óleos vegetais, tais como, amêndoa, canola, milho, semente de uva, avelã, oliva, amendoim, cártamo, gergelim, soja, girassol e noz.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

Os óleos de pracaxi e maracujá, e a gordura de cupuaçu brutos, obtidos por prensagem a frio, foram adquiridos da empresa Amazon Oil Industry (Ananindeua, Brasil); e a estearina de palma refinada foi doada pela empresa Companhia Refinadora da Amazônia - CRA (Belém, Brasil). Os óleos e as gorduras foram armazenados em recipientes plásticos de 500 mL e mantidos sob refrigeração (4 °C) até o momento do uso.

4.2 ENZIMA

As reações de interesterificação enzimática foram catalisadas pela lipase comercial, purificada e imobilizada, Lipozyme TL IM (*Thermomyces lanuginosus*, sn-1,3 específica, com atividade específica de 250 UNI/g: UNI = Unidade de Interesterificação, densidade de 0,4 g/mL, pH ótimo na faixa de 6 a 8, e temperatura ótima entre 50 a 75 °C). A Lipozyme TL IM foi doada pela Novozymes Latin America Ltda. (Araucária, Brasil), e foi armazenada sob refrigeração (4 °C).

4.3 PREPARO DAS MISTURAS BINÁRIAS

As misturas de óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu (PC), óleo de pracaxi/estearina de palma (PE) e óleo de maracujá/estearina de palma (ME) foram preparadas nas proporções 40:60, 50:50, 60:40 e 70:30 (% m/m). A definição das proporções das misturas binárias foi baseada nos estudos descritos por Siew, Cheah e Tang (2007), Bezerra et al. (2017) e Ribeiro et al. (2017). O objetivo de estudar diferentes proporções óleo/gordura foi obter bases lipídicas com propriedades diferenciadas e ampliar o potencial de aplicação na indústria. As amostras puras foram completamente fundidas a temperatura de 60 °C em banho termostático (MA 127, Marconi, Brasil), pesadas em balança semi-analítica (BK 4000, Gehaka, Brasil) nas proporções selecionadas e misturadas em béquer. Em seguida, foram mantidas em banho-maria à 60 °C por 5 min com agitação de 150 rpm em agitador magnético (752A, Fisatom, Brasil) para a completa homogeneização. As misturas binárias obtidas foram transferidas para recipientes plásticos lacrados e armazenadas sob refrigeração (4 °C) até as análises.

4.4 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TECNOLÓGICAS DE MISTURAS BINÁRIAS ENZIMATICAMENTE INTERESTERIFICADAS

A reação de interesterificação enzimática foi utilizada como método de modificação das propriedades de misturas de óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu (PC) e óleo de pracaxi/estearina de palma (PE) para a produção de gorduras especiais para aplicações alimentícias. Para a realização desse estudo foram determinadas as propriedades físico-químicas e tecnológicas das misturas antes e após a interesterificação enzimática. Esse estudo compõe o artigo de pesquisa intitulado: “*Physicochemical and technological properties of pracaxi oil, cupuassu fat and palm stearin blends enzymatically interesterified for food applications*”. O resumo das etapas realizadas nesse estudo são apresentadas através do fluxograma contido no Apêndice A (Artigo 1).

4.4.1 Caracterização das matérias-primas e das misturas binárias

4.4.1.1 Composição em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos foi obtida pela cromatografia gasosa (CG) de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES), com base no método proposto por Rodrigues, Darnet e Silva (2010). Os ésteres metílicos foram preparados através da saponificação e esterificação com hidróxido de potássio em metanol (0,1 mol/L) e ácido clorídrico em metanol (0,12 mol/L). Os FAMES foram extraídos com hexano e identificados utilizando CG (CP 3380, Varian, EUA) equipado com um detector de ionização de chama (FID) e com uma coluna capilar CP-Sil 88 (comprimento 60 m, diâmetro interno 0,25 mm, espessura 0,25 mm; Varian Inc., EUA). As condições de operação foram: hélio como gás de arraste com vazão de 0,9 mL/min, um detector FID a 250 °C, um injetor (split razão de 1:100) a 245 °C, e um volume de injeção de 1 µL. A temperatura programada da coluna: 4 min a 80 °C e um aumento subsequente a 220 °C a 4 °C/min. Os picos de ácidos graxos individuais foram identificados por comparação dos tempos de retenção com os de misturas conhecidas de padrão de ácidos graxos (74X Nu-check-prep, Inc., EUA), executados sob as mesmas condições operacionais. Os resultados foram expressos em percentagem relativa do total de ácidos graxos.

4.4.1.2 Índice de iodo e saponificação

Os índices de iodo (II) (Equação 1) e de saponificação (IS) (Equação 2) foram calculados a partir da composição em ácidos graxos, de acordo com os métodos Cd 1c-85 e Cd 3a-94, respectivamente (AOCS, 2004).

$$\begin{aligned} \text{II} = & (\text{C16:1} \times 0,95) + (\text{C18:1} \times 0,86) + (\text{C18:2} \times 1,732) + (\text{C18:3} \times 2,616) \\ & + (\text{C20:1} \times 0,785) + (\text{C22:1} \times 0,723) \end{aligned} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\text{IS} = \frac{3 \times 56,1 \times 1000}{[(\text{MM} \times 3) + 92,09] - (3 \times 18)} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde, C16:1, C18:1, C18:2, C18:3, C20:1 e C22:1 são as massas percentuais relativas dos ácidos palmitoleico, oleico, linoleico, α -linolênico, eicosenóico e docosenóico, respectivamente; MM é a massa molecular média de todos os ácidos graxos na amostra; 56,1 é a massa molecular do KOH e 92,09 é a massa molecular do glicerol.

4.4.1.3 Índice de aterogenicidade e trombogenicidade

A qualidade nutricional das amostras foi avaliada através dos índices de aterogenicidade (IA) (Equação 3) e trombogenicidade (IT) (Equação 4) (ULBRICHTH; SOUTHGATE, 1991).

$$\text{IA} = \frac{\text{C12:0} + 4 \times \text{C14:0} + \text{C16:0}}{\sum \text{AGMI} + \sum \text{AG}\omega 6 + \sum \text{AG}\omega 3} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$\text{IT} = \frac{\text{C14:0} + \text{C16:0} + \text{C18:0}}{(0,5 \times \sum \text{AGMI}) + (0,5 \times \sum \text{AG}\omega 6) + (3 \times \sum \text{AG}\omega 3)} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde, C12:0, C14:0, C16:0 e C18:0, são as massas percentuais relativas dos ácidos láurico, mirístico, palmítico e esteárico, respectivamente; AGMI é a massa percentual relativa de ácidos graxos monoinsaturados; e $\text{AG}\omega 6$ e $\sum \text{AG}\omega 3$ são as massas percentuais relativas de ácidos graxos poliinsaturados ômega-6 e ômega-3, respectivamente.

4.4.1.4 Composição em triacilgliceróis teórica

A composição em triacilgliceróis (TAGs) foi calculada pelo método proposto por Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995), usando o software on-line PrÓleos. Neste método, um modelo de distribuição aleatória (sem preferência para posição *sn*-1,3 e *sn*-2) dos ácidos graxos nas moléculas de TAGs foi usado, portanto, apenas a composição em ácidos graxos foi necessária para o cálculo. Para a predição, foram utilizados os valores médios de ácidos graxos com mais de 1 % da composição total, e os TAGs em níveis preditos abaixo de 0,5 % do total foram excluídos, conforme descrito por Speranza, Ribeiro e Macedo (2016). O detalhamento do software utilizado para a predição da composição em TAGs é apresentado no Apêndice B.

4.4.2 Interesterificação enzimática

A reação de interesterificação enzimática foi catalisada pela enzima Lipozyme TL IM na concentração de 5 % (m/m). Antes do uso, a lipase foi mantida a 40 °C por 30 min em estufa à vácuo (MA 030/12, Marconi, Brasil) para sua ativação, conforme descrito por Speranza, Ribeiro e Macedo (2015). Os frascos contendo as misturas binárias foram transferidos para um banho termostático (MA 127, Marconi, Brasil) a temperatura de 60 °C, até a completa fusão das amostras. Em seguida, as misturas foram transferidas para frascos Erlenmeyer de vidro de 250 mL com tampa e a enzima ativada, pesada em balança analítica (AY220, Shimadzu, Japão), foi adicionada diretamente à mistura juntamente com gás nitrogênio para minimizar os efeitos de oxidação nas misturas. Os frascos foram fechados e transferidos para um agitador orbital (Luca-223, Lucadema, Brasil) com agitação de 150 rpm, a 60 °C, durante 5 h. As condições operacionais utilizadas na interesterificação enzimática foram baseadas em testes preliminares e nos estudos de Silva et al. (2009) e Jeyarani e Reddy (2010). Após a conclusão da reação, as misturas interesterificadas foram imediatamente filtradas sob vácuo através de papel de filtro Whatman nº 4 para a separação das enzimas utilizadas. Em seguida, foram novamente filtradas sob vácuo através de papel de filtro contendo sulfato de sódio anidro para remover a umidade e vestígios de partículas do biocatalisador. O teor de ácidos graxos livres (AGL) das misturas imediatamente após a reação de interesterificação foi determinado de acordo com o método Ca 5a-40, e expresso como % de ácido oleico (AOCS, 2004).

4.4.2.1 Remoção dos ácidos graxos livres

As amostras interesterificadas foram purificadas através da neutralização e remoção dos AGL de acordo com o método descrito por Long et al. (2003). A amostra interesterificada (30 g) foi transferida para um frasco Erlenmeyer de 250 mL e foram adicionados 50 mL de acetona:etanol (1:1 v/v), sendo em seguida homogeneizada. Essa mistura foi então titulada com NaOH 0,1 mol/L, utilizando fenolftaleína como indicador. A amostra foi então transferida para um funil de separação, e a fase inferior, contendo os AGL foi descartada. A fase oleosa foi lavada com água destilada a 60 °C para remover os vestígios de NaOH e em seguida foi filtrada à vácuo em uma camada de sulfato de sódio anidro para remoção dos vestígios de umidade.

4.4.3 Caracterização físico-química das misturas binárias

4.4.3.1 Teor de ácidos graxos livres

O teor de AGL foi determinado de acordo com o método oficial Ca 5a-40 (AOCS, 2004), utilizando um titulador potenciométrico automático (848 Titrino plus, Metrohm, Suíça). Os resultados foram expressos como % de ácido oleico para todas as amostras, exceto para a estearina de palma que foram expressos como % de ácido palmítico.

4.4.3.2 Índice de peróxido

O índice de peróxido foi determinado de acordo com o método Cd 8-53 (AOCS, 2004).

4.4.3.3 Ponto de fusão

O ponto de fusão foi determinado pelo método do tubo capilar aberto, imerso em água sob agitação e aquecimento, de acordo com o método Cc 1-25 (AOCS, 2004).

4.4.3.4 Índice de estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa foi determinada usando um sistema de análise de estabilidade oxidativa (873 Professional Biodiesel Rancimat, Metrohm, Suíça), de acordo com o método Cd 12b-92 (AOCS, 2004). O instrumento foi operado a 130 °C e o ar a um fluxo de 20 L/h foi

borbulhado através da amostra. A estabilidade oxidativa foi expressa como período de indução oxidativa (PI).

4.4.3.5 Conteúdo de gordura sólida e compatibilidade

O conteúdo de gordura sólida (CGS) foi analisado utilizando um espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) (Maran Ultra Bench Top NMR, Universal Systems, EUA). O método direto foi utilizado e as leituras foram determinadas em série nas temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35 e 40 °C, de acordo com o método Cd 16b-93 (AOCS, 2004). A partir desses dados, a compatibilidade das misturas foi avaliada através do diagrama de compatibilidade, que relaciona a proporção de gordura presente nas misturas e o CGS nas diferentes temperaturas (QUAST et al., 2013).

4.4.3.6 Consistência

A consistência foi determinada usando um analisador de textura automatizado controlado por microprocessador (QTS-25, Brookfield, EUA) operando em interface com um microcomputador, através do software Texture Pro®, versão 2.1. As misturas foram aquecidas em banho termostático (MA 127, Marconi, Brasil) na temperatura de 65 °C para fundir completamente os cristais e transferidas para recipientes de acrílico (diâmetro interno = 35 mm, altura = 50 mm). Os recipientes de acrílico com as misturas foram armazenados a temperatura de 5 °C em uma incubadora bacteriológica (347 CD, Fanem, Brasil) por 24 h e depois mantidas por mais 24 h nas temperaturas de análise (5 °C e 10 °C). A análise de consistência foi efetuada por meio de teste de penetração utilizando um probe cônico de acrílico com ponta não truncada e ângulo de 45°, nas condições descritas por D'Agostini, Ferraz e Gioielli (2000) (retorno ao início: distância = 10 mm; velocidade = 2 mm/s; tempo = 5 s; determinação da força de compressão em kgf). A consistência foi calculada como *yield value* (gf/cm²) de acordo com a Equação (5), conforme proposto por Haighton (1959).

$$C = K \times W/p^{1,6} \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde, *C* é o *yield value* em gf/cm²; *K* é o fator que depende do ângulo do cone (para o ângulo de 45°, *K* = 4700); *W* é peso total do sistema, em g (para penetrômetro de cone); *p* é a profundidade de penetração em 0,1 mm.

4.4.4 Determinação do polimorfismo, microestrutura cristalina e comportamento térmico

As amostras puras (óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu e estearina de palma) e as misturas na proporção com melhores propriedades tecnológicas para aplicação na indústria alimentícia foram analisadas e avaliadas quanto ao polimorfismo, microestrutura cristalina e comportamento térmico. A seleção das misturas com maior potencial de aplicação em produtos alimentícios foi realizada a partir da avaliação das propriedades físicas (ponto de fusão, CGS e consistência) e nutricionais obtidas para as misturas antes e após a interesterificação enzimática. Assim, as misturas PC e PE na proporção 70:30 (% m/m) foram selecionadas por melhor atenderem aos requisitos necessários para aplicação na elaboração de produtos alimentícios.

4.4.4.1 Difração de raios-X

A forma polimórfica dos cristais de gordura foi determinada de acordo com o método Cj 2-95 (AOCS, 2004). As análises foram realizadas em difratômetro Panalytical Empyrean, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e operando a 40 kV/40 mA. O difratograma foi coletado na faixa de 2θ de 5° a 40° , com tamanho de passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 2s. As amostras foram fundidas na temperatura de 80°C e resfriadas a 10°C em 20 min usando uma incubadora de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (SL-200, SOLAB, Brasil) e estabilizadas a 10°C por 24 h. As análises foram realizadas a 20°C . Formas polimórficas foram identificadas a partir de espaçamentos curtos característicos dos cristais. A forma α mostrou uma única linha de difração em $4,15 \text{ \AA}$. A forma β' é caracterizada por duas fortes linhas de difração em $3,8$ e $4,2 \text{ \AA}$, enquanto a forma β está associada a uma série de linhas de difração, uma proeminente em $4,6 \text{ \AA}$ e linhas de menor intensidade em $3,7$ e $3,8 \text{ \AA}$. Os teores de cristais do tipo β e β' nas amostras foram estimados pela intensidade relativa dos espaçamentos curtos em $4,2$ e $4,6 \text{ \AA}$ (ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996; AOCS, 2004).

4.4.4.2 Microscopia de luz polarizada

As amostras foram fundidas a 70°C e mantidas nessa temperatura por 30 minutos para destruir a memória cristalina, em seguida, $30 \mu\text{L}$ foram colocados em uma lâmina de vidro pré-aquecida e coberta com uma lamínula. As lâminas foram resfriadas a 25°C em 5 min usando uma incubadora DBO (NI 1703, Nova Instruments, Brasil) e mantidas nessa temperatura por

24 h. Após esse tempo, a morfologia dos cristais foi estudada em condições isotérmicas (25 °C) com um microscópio de luz polarizada (BX 51/BX 52, Olympus, EUA) acoplado a uma câmera digital (Canon PowerShot A620 de 7,1 megapixels). As imagens foram capturadas sob luz polarizada e com amplificação de 40x. A temperatura da lâmina foi mantida constante pelo controlador de temperatura *Microscope Hot Stage* (FP82, Mettler Toledo, EUA). A morfologia do cristal foi analisada usando o software de processamento de imagem digital Image J (National Institutes of Health, ver. 1.50i).

4.4.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras foram submetidas à análise térmica por calorimetria exploratória diferencial, que foi realizada com equipamento DSC (DSC-60 plus, Shimadzu, Japão). Aproximadamente 5 mg de amostra foi colocada em uma panela de alumínio fechada e aquecida da temperatura ambiente ($28,6 \pm 1,2$ °C) a 80 °C, a uma taxa de 5 °C/min (GOMES et al., 2020).

4.4.5 Análise estatística

Modelos de regressão linear múltipla (Equação 6) e quadrática (Equação 7) foram utilizados para analisar as propriedades obtidas para as misturas antes e após a interesterificação enzimática.

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 \quad \text{Eq. (6)}$$

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde, y = resposta; b = coeficientes gerados por regressão múltipla; x = proporção do componente.

As análises estatísticas foram realizadas por meio do software Statistica (StatSoft Inc., EUA), versão 8.0. As medidas foram realizadas em triplicata. Com o objetivo de verificar a existência de diferença significativa entre as amostras, as médias dos resultados foram submetidas à análise de variância (ANOVA one-way) seguida do teste post-hoc de Tukey, com nível de $p < 0,05$ considerado significativo. O software Statistica também foi utilizado para obtenção dos coeficientes do modelo de regressão múltipla, bem como níveis de significância e coeficientes de determinação.

4.5 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E PREDIÇÃO: DENSIDADE E VISCOSIDADE

As densidades e viscosidades das amostras puras (óleo de maracujá, óleo de pracaxi e estearina de palma) e das misturas binárias de óleo de maracujá/estearina de palma (ME) e de óleo de pracaxi/estearina de palma (PE) foram medidas e as amostras foram caracterizadas quanto à composição em ácidos graxos de acordo com o método descrito por Rodrigues, Darnet e Silva (2010). Este estudo compõe o artigo de pesquisa intitulado: “*Densities and viscosities of passion fruit and pracaxi seed oils, and its blends with palm stearin: experimental measurement and prediction*”. O resumo das etapas realizadas nesse estudo são apresentadas através do fluxograma contido no Apêndice A (Artigo 2).

As densidades foram determinadas em um densímetro de tubo vibratório (DMA-58, Anton Paar, Áustria), conectado a um banho termostático (Paar Physica model Viscotherm VT2, Anton Paar, Áustria). As viscosidades dinâmicas foram determinadas em diferentes temperaturas em um viscosímetro automático (AMV 200, Anton Paar, Áustria). Os dados experimentais foram medidos nas temperaturas de 303,15 K a 363,15 K em intervalos de 10 K, exceto para a estearina de palma, que apresenta ponto de fusão mais elevado ($51,13\text{ }^{\circ}\text{C} = 324,28\text{ K}$) e, portanto, as medidas foram realizadas a partir da temperatura 333,15 K. Cada registro foi replicado pelo menos quatro vezes com dois ângulos de inclinação diferentes (70° e 80°).

4.5.1 Modelagem Matemática

Modelos preditivos para a densidade e viscosidade foram testados neste trabalho. Os dados experimentais foram ajustados a modelos empíricos que relacionam a propriedade medida com a temperatura. Além disso, foi realizado o ajuste a modelos matemáticos que consideram a composição em ácidos graxos das amostras estudadas. As constantes dos modelos utilizados foram obtidas por análise de regressão não linear com o auxílio do software Origin Pro 2018 v9.5.1. A qualidade de ajuste dos dados experimentais aos modelos foi avaliada através dos seguintes parâmetros estatísticos: qui-quadrado (χ^2), raiz do erro quadrático médio (RMSE) e coeficiente de determinação (R^2).

4.5.1.1 Densidade

A densidade de óleos vegetais diminui linearmente com o aumento de temperatura (CERIANI et al., 2008; RODENBUSH; HSIEH; VISWANATH, 1999; SAHASRABUDHE et

al., 2017). Assim, a densidade em função da temperatura foi modelada utilizando-se um modelo linear simples, conforme apresentado na Equação 8.

$$\rho = A + BT \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde, ρ é a densidade (g/cm^3), T é a temperatura (K), A (g/cm^3) e B ($\text{g/cm}^3 \text{ K}$) são as constantes do modelo.

A densidade também foi predita pela Equação de Halvorsen (Equação 9), que se trata de uma modificação da equação de Rackett e é utilizada para estimar a densidade de óleos vegetais. O método proposto considera a composição de ácidos graxos das amostras, as propriedades críticas de cada componente e um fator de correção para contabilizar os TAGs (HALVORSEN; MAMMEL; CLEMENTS, 1993).

$$\rho = \frac{(\sum x_i MM_i)}{R \left(\sum \frac{x_i T_{c_i}}{P_{c_i}} \right) \left(\sum x_i Z_{RA_i} \right)^{\left[1 + (1 - T_r)^{2/7} \right]}} + F_c \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde, R é a constante do gás ideal ($\text{cm}^3 \text{ bar/molK}$), F_c é o fator de correção, e T_r é a temperatura reduzida (K). Para cada componente de ácido graxo, x_i é a fração molar, MM_i é a massa molar (g/mol), T_{c_i} é a temperatura crítica (K), P_{c_i} é a pressão crítica (bar), e Z_{RA_i} é o parâmetro Rackett. Os valores de MM_i , T_c , P_c , e Z_{RA} correspondentes a cada ácido graxo presente na composição das amostras utilizadas neste estudo são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Massa molar, propriedades críticas e parâmetros de Rackett dos ácidos graxos presentes nas amostras estudadas.

| Ácido graxo | MM_i (g/mol) | T_{c_i} (K)* | P_{c_i} (bar)* | Z_{RA_i} * |
|------------------------------|----------------|----------------|------------------|--------------|
| Ácido caprílico (C8:0) | 144,21 | 702,35 | 27,79 | 0,2488 |
| Ácido cáprico (C10:0) | 172,27 | 730,84 | 22,92 | 0,2441 |
| Ácido láurico (C12:0) | 200,32 | 756,21 | 19,22 | 0,2391 |
| Ácido mirístico (C14:0) | 228,38 | 779,07 | 16,35 | 0,2326 |
| Ácido pentadecanoico (C15:0) | 242,40 | 789,72 | 15,15 | 0,2298 |
| Ácido palmítico (C16:0) | 256,43 | 799,89 | 14,08 | 0,2267 |
| Ácido palmitoleico (C16:1) | 245,43 | 800,34 | 14,71 | 0,2290 |
| Ácido margárico (C17:0) | 270,46 | 809,64 | 13,12 | 0,2237 |
| Ácido esteárico (C18:0) | 284,49 | 819,00 | 12,25 | 0,2205 |

| | | | | |
|------------------------------------|--------|--------|-------|--------|
| Ácido oleico (C18:1) | 282,49 | 819,41 | 12,76 | 0,2230 |
| Ácido linoleico (C18:2) | 280,49 | 819,82 | 13,31 | 0,2255 |
| Ácido α -linolênico (C18:3) | 278,49 | 820,23 | 13,89 | 0,2284 |
| Ácido eicosanóico (C20:0) | 312,54 | 836,65 | 10,76 | 0,2149 |
| Ácido behênico (C22:0) | 340,59 | 853,06 | 9,52 | 0,2095 |
| Ácido lignocérico (C24:0) | 368,65 | 868,38 | 8,49 | 0,2040 |

*Obtido de Halvorsen, Mammel, e Clements (1993).

A temperatura reduzida (T_r) foi obtida usando a temperatura (T) em que a estimativa foi feita e uma média molar das temperaturas críticas como temperatura pseudocrítica (Equação 10) (HALVORSEN; MAMMEL; CLEMENTS, 1993).

$$T_r = \frac{T}{(\sum x_i T_{c_i})} \quad \text{Eq. (10)}$$

O fator de correção (F_c) varia de 0,02 a 0,04 e depende apenas do tipo de óleo, mais especificamente do peso molecular. Quando a massa molar do óleo ($MM_{\text{óleo}}$) foi inferior a 875 g/mol, o F_c foi calculado usando a Equação 11; no entanto, quando foi maior, a Equação 12 foi usada. A $MM_{\text{óleo}}$ foi calculada com base na composição de ácidos graxos usando a Equação (13) (HALVORSEN; MAMMEL; CLEMENTS, 1993).

$$F_c = 0,0236 + 0,000082 |875 - MM_{\text{óleo}}| \quad \text{Eq. (11)}$$

$$F_c = 0,0236 + 0,000098 |875 - MM_{\text{óleo}}| \quad \text{Eq. (12)}$$

$$MM_{\text{óleo}} = 3 \sum x_i MM_i + 38,0488 \quad \text{Eq. (13)}$$

4.5.1.2 Viscosidade

Os modelos empíricos apresentados na Tabela 6 foram aplicados para descrever a relação entre viscosidade (η) e a temperatura (T) das amostras estudadas. Os modelos aplicados

são frequentemente utilizados para descrever a relação entre a viscosidade e a temperatura de óleos vegetais (FASINA et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2016).

Tabela 6 - Modelos matemáticos utilizados para prever a viscosidade das amostras puras e das misturas em função da temperatura.

| Modelo | Equação | Referência |
|----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Andrade | $\ln \eta = A + \frac{B}{T}$ | Eq. (14) Valeri e Meirelles (1997) |
| Andrade modificado | $\ln \eta = A + B \ln T$ | Eq. (15) Tate et al. (2006) |
| Arrhenius | $\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{RT}$ | Eq. (16) Fasina et al. (2008) |
| Lei da potência | $\ln \eta = A(T - T_{ref})^B$ | Eq. (17) Fasina et al. (2008) |
| William-Landel-Ferry (WLF) | $\ln \eta = \frac{AT}{B + T}$ | Eq. (18) Fasina et al. (2006) |

η - viscosidade dinâmica (mPa.s); A e B – constantes do modelo; T - temperatura absoluta (K); E_a - energia de ativação (kJ/mol); R - constante universal dos gases (8,314 kJ/kg mol K); T_{ref} - temperatura de referência de 273,15 K.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TECNOLÓGICAS DE MISTURAS BINÁRIAS ENZIMATICAMENTE INTERESTERIFICADAS

5.1.1 Composição em ácidos graxos, índices de qualidade nutricional e perfil de TAGs

A Tabela 7 apresenta a composição de ácidos graxos, índices de iodo e saponificação, e índices de qualidade nutricional (IA e IT) do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu, estearina de palma e de suas respectivas misturas. A interesterificação não afeta a composição de ácidos graxos, pois o processo não altera o grau de saturação e não causa isomerização (SILVA et al., 2009; ZHAO et al., 2013; POOJARY; PASSAMONTI, 2020). Assim, a composição de ácidos graxos das misturas não foi determinada após o processo de interesterificação.

Os principais ácidos graxos presentes no óleo de pracaxi foram o ácido oleico (56,96 %), linoleico (18,30 %) e behênico (13,05 %). Resultados semelhantes foram encontrados por Lima et al. (2017) e Teixeira et al. (2020). Os ácidos oleico e linoleico são frequentemente majoritários em óleos vegetais como canola e soja (BEYZI et al., 2019). Já o ácido behênico não é comumente encontrado em altas concentrações em outros óleos vegetais (COSTA et al., 2014). E vem sendo utilizado em diversos estudos como componente funcional de lipídios estruturados mais saudáveis por apresentar baixa absorção e assim reduzir o valor calórico das gorduras que o contém (KOJIMA et al., 2010; KANJILAL et al., 2013; SILVA et al., 2019).

A gordura de cupuaçu continha os ácidos oleico (47,66 %), esteárico (24,21 %) e palmítico (10,02 %) como componentes principais. Composições semelhantes foram descritas por Alviárez et al. (2016) e Serra et al. (2019). Para a estearina de palma, os principais ácidos graxos presentes foram os ácidos palmítico (44,56 %), oleico (40,09 %) e linoleico (7,66 %), semelhante ao reportado por Speranza, Ribeiro e Macedo (2015).

As misturas apresentaram concentrações elevadas e semelhantes de ácidos graxos insaturados, representados principalmente pelos ácidos oleico (46,84 – 54,17 %) e linoleico (11,50 – 15,11 %). O ácido oleico possui maior resistência à degradação térmica e oxidativa em comparação aos AGPI e seu consumo está associado a importantes benefícios à saúde, como a diminuição dos níveis de colesterol total, colesterol LDL e apolipoproteína B (apoB), indicando uma redução do risco de doença cardíaca coronária (HUTH; FULGONI; LARSON, 2015; BOWEN et al., 2019; ROMANO et al., 2021).

Tabela 7 – Composição em ácidos graxos e índices de qualidade nutricional do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu, estearina de palma e de suas respectivas misturas.

| Ácido graxo (g/100 g) | PRA | CUP | EST | PC | | | | PE | | | |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | | | 40:60 | 50:50 | 60:40 | 70:30 | 40:60 | 50:50 | 60:40 | 70:30 |
| Caprílico (C8:0) | 0,10 ± 0,00 ^b | 0,06 ± 0,00 ^d | 0,05 ± 0,00 ^e | 0,08 ± 0,00 ^g | 0,08 ± 0,00 ^g | 0,09 ± 0,00 ^f | 0,09 ± 0,00 ^f | 0,07 ± 0,00 ^c | 0,11 ± 0,00 ^a | 0,08 ± 0,00 ^g | 0,09 ± 0,00 ^f |
| Cáprico (C10:0) | 0,10 ± 0,00 ^a | 0,07 ± 0,00 ^b | 0,07 ± 0,00 ^b | 0,08 ± 0,00 ^d | 0,08 ± 0,00 ^d | 0,08 ± 0,00 ^d | 0,09 ± 0,00 ^c | 0,08 ± 0,00 ^d | 0,10 ± 0,00 ^a | 0,09 ± 0,00 ^c | 0,09 ± 0,00 ^c |
| Láurico (C12:0) | 3,18 ± 0,01 ^a | 1,43 ± 0,00 ^f | 0,91 ± 0,00 ^g | 2,13 ± 0,01 ^e | 2,31 ± 0,01 ^c | 2,48 ± 0,02 ^h | 2,66 ± 0,00 ^b | 1,82 ± 0,00 ⁱ | 1,84 ± 0,00 ⁱ | 2,27 ± 0,02 ^d | 2,50 ± 0,02 ^h |
| Mirístico (C14:0) | 1,57 ± 0,01 ^f | 2,55 ± 0,01 ^a | 1,11 ± 0,01 ^k | 2,16 ± 0,02 ^b | 2,06 ± 0,01 ^c | 1,96 ± 0,01 ^d | 1,86 ± 0,01 ^e | 1,29 ± 0,00 ⁱ | 1,32 ± 0,00 ⁱ | 1,38 ± 0,00 ^h | 1,43 ± 0,01 ^g |
| Pentadecanoico (C15:0) | nd | 0,02 ± 0,00 ^c | 0,05 ± 0,00 ^a | 0,01 ± 0,00 ^d | 0,01 ± 0,00 ^d | 0,01 ± 0,00 ^d | 0,01 ± 0,00 ^d | 0,03 ± 0,00 ^b | nd | 0,02 ± 0,00 ^c | 0,02 ± 0,00 ^c |
| Palmitico (C16:0) | 2,36 ± 0,01 ^k | 10,02 ± 0,01 ^f | 44,56 ± 0,05 ^a | 6,95 ± 0,01 ^g | 6,19 ± 0,01 ^h | 5,42 ± 0,03 ⁱ | 4,65 ± 0,01 ^j | 27,68 ± 0,02 ^b | 24,44 ± 0,06 ^c | 19,24 ± 0,02 ^d | 15,02 ± 0,03 ^e |
| Palmitoleico (C16:1) | 0,10 ± 0,00 ^e | 0,18 ± 0,00 ^a | 0,12 ± 0,00 ^d | 0,15 ± 0,00 ^b | 0,14 ± 0,00 ^c | 0,13 ± 0,00 ^f | 0,13 ± 0,00 ^f | 0,11 ± 0,00 ^g | nd | 0,11 ± 0,00 ^g | 0,11 ± 0,00 ^g |
| Margárico (C17:0) | nd | nd | 0,10 ± 0,00 ^a | nd | nd | nd | nd | 0,06 ± 0,00 ^b | nd | 0,04 ± 0,00 ^c | 0,03 ± 0,00 ^d |
| Esteárico (C18:0) | 2,97 ± 0,01 ^k | 24,21 ± 0,04 ^a | 4,76 ± 0,01 ^f | 15,71 ± 0,02 ^b | 13,59 ± 0,03 ^c | 11,47 ± 0,04 ^d | 9,34 ± 0,01 ^e | 4,05 ± 0,01 ^g | 3,85 ± 0,01 ^h | 3,69 ± 0,01 ⁱ | 3,51 ± 0,01 ^j |
| Oleico (C18:1) | 56,96 ± 0,03 ^a | 47,66 ± 0,02 ^j | 40,09 ± 0,04 ⁱ | 51,38 ± 0,05 ^f | 52,31 ± 0,02 ^d | 53,24 ± 0,04 ^c | 54,17 ± 0,06 ^b | 46,84 ± 0,03 ^h | 47,70 ± 0,02 ^j | 50,21 ± 0,04 ^g | 51,90 ± 0,03 ^e |
| Linoleico (C18:2) | 18,30 ± 0,02 ^a | 6,97 ± 0,01 ^k | 7,66 ± 0,01 ^j | 11,50 ± 0,03 ⁱ | 12,63 ± 0,02 ^g | 13,77 ± 0,01 ^e | 14,90 ± 0,02 ^c | 11,92 ± 0,02 ^h | 13,15 ± 0,01 ^f | 14,04 ± 0,01 ^d | 15,11 ± 0,02 ^b |
| α-Linolênico (C18:3) | 1,10 ± 0,00 ^f | 5,47 ± 0,01 ^a | 0,35 ± 0,00 ^k | 3,72 ± 0,02 ^b | 3,29 ± 0,02 ^c | 2,85 ± 0,01 ^d | 2,41 ± 0,01 ^e | 0,65 ± 0,00 ⁱ | 0,68 ± 0,00 ⁱ | 0,80 ± 0,00 ^h | 0,88 ± 0,00 ^g |
| Eicosanóico (C20:0) | 0,21 ± 0,00 ^f | 0,35 ± 0,00 ^a | 0,19 ± 0,00 ^g | 0,30 ± 0,00 ^b | 0,28 ± 0,00 ^c | 0,27 ± 0,00 ^d | 0,25 ± 0,00 ^e | 0,20 ± 0,00 ^h | 0,19 ± 0,00 ^g | 0,20 ± 0,00 ^h | 0,20 ± 0,00 ^h |
| Behênico (C22:0) | 13,05 ± 0,04 ^a | 1,03 ± 0,01 ^b | nd | 5,84 ± 0,01 ^{b,c} | 7,04 ± 0,02 ^{a,b,c} | 8,24 ± 0,01 ^{a,c} | 9,44 ± 0,03 ^{a,c} | 5,22 ± 0,01 ^{b,c} | 6,60 ± 0,02 ^{a,b,c} | 7,83 ± 0,00 ^{a,c} | 9,13 ± 0,00 ^{b,c} |
| ΣAGS | 23,54 | 39,73 | 51,80 | 33,25 | 31,63 | 30,01 | 28,39 | 40,49 | 38,46 | 34,84 | 32,02 |
| ΣAGMI | 57,06 | 47,83 | 40,21 | 51,53 | 52,45 | 53,37 | 54,29 | 46,95 | 47,70 | 50,32 | 52,01 |
| ΣAGPI | 19,40 | 12,44 | 8,01 | 15,22 | 15,92 | 16,62 | 17,31 | 12,57 | 13,83 | 14,84 | 15,98 |
| II (g I ₂ /100 g) | 83,66 | 67,53 | 48,77 | 73,98 | 75,59 | 77,21 | 78,82 | 62,73 | 65,59 | 69,71 | 73,19 |
| IS (mg KOH/g) | 188,21 | 193,06 | 198,92 | 191,09 | 190,60 | 190,12 | 189,64 | 194,49 | 193,48 | 192,35 | 191,30 |
| IA | 0,15 | 0,36 | 1,04 | 0,27 | 0,24 | 0,23 | 0,21 | 0,58 | 0,51 | 0,42 | 0,34 |

| | | | | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| IT | 0,17 | 0,82 | 2,01 | 0,58 | 0,51 | 0,45 | 0,38 | 1,05 | 0,91 | 0,70 | 0,55 |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|

Médias na mesma linha seguidas de letras diferentes são significativamente diferentes ($p < 0,05$). nd – não detectado; PRA – óleo de pracaxi; CUP – gordura de cupuaçu; EST – estearina de palma; PC – mistura óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu; PE – mistura óleo de pracaxi/estearina de palma; AGS – ácidos graxos saturados; AGMI – ácidos graxos monoinsaturados; AGPI – ácidos graxos monoinsaturados; II – índice de iodo; IS – índice de saponificação; IA – índice de aterogenicidade; IT – índice de trombogenicidade.

A composição de ácidos graxos saturados de misturas interesterificadas é essencial para a estabilidade e funcionalidade exigidas das gorduras para aplicações em alimentos (RIBEIRO^b et al., 2009). No entanto, os impactos destes ácidos graxos nas propriedades nutricionais dos lipídios estruturados também devem ser considerados (BEZERRA et al., 2017). As misturas PE (32,02 – 40,49 %) apresentaram concentrações mais elevadas de ácidos graxos saturados do que as misturas PC (28,39 – 33,25 %). Sendo, o ácido esteárico majoritário para as misturas PC (9,34 – 15,71 %) e o ácido palmítico (15,02 – 27,68 %) para as misturas PE. Apesar de ser um ácido graxo saturado, o ácido esteárico não apresenta efeito aterogênico e seu consumo não altera significativamente os níveis de colesterol sérico e colesterol LDL, ao contrário da maioria dos ácidos graxos saturados (AHMADI; MARANGONI, 2009). Estas características demonstram o efeito nutricional positivo da utilização da gordura de cupuaçu na composição das misturas, pois sua particular composição de ácidos graxos possibilitou a obtenção de misturas com composições e teores de ácidos graxos saturados mais adequados do ponto de vista nutricional. Além disso, a adição de óleo de pracaxi às gorduras produziu misturas com teores de ácido behênico na faixa de 5,22 % a 9,44 %, característica especialmente interessante devido ao seu impacto neutro no teor de lipídios séricos (MOREIRA et al., 2017; PEREIRA et al., 2019).

O valor de iodo indica o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo ou gordura, quanto maior o número de ligações duplas presentes, maior será esse valor (SANTOS et al., 2020). Os valores de iodo nas amostras puras variaram de 48,77 a 83,66 g I₂/100 g, enquanto nas misturas variaram de 62,73 a 78,82 g I₂/100 g, sendo os maiores valores verificados para as misturas PC por serem as amostras com maiores teores de ácidos graxos insaturados. A adição de óleo de pracaxi às gorduras provocou aumento do índice de iodo. Este efeito está relacionado ao aumento na concentração de ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) e ácidos graxos poliinsaturados (AGPI), e conseqüente redução dos ácidos graxos saturados.

O valor de saponificação está relacionado ao comprimento médio da cadeia carbônica dos ácidos graxos que constituem o lipídeo. Este valor é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes. Sendo assim, os glicerídeos que apresentam ácidos graxos de cadeia curta possuem valores de saponificação maiores do que aqueles com ácidos graxos de cadeia longa (AKHTAR et al., 2009). A maioria dos óleos e gorduras vegetais apresentam índice de saponificação na faixa de 180 – 200 mg KOH/g, que é característico de lipídios com uma composição de ácidos graxos de alto peso molecular (IJEOMA; PRISCA, 2014). Assim, as amostras puras (188,21 – 198,92 mg KOH/g) e as misturas (189,64 – 194,49 mg KOH/g) apresentaram valores de saponificação característicos de lipídios contendo ácidos

graxos de alto peso molecular. Além disso, as misturas apresentaram índices de saponificação semelhantes, indicando equivalência entre o peso molecular médio dos lipídios que as constituem.

Os índices de qualidade nutricional (IA e IT) são frequentemente utilizados para a avaliação de óleos e gorduras, pois permitem uma melhor compreensão dos efeitos da composição de ácidos graxos na saúde humana. Para prevenir o aparecimento de doenças coronárias é desejável que os lipídios apresentem menores valores de IA e IT, pois representam maiores concentrações de ácidos graxos anti-aterogênicos e anti-trombogênicos; e conseqüentemente, maior será o potencial de inibição à agregação plaquetária (TURAN; SÖNMEZ; KAYA, 2007). Os menores valores de IA e IT foram obtidos para o óleo de pracaxi (IA = 0,15 e IT = 0,17) e para a gordura de cupuaçu (IA = 0,36 e IT = 0,82). Por sua vez, a estearina de palma (IA = 1,04 e IT = 2,01) foi a matéria-prima que apresentou os maiores valores para ambos os índices avaliados. Os melhores índices de qualidade nutricional da gordura de cupuaçu em comparação à estearina de palma estão relacionados, principalmente, à composição em ácidos graxos saturados destas gorduras. Além de apresentar menor teor de ácidos graxos saturados (39,73 %), a gordura de cupuaçu apresenta como ácido graxo saturado majoritário o ácido esteárico (24,21 %), que possui baixa absorção, impacto neutro nos níveis de colesterol e não apresenta efeito aterogênico (DIRIENZO et al., 2008).

A adição do óleo de pracaxi às gorduras provocou a redução do IA e IT, o que contribuiu para a melhora da qualidade nutricional das misturas. Além disso, a utilização da gordura de cupuaçu possibilitou a obtenção de misturas com índices de qualidade nutricional desejáveis do ponto de vista da saúde humana, pois sua particular composição em ácidos graxos, rica em ácidos graxos anti-aterogênicos e anti-trombogênicos, fornece características desejáveis do ponto de vista de qualidade nutricional. Dentre as gorduras utilizadas, a estearina de palma foi a matéria-prima que mais se destacou no que se refere à melhora da qualidade nutricional provocada pela adição de óleo de pracaxi. O IA da estearina de palma foi reduzido de 1,04 para 0,58 com a adição de 40 % de óleo. E o IT foi reduzido de 2,01 para 1,05 na mistura com adição de 40 % de óleo. Portanto, a adição de óleo de pracaxi às misturas tornou o perfil de ácidos graxos apropriado para o consumo humano, com maior potencial para a redução do risco de doenças coronarianas.

As Tabelas 8 e 9 apresentam os resultados da composição em TAGs teórica das amostras puras e das misturas não interesterificadas (NIE), calculada pelo método proposto por Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995). O óleo de pracaxi apresentou TAGs derivados principalmente do ácido oleico, seu principal ácido graxo, além dos ácidos linoleico e behênico. Em relação à

gordura de cupuaçu, os TAGs derivados dos ácidos oleico e esteárico foram as principais espécies de TAGs obtidas. E na estearina de palma, os TAGs derivados dos ácidos oleico e palmítico foram os majoritários.

Tabela 8 – Composição em TAGs (%) do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu e suas respectivas misturas.

| TAG | PRA | CUP | PC | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 40:60 | 50:50 | 60:40 | 70:30 |
| LaOSt (48:1 ^a) | - | 1,07 | 0,64 | 0,54 | 0,43 | 0,32 |
| MOP (48:1) | - | 0,82 | 0,49 | 0,41 | 0,33 | 0,25 |
| LaOO (48:2) | 3,40 | 1,05 | 1,99 | 2,23 | 2,46 | 2,70 |
| LaLO (48:3) | 2,19 | - | 0,88 | 1,09 | 1,31 | 1,53 |
| StPP (50:0) | - | 0,81 | 0,49 | 0,41 | 0,33 | 0,24 |
| StOM (50:1) | - | 1,99 | 1,19 | 1,00 | 0,80 | 0,60 |
| POP (50:1) | - | 1,60 | 0,96 | 0,80 | 0,64 | 0,48 |
| MOO (50:2) | 1,70 | 1,96 | 1,85 | 1,83 | 1,80 | 1,78 |
| MLO (50:3) | 1,09 | 0,57 | 0,78 | 0,83 | 0,88 | 0,94 |
| StPSt (52:0) | - | 1,97 | 1,18 | 0,98 | 0,79 | 0,59 |
| BeOLa (52:1) | 1,56 | - | 0,62 | 0,78 | 0,93 | 1,09 |
| StOP (52:1) | - | 7,73 | 4,64 | 3,87 | 3,09 | 2,32 |
| StLP (52:2) | - | 1,13 | 0,68 | 0,56 | 0,45 | 0,34 |
| POO (52:2) | 2,55 | 7,60 | 5,58 | 5,08 | 4,57 | 4,07 |
| PLO (52:3) | 1,64 | 2,22 | 1,99 | 1,93 | 1,87 | 1,81 |
| StLnP (52:3) | - | 0,89 | 0,53 | 0,44 | 0,35 | 0,27 |
| PLnO (52:4) | - | 1,74 | 1,05 | 0,87 | 0,70 | 0,52 |
| StStSt (54:0) | - | 1,58 | 0,95 | 0,79 | 0,63 | 0,47 |
| BeOM (54:1) | 0,78 | - | 0,31 | 0,39 | 0,47 | 0,55 |
| StOSt (54:1) | - | 9,34 | 5,60 | 4,67 | 3,73 | 2,80 |
| StOO (54:2) | 3,19 | 18,37 | 12,30 | 10,78 | 9,26 | 7,74 |
| StLSt (54:2) | - | 1,36 | 0,82 | 0,68 | 0,54 | 0,41 |
| OOO (54:3) | 20,26 | 12,05 | 15,33 | 16,15 | 16,97 | 17,80 |
| StLnSt (54:3) | - | 1,07 | 0,64 | 0,54 | 0,43 | 0,32 |
| StLO (54:3) | 2,05 | 5,36 | 4,03 | 3,70 | 3,37 | 3,04 |
| OLO (54:4) | 19,55 | 5,27 | 10,98 | 12,41 | 13,84 | 15,27 |
| StLnO (54:4) | - | 4,21 | 2,53 | 2,10 | 1,68 | 1,26 |

| | | | | | | |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|
| OLL (54:5) | 6,29 | 0,77 | 2,98 | 3,53 | 4,08 | 4,63 |
| OLnO (54:5) | 1,17 | 4,14 | 2,95 | 2,65 | 2,36 | 2,06 |
| StLnL (54:5) | - | 0,61 | 0,37 | 0,31 | 0,25 | 0,18 |
| LLL (54:6) | 0,67 | - | 0,27 | 0,34 | 0,40 | 0,47 |
| OLnL (54:6) | 0,75 | 1,21 | 1,03 | 0,98 | 0,93 | 0,89 |
| BeOP (56:1) | 1,17 | - | 0,47 | 0,58 | 0,70 | 0,82 |
| BeOSt (58:1) | 1,46 | 0,77 | 1,04 | 1,11 | 1,18 | 1,25 |
| BeOO (58:2) | 13,92 | 0,75 | 6,02 | 7,34 | 8,65 | 9,97 |
| BeLO (58:3) | 8,91 | - | 3,56 | 4,45 | 5,34 | 6,23 |
| BeLL (58:4) | 1,44 | - | 0,58 | 0,72 | 0,86 | 1,01 |
| BeOBe (62:1) | 3,19 | - | 1,28 | 1,59 | 1,91 | 2,23 |
| BeLBe (62:2) | 1,03 | - | 0,41 | 0,51 | 0,62 | 0,72 |

^aEm X:Y, X - número carbonos (exceto carbonos do glicerol), Y - número de duplas ligações. La - ácido láurico; M - ácido mirístico; P - ácido palmítico; St - ácido esteárico; O - ácido oleico; L - ácido linoleico; Ln - ácido α -linolênico; Be - ácido behênico; PRA - óleo de pracaxi; CUP - gordura de cupuaçu; PC - mistura óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu.

Tabela 9 – Composição em TAGs (%) do óleo de pracaxi, estearina de palma e suas respectivas misturas.

| TAG | PRA | EST | PE | | | |
|--------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 40:60 | 50:50 | 60:40 | 70:30 |
| MPP (46:0 ^a) | - | 0,72 | 0,43 | 0,36 | 0,29 | 0,22 |
| PPP (48:0) | - | 10,09 | 6,05 | 5,04 | 4,03 | 3,03 |
| MOP (48:1) | - | 1,25 | 0,75 | 0,62 | 0,50 | 0,37 |
| LaOO (48:2) | 3,40 | - | 1,36 | 1,70 | 2,04 | 2,38 |
| LaLO (48:3) | 2,19 | - | 0,88 | 1,09 | 1,31 | 1,53 |
| StPP (50:0) | - | 3,14 | 1,88 | 1,57 | 1,25 | 0,94 |
| POP (50:1) | - | 26,21 | 15,72 | 13,10 | 10,48 | 7,86 |
| PLP (50:2) | - | 5,03 | 3,02 | 2,52 | 2,01 | 1,51 |
| MOO (50:2) | 1,70 | 0,54 | 1,00 | 1,12 | 1,24 | 1,35 |
| MLO (50:3) | 1,09 | - | 0,44 | 0,55 | 0,66 | 0,77 |
| BeOLa (52:1) | 1,56 | - | 0,62 | 0,78 | 0,93 | 1,09 |
| StOP (52:1) | - | 5,43 | 3,26 | 2,72 | 2,17 | 1,63 |
| StLP (52:2) | - | 1,04 | 0,63 | 0,52 | 0,42 | 0,31 |
| POO (52:2) | 2,55 | 22,70 | 14,64 | 12,62 | 10,61 | 8,59 |

| | | | | | | |
|--------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| PLO (52:3) | 1,64 | 8,72 | 5,89 | 5,18 | 4,47 | 3,76 |
| PLL (52:4) | - | 0,84 | 0,50 | 0,42 | 0,33 | 0,25 |
| BeOM (54:1) | 0,78 | - | 0,31 | 0,39 | 0,47 | 0,55 |
| StOO (54:2) | 3,19 | 2,35 | 2,69 | 2,77 | 2,85 | 2,94 |
| OOO (54:3) | 20,26 | 6,55 | 12,04 | 13,41 | 14,78 | 16,15 |
| StLO (54:3) | 2,05 | 0,90 | 1,36 | 1,48 | 1,59 | 1,71 |
| OLO (54:4) | 19,55 | 3,78 | 10,09 | 11,66 | 13,24 | 14,82 |
| OLL (54:5) | 6,29 | 0,73 | 2,95 | 3,51 | 4,06 | 4,62 |
| OLnO (54:5) | 1,17 | - | 0,47 | 0,58 | 0,70 | 0,82 |
| LLL (54:6) | 0,67 | - | 0,27 | 0,34 | 0,40 | 0,47 |
| OLnL (54:6) | 0,75 | - | 0,30 | 0,38 | 0,45 | 0,53 |
| BeOP (56:1) | 1,17 | - | 0,47 | 0,58 | 0,70 | 0,82 |
| BeOSt (58:1) | 1,46 | - | 0,58 | 0,73 | 0,88 | 1,02 |
| BeOO (58:2) | 13,92 | - | 5,57 | 6,96 | 8,35 | 9,74 |
| BeLO (58:3) | 8,91 | - | 3,56 | 4,45 | 5,34 | 6,23 |
| BeLL (58:4) | 1,44 | - | 0,58 | 0,72 | 0,86 | 1,01 |
| BeOBe (62:1) | 3,19 | - | 1,28 | 1,59 | 1,91 | 2,23 |
| BeLBe (62:2) | 1,03 | - | 0,41 | 0,51 | 0,62 | 0,72 |

^aEm X:Y, X - número carbonos (exceto carbonos do glicerol), Y - número de duplas ligações. La - ácido láurico; M - ácido mirístico; P - ácido palmítico; St - ácido esteárico; O - ácido oleico; L - ácido linoleico; Ln - ácido α -linolênico; Be - ácido behênico; PRA - óleo de pracaxi; EST - estearina de palma; PE - mistura óleo de pracaxi/estearina de palma.

Os principais TAGs observados no óleo de pracaxi foram OOO (20,26 %), OLO (19,55 %) e BeOO (13,92 %). O perfil teórico de TAGs do óleo de pracaxi aqui descrito está de acordo com o obtido por Pereira et al. (2019) e Teixeira et al. (2020). Esses autores também aplicaram uma ferramenta computacional para estimar os perfis de TAGs do óleo de pracaxi. Na gordura de cupuaçu os TAGs presentes em maiores concentrações foram o StOO (18,37 %), OOO (12,05 %) e StOSt (9,34 %). E os principais TAGs presentes na estearina de palma foram o POP (26,21 %), POO (22,70 %) e PPP (10,09 %). Resultados semelhantes para a composição de TAGs da gordura de cupuaçu e da estearina de palma foram obtidos por Cohen e Jackix (2005) e Speranza, Ribeiro e Macedo (2015), respectivamente.

A Tabela 10 apresenta a composição quanto ao grau de insaturação dos TAGs das amostras puras e das misturas NIE. O aumento da proporção de óleo de pracaxi nas misturas provocou aumento dos TAGs do tipo tri-insaturados (III). Por sua vez, a adição das gorduras

em proporções crescentes contribuiu para o aumento da proporção de TAGs monoinsaturados (S₂I) e trissaturados (SSS).

Tabela 10 – Classes de TAGs (%) do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu, estearina de palma e suas respectivas misturas antes da interesterificação enzimática.

| TAG | PRA | CUP | EST | PC | | | | PE | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | 40:60 | 50:50 | 60:40 | 70:30 | 40:60 | 50:50 | 60:40 | 70:30 |
| SSS | - | 4,36 | 13,94 | 2,62 | 2,18 | 1,74 | 1,31 | 8,37 | 6,97 | 5,58 | 4,18 |
| S ₂ I | 9,18 | 27,76 | 38,96 | 20,33 | 18,47 | 16,61 | 14,75 | 27,05 | 24,07 | 21,09 | 18,11 |
| SI ₂ | 42,08 | 44,45 | 36,05 | 43,50 | 43,26 | 43,02 | 42,79 | 38,46 | 39,06 | 39,66 | 40,27 |
| III | 48,70 | 23,43 | 11,05 | 33,54 | 36,06 | 38,59 | 41,12 | 26,11 | 29,87 | 33,64 | 37,40 |

TAG - triacilglicerol; SSS - trissaturados; SSI - dissaturados monoinsaturados; SII - monossaturados diinsaturados; III – triinsaturados; PRA – óleo de pracaxi; CUP – gordura de cupuaçu; EST – estearina de palma; PC – mistura óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu; PE – mistura óleo de pracaxi/estearina de palma.

5.1.2 Caracterização das misturas antes e após a interesterificação enzimática

5.1.2.1 Teor de AGL e índice de peróxido

A Tabela 11 apresenta as propriedades físico-químicas das amostras puras e das misturas não interesterificadas (NIE) e interesterificadas enzimaticamente (IE). O teor de AGL e o índice de peróxido são parâmetros importantes para medir a qualidade de conservação de óleos e gorduras (OLIVEIRA et al., 2017). Como esperado, por se tratar de uma gordura refinada, a estearina de palma foi a amostra que apresentou menor acidez (0,19 %). Por sua vez, o óleo de pracaxi e a gordura de cupuaçu apresentaram valores mais elevados, iguais a 1,81 % e 4,06 %, respectivamente. Valores mais elevados de AGL são comuns para óleos e gorduras brutos da Amazônia, e podem estar relacionados às características ambientais e às condições de armazenamento das matérias-primas e dos produtos obtidos (RODRIGUES et al., 2005; PEREIRA et al., 2019; SERRA et al., 2019).

Durante a interesterificação as moléculas de triacilgliceróis (TAGs) são hidrolisadas, a fim de produzir ácidos graxos livres (AGL) e uma mistura de monoacilgliceróis e diacilgliceróis. Os ácidos graxos são então reorganizados na molécula de glicerol, provocando modificação na composição de TAG. Como nem todos os AGL participam do processo de interesterificação, eles podem se acumular na mistura reacional e aumentar o teor de AGL (SIVAKANTHAN; JAYASOORIYA; MADHUJITH, 2019). Como esperado, verificou-se que

o teor de AGL das misturas após a interesterificação enzimática (antes de terem sido submetidas à etapa final de remoção dos AGL) aumentou significativamente ($p < 0,05$) (Tabela 12), em comparação às misturas NIE. Resultados semelhantes também foram relatados por outros pesquisadores (KOWALSKI et al., 2004; KHATOON; KHAN; JEYARANI, 2012; GHAZALI et al., 2015).

Os teores de AGL das misturas PC e PE interesterificadas (após a etapa de remoção dos AGL) (Tabela 11) variaram de 0,21 a 0,28 % e 0,14 a 0,25 %, respectivamente. Esses resultados indicam que todas as misturas, apesar de terem sido formuladas com pelo menos uma matéria-prima bruta, produziram bases lipídicas com baixos valores de acidez e dentro do limite máximo de 0,3 % (0,6 mg KOH/g) estabelecido pelo Codex Alimentarius (2005). Os baixos valores de AGL das misturas IE possibilitam sua aplicação direta na elaboração de produtos na indústria de alimentos, pois esta característica elimina a necessidade da etapa de desacidificação/neutralização, geralmente aplicada a óleos e gorduras brutas durante o refino, reduzindo assim uma etapa do processo.

O valor de peróxido máximo para óleos e gorduras refinados deve ser de 10 meq/kg, e para óleos e gorduras brutas deve ser de 15 meq/kg (Codex Alimentarius, 2005). Portanto, todas as amostras puras e misturas estão em concordância com o padrão estabelecido. Após a interesterificação, a maioria das misturas não apresentou alterações significativas ($p > 0,05$) no valor de peróxido quando comparadas com as respectivas misturas antes da reação.

Tabela 11 – Propriedades físico-químicas do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu, estearina de palma e de suas respectivas misturas antes e após a interesterificação enzimática.

| Propriedades | PRA | CUP | Óleo de pracaxi/Gordura de cupuaçu | | | | | | | |
|---------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | | 40:60 | | 50:50 | | 60:40 | | 70:30 | |
| | | | NIE | IE | NIE | IE | NIE | IE | NIE | IE |
| AGL (%) | 1,81 ± 0,03 ^f | 4,06 ± 0,01 ^a | 3,19 ± 0,00 ^b | 0,22 ± 0,00 ^g | 2,97 ± 0,02 ^c | 0,26 ± 0,04 ^g | 2,70 ± 0,02 ^d | 0,21 ± 0,00 ^g | 2,51 ± 0,05 ^e | 0,28 ± 0,05 ^g |
| Peróxido (meq/kg) | 12,66 ± 0,35 ^a | 3,87 ± 0,29 ^b | 8,55 ± 0,22 ^e | 8,89 ± 0,41 ^{d,e} | 9,31 ± 0,14 ^{d,g} | 9,78 ± 0,19 ^{f,g} | 9,97 ± 0,11 ^{f,g} | 10,45 ± 0,16 ^f | 11,20 ± 0,19 ^c | 11,80 ± 0,18 ^c |
| Ponto de fusão (°C) | 18,37 ± 0,15 ^d | 29,63 ± 0,21 ^f | 23,37 ± 0,06 ^b | 28,97 ± 0,81 ^f | 21,77 ± 0,12 ^g | 34,10 ± 0,17 ^a | 21,13 ± 0,23 ^g | 36,03 ± 0,12 ^e | 19,60 ± 0,17 ^c | 36,80 ± 0,17 ^e |
| PI (h) | 2,32 ± 0,25 ^e | 3,60 ± 0,70 ^{a,b} | 3,85 ± 0,13 ^a | 2,08 ± 0,06 ^{e,f} | 3,45 ± 0,18 ^{b,c} | 2,16 ± 0,05 ^{e,f} | 3,26 ± 0,10 ^{c,d} | 2,19 ± 0,06 ^{e,f} | 3,02 ± 0,01 ^d | 1,95 ± 0,05 ^f |

| Propriedades | PRA | EST | Óleo de pracaxi/Estearina de palma | | | | | | | |
|---------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | | | 40:60 | | 50:50 | | 60:40 | | 70:30 | |
| | | | NIE | IE | NIE | IE | NIE | IE | NIE | IE |
| AGL (%) | 1,81 ± 0,03 ^a | 0,19 ± 0,02 ^{g,h} | 0,73 ± 0,04 ^e | 0,14 ± 0,03 ^h | 0,85 ± 0,04 ^d | 0,23 ± 0,02 ^{g,h} | 1,10 ± 0,05 ^c | 0,19 ± 0,01 ^{g,h} | 1,23 ± 0,04 ^b | 0,25 ± 0,02 ^f |
| Peróxido (meq/kg) | 12,66 ± 0,35 ^a | 2,92 ± 0,39 ^d | 6,63 ± 0,12 ^h | 7,12 ± 0,20 ^h | 8,07 ± 0,14 ^c | 8,73 ± 0,23 ^g | 8,91 ± 0,17 ^{f,g} | 9,40 ± 0,12 ^{e,f} | 9,60 ± 0,09 ^e | 10,33 ± 0,23 ^b |
| Ponto de fusão (°C) | 18,37 ± 0,15 ^g | 51,13 ± 0,29 ^a | 47,70 ± 0,17 ^b | 28,93 ± 0,76 ^f | 46,17 ± 0,75 ^c | 32,23 ± 0,12 ^h | 44,50 ± 0,30 ^d | 32,20 ± 0,36 ^h | 39,73 ± 0,06 ^e | 32,03 ± 0,23 ^h |
| PI (h) | 2,32 ± 0,25 ^b | 6,51 ± 0,01 ^a | 4,34 ± 0,36 ^d | 3,62 ± 0,45 ^{c,e,f} | 4,18 ± 0,06 ^{d,e} | 3,28 ± 0,06 ^{c,f} | 4,01 ± 0,09 ^{d,e} | 3,15 ± 0,08 ^f | 3,82 ± 0,02 ^{c,d,e} | 3,03 ± 0,12 ^f |

Médias na mesma linha seguidas por letras diferentes são significativamente diferentes ($p < 0,05$). PRA – óleo de pracaxi; CUP – gordura de cupuaçu; EST – estearina de palma; NIE – misturas antes da interesterificação; EIE – misturas após a interesterificação; AGL – teor de ácidos graxos livres; PI – período de indução oxidativa.

Tabela 12 – Teor de ácidos graxos livres (%) das misturas antes e após a interesterificação enzimática.

| Mistura | % m/m | AGL (%) | | |
|---------|-------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| | | NIE | Interesterificação | |
| | | | Antes da remoção dos AGL | Após a remoção dos AGL |
| PC | 40:60 | 3,19 ± 0,00 ^{b,B} | 6,25 ± 0,01 ^{a,A} | 0,22 ± 0,00 ^{c,d,C} |
| | 50:50 | 2,97 ± 0,02 ^{c,B} | 5,78 ± 0,02 ^{b,A} | 0,26 ± 0,04 ^{b,C} |
| | 60:40 | 2,70 ± 0,02 ^{d,B} | 5,47 ± 0,04 ^{c,A} | 0,21 ± 0,00 ^{c,C} |
| | 70:30 | 2,51 ± 0,05 ^{e,B} | 5,25 ± 0,12 ^{d,A} | 0,28 ± 0,05 ^{d,C} |
| PE | 40:60 | 0,73 ± 0,04 ^{i,B} | 3,37 ± 0,02 ^{f,A} | 0,14 ± 0,03 ^{a,C} |
| | 50:50 | 0,85 ± 0,04 ^{i,B} | 3,41 ± 0,01 ^{f,A} | 0,23 ± 0,02 ^{d,C} |
| | 60:40 | 1,10 ± 0,05 ^{h,B} | 3,40 ± 0,01 ^{f,A} | 0,19 ± 0,01 ^{b,C} |
| | 70:30 | 1,23 ± 0,04 ^{g,B} | 3,67 ± 0,07 ^{e,A} | 0,25 ± 0,02 ^{d,C} |

Médias seguidas de diferentes letras, minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas, são significativamente diferentes ($p < 0,05$). NIE – misturas antes da interesterificação; PC – misturas óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu; PE – misturas óleo de pracaxi estearina de palma.

5.1.2.2 Ponto de fusão

O ponto de fusão é uma propriedade física utilizada para a caracterização de óleos e gorduras. Essa propriedade varia com o comprimento da cadeia de ácidos graxos, grau de insaturação e distribuição regioespecífica dos ácidos graxos nos TAGs (GUEDES et al., 2013). O óleo de pracaxi (18,37 °C) apresentou ponto de fusão significativamente menor ($p < 0,05$) do que a gordura de cupuaçu (29,63 °C) e a estearina de palma (51,13 °C), como mostra a Tabela 11.

O ponto de fusão das misturas NIE variou de 19,60 °C a 23,37 °C para as misturas PC, enquanto as misturas PE apresentaram maiores temperaturas de fusão, na faixa de 39,73 °C a 47,70 °C. O aumento da proporção de óleo de pracaxi provocou a diminuição do ponto de fusão, devido à incorporação dos AGMI e AGPI presentes no óleo.

As misturas PC apresentaram ponto de fusão significativamente maiores ($p < 0,05$) após a interesterificação quando comparadas com suas respectivas misturas NIE, na faixa de 28,97 °C a 36,80 °C. Comportamento semelhante foi obtido por Yassin et al. (2003) para misturas de oleína de palma e ácido esteárico, interesterificadas usando a lipase não específica PS-C (*Pseudomonas cepacia*). Esses autores atribuíram esse efeito à formação de novos TAGs com maiores temperaturas de fusão, principalmente tripalmitina (PPP) e dipalmitostearina (PPS). Por sua vez, as misturas PE IE apresentaram ponto de fusão significativamente menores ($p < 0,05$) em comparação com suas respectivas misturas NIE, na faixa de 28,93 °C a 32,03 °C.

Resultados semelhantes foram relatados por Siew, Cheah e Tang (2007), ao realizarem a interesterificação catalisada por Lipozyme TL IM de misturas de óleo de canola e estearina de palma. O efeito de diminuição do ponto de fusão após a interesterificação foi relacionado à redução do conteúdo de TAGs de alto e baixo ponto de fusão, do tipo SSS e III, respectivamente. E aumento da proporção de TAGs S₂I e diinsaturados (SI₂), que apresentam pontos de fusão intermediários, produzindo misturas com pontos de fusão mais baixos (SILVA et al., 2009).

O ponto de fusão de qualquer sistema lipídico usado como *shortening*, como as margarinas, deve estar abaixo da temperatura corporal, a fim de evitar a desagradável sensação cerosa durante o consumo (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002). Antes da interesterificação, apenas as misturas PC atendiam esse critério. Por outro lado, após a interesterificação enzimática todas as misturas apresentaram pontos de fusão abaixo de 37 °C, indicando que elas se fundem completamente na boca e podem ser aplicadas diretamente como *shortenings*.

5.1.2.3 Estabilidade oxidativa

Segundo Ramadan e Mörsel (2004), a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras depende de sua composição de ácidos graxos e da presença de compostos antioxidantes. O óleo de pracaxi (2,32 h) foi a amostra que apresentou menor período de indução (Tabela 11). Isso pode ser atribuído ao maior teor de ácidos graxos insaturados presente, o que o torna mais susceptível a alterações oxidativas (CHOE; MIN, 2006; SENGUPTA; GHOSH; BHATTACHARYYA, 2015). E ainda, ao maior valor de peróxido (12,66 meq/kg), pois estes compostos pertencem ao grupo dos pró-oxidantes (GOMES; DELCURATOLO; PARADISO, 2008). Dessa forma, fica evidenciado que a aplicação das gorduras na formulação das misturas contribuiu para o aumento da vida de prateleira.

O PI das misturas IE foi menor ($p < 0,05$) em comparação às respectivas misturas NIE. Isso pode ser atribuído aos subprodutos formados durante a reação de interesterificação, como os AGL e acilglicerois parciais, que atuam como pró-oxidantes e induzem a autooxidação (SIVAKANTHAN; JAYASOORIYA; MADHUJITH, 2019). Resultados semelhantes foram reportados em estudos anteriores que avaliaram a estabilidade oxidativa de amostras submetidas à interesterificação enzimática (MADUKO; PARK; AKOH, 2008; JENNINGS; AKOH, 2009). Apesar disso, a maioria dos resultados obtidos para a estabilidade oxidativa das misturas NIE e IE foram superiores aos de outras opções de óleos e gorduras convencionais, como o óleo de girassol (0,88 h), óleo de soja (1,51 h), óleo de algodão (1,50 h), óleo de canola (1,85 h),

margarinas (2,20 h e 2,85 h), gorduras de confeitaria (2,0 h e 2,85 h), e gorduras para biscoitos (2,45 h) (ANWAR; BHANGER; KAZI, 2003).

5.1.2.4 Conteúdo de gordura sólida e compatibilidade

A Figura 2 apresenta os perfis de gordura sólida das misturas NIE e IE comparados aos perfis de margarinas mencionados por Gunstone, Harwood e Dijkstra (2007), e a Tabela 13 apresenta os valores de conteúdo de gordura sólida (CGS) obtidos em cada temperatura. De modo geral, o CGS das misturas PC IE foi maior que o de suas misturas iniciais correspondentes em todas as temperaturas, exceto a 10 °C. As modificações no perfil de CGS das misturas PC causadas pela interesterificação melhorou a plasticidade, pois aumentou a faixa de temperatura em que as misturas apresentam CGS. Antes da interesterificação essas misturas apresentavam-se completamente líquidas em temperaturas inferiores a 25 °C, e passaram a apresentar CGS em temperaturas de até 35 °C após a interesterificação, como mostra a Figura 2 (A). A plasticidade é uma propriedade desejável em muitos produtos, que podem ser utilizados sob temperaturas diversas sem que haja perda de consistência e da capacidade de aeração (GRIMALDI; GONÇALVES; ESTEVES, 2000). Por outro lado, foi observada a diminuição do CGS das misturas PE após a interesterificação em todas as temperaturas analisadas, tornando o perfil de CGS das misturas PE mais suaves.

A Tabela 14 apresenta os coeficientes de regressão múltipla para o CGS das misturas antes e após a interesterificação. Os resultados demonstraram que o teor de gordura sólida foi mais impactado pelas gorduras (b_2) do que pelo óleo de pracaxi (b_1), antes e após a interesterificação. Em geral, as interações binárias (b_{12}) entre os componentes das misturas antes e após a interesterificação apresentaram coeficientes com sinais negativos, que indicam interações monotéticas entre o óleo e as gorduras utilizadas, o que corresponde a incompatibilidade entre as gorduras no estado sólido e ocorrem quando TAGs de alto ponto de fusão são solubilizados nos componentes líquidos (RIBEIRO et al., 2009). As interações antagônicas nos sistemas lipídicos ocorrem devido às diferenças no tamanho molecular dos TAGs e nas formas polimórficas dos cristais, tornando mais difícil o empacotamento da rede cristalina. Efeitos eutéticos podem ser desejáveis se as misturas que apresentam este comportamento forem utilizadas para a formulação de margarinas e *shortenings*, pois este tipo de interação provoca o amolecimento desses produtos (NOOR LIDA et al., 2002).

O CGS tem implicações importantes nas características de margarinas, *spreads* e *shortenings* em várias temperaturas, e é a principal propriedade física para a avaliação das

possibilidades de aplicação de novas gorduras (WASSELL; YOUNG, 2007). O CGS de margarinas a 10 °C não deve ser superior a 32 % para que o produto apresente boa espalhabilidade em temperaturas de refrigeração (LIDA et al., 2002). Antes da interesterificação, apenas as misturas PC 60:40 (28,52 %), PC 70:30 (25,49 %) e PE 70:30 (21,15 %) atendiam a esse critério. Por sua vez, após a interesterificação apenas a mistura PC 40:60 (32,93 %) apresentava CGS ligeiramente acima do critério estabelecido, o que evidencia que as modificações provocadas pela interesterificação enzimática melhoraram a espalhabilidade das misturas em temperaturas de refrigeração.

A fim de evitar a produção de uma sensação cerosa na boca, as margarinas devem obrigatoriamente apresentar CGS abaixo de 3,5 % em 35 °C, de modo a fundir-se completamente à temperatura corporal (KARABULUT; TURAN; ERGIN, 2004). Antes da interesterificação, apenas as misturas PC atendiam a esse critério. Por outro lado, após a interesterificação todas as misturas apresentavam CGS dentro da faixa que garante a adequada fusão à temperatura corporal.

As bases lipídicas possuem boa resistência à exsudação de óleo se o CGS for maior que 10 % a 20 °C e menor que 4 % a 30 °C (O'BRIEN, 2004) Após a interesterificação as misturas PC 50:50, PC 60:40, PC 70:30, PE 60:40 e PE 70:30 possuíam essa característica.

As margarinas funcionais são caracterizadas por apresentarem baixos teores de ácidos graxos saturados e conseqüentemente reduzidas quantidades de gordura sólida (Figura 2 C e D). As margarinas do tipo “mesa” e “mesa macia” também possuem baixos teores de gordura sólida, porém superiores ao tipo funcional (Figura 2 E e F) (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007). As modificações causadas pela interesterificação enzimática tornaram o perfil de sólidos das misturas mais adequados para a elaboração de margarinas, como mostra a Figura 2. O aumento na inclinação das curvas de sólidos das misturas PC, aproximou o perfil de sólidos destas ao das margarinas. Assim como, a redução do conteúdo de gordura sólida das misturas PE.

As misturas PC IE apresentaram perfis de sólidos similares aos das margarinas funcional e de mesa macia, exceto na temperatura de refrigeração (10 °C), cujos teores mais elevados em relação a esses tipos de margarinas podem resultar em margarinas mais duras e consistentes. A mistura PE 70:30 NIE apresentou comportamento similar aos das margarinas funcional e de mesa macia até a temperatura de 25 °C. A mistura PE 40:60 IE apresentou perfil de sólidos semelhante ao da margarina de mesa, e as demais misturas PE IE (50:50, 60:40 e 70:30) apresentaram perfis de sólidos semelhantes aos das margarinas funcional e de mesa macia.

Os diagramas de compatibilidade são utilizados para prever as propriedades físico-químicas de uma mistura de dois componentes lipídicos independentes. Estes diagramas relacionam o CGS e a percentagem de gordura presente na mistura em diferentes temperaturas. No presente estudo, estes diagramas foram utilizados para avaliar a compatibilidade das misturas de óleo de pracaxi com gordura de cupuaçu e estearina de palma, antes e após a interesterificação enzimática (Figura 3).

A evolução linear do CGS nas diferentes temperaturas analisadas indica boa compatibilidade e estabilidade das bases lipídicas para uso tecnológico, principalmente para as misturas obtidas após a interesterificação enzimática. Isso indica que a interesterificação enzimática melhorou a compatibilidade das misturas, provocando o aumento das possibilidades de aplicações industriais. Os sistemas lipídicos compatíveis são mais difíceis de separar, evitando problemas tecnológicos como alterações na textura, exsudação de óleo, aumento do diâmetro do cristal e transições polimórficas (VIRIATO et al., 2020).

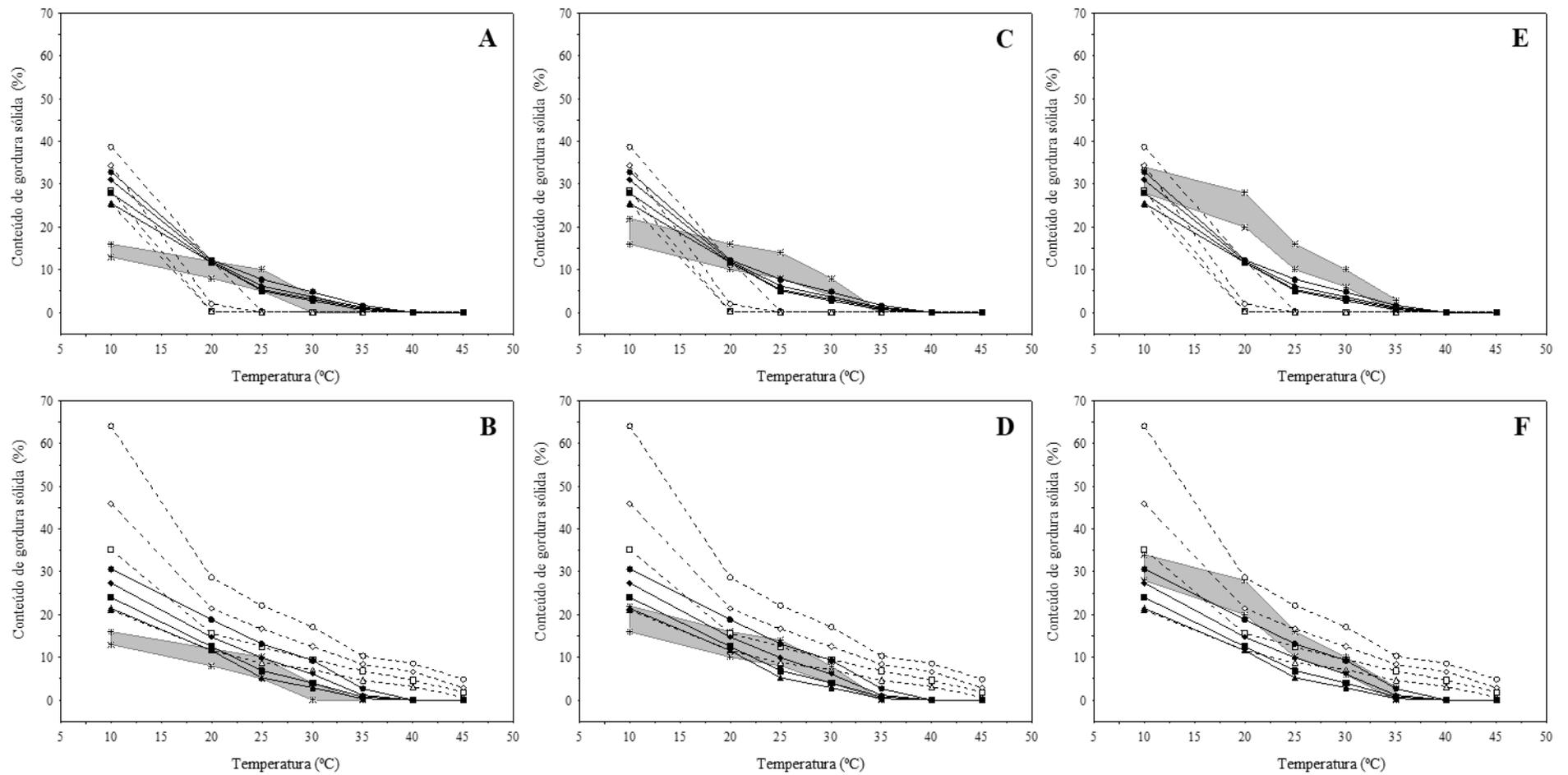


Figura 2 – Conteúdo de gordura sólida (linha pontilhada) e misturas interesterificadas (linha contínua) (A) e (B) margarina funcional; (C) e (D) margarina de mesa macia; (E) e (F) margarina de mesa. Símbolos para as misturas: (○) 40:60; (◇) 50:50; (□) 60:40; (△) 70:30. Símbolos para as misturas interesterificadas: (●) 40:60; (◆) 50:50; (■) 60:40; (▲) 70:30, (#) margarinas (área cinza).

Tabela 13 – Conteúdo de gordura sólida (%) do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu, estearina de palma e suas respectivas misturas antes e após a interesterificação.

| T (°C) | PRA | CUP | Óleo de pracaxi/Gordura de cupuaçu | | | | | | | |
|--------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | | 40:60 | | 50:50 | | 60:40 | | 70:30 | |
| | | | NIE | IE | NIE | IE | NIE | IE | NIE | IE |
| 10 | 12,51 ± 0,18 ^f | 61,25 ± 0,02 ^a | 38,82 ± 0,05 ^b | 32,93 ± 0,51 ^d | 34,29 ± 0,01 ^c | 31,01 ± 0,31 ^e | 28,52 ± 0,02 ^g | 27,96 ± 0,26 ^g | 25,49 ± 0,16 ^h | 25,54 ± 0,26 ^h |
| 20 | 1,86 ± 0,01 ^e | 38,51 ± 0,01 ^a | 12,11 ± 0,01 ^{b,c} | 12,29 ± 0,05 ^b | 2,02 ± 0,01 ^e | 12,01 ± 0,09 ^c | 0,26 ± 0,02 ^f | 11,73 ± 0,09 ^d | 0,16 ± 0,01 ^f | 11,68 ± 0,22 ^d |
| 25 | 0,0 ^e | 15,71 ± 0,01 ^a | 0,20 ± 0,00 ^e | 7,75 ± 0,27 ^b | 0,0 ^e | 6,17 ± 0,02 ^c | 0,0 ^e | 5,33 ± 0,10 ^d | 0,0 ^e | 5,07 ± 0,06 ^d |
| 30 | 0,0 ^e | 0,08 ± 0,01 ^e | 0,00 ^e | 4,76 ± 0,11 ^a | 0,0 ^e | 3,65 ± 0,04 ^b | 0,0 ^e | 3,14 ± 0,01 ^c | 0,0 ^e | 2,74 ± 0,05 ^d |
| 35 | 0,0 ^e | 0,0 ^e | 0,00 ^e | 1,68 ± 0,06 ^a | 0,0 ^e | 1,20 ± 0,05 ^b | 0,0 ^e | 0,96 ± 0,03 ^c | 0,0 ^e | 0,62 ± 0,02 ^d |
| 40 | 0,0 ^a | 0,0 ^a | 0,00 ^a | 0,0 ^a | 0,0 ^a | 0,0 ^a | 0,0 ^a | 0,0 ^a | 0,0 ^a | 0,0 ^a |
| 45 | 0,0 ^a | 0,0 ^a | 0,00 ^a | 0,0 ^a | 0,0 ^a | 0,0 ^a | 0,0 ^a | 0,0 ^a | 0,0 ^a | 0,0 ^a |

| T (°C) | PRA | EST | Óleo de pracaxi/Estearina de palma | | | | | | | |
|--------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | | | 40:60 | | 50:50 | | 60:40 | | 70:30 | |
| | | | NIE | IE | NIE | IE | NIE | IE | NIE | IE |
| 10 | 12,51 ± 0,18 ^h | 77,55 ± 0,02 ^a | 64,02 ± 0,00 ^b | 30,74 ± 0,23 ^e | 46,03 ± 0,02 ^c | 27,39 ± 0,24 ^f | 35,18 ± 0,00 ^d | 24,03 ± 0,05 ^g | 21,15 ± 0,02 ⁱ | 21,45 ± 1,01 ⁱ |
| 20 | 1,86 ± 0,01 ^h | 61,14 ± 0,02 ^a | 28,65 ± 0,02 ^b | 18,80 ± 0,08 ^d | 21,50 ± 0,10 ^c | 14,71 ± 0,08 ^f | 15,47 ± 0,02 ^e | 12,48 ± 0,14 ^g | 11,61 ± 0,01 ⁱ | 11,54 ± 0,08 ⁱ |
| 25 | 0,0 ^j | 49,55 ± 0,04 ^a | 22,22 ± 0,02 ^b | 13,12 ± 0,15 ^d | 16,76 ± 0,05 ^c | 9,89 ± 0,15 ^f | 12,43 ± 0,01 ^e | 6,90 ± 0,21 ^h | 8,82 ± 0,01 ^g | 5,20 ± 0,23 ⁱ |
| 30 | 0,0 ^h | 37,85 ± 0,03 ^a | 17,01 ± 0,01 ^b | 9,32 ± 0,25 ⁱ | 12,45 ± 0,03 ^c | 6,08 ± 0,27 ^e | 9,54 ± 0,01 ⁱ | 3,98 ± 0,01 ^f | 7,06 ± 0,01 ^d | 2,89 ± 0,25 ^g |
| 35 | 0,0 ⁱ | 26,26 ± 0,01 ^a | 10,27 ± 0,02 ^b | 2,68 ± 0,49 ^f | 8,35 ± 0,31 ^c | 1,14 ± 0,22 ^g | 6,83 ± 0,00 ^d | 0,74 ± 0,06 ^h | 4,62 ± 0,01 ^e | 0,33 ± 0,05 ^{h,i} |
| 40 | 0,0 ^f | 20,88 ± 0,09 ^a | 8,66 ± 0,00 ^b | 0,0 ^f | 6,55 ± 0,00 ^e | 0,0 ^f | 4,73 ± 0,01 ^d | 0,0 ^f | 3,17 ± 0,01 ^e | 0,0 ^f |
| 45 | 0,0 ^f | 13,87 ± 0,01 ^a | 4,88 ± 0,00 ^b | 0,0 ^f | 2,85 ± 0,01 ^c | 0,0 ^f | 1,82 ± 0,01 ^d | 0,0 ^f | 0,81 ± 0,11 ^e | 0,0 ^f |

As médias na mesma linha seguidas de letras diferentes são significativamente diferentes ($p < 0,05$). PRA – óleo de pracaxi; CUP – gordura de cupuaçu; EST – estearina de palma; NIE – misturas antes da interesterificação; IE – misturas interesterificadas; PC – misturas óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu; PE – misturas óleo de pracaxi estearina de palma.

Tabela 14 – Coeficientes de regressão múltipla e coeficientes de determinação (R^2) para as misturas de óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu e óleo de pracaxi/estearina de palma antes e após a interesterificação enzimática (CGS).

| Mistura | Temperatura (°C) | Coeficientes | | | | | | | |
|---------|------------------|--------------|--------|--------|--------|----------|---------|--------|--------|
| | | b_1 | | b_2 | | b_{12} | | R^2 | |
| | | NIE | IE | NIE | IE | NIE | IE | NIE | IE |
| PC | 10 | 0,1830 | 0,1568 | 0,6783 | 0,3968 | -0,0038 | --- | 0,9998 | 0,9999 |
| | 20 | 0,3414 | 0,1212 | 0,9671 | 0,1483 | -0,0250 | --- | 0,9853 | 0,9999 |
| | 25 | 0,0073 | 0,0832 | 0,0183 | 0,2050 | -0,0005 | -0,0032 | 0,9500 | 0,9996 |
| | 30 | 0,0 | 0,0401 | 0,0 | 0,1237 | 0,0 | -0,0018 | 0,0 | 0,9996 |
| | 35 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | 40 | 0,0 | 0,0 | 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 | 0,0 | 0,0 |
| PE | 10 | --- | --- | 1,4703 | 0,3576 | -0,0099 | 0,0024 | 0,9993 | 0,9988 |
| | 20 | 0,0922 | 0,1852 | 0,7459 | 0,5038 | -0,0082 | -0,0079 | 0,9999 | 0,9999 |
| | 25 | 0,0385 | 0,0403 | 0,5303 | 0,3461 | -0,0047 | -0,0038 | 0,9999 | 0,9995 |
| | 30 | 0,0668 | 0,0614 | 0,4465 | 0,3287 | -0,0052 | -0,0053 | 0,9999 | 0,9991 |
| | 35 | --- | 0,0323 | 0,1561 | 0,1352 | --- | -0,0028 | 0,9995 | 0,9720 |
| | 40 | 0,0015 | 0,0 | 0,1982 | 0,0 | -0,0014 | 0,0 | 0,9999 | 0,0 |
| | 45 | --- | 0,0 | 0,1726 | 0,0 | -0,0026 | 0,0 | 0,9984 | 0,0 |

--- Não significativo a $p < 0,05$. NIE – misturas antes da interesterificação; IE – misturas interesterificadas; PC – mistura óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu; PE – mistura óleo de pracaxi/estearina de palma.

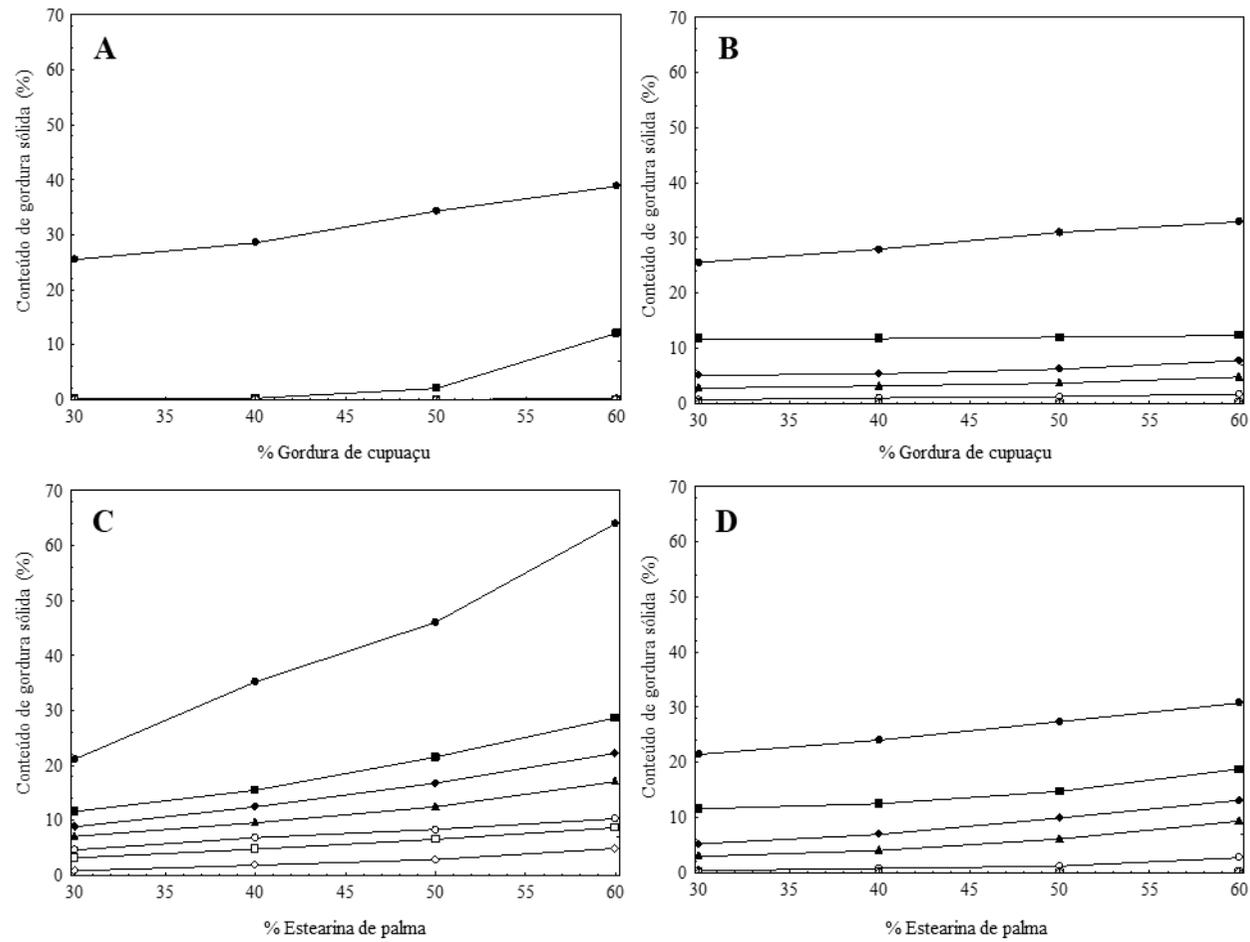


Figura 3 – Conteúdo de gordura sólida em função da proporção de gordura (diagrama de compatibilidade) do óleo de pracaxi e suas misturas com gordura de cupuaçu (A) NIE, (B) IE; e suas misturas com estearina de palma (C) NIE e (D) IE a (●) 10 °C, (■) 20 °C, (◆) 25 °C, (▲) 30 °C, (○) 35 °C, (□) 40 °C, e (◇) 45 °C.

5.1.2.5 Consistência

A Tabela 15 apresenta os valores de consistência das misturas NIE e IE a 5 °C e 10 °C. As misturas PC apresentaram menores valores de consistência nas temperaturas analisadas, resultando em produtos mais macios. Em contraste, as misturas PE apresentaram valores de consistência mais elevados devido ao alto ponto de fusão e perfil de CGS da estearina de palma, resultando em produtos mais firmes. A consistência das misturas diminuiu significativamente ($p < 0,05$) com a adição de óleo de pracaxi e com o aumento de temperatura. Estes comportamentos podem ser explicados pela contribuição dos ácidos graxos insaturados do óleo e pela diluição da rede de cristais responsável por esse atributo de textura, devido ao derretimento contínuo dos cristais de gordura com o aumento de temperatura (ROUSSEAU; HILL; MARANGONI, 1996; CHIU; GIOIELLI, 2002).

Após a interesterificação todas as misturas apresentaram consistências significativamente menores ($p < 0,05$) em comparação com as misturas NIE correspondentes, em todas as temperaturas analisadas (5 e 10 °C). Resultados semelhantes foram obtidos após a interesterificação de misturas de óleos e gorduras em diferentes proporções (OLIVEIRA et al., 2017; SOARES et al., 2012; PAULA et al., 2010).

A Tabela 16 apresenta os coeficientes de regressão múltipla para a consistência das misturas antes e após a interesterificação. Nas duas temperaturas analisadas (5 e 10 °C), as gorduras (b_2) exerceram influência significativa sobre a consistência das misturas antes e após a interesterificação. Interações binárias (b_{12}) significativas foram obtidas para todas as misturas PC, exceto a 10 °C antes da interesterificação. Os coeficientes com sinais negativos para a consistência das misturas PC indicam que interações monotéticas ocorreram entre o óleo de pracaxi e a estearina de palma, e estão relacionados ao enfraquecimento da estrutura cristalina da estearina de palma pelo efeito da diluição com o óleo de pracaxi (NORIZZAH et al., 2004). Para as misturas PE, apenas as interações binárias (b_{12}) a 10 °C foram significativas e apresentaram coeficientes positivos, que indicam um efeito sinérgico entre o óleo de pracaxi e a estearina de palma, caracterizando a formação de compostos entre misturas, sendo favorecido o empacotamento dos TAGs, formando compostos de maior ponto de fusão (SOARES et al., 2009).

De acordo com os critérios estabelecidos por Haighton (1959), uma gordura pode ser considerada espalhável na faixa entre 100 e 1000 gf/cm². Porém, produtos com “*yield value*” na faixa de 200 a 800 gf/cm² são os mais satisfatórios do ponto de vista da espalhabilidade, pois caracterizam-se como gorduras plásticas e espalháveis. Os resultados demonstraram que a 5 °C

todas as misturas apresentaram consistência muito dura, mesmo com a redução da consistência provocada pela interesterificação enzimática. Apenas a mistura PC 70:30 EIE (628,69 gf/cm²) a 10 °C apresentou propriedades satisfatórias de plasticidade e capacidade de espalhamento sob refrigeração, segundo os critérios citados anteriormente. No entanto, a literatura relata que existem outros fatores que podem influenciar na textura de um *shortening* ou *spread*, como o procedimento de cristalização, incluindo as variáveis de taxa de resfriamento, grau de *supercooling*, trabalho mecânico, temperagem, CGS da gordura utilizada e a presença de materiais não gordurosos (SOARES et al., 2012). Além disso, esses resultados não limitam a aplicação dos produtos obtidos, pois os produtos comerciais normalmente apresentam uma formulação mais elaborada e são submetidos a diferentes processos durante a elaboração, o que contribui para consistências mais suaves. Resultados semelhantes foram obtidos por Santos et al. (2020) para a consistência de misturas de gordura de leite e oleína de palma, interesterificadas enzimaticamente para a obtenção de um *spread* de mesa probiótico. As misturas apresentaram consistência muito dura em temperaturas de refrigeração, mas possuíam boa plasticidade e espalhabilidade em temperaturas acima de 15 °C.

Tabela 15 – Consistência a 5 e 10 °C das misturas de óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu e óleo de pracaxi/estearina de palma antes e após a interesterificação enzimática.

| Mistura | % m/m | Consistência (gf/cm ²) | | | |
|---------|-------|------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | 5 °C | | 10 °C | |
| | | NIE | IE | NIE | IE |
| PC | 40:60 | 9.513,32 ± 20,76 ^{c,A} | 5.099,92 ± 21,50 ^{d,B} | 4.778,16 ± 52,64 ^{c,C} | 3.248,70 ± 32,62 ^{d,D} |
| | 50:50 | 6.814,72 ± 31,14 ^{e,A} | 3.668,82 ± 39,38 ^{f,B} | 3.660,91 ± 13,34 ^{d,B} | 2.046,19 ± 31,14 ^{f,C} |
| | 60:40 | 4.291,08 ± 34,74 ^{f,A} | 2.743,83 ± 15,73 ^{g,B} | 2.746,05 ± 19,28 ^{f,B} | 1.877,90 ± 12,60 ^{g,C} |
| | 70:30 | 2.921,02 ± 38,55 ^{g,A} | 2.453,95 ± 17,79 ^{h,B} | 1.824,52 ± 39,29 ^{g,C} | 628,69 ± 78,19 ^{h,D} |
| PE | 40:60 | 15.003,94 ± 45,97 ^{a,A} | 10.196,13 ± 14,09 ^{a,B} | 7.261,52 ± 44,29 ^{a,C} | 6.087,43 ± 18,53 ^{a,D} |
| | 50:50 | 13.917,83 ± 18,53 ^{b,A} | 8.113,61 ± 22,24 ^{b,B} | 6.013,04 ± 40,26 ^{b,C} | 5.296,38 ± 11,86 ^{b,D} |
| | 60:40 | 9.600,80 ± 34,10 ^{c,A} | 7.209,87 ± 9,64 ^{c,B} | 4.758,14 ± 14,83 ^{c,C} | 4.056,06 ± 30,40 ^{c,D} |
| | 70:30 | 8.066,16 ± 50,41 ^{d,A} | 4.952,38 ± 25,21 ^{e,B} | 3.325,31 ± 45,30 ^{c,C} | 3.007,76 ± 33,36 ^{e,D} |

As médias seguidas das diferentes letras, minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas, são significativamente diferentes (p < 0,05). NIE – misturas antes da interesterificação; IE - misturas após interesterificação.

Tabela 16 – Coeficientes de regressão múltipla e coeficientes de determinação (R^2) para as misturas de óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu e óleo de pracaxi/estearina de palma antes e após a interesterificação (consistência).

| Mistura | Coeficientes | Temperatura | | | |
|---------|--------------|-------------|----------|----------|----------|
| | | 5 °C | | 10 °C | |
| | | NIE | IE | NIE | IE |
| PC | b_1 | 21,6037 | 49,2414 | --- | -16,6238 |
| | b_2 | 277,823 | 166,4009 | 100,4808 | 63,6596 |
| | b_{12} | -3,3214 | -2,8531 | -0,4893 | --- |
| | R^2 | 0,9997 | 0,9999 | 0,9999 | 0,9877 |
| PE | b_1 | 3,3851 | 1,3226 | -14,1477 | -13,2576 |
| | b_2 | 254,6890 | 167,6723 | 111,8787 | 85,1043 |
| | b_{12} | --- | --- | 0,4609 | 0,6431 |
| | R^2 | 0,9968 | 0,9987 | 0,9999 | 0,9998 |

--- Não significativo a $p < 0,05$.

5.1.3 Determinação do polimorfismo, microestrutura cristalina e comportamento térmico

As misturas na proporção 70:30 (% m/m) mostraram-se a alternativa mais viável para aplicações alimentícias por apresentarem ponto de fusão adequado (apenas a mistura PE NIE apresentou ponto de fusão ligeiramente acima da temperatura corporal, 39,73 °C), o que garante a completa fusão e evita a sensação cerosa na boca durante o consumo. Essas misturas também apresentaram perfis de CGS semelhantes aos de margarinas funcionais e de mesa, principalmente após as modificações provocadas pela interesterificação enzimática. O preparo das misturas na proporção 70:30 (% m/m) possibilitou a obtenção de bases lipídicas com menores valores de rendimento em temperaturas de refrigeração, resultando em produtos mais macios e que apresentam melhor espalhabilidade. Além disso, as misturas contendo a maior proporção de óleo de pracaxi são nutricionalmente mais adequadas para o consumo humano, pois apresentaram menores índices de aterogenicidade e trombogenicidade. Assim, visando a melhor compreensão das características e do efeito da reação de interesterificação enzimática nas propriedades das bases lipídicas selecionadas, as misturas PC e PE 70:30 (% m/m) foram analisadas quanto ao polimorfismo, microestrutura cristalina e análise térmica. Além disso, as amostras puras utilizadas para a obtenção das misturas também foram analisadas.

5.1.3.1 Polimorfismo

A difração de raios-X é uma técnica aplicada para identificar o polimorfismo em cristais, sendo frequentemente utilizada para avaliar as potencialidades de aplicação de bases gordurosas obtidas por interesterificação (RIBEIRO et al., 2017; DECLERCK et al., 2021).

A Figura 4 mostra os padrões de difração de raios-X das amostras puras e de suas respectivas misturas na proporção 70:30 (% m/m), antes e após interesterificação enzimática, medida a 20 °C. Os padrões da estearina de palma e da gordura de cupuaçu apresentaram picos de forte intensidade em 4,6 Å e menor intensidade em 3,7 e 3,8 Å, característica da forma β . Além disso, a gordura de cupuaçu apresentou picos de baixa intensidade próximos a 4,2 e 3,8 Å, o que pode indicar a presença de polimorfos β' . O difratograma do óleo de pracaxi a 20 °C não apresentou picos, o que é típico de materiais líquidos. Assim, o óleo de pracaxi foi a única amostra que não apresentou estruturas cristalinas a 20 °C. No entanto, a literatura relata que lipídios contendo ácido behênico podem ser usados como aditivos de cristalização em sistemas lipídicos, pois esse ácido graxo pode atuar como um agente de semeadura para os outros TAGs cristalizáveis presentes (MORI, 1989).

As misturas PC e PE 70:30 também produziram linhas de difração de baixa intensidade características da forma β . As amostras interesterificadas (PC e PE 70:30) apresentaram uma intensidade reduzida de picos da forma β e um pico de baixa intensidade em 4,15 Å, característico da forma β . A forma β é reduzida pela interesterificação enzimática. Em geral, os TAGs cristalizam inicialmente nas formas polimórficas α e β' , embora a forma β seja mais estável por possuir maior energia livre de ativação de nucleação (OH et al., 2005). Os cristais presentes nas misturas apresentaram formas polimórficas mais estáveis, enquanto as misturas interesterificadas apresentaram redução na forma cristalina β , bem como a presença de cristais na forma α , que é menos estável.

A mistura PC apresentou apenas um pico em 4,6 Å, enquanto as misturas PC interesterificadas tiveram três picos de baixa intensidade em 4,6 e 3,7 Å (característica da forma β) e em 4,15 Å, típica da forma α . A mistura interesterificada PE 70:30 apresentou uma redução na intensidade dos picos da forma β e um pico de baixa intensidade em 4,15 Å.

A redução na forma β provocada pela interesterificação enzimática pode ser favorável para a aplicação das bases lipídicas em produtos alimentícios, pois essa forma cristalina é mais densamente empacotada, o que implica em maior consistência e, portanto, menor espalhabilidade. Assim, as modificações provocadas pela interesterificação enzimática podem ser relacionadas ao aumento da funcionalidade das misturas, pois a redução de cristais na forma

β nas bases lipídicas obtidas está associada à obtenção de gorduras mais macias, com melhores propriedades de espalhabilidade (SATO, 2001; SHI; LIANG; HARTEL, 2005).

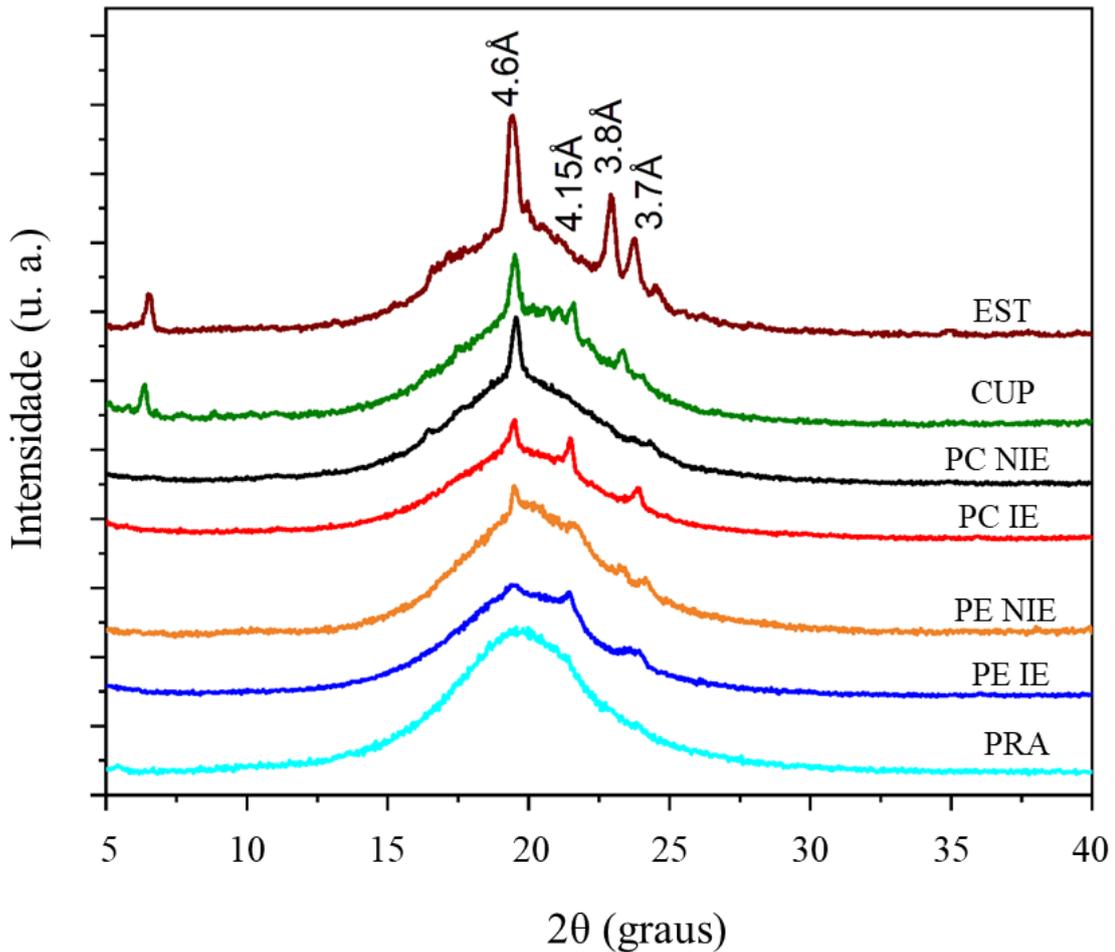


Figura 4 - Padrões de difração de raios-X do óleo de pracaxi (PRA), gordura de cupuaçu (CUP), estearina de palma (EST) e suas respectivas misturas na proporção 70:30 (% m/m) antes (NIE) e após (IE) a interesterificação enzimática. As amostras foram cristalizadas a 10°C por 24 h e a medida foi realizada a 20°C. PC - misturas de óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu; PE - misturas de óleo de pracaxi/estearina de palma.

A forma β' é o polimorfo de maior interesse para a produção de alimentos ricos em gordura, por produzir cristais pequenos e apresentarem morfologia adequada às características de plasticidade desejáveis em produtos como margarinas e gorduras para panificação e confeitaria (ROUSSEAU; MARANGONI, 2002). Apesar disso, produtos adequados podem ser obtidos usando gorduras com predominância de cristais na forma β , como os obtidos no presente estudo. Ribeiro^b et al. (2009), estudando o comportamento polimórfico de misturas de óleo de soja e óleo de soja totalmente hidrogenado interesterificadas também verificaram a presença da forma polimórfica exclusivamente do tipo β para as misturas antes da

interesterificação, sendo este comportamento associado à baixa diversidade de composição de ácidos graxos e composição de triacilglicerol relativamente homogênea das misturas obtidas. Comportamento semelhante é apresentado pelo óleo de canola, que também apresenta cristais com predominância da forma polimórfica β (RIBEIRO^a et al., 2009).

5.1.3.2 Microestrutura cristalina

A Figura 5 mostra a estrutura cristalina das amostras puras e de suas respectivas misturas na proporção 70:30 (% m/m), antes e após a interesterificação enzimática. Os valores dos diâmetros dos cristais das amostras são apresentados na Tabela 17. Os cristais de estearina de palma apresentaram formato irregular com pontas de agulhas cujo diâmetro chegava a ser três vezes maior em relação ao óleo de pracaxi e à gordura de cupuaçu. Os cristais de óleo de pracaxi e gordura de cupuaçu apresentaram formas circulares levemente irregulares com centro oco indicando a perda de birrefringência nessa área. Nas micrografias, os cristais de óleo de pracaxi estavam mais dispersos e menos compactados que a gordura de cupuaçu e a estearina de palma, além disso observou-se maior porção de fundo escuro o que indica maior quantidade de óleo líquido. As diferenças observadas podem ser atribuídas à composição de ácidos graxos das amostras. Conforme apresentado na Tabela 7, o óleo de pracaxi possui 23,54 % de ácidos graxos saturados enquanto a gordura de cupuaçu e a estearina de palma possuem 39,73 % e 51,80 %, respectivamente. Uma maior concentração de ácidos graxos saturados promove a formação de cristais maiores, principalmente o ácido palmítico que contribui para o desenvolvimento de cristais com pontas como as observadas na estearina de palma e para um menor teor de gordura de cupuaçu (MARANGONI; NARINE, 2002; DEVI; KHATKAR, 2018).

As misturas antes da interesterificação enzimática diminuíram a birrefringência dos cristais devido à maior proporção de óleo de pracaxi (70 %). No caso da mistura PC 70:30 NIE, os cristais mantiveram sua forma circular, já na mistura PE 70:30 NIE, os cristais de estearina de palma foram recobertos pelo meio líquido de óleo de pracaxi que é denotado pela sombra clara que aparece nas micrografias. A interesterificação enzimática diminuiu o tamanho e alterou a morfologia dos cristais das misturas. A mistura interesterificada PC 70:30 apresentou cristais em forma de agulha, pequenos e compactos, como os obtidos por Ribeiro et al. (2017) durante a interesterificação enzimática dos óleos de girassol e *Crambe abyssinica*, e Ahmadi et al. (2008) na interesterificação de óleos de canola e girassol. Por outro lado, a interesterificação enzimática das misturas PE 70:30 produziu a formação de cristais redondos, regulares e dispersos, com tamanho 73 % menor que o original. A redução do tamanho dos cristais poderia

supor uma melhoria tecnológica, pois cristais com diâmetros maiores que 30 μm produzem a sensação de grânulos na boca, reduzindo a palatabilidade do produto (MARANGONI; NARINE, 2002).

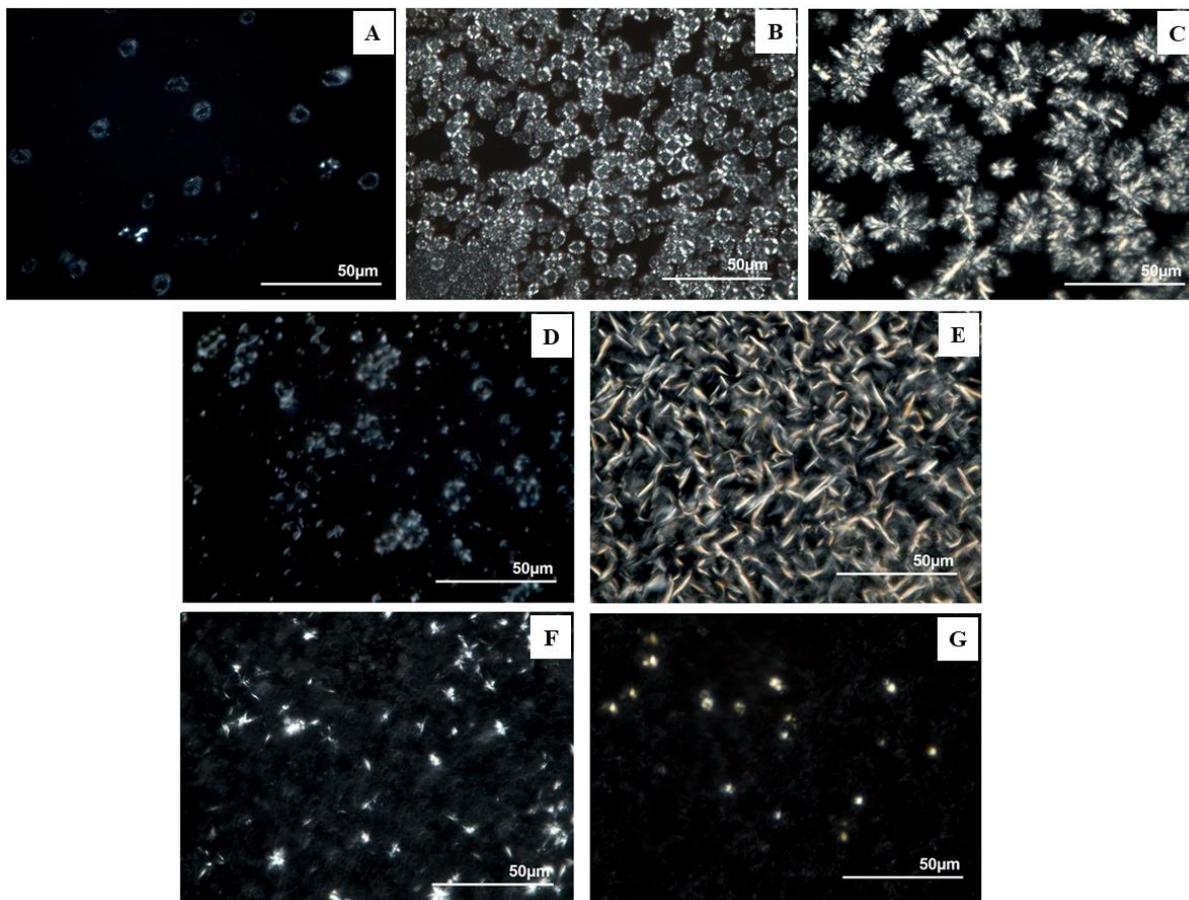


Figura 5 - Imagens da cristalização das amostras puras e das misturas de óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu (PC) e óleo de pracaxi/estearina de palma (PE) na proporção 70:30 (% m/m). (A) Óleo de pracaxi; (B) Gordura de cupuaçu; (C) Estearina de palma; (D) PC NIE; (E) PC IE; (F) PE NIE; (G) PE IE. A barra representa 50 μm .

Tabela 17 – Características morfológicas do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu, estearina de palma e suas respectivas misturas na proporção 70:30 (% m/m) antes e após a interesterificação enzimática.

| Amostra | Diâmetro (μm) | | |
|--------------------|----------------------------|--------------|----------------|
| | Mínimo | Máximo | Média |
| Óleo de pracaxi | $11 \pm 3,4$ | $15 \pm 2,1$ | $13 \pm 2,6$ |
| Gordura de cupuaçu | $10 \pm 1,1$ | $13 \pm 1,0$ | $11 \pm 1,0$ |
| Estearina de palma | $20 \pm 6,2$ | $42 \pm 6,8$ | $31 \pm 6,5$ |
| PC NIE | $16 \pm 3,7$ | $17 \pm 2,8$ | $16,8 \pm 3,1$ |

| | | | |
|--------|----------|----------|------------|
| PC IE | 11 ± 5,2 | 24 ± 3,9 | 17,7 ± 4,2 |
| PE NIE | 10 ± 4,9 | 12 ± 4,1 | 11 ± 4,5 |
| PE IE | 5 ± 2,1 | 7 ± 3,4 | 6 ± 3,1 |

5.1.3.3 Análise térmica

A Figura 6 mostra as curvas de DSC das amostras puras e das misturas PC e PE na proporção 70:30 (% m/m), antes e após a interesterificação. O perfil de DSC das amostras puras (Figura 6A) mostrou um pico endotérmico para a estearina de palma a 48,54 °C, caracterizando o ponto de fusão (temperatura máxima de pico) dessa gordura. Nenhum pico foi observado para o óleo de pracaxi e para a gordura de cupuaçu. Este comportamento já era esperado, pois o ponto de fusão dessas amostras é inferior à temperatura inicial ($28,6 \pm 1,2$ °C) da análise de calorimetria exploratória diferencial realizada. A temperatura de fusão do óleo de pracaxi e da gordura de cupuaçu, obtida através do método do tubo capilar aberto, foi de 18,37 °C e 29,63 °C, respectivamente. Além disso, esse comportamento justifica-se pelo maior teor de ácidos graxos insaturados presentes nessas amostras (Tabela 7).

A interesterificação provocou modificações no perfil de DSC das misturas analisadas, como mostram as Figuras 6B e 6C. O efeito da interesterificação enzimática no perfil térmico avaliado foi observado analisando-se o comportamento dos picos endotérmicos durante o processo de aquecimento realizado e as mudanças nos níveis de energia, ou seja, nos valores de entalpia envolvidos nas curvas de DSC obtidas (Tabela 18). Antes da reação, nenhum pico havia sido observado para a mistura PC. As modificações causadas pela reação de interesterificação provocaram o aparecimento de um pico endotérmico a 46,48 °C, indicando a maior cristalinidade dessa mistura após a reação. Já para as misturas PE, a reação de interesterificação provocou o deslocamento do pico endotérmico, causando a redução da temperatura de pico de 44,34 °C para 33,25 °C. Além disso, a reação provocou a redução do tamanho do pico e a energia necessária para a fusão passou de $-33,05$ J g⁻¹ para $-13,62$ J g⁻¹.

Os comportamentos verificados na curva de DSC das misturas estão em concordância com os resultados obtidos na determinação do ponto de fusão e no CGS, sendo verificada a redução dessas propriedades para a mistura PC e o aumento para a mistura PE. As modificações observadas através da curva de DSC podem ser resultado da redistribuição e interação dos TAGs originais e formação de novos TAGs que surgem entre as espécies moleculares nos

constituintes da mistura durante o processo de interesterificação, modificando as propriedades térmicas das misturas (SOARES et al., 2012; RIBEIRO et al., 2017).

Tabela 18 – Parâmetros da curva de DSC do óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu, estearina de palma e suas respectivas misturas na proporção 70:30 (% m/m) antes e após a interesterificação enzimática.

| Amostra | Pico | | | |
|--------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|----------|
| | T _{on} (°C) | T _{peak} (°C) | T _{end} (°C) | ΔH (J/g) |
| Óleo de pracaxi | - | - | - | - |
| Gordura de cupuaçu | - | - | - | - |
| Estearina de palma | 32,12 | 48,54 | 50,83 | -35,12 |
| PC NIE | - | - | - | - |
| PC IE | 44,85 | 46,48 | 47,57 | -0,81 |
| PE NIE | 27,30 | 44,34 | 51,92 | -33,05 |
| PE IE | 30,01 | 33,25 | 40,40 | -13,62 |

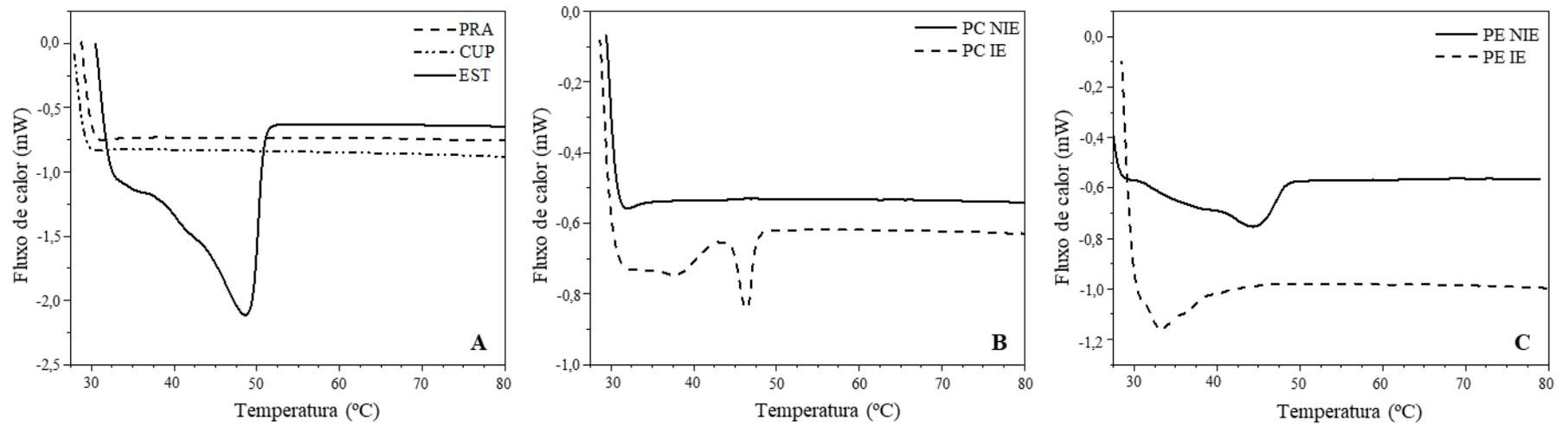


Figura 6 – Perfil térmico das amostras puras (A), das misturas de óleo de pracaxi/gordura de cupuaçu (B) e das misturas óleo de pracaxi/estearina de palma (C) na proporção 70:30 (% m/m).

5.2 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E PREDIÇÃO: DENSIDADE E VISCOSIDADE

5.2.1 Perfil de ácidos graxos

A Tabela 19 apresenta a composição em ácidos graxos das amostras puras (óleo de maracujá, óleo de pracaxi e estearina de palma) e de suas respectivas misturas binárias em quatro diferentes proporções (% m/m) (40:60, 50:50, 60:40 e 70:30). Os óleos de maracujá e pracaxi se destacam pelos teores de AGMI e AGPI. Os principais ácidos graxos presentes no óleo de maracujá foram o ácido linoleico (74,71 %) e oleico (12,41 %). Para o óleo de pracaxi, os ácidos oleico (45,78 %) e linoleico (15,31 %) também foram os principais ácidos graxos insaturados presentes. Além disso, o óleo de pracaxi apresenta outra interessante característica no que se refere à composição em ácidos graxos saturados, que representa 37,93 % de sua composição, com prevalência dos ácidos behênico (17,32 %) e lignocérico (14,88 %). As composições em ácidos graxos dos óleos de maracujá e pracaxi estão em concordância com os resultados apresentados por Santos et al. (2019) e Pereira et al. (2019), respectivamente.

A estearina de palma se destaca por apresentar teores equivalentes de ácidos graxos saturados (51,80 %) e insaturados (48,22 %), sendo os ácidos palmítico (44,54 %) e oleico (40,09 %) os principais ácidos graxos responsáveis por essa composição, respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos por Oliveira et al. (2017) e Speranza, Ribeiro e Macedo (2015). Os principais ácidos graxos presentes nas misturas ME foram os ácidos linoleico (54,59 – 34,48 %), palmítico (20,21 - 30,64 %) e oleico (20,71 – 20,71 %). As misturas PE apresentaram os ácidos oleico (42,37 – 44,07 %), palmítico (14,38 – 27,30 %) e linoleico (10,72 – 13,02 %) como principais ácidos graxos. O aumento na proporção de óleo nas misturas provocou o aumento do conteúdo de ácidos graxos insaturados e a consequente redução dos ácidos graxos saturados.

Tabela 19 – Composição em ácidos graxos do óleo de maracujá, óleo de pracaxi, estearina de palma e suas respectivas misturas.

| Ácidos graxos (%) | MAR | PRA | EST | ME | | | | PE | | | |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | 40:60 | 50:50 | 60:40 | 70:30 | 40:60 | 50:50 | 60:40 | 70:30 |
| Caprílico (C8:0) | 0,07 | nd | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| Cáprico (C10:0) | 0,02 | nd | 0,07 | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,02 |
| Láurico (C12:0) | 0,56 | nd | 0,91 | 0,77 | 0,73 | 0,70 | 0,66 | 0,55 | 0,46 | 0,36 | 0,27 |
| Mirístico (C14:0) | 0,40 | nd | 1,11 | 0,83 | 0,75 | 0,68 | 0,61 | 0,67 | 0,56 | 0,44 | 0,33 |
| Pentadecanoico (C15:0) | nd | nd | 0,05 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| Palmítico (C16:0) | 9,79 | 1,45 | 44,56 | 30,64 | 27,16 | 23,69 | 20,21 | 27,30 | 23,00 | 18,69 | 14,38 |
| Palmitoleico (C16:1) | 0,30 | nd | 0,12 | 0,19 | 0,21 | 0,23 | 0,25 | 0,07 | 0,06 | 0,05 | 0,04 |
| Margárico (C17:0) | nd | nd | 0,10 | 0,06 | 0,05 | 0,04 | 0,03 | 0,06 | 0,05 | 0,04 | 0,03 |
| Esteárico (C18:0) | 1,07 | 2,72 | 4,76 | 3,28 | 2,91 | 2,55 | 2,18 | 3,94 | 3,74 | 3,54 | 3,33 |
| Oleico (C18:1) | 12,41 | 45,78 | 40,09 | 29,02 | 26,25 | 23,48 | 20,71 | 42,37 | 42,94 | 43,50 | 44,07 |
| Linoleico (C18:2) | 74,71 | 15,31 | 7,66 | 34,48 | 41,18 | 47,89 | 54,59 | 10,72 | 11,49 | 12,25 | 13,02 |
| α -Linolênico (C18:3) | nd | 0,98 | 0,35 | 0,21 | 0,18 | 0,14 | 0,11 | 0,60 | 0,67 | 0,73 | 0,79 |
| Eicosanóico (C20:0) | 0,61 | 1,42 | 0,19 | 0,36 | 0,40 | 0,44 | 0,49 | 0,68 | 0,81 | 0,93 | 1,05 |
| Behênico (C22:0) | 0,07 | 17,32 | nd | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 6,98 | 8,73 | 10,48 | 12,22 |
| Lignocérico (C24:0) | nd | 14,88 | nd | nd | nd | nd | nd | 5,95 | 7,44 | 8,93 | 10,42 |
| Σ Saturados | 12,58 | 37,93 | 51,80 | 36,11 | 32,19 | 28,27 | 24,34 | 46,25 | 44,87 | 43,48 | 42,09 |
| Σ Insaturados | 87,42 | 62,07 | 48,22 | 63,09 | 67,82 | 71,74 | 75,66 | 53,76 | 55,15 | 56,53 | 57,92 |
| Σ Monoinsaturados | 12,71 | 45,78 | 40,21 | 29,21 | 26,46 | 23,71 | 20,96 | 42,44 | 43,00 | 43,55 | 44,11 |
| Σ Poliinsaturados | 74,71 | 16,29 | 8,01 | 34,69 | 41,36 | 48,03 | 54,70 | 11,32 | 12,15 | 12,98 | 13,81 |

Os valores são apresentados como médias. Desvio padrão < 1% para todas as análises. MAR – óleo de maracujá; PRA – óleo de pracaxi; EST – estearina de palma; ME – mistura óleo de maracujá/estearina de palma; PE – mistura óleo de pracaxi/estearina de palma; nd – não detectado.

5.2.2 Densidade

A Figura 7 apresenta o gráfico com os dados experimentais da densidade do óleo de maracujá, óleo de pracaxi, estearina de palma, e de suas respectivas misturas, em função da temperatura. E a Tabela 20 apresenta os valores experimentais obtidos.

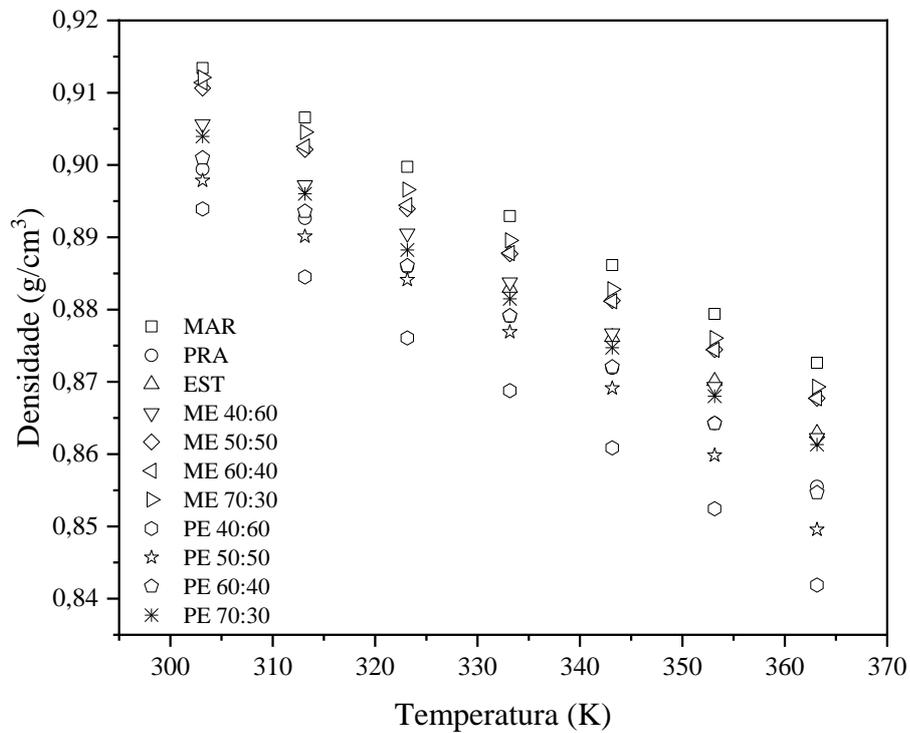


Figura 7 – Densidades (g/cm^3) experimentais das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma em diferentes temperaturas.

A Figura 8 apresenta os dados experimentais ajustados ao modelo linear, frequentemente utilizado para a predição da densidade de óleos e gorduras em diferentes temperaturas. É possível verificar a redução linear da densidade com o aumento de temperatura para todas as amostras estudadas. O mesmo comportamento foi observado por Rojas et al. (2013) ao estudar o comportamento da densidade em função da temperatura (299,15 a 433,15 K) para os óleos de algodão, canola, girassol, milho e soja.

Com relação às misturas estudadas, é possível verificar que o aumento da proporção de óleo nas misturas provocou o aumento da densidade (Tabela 20). Assim, o aumento do grau de insaturação da amostra provoca o aumento da densidade. Os coeficientes do modelo linear e os parâmetros estatísticos (χ^2 , RMSE e R^2) do ajuste são apresentados na Tabela 21. A correlação linear utilizada para a predição do comportamento da densidade em diferentes temperaturas mostrou excelentes parâmetros de ajustes, com valores de R^2 maiores que 0,99 (0,9927 – 1,0) e

baixos valores de RMSE ($3,14 \times 10^{-5} - 1,19 \times 10^{-3}$) e χ^2 ($1,77 \times 10^{-9} - 2,56 \times 10^{-6}$) para cada condição experimental investigada.

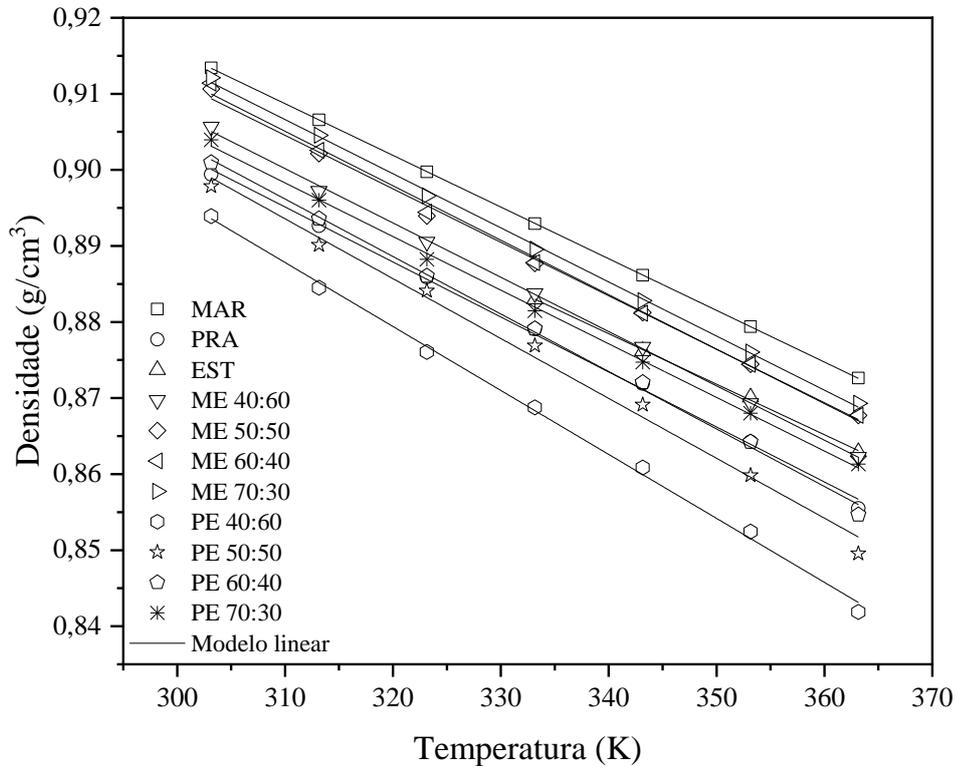


Figura 8 – Ajuste dos dados experimentais das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma ao modelo linear para a predição da densidade.

O método descrito por Halvorsen, Mammel e Clements (1993) também foi utilizado para a predição da densidade das amostras estudadas. Neste método, a densidade é modelada em função da temperatura usando a equação de Rackett modificada. Para prever a densidade de um óleo vegetal por meio dessa equação, é necessário conhecer a massa molecular, a temperatura crítica, a pressão crítica e o parâmetro de Rackett de cada ácido graxo presente no óleo (Tabela 5), bem como as proporções em que os ácidos graxos estão presentes (Tabela 19). O parâmetro de Rackett é estimado usando esses valores e é uma medida do volume molar de um líquido puro saturado (YAMADA; GUNN, 1973). A T_c , P_c e o Z_{RA} (Tabela 22) foram calculados como a soma da propriedade correspondente para cada ácido graxo presente na amostra ponderado com sua correspondente fração molar. Os valores da densidade preditos pela equação de Rackett modificada e os parâmetros estatísticos (χ^2 , RMSE e R^2) são apresentados na Tabela 23. A equação de Rackett modificada apresentou capacidade inferior de prever a densidade em

comparação ao modelo linear, por apresentar maiores valores de χ^2 ($1,19 \times 10^{-4}$ – $5,05 \times 10^{-6}$), RMSE (0,0019 – 0,0092), bem como menores valores de R^2 (0,7012 – 0,9828).

A Tabela 24 apresenta os valores de densidade medidos experimentalmente (EXP), os valores preditos (PRED) pela equação de Rackett modificada e seu erro percentual correspondente. O erro aumentou com o aumento de temperatura para as misturas ME, e variou no intervalo de 0,0016 a 1,7740 %. Comportamento semelhante foi verificado apenas para a mistura PE 40:60 (% m/m). Sahasrabudhe et al. (2017) também utilizaram a equação modificada de Rackett para prever a densidade de cinco óleos vegetais (canola, milho, azeite de oliva, amendoim, soja) em temperaturas variando de 295,15 a 473,15 K. Esses autores também obtiveram tendências semelhantes entre os dados experimentais e os valores previstos através da equação nas temperaturas em que os experimentos foram conduzidos. Foi verificado o aumento do erro com o aumento de temperatura, com erros percentuais variando de 0,1 a 1,6 %.

Tabela 20 – Densidades (g/cm³) do óleo de maracujá, óleo de pracaxi, estearina de palma e suas respectivas misturas em diferentes temperaturas.

| | | Temperatura (K) | | | | | | |
|----------------|--------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 303,15 | 313,15 | 323,15 | 333,15 | 343,15 | 353,15 | 363,15 |
| Amostras puras | Óleo de maracujá | 0,9134 | 0,9066 | 0,8997 | 0,8929 | 0,8862 | 0,8794 | 0,8726 |
| | Óleo de pracaxi | 0,8994 | 0,8926 | 0,8859 | 0,8791 | 0,8719 | 0,8643 | 0,8555 |
| | Estearina de palma | - | - | - | 0,8830 | 0,8762 | 0,8701 | 0,8629 |
| ME | 40:60 | 0,9057 | 0,8972 | 0,8905 | 0,8838 | 0,8767 | 0,8693 | 0,8622 |
| | 50:50 | 0,9106 | 0,9022 | 0,8940 | 0,8877 | 0,8812 | 0,8745 | 0,8677 |
| | 60:40 | 0,9114 | 0,9026 | 0,8944 | 0,8878 | 0,8811 | 0,8744 | 0,8677 |
| | 70:30 | 0,9121 | 0,9046 | 0,8966 | 0,8896 | 0,8828 | 0,8760 | 0,8693 |
| PE | 40:60 | 0,8939 | 0,8845 | 0,8761 | 0,8688 | 0,8609 | 0,8524 | 0,8419 |
| | 50:50 | 0,8978 | 0,8901 | 0,8841 | 0,8769 | 0,8691 | 0,8598 | 0,8496 |
| | 60:40 | 0,9010 | 0,8936 | 0,8861 | 0,8791 | 0,8721 | 0,8642 | 0,8547 |
| | 70:30 | 0,9040 | 0,8960 | 0,8882 | 0,8815 | 0,8747 | 0,8680 | 0,8613 |

Tabela 21 – Coeficientes lineares para a correlação da densidade *versus* temperatura.

| Modelo | Parâmetros | MAR | PRA | EST | ME | | | | PE | | | |
|--------|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | | | | 40:60 | 50:50 | 60:40 | 70:30 | 40:60 | 50:50 | 60:40 | 70:30 |
| Linear | A | 1,1194 | 1,1193 | 1,1042 | 1,1216 | 1,1225 | 1,1271 | 1,1272 | 1,1486 | 1,1376 | 1,1305 | 1,1169 |
| | B | -6,80x10 ⁻⁴ | -7,23x10 ⁻⁴ | -6,64x10 ⁻⁴ | -7,14x10 ⁻⁴ | -7,03x10 ⁻⁴ | -7,16x10 ⁻⁴ | -7,12x10 ⁻⁴ | -8,41x10 ⁻⁴ | -7,87x10 ⁻⁴ | -7,56x10 ⁻⁴ | -7,05x10 ⁻⁴ |
| | χ^2 | 1,77x10 ⁻⁹ | 6,23x10 ⁻⁷ | 1,01x10 ⁻⁷ | 1,98x10 ⁻⁷ | 8,21x10 ⁻⁷ | 9,40x10 ⁻⁷ | 3,10x10 ⁻⁷ | 8,82x10 ⁻⁷ | 2,56x10 ⁻⁶ | 7,10x10 ⁻⁷ | 3,75x10 ⁻⁷ |
| | RMSE | 3,14x10 ⁻⁵ | 5,88x10 ⁻⁴ | 1,50x10 ⁻⁴ | 3,31x10 ⁻⁴ | 6,75x10 ⁻⁴ | 7,23x10 ⁻⁴ | 4,15x10 ⁻⁴ | 7,00x10 ⁻⁴ | 1,19x10 ⁻³ | 6,28x10 ⁻⁴ | 4,56x10 ⁻⁴ |
| | R ² | 1,0000 | 0,9979 | 0,9991 | 0,9993 | 0,9970 | 0,9967 | 0,9989 | 0,9978 | 0,9927 | 0,9978 | 0,9987 |

Tabela 22 – Massa molar, temperatura crítica, pressão crítica e parâmetro de Rackett do óleo de maracujá, óleo de pracaxi, estearina de palma e suas respectivas misturas.

| | | MM _i (g/mol) | T _c _i (K) | P _c _i (bar) | Z _{ra} _i |
|----------------|--------------------|-------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Amostras puras | Óleo de maracujá | 871,40 | 817,26 | 13,35 | 0,2253 |
| | Óleo de pracaxi | 953,69 | 832,59 | 11,63 | 0,2181 |
| | Estearina de palma | 845,94 | 809,57 | 13,48 | 0,2250 |
| ME | 40:60 | 856,12 | 812,65 | 13,43 | 0,2251 |
| | 50:50 | 858,67 | 813,42 | 13,42 | 0,2252 |
| | 60:40 | 861,22 | 814,18 | 13,40 | 0,2252 |
| | 70:30 | 863,76 | 814,95 | 13,39 | 0,2252 |
| PE | 40:60 | 889,04 | 818,78 | 12,74 | 0,2223 |
| | 50:50 | 899,81 | 821,08 | 12,56 | 0,2216 |
| | 60:40 | 910,59 | 823,39 | 12,37 | 0,2209 |
| | 70:30 | 921,36 | 825,69 | 12,19 | 0,2202 |

Tabela 23 – Densidades (g/cm³) das amostras puras e das misturas de óleo de maracuja/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma preditas pela equação de Rackett modificada e parâmetros estatísticos.

| Amostras | Temperatura (K) | | | | | | | Parâmetros estatísticos | | |
|----------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------------------|--------|----------------|
| | 303,15 | 313,15 | 323,15 | 333,15 | 343,15 | 353,15 | 363,15 | χ^2 | RMSE | R ² |
| MAR | 0,9151 | 0,9087 | 0,9021 | 0,8955 | 0,8889 | 0,8822 | 0,8755 | 1,24x10 ⁻⁵ | 0,0030 | 0,9544 |
| PRA | 0,8980 | 0,8918 | 0,8854 | 0,8791 | 0,8727 | 0,8662 | 0,8597 | 5,05x10 ⁻⁶ | 0,0019 | 0,9828 |
| EST | - | - | - | 0,8852 | 0,8786 | 0,8719 | 0,8652 | 9,78x10 ⁻⁶ | 0,0022 | 0,9114 |
| ME 40:60 | 0,9090 | 0,9025 | 0,8960 | 0,8894 | 0,8828 | 0,8761 | 0,8694 | 4,72x10 ⁻⁵ | 0,0058 | 0,8349 |
| ME 50:50 | 0,9101 | 0,9036 | 0,8970 | 0,8905 | 0,8838 | 0,8771 | 0,8704 | 7,72x10 ⁻⁶ | 0,0023 | 0,9732 |
| ME 60:40 | 0,9111 | 0,9046 | 0,8981 | 0,8915 | 0,8849 | 0,8782 | 0,8714 | 1,56x10 ⁻⁵ | 0,0033 | 0,9442 |
| ME 70:30 | 0,9121 | 0,9056 | 0,8991 | 0,8925 | 0,8859 | 0,8792 | 0,8725 | 9,08x10 ⁻⁶ | 0,0025 | 0,9680 |
| PE 40:60 | 0,8961 | 0,8897 | 0,8832 | 0,8768 | 0,8703 | 0,8637 | 0,8571 | 1,19x10 ⁻⁴ | 0,0092 | 0,7012 |
| PE 50:50 | 0,8958 | 0,8895 | 0,8831 | 0,8766 | 0,8701 | 0,8636 | 0,8570 | 4,38x10 ⁻⁵ | 0,0056 | 0,8428 |
| PE 60:40 | 0,8958 | 0,8895 | 0,8831 | 0,8767 | 0,8702 | 0,8637 | 0,8571 | 1,35x10 ⁻⁵ | 0,0031 | 0,9578 |
| PE 70:30 | 0,8961 | 0,8897 | 0,8834 | 0,8770 | 0,8705 | 0,8640 | 0,8575 | 1,76x10 ⁻⁵ | 0,0035 | 0,9506 |

Tabela 24 – Valores de densidade das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma preditos pela equação de Rackett modificada e seu erro percentual correspondente.

| T (K) | MAR | | | PRA | | | EST | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | EXP | PRED | E% | EXP | PRED | E% | EXP | PRED | E% |
| 303,15 | 0,9134 | 0,9151 | 0,1893 | 0,8994 | 0,8980 | 0,1525 | - | - | - |
| 313,15 | 0,9066 | 0,9087 | 0,2299 | 0,8926 | 0,8918 | 0,0984 | - | - | - |
| 323,15 | 0,8997 | 0,9021 | 0,2638 | 0,8859 | 0,8854 | 0,0515 | - | - | - |
| 333,15 | 0,8929 | 0,8955 | 0,2921 | 0,8791 | 0,8791 | 0,0016 | 0,8830 | 0,8852 | 0,2537 |
| 343,15 | 0,8862 | 0,8889 | 0,3117 | 0,8719 | 0,8727 | 0,0887 | 0,8762 | 0,8786 | 0,2749 |
| 353,15 | 0,8771 | 0,8822 | 0,5792 | 0,8643 | 0,8662 | 0,2289 | 0,8701 | 0,8719 | 0,2105 |
| 363,15 | 0,8726 | 0,8755 | 0,3291 | 0,8555 | 0,8597 | 0,4918 | 0,8629 | 0,8652 | 0,2662 |

| T (K) | Óleo de maracujá/Estearina de palma | | | | | | | | | | | |
|--------|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 40:60 | | | 50:50 | | | 60:40 | | | 70:30 | | |
| | EXP | PRED | E% | EXP | PRED | E% | EXP | PRED | E% | EXP | PRED | E% |
| 303,15 | 0,9057 | 0,9090 | 0,3688 | 0,9114 | 0,9101 | 0,1479 | 0,9106 | 0,9111 | 0,0498 | 0,9121 | 0,9121 | 0,0019 |
| 313,15 | 0,8972 | 0,9025 | 0,5894 | 0,9025 | 0,9036 | 0,1131 | 0,9022 | 0,9046 | 0,2688 | 0,9046 | 0,9056 | 0,1167 |
| 323,15 | 0,8905 | 0,8960 | 0,6107 | 0,8944 | 0,8970 | 0,2907 | 0,8940 | 0,8981 | 0,4574 | 0,8966 | 0,8991 | 0,2785 |
| 333,15 | 0,8838 | 0,8894 | 0,6354 | 0,8878 | 0,8905 | 0,2984 | 0,8877 | 0,8915 | 0,4219 | 0,8896 | 0,8925 | 0,3288 |
| 343,15 | 0,8767 | 0,8828 | 0,6887 | 0,8811 | 0,8838 | 0,3043 | 0,8812 | 0,8849 | 0,4099 | 0,8828 | 0,8859 | 0,3463 |
| 353,15 | 0,8693 | 0,8761 | 0,7767 | 0,8744 | 0,8771 | 0,3099 | 0,8745 | 0,8782 | 0,4244 | 0,8760 | 0,8792 | 0,3592 |
| 363,15 | 0,8622 | 0,8694 | 0,8234 | 0,8677 | 0,8704 | 0,3093 | 0,8677 | 0,8714 | 0,4286 | 0,8693 | 0,8725 | 0,3626 |

| T (K) | Óleo de pracaxi/Estearina de palma | | | | | | | | | | | |
|-------|------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
|-------|------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

| | 40:60 | | | 50:50 | | | 60:40 | | | 70:30 | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | EXP | PRED | E% |
| 303,15 | 0,8939 | 0,8961 | 0,2370 | 0,9040 | 0,8958 | 0,9081 | 0,9010 | 0,8958 | 0,5744 | 0,8978 | 0,8961 | 0,1978 |
| 313,15 | 0,8845 | 0,8897 | 0,5806 | 0,8960 | 0,8895 | 0,7369 | 0,8936 | 0,8895 | 0,4589 | 0,8910 | 0,8897 | 0,1410 |
| 323,15 | 0,8761 | 0,8832 | 0,8115 | 0,8882 | 0,8831 | 0,5867 | 0,8861 | 0,8831 | 0,3341 | 0,8841 | 0,8834 | 0,0820 |
| 333,15 | 0,8688 | 0,8768 | 0,9134 | 0,8815 | 0,8766 | 0,5533 | 0,8791 | 0,8767 | 0,2787 | 0,8769 | 0,8770 | 0,0116 |
| 343,15 | 0,8609 | 0,8703 | 1,0805 | 0,8747 | 0,8701 | 0,5297 | 0,8720 | 0,8702 | 0,2103 | 0,8691 | 0,8705 | 0,1625 |
| 353,15 | 0,8524 | 0,8637 | 1,3038 | 0,8680 | 0,8636 | 0,5135 | 0,8642 | 0,8637 | 0,0630 | 0,8598 | 0,8640 | 0,4877 |
| 363,15 | 0,8419 | 0,8571 | 1,7740 | 0,8613 | 0,8570 | 0,5043 | 0,8547 | 0,8571 | 0,2890 | 0,8496 | 0,8575 | 0,9239 |

5.2.3 Viscosidade

A Figura 9 apresenta o gráfico com os dados experimentais das viscosidades dinâmicas do óleo de maracujá, óleo de pracaxi, estearina de palma, e de suas respectivas misturas, em função da temperatura. E a Tabela 25 apresenta os valores experimentais obtidos. Como esperado, as viscosidades das amostras puras e das misturas apresentaram o mesmo padrão, que foi um comportamento não linear decrescente com o aumento da temperatura. Esse comportamento ocorre, pois a elevação da temperatura tende a aumentar o intercâmbio molecular (movimento) e reduzir as forças de atração entre as moléculas (SANTOS; SANTOS; SOUZA, 2005).

No entanto, em líquidos, a redução nas forças de atração é muito mais significativa do que o aumento do intercâmbio molecular e, portanto, a viscosidade diminui à medida que a temperatura aumenta. Comportamento semelhante também foi verificado por pesquisas anteriores (RODENBUSH; HSIEHB; VISWANATHA, 1999; FASINA et al., 2006; CERIANI et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2016; SAHASRABUDHE et al., 2017). A viscosidade das misturas diminuiu com o aumento da proporção de óleo. Esse comportamento ocorre, pois, a viscosidade de óleos e gorduras vegetais depende da composição em ácidos graxos, que aumenta com o aumento da proporção de ácidos graxos saturados e diminui com o aumento da proporção de ácidos graxos insaturados (comportamento verificado com o aumento da proporção de óleo nas misturas, como mostra a Tabela 25). Do ponto de vista industrial, a diminuição da viscosidade facilita o fluxo do material e a troca de calor durante o processamento. Quanto menor a viscosidade de um fluido, menor a queda de pressão durante o escoamento, diminuindo os custos de energia com bombeamento e, conseqüentemente, os custos de energia (BRAGA et al., 2013).

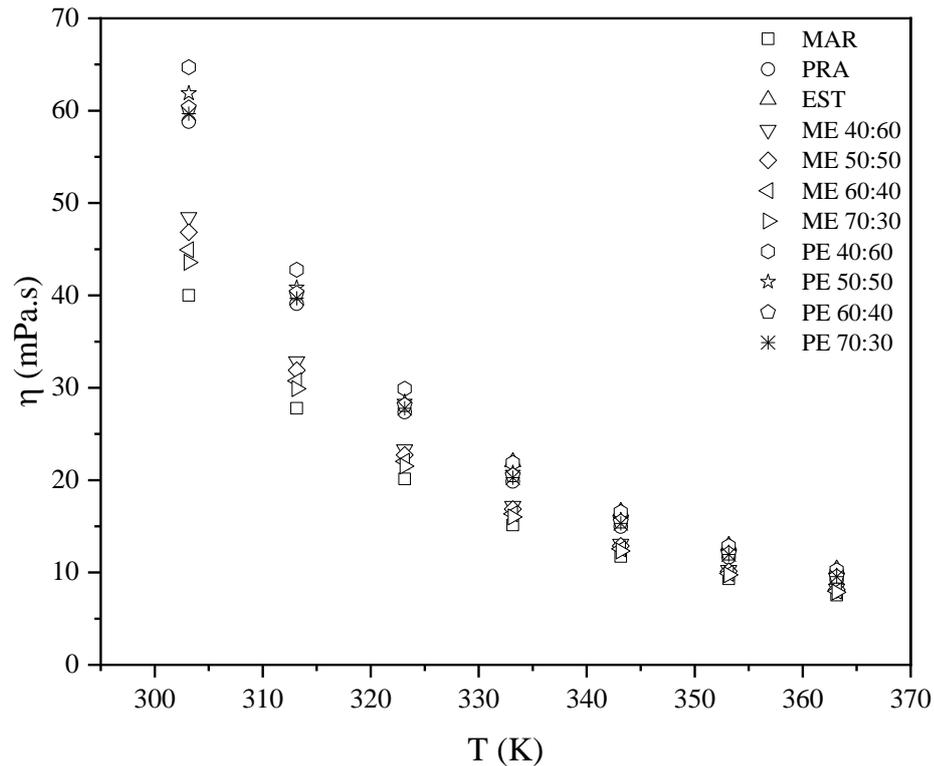


Figura 9 – Viscosidades dinâmicas (mPa.s) experimentais das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma em diferentes temperaturas.

Nas Figuras 10, 11, 12 e 13 são apresentados os gráficos que mostram a relação entre a viscosidade e a temperatura para os modelos de Andrade e Arrhenius, Lei da potência e William-Landel-Ferry, respectivamente. Além disso, estas figuras também mostram o ajuste dos dados experimentais aos modelos. A partir de tais ajustes foram obtidas as constantes de cada um dos modelos (Tabela 26). Dos cinco modelos utilizados para descrever a relação entre a viscosidade (η) e a temperatura (T), os modelos de Andrade, Andrade modificado e Arrhenius apresentaram bons ajustes entre os dados experimentais e os respectivos modelos, com coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,99 (0,9939 – 0,9993), e baixos valores de RMSE ($5,72 \times 10^{-3}$ – $4,78 \times 10^{-2}$) e χ^2 (0,0001 – 0,0032) para cada condição experimental investigada.

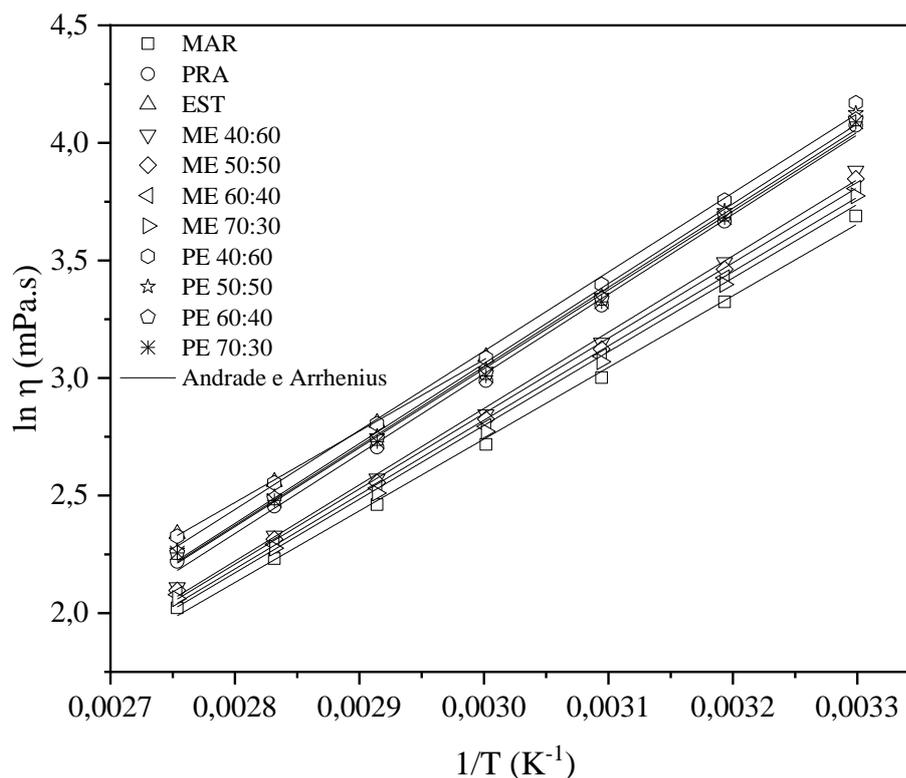


Figura 10 – Ajuste dos dados experimentais das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma aos modelos de Andrade e Arrhenius.

Os valores da energia de ativação calculados a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Arrhenius, variaram de 25,2440 a 28,2601 kJ/mol. Para as amostras puras, o maior valor de energia de ativação foi verificado para o óleo de pracaxi (28,2056 kJ/mol), seguido pelo óleo de maracujá (25,3496 kJ/mol) e estearina de palma (25,2440 kJ/mol), respectivamente. Valores de energia de ativação semelhantes foram encontradas por Fasina et al. (2006) ao estudar o comportamento da viscosidade de doze óleos vegetais tradicionais, com valores no intervalo de 28,7 a 33,3 kJ/mol.

A energia de ativação está relacionada à flexibilidade das cadeias moleculares e às interações entre as moléculas e indica a barreira de energia que deve ser superada antes que o processo de fluxo possa ocorrer (SATHIVEL; HUANG; PRINYAWIWATKUL, 2008). Assim, os diferentes valores de energia de ativação obtidos para as amostras puras indicam que o óleo de pracaxi apresenta maior caráter coesivo. Assim, o óleo de pracaxi é a amostra pura mais sensível à influência da temperatura. Em relação às misturas, as que apresentaram maiores sensibilidades à temperatura foram as misturas de óleo de pracaxi e estearina de palma, sendo verificado maior valor de energia de ativação para a mistura PE 50:50 (28,2601 kJ/mol).

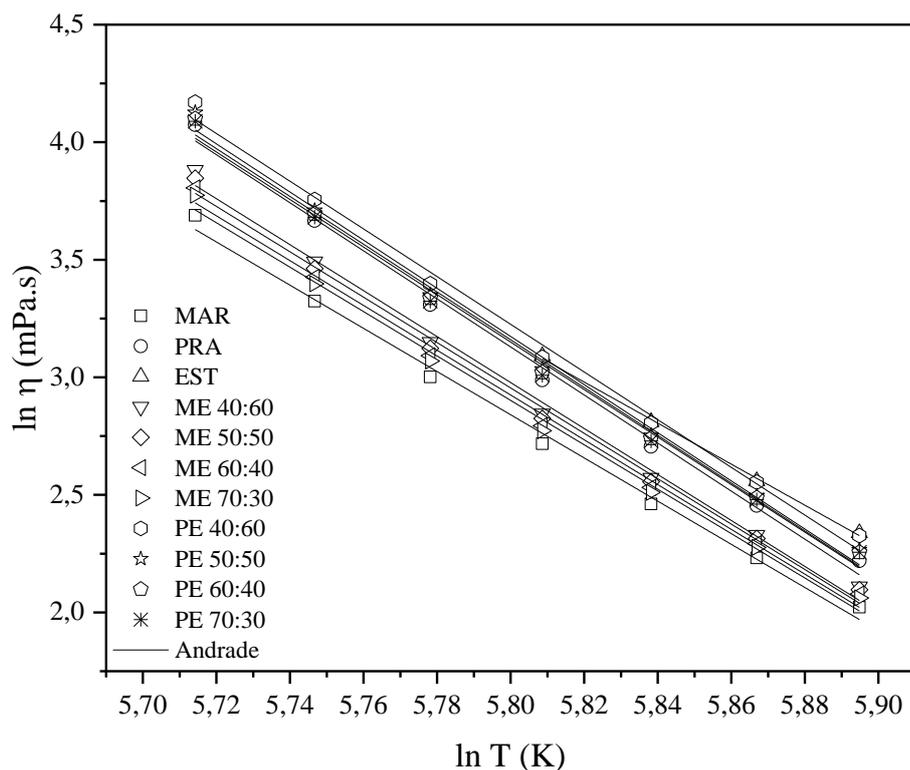


Figura 11 – Ajuste dos dados experimentais das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma ao modelo de Andrade modificado.

A mistura PE 50:50 e o óleo de pracaxi também se destacam por apresentarem valores mais elevados para o parâmetro B do modelo de Andrade, que está relacionado com a energia livre do fluxo viscoso (ΔG_{vis}). O valor dessa constante depende das forças interativas entre as moléculas em um fluido (OLIVEIRA et al., 2016).

Os modelos de WLF e Lei da potência foram menos adequados para prever as viscosidades, com valores de R^2 inferiores aos demais modelos ajustados, com valores deste parâmetro estatístico variando de 0,9791 a 0,9976 para o modelo Lei da potência, e de 0,9852 a 0,9970 para o modelo WLF. Diversos estudos também obtiveram ajustes inferiores para estes modelos, quando comparados a outros modelos para a predição da viscosidade de óleos e gorduras vegetais (FASINA et al., 2006; FASINA et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2016).

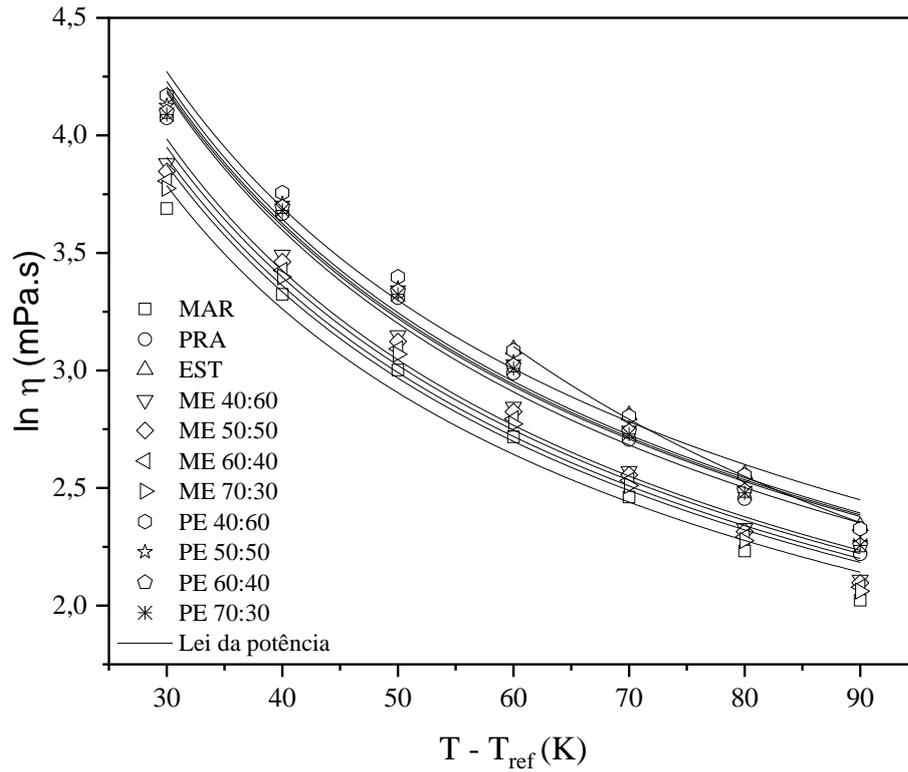


Figura 12 – Ajuste dos dados experimentais das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma ao modelo Lei da potência.

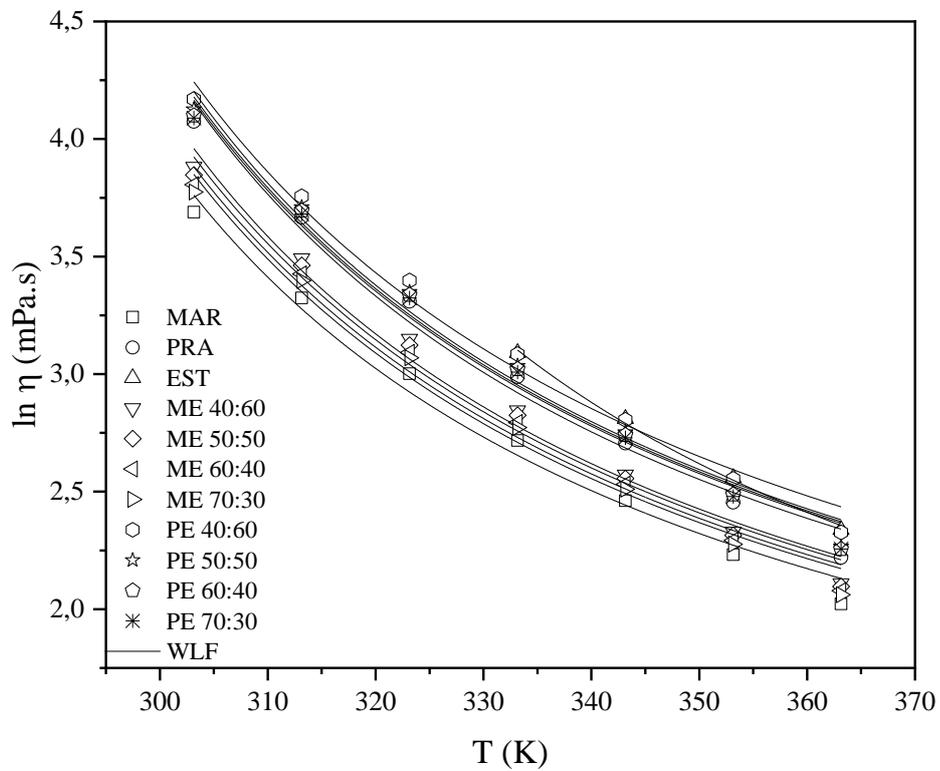


Figura 13 – Ajuste dos dados experimentais das amostras puras e das misturas de óleo de maracujá/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma ao modelo de WLF.

Tabela 25 – Viscosidade dinâmica (mPa.s) do óleo de maracujá, óleo de pracaxi, estearina de palma e suas respectivas misturas em diferentes temperaturas.

| | | Temperatura (K) | | | | | | |
|----------------|--------------------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 303,15 | 313,15 | 323,15 | 333,15 | 343,15 | 353,15 | 363,15 |
| Amostras puras | Óleo de maracujá | 39,9946 | 27,7717 | 20,1257 | 15,1378 | 11,7245 | 9,3192 | 7,5577 |
| | Óleo de pracaxi | 58,8062 | 39,0992 | 27,3653 | 19,8573 | 14,9628 | 11,6368 | 9,2021 |
| | Estearina de palma | - | - | - | 21,9802 | 16,6104 | 12,9231 | 10,3601 |
| ME | 40:60 | 48,4645 | 32,8589 | 23,3205 | 17,2059 | 13,0933 | 10,2682 | 8,2430 |
| | 50:50 | 46,8357 | 31,9025 | 22,7172 | 16,8544 | 12,8830 | 10,1196 | 8,1361 |
| | 60:40 | 44,9450 | 30,7416 | 22,0276 | 16,3462 | 12,5687 | 9,9036 | 7,9908 |
| | 70:30 | 43,5731 | 29,8944 | 21,5245 | 16,0047 | 12,3146 | 9,7424 | 7,8578 |
| PE | 40:60 | 64,7071 | 42,7859 | 29,8984 | 21,8739 | 16,5383 | 12,8549 | 10,2460 |
| | 50:50 | 61,8837 | 40,8311 | 28,4619 | 20,7873 | 15,6692 | 12,1177 | 9,6306 |
| | 60:40 | 60,3071 | 40,2181 | 28,1170 | 20,5051 | 15,4878 | 12,0256 | 9,5388 |
| | 70:30 | 59,6708 | 39,6918 | 27,7745 | 20,2595 | 15,3209 | 11,9380 | 9,5478 |

Tabela 26 – Parâmetros de ajuste dos dados experimentais aos modelos utilizados para a predição da viscosidade das amostras puras e das misturas de óleo de maracuja/estearina de palma e óleo de pracaxi/estearina de palma.

| Modelo | Parâmetros | MAR | PRA | EST | ME | | | | PE | | | |
|--------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | | | 40:60 | 50:50 | 60:40 | 70:30 | 40:60 | 50:50 | 60:40 | 70:30 |
| Andrade | A | -6,4070 | -7,1605 | -6,0310 | -6,8640 | -6,7629 | -6,6656 | -6,6062 | -6,9879 | -7,1358 | -7,0716 | -7,0268 |
| | B | 3049,02 | 3392,54 | 3036,32 | 3244,84 | 3203,95 | 3161,96 | 3134,81 | 3367,39 | 3399,10 | 3373,25 | 3355,29 |
| | χ^2 | 0,0009 | 0,0012 | 0,0001 | 0,0011 | 0,0010 | 0,0010 | 0,0010 | 0,0014 | 0,0013 | 0,0012 | 0,0014 |
| | RMSE | $2,50 \times 10^{-2}$ | $2,90 \times 10^{-2}$ | $5,72 \times 10^{-3}$ | $2,75 \times 10^{-2}$ | $2,69 \times 10^{-2}$ | $2,70 \times 10^{-2}$ | $2,63 \times 10^{-2}$ | $3,20 \times 10^{-2}$ | $3,09 \times 10^{-2}$ | $2,88 \times 10^{-2}$ | $3,18 \times 10^{-2}$ |
| | R ² | 0,9980 | 0,9978 | 0,9993 | 0,9978 | 0,9979 | 0,9978 | 0,9979 | 0,9973 | 0,9975 | 0,9978 | 0,9973 |
| Andrade modificado | A | 56,1212 | 62,4097 | 53,7858 | 59,6774 | 58,9407 | 58,1759 | 57,6798 | 62,0586 | 62,5645 | 62,1029 | 61,7714 |
| | B | -9,1863 | -10,2208 | -8,7296 | -9,7759 | -9,6528 | -9,5261 | -9,4445 | -10,1437 | -10,2398 | -10,1627 | -10,1072 |
| | χ^2 | 0,0022 | 0,0028 | 0,0002 | 0,0026 | 0,0025 | 0,0025 | 0,0024 | 0,0032 | 0,0031 | 0,0028 | 0,0032 |
| | RMSE | $3,94 \times 10^{-2}$ | $4,50 \times 10^{-2}$ | $8,44 \times 10^{-3}$ | $4,29 \times 10^{-2}$ | $4,21 \times 10^{-2}$ | $4,19 \times 10^{-2}$ | $4,11 \times 10^{-2}$ | $4,78 \times 10^{-2}$ | $4,69 \times 10^{-2}$ | $4,48 \times 10^{-2}$ | $4,76 \times 10^{-2}$ |
| | R ² | 0,9950 | 0,9947 | 0,9984 | 0,9947 | 0,9948 | 0,9947 | 0,9948 | 0,9939 | 0,9942 | 0,9947 | 0,9939 |
| Arrhenius | A* | 1650,03 | 776,64 | 2403,02 | 1044,68 | 1155,87 | 1274,06 | 1352,01 | 922,99 | 796,10 | 848,88 | 887,78 |
| | Ea | 25,3496 | 28,2056 | 25,2440 | 26,9776 | 26,6376 | 26,2885 | 26,0628 | 27,9965 | 28,2601 | 28,0452 | 27,8959 |
| | χ^2 | 0,0009 | 0,0012 | 0,0001 | 0,0011 | 0,0010 | 0,0010 | 0,0010 | 0,0014 | 0,0013 | 0,0012 | 0,0014 |
| | RMSE | $2,50 \times 10^{-2}$ | $2,90 \times 10^{-2}$ | $5,72 \times 10^{-3}$ | $2,75 \times 10^{-2}$ | $2,69 \times 10^{-2}$ | $2,70 \times 10^{-2}$ | $2,63 \times 10^{-2}$ | $3,20 \times 10^{-2}$ | $3,09 \times 10^{-2}$ | $2,88 \times 10^{-2}$ | $3,18 \times 10^{-2}$ |
| | R ² | 0,9980 | 0,9978 | 0,9993 | 0,9978 | 0,9979 | 0,9978 | 0,9979 | 0,9973 | 0,9975 | 0,9978 | 0,9973 |
| Power Law | A (k) | 22,1054 | 24,8628 | 50,5530 | 23,8943 | 23,4755 | 23,1086 | 22,8839 | 23,8833 | 24,6638 | 24,3605 | 24,2387 |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | B (n) | -0,5187 | -0,5240 | -0,6817 | -0,5266 | -0,5240 | -0,5226 | -0,5221 | -0,5060 | -0,5184 | -0,5164 | -0,5159 |
| | χ^2 | 0,0090 | 0,0110 | 0,0004 | 0,0102 | 0,0099 | 0,0095 | 0,0095 | 0,0096 | 0,0104 | 0,0107 | 0,0099 |
| | RMSE | $8,02 \times 10^{-2}$ | $8,87 \times 10^{-2}$ | $1,04 \times 10^{-3}$ | $8,53 \times 10^{-2}$ | $8,41 \times 10^{-2}$ | $8,25 \times 10^{-2}$ | $8,22 \times 10^{-2}$ | $8,29 \times 10^{-2}$ | $8,61 \times 10^{-2}$ | $8,73 \times 10^{-2}$ | $8,40 \times 10^{-2}$ |
| | R ² | 0,9791 | 0,9793 | 0,9976 | 0,9791 | 0,9791 | 0,9794 | 0,9792 | 0,9817 | 0,9806 | 0,9797 | 0,9811 |
| WLF | A | 0,6680 | 0,7298 | 0,6414 | 0,6920 | 0,6892 | 0,6836 | 0,6787 | 0,7725 | 0,7463 | 0,7453 | 0,7434 |
| | B | -249,3170 | -249,9087 | -264,2745 | -250,1729 | -249,9045 | -249,7565 | -249,7028 | -247,9656 | -249,3142 | -249,0877 | -249,0473 |
| | χ^2 | 0,0063 | 0,0077 | 0,0005 | 0,0072 | 0,0070 | 0,0067 | 0,0066 | 0,0063 | 0,0071 | 0,0073 | 0,0067 |
| | RMSE | $6,69 \times 10^{-2}$ | $7,43 \times 10^{-2}$ | $1,17 \times 10^{-2}$ | $7,18 \times 10^{-2}$ | $7,06 \times 10^{-2}$ | $6,90 \times 10^{-2}$ | $6,88 \times 10^{-2}$ | $6,70 \times 10^{-2}$ | $7,13 \times 10^{-2}$ | $7,23 \times 10^{-2}$ | $6,90 \times 10^{-2}$ |
| | R ² | 0,9855 | 0,9855 | 0,9970 | 0,9852 | 0,9853 | 0,9856 | 0,9854 | 0,9880 | 0,9867 | 0,9861 | 0,9872 |

*(mPa.s) $\times 10^6$

6 CONCLUSÃO

As misturas de óleo de pracaxi, gordura de cupuaçu e estearina de palma (antes e após a interesterificação enzimática) apresentaram propriedades tecnológicas e nutricionais promissoras para aplicação na indústria alimentícia.

As amostras interesterificadas apresentaram diferentes propriedades tecnológicas entre si e entre suas respectivas misturas, proporcionando uma maior gama de possibilidades de aplicação em diferentes produtos alimentícios como margarinas e gorduras.

A partir da utilização de matrizes brutas, como o óleo de pracaxi e a gordura de cupuaçu, foram produzidas bases lipídicas com acidez e valor de peróxido dentro dos padrões exigidos pelo CODEX *Alimentarius*, permitindo seu uso direto sem a necessidade da etapa de desacidificação, gerando produtos com valor agregado e menor custo.

Os valores de R^2 , RMSE e χ^2 confirmaram o excelente ajuste dos dados experimentais aos modelos de Andrade, Andrade modificado e Arrhenius para a predição da viscosidade, o que indica que esses modelos são capazes de predizer com precisão o comportamento da viscosidade com a temperatura para o óleo de maracujá, óleo de pracaxi, estearina de palma e suas respectivas misturas. Assim como, a correlação linear simples mostrou-se adequada para a predição do comportamento da densidade. Dessa forma, além da disponibilização de dados experimentais de densidade e viscosidade das amostras estudadas, o presente estudo mostrou a eficiência de modelos matemáticos para a predição do comportamento dessas propriedades e contribui para a ampliação das possibilidades de aplicação e para a otimização dos processos necessários à industrialização desses óleos e gorduras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, P.; SHIN, J. A.; LEE, J. H.; HU, J. N.; ZHU, X. M.; AKOH, C. C.; LEE, K. T. Production of trans-free margarine stock by enzymatic interesterification of rice bran oil, palm stearin and coconut oil. **Journal of the Science Food and Agriculture**, v. 90, p. 703-711, 2010.

AHMADI, L.; MARANGONI, A. G. Functionality and physical properties of interesterified high oleic shortening structured with stearic acid. **Food Chemistry**, v. 117, n. 4, p. 668-673, 2009.

AHMADI, L.; WRIGHT, A. J.; MARANGONI, A. G. Chemical and enzymatic interesterification of tristearin/triolein-rich blends: Microstructure and polymorphism. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, n. 11, p. 1025-1034, 2008.

AKHTAR, N.; ADNAN, Q.; AHMAD, M.; MEHMOOD, A.; FARZANA, K. Rheological studies and characterization of different oils. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 31, n. 2, p. 201-206, 2009.

AKOH, C. C.; KIM, B. H. **Structured Lipids In: Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology** (Ed. Akoh CC, Min DB). New York: CRC Press, p. 841, 3rd. edition, 2008.

ALVIÁREZ, G. E.; MURILLO, A. W.; MURILLO, P. E.; ROJANO, B. A.; MÉNDEZ, A. J. J. Caracterización y extracción lipídica de las semillas del cacao amazónico (*Theobroma grandiflorum*). **Ciencia en Desarrollo**, v. 7, n. 1, p. 103-109, 2016.

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

ANWAR, F.; BHANGER, M. I.; KAZI, T. G. Relationship between rancimat and active oxygen method values at varying temperatures for several oils and fats. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 2, p. 151-155, 2003.

AOCS, American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. 4th ed. Champaign, 2004.

ARAGÃO, V. C.; ANSCHAU, A.; PORCIUNCULA, B. D. A.; THIESEN, C.; KALIL, S. J.; BURKERT, C. A. V.; BURKERT, J. F. M. Enzymatic synthesis isoamyl butyrate employing commercial microbial lipases. **Química Nova**, v. 32, p. 2268-2272, 2009.

AZEVEDO, A. B. A.; KOPCAK, U.; MOHAMED, R. S. Extraction of fat from fermented cupuassu seeds with supercritical solvents. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 27, n. 2, p. 223-237, 2003.

BARBI, R. C. T.; SOUZA, A. R. C.; HAMERSKI, F.; TEIXEIRA, G. L.; CORAZZA, M. L.; RIBANI, R. H. Subcritical propane extraction of high-quality inajá (*Maximiliana maripa*) pulp oil. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 153, n. 104576, 2019.

BARRALES, F. M.; REZENDE, C. A.; MARTÍNEZ, J. Supercritical CO₂ extraction of passion fruit (*Passiflora edulis* sp.) seed oil assisted by ultrasound. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 104, p. 183-192, 2015.

BEYZI, E.; GUNES, A.; BEYZI, S. B.; KONCA, Y. Changes in fatty acid and mineral composition of rapeseed (*Brassica napus* ssp. *oleifera* L.) oil with seed sizes. **Industrial Crops and Products**, v. 129, p. 10-14, 2019.

BEZERRA, C. V.; RODRIGUES, A. M. C.; OLIVEIRA, P. D.; SILVA, D. A.; SILVA, L. H. M. Technological properties of amazonian oils and fats and their applications in the food industry. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1466-1473, 2017.

BOWEN, K. J.; KRIS-ETHERTON, K.; WEST, S. G.; FLEMING, J. A.; CONNELLY, P. W.; LAMARCHE, B.; COUTURE, P.; JENKINS, D. J. A.; TAYLOR, C. G.; ZAHRADKA, P.; HAMMAD, S. S.; SIHAG, J.; CHEN, X.; GUAY, V.; MALTAIS-GIGUÈRE, J.; PERERA, D.; WILSON, A.; JUAN, S. C. S.; REMPEL, J.; JONES, P. J. H. Diets enriched with conventional or high-oleic acid canola oils lower atherogenic lipids and lipoproteins compared to a diet with a Western fatty acid profile in adults with central adiposity. **Journal of Nutrition**, v. 149, p. 471-478, 2019.

BRAGA, A. C. C.; RODRIGUES, A. M. C.; SILVA, L. H. M.; ARAÚJO, L. A. Avaliação da influência da temperatura e do tratamento enzimático no comportamento reológico do suco de abacaxi pérola (*Ananas comosus* L. Merr.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 35, n. 1, p. 226- 237, 2013.

CERIANI, R.; PAIVA, F. R.; GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Densities and Viscosities of Vegetable Oils of Nutritional Value. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, p. 1846–1853, 2008.

CHIU, M. C.; GIOIELLI, L. A. Solid fat content of abdominal chicken fat, its stearins and its binary mixtures with bacon. **Food Science and Technology**, v. 22, n. 2, p. 151-157, 2002.

CHIU, M. C.; GIOIELLI, L. A.; GRIMALDI, R. Lipídios estruturados obtidos a partir da mistura de gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média. II - pontos de amolecimento e fusão. **Química Nova**, v. 31, p. 238-234, 2008.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. **Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, n. 4, p. 169-186, 2006.

Codex Alimentarius Commission. **Codex standards for named vegetable oils**, CODEX STAN 210 (Revision 2005). Rome: FAO/WHO, 2005.

COHEN, K. O.; JACKIX, M. N. Study of cupuassu liquor. **Food Science and Technology**, v. 25, n. 1, p. 182-190, 2005.

COLLA, L. M.; REINEHR, C. O.; COSTA, J. A. V. Aplicações e produção de lipases microbianas. **Revista CIATEC - UPF**, v. 4, p. 1-14, 2012.

CONTRERAS-CALDERÓN, J.; CALDERÓN-JAIMES, L.; GUERRA-HERNÁNDEZ, E.; GARCÍA-VILLANOVA, B. Antioxidant capacity, phenolic content and vitamin C in pulp, peel and seed from 24 exotic fruits from Colombia. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2047-2053, 2011.

COSTA, M. N. F. S.; MUNIZ, M. A. P.; NEGRÃO, C. A. B.; COSTA, C. E. F.; LAMARÃO, M. L. N.; MORAIS, L.; SILVA JÚNIOR, J. O. C.; COSTA, R. M. R. C. Characterization of pentaclethra maculosa oil: thermal stability, gas chromatography and rancimat. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 3, p. 2269-2275, 2014.

COSTA, R. S. D.; SANTOS, O. V. D.; LANNES, S. C. D. S.; CASAZZA, A. A.; ALIAKBARIAN, B.; PEREGO, P.; SILVA, J. O. C. Bioactive compounds and value-added applications of cupuassu (*Theobroma grandiflorum* Schum.) agroindustrial by-product. **Food Science and Technology**, v. 40, n. 2, p. 401–407, 2020.

COSTALES, R.; FERNANDEZ, A. **Hidrogenación y Interesterificación**. In: Temas selectos en aceites y grasas. Ed. BLOCK, J.M.; BARRERA-ARELLANO, D. Ed. Edgard Blucher, São Paulo, p. 299-344, 2009.

D'AGOSTINI, D.; FERRAZ, R. C.; GIOIELLI, L. A. Consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 36, n. 1, p. 147-155, 2000.

DECLERCK, A.; NELIS, V.; DANTHINE, S.; DEWETTINCK, K.; VAN DER MEEREN, P. Characterisation of Fat Crystal Polymorphism in Cocoa Butter by Time-Domain NMR and DSC Deconvolution. **Foods**, v. 10, n. 3, 520, 2021.

DEVI, A.; KHATKAR, B. S. Effects of fatty acids composition and microstructure properties of fats and oils on textural properties of dough and cookie quality. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 1, p. 321-330, 2018.

DINÇ, S.; JAVIDIPOUR, I.; OZBAZ, O.O.; TEKIN, A. Utilization of zero-trans non-interesterified and interesterified shortenings in cookie production. **Journal Food Science Technology**, v. 51, p. 365-370, 2011.

DIRIENZO, M. A.; LEMKE, S. L.; PETERSEN, B. J.; SMITH, K. M. Effect of substitution of high stearic low linolenic acid soybean oil for hydrogenated soybean oil on fatty acid intake. **Lipids**, v. 43, n. 5, p. 451-456, 2008.

DOGAN, I. S.; JAVIDIPOUR, I.; AKAN, T. Effects of interesterified palm and cottonseed oil blends on cake quality. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 42, p. 157-164, 2007.

ESTEBAN, B.; RIBA, J.-R.; BAQUERO, G.; RIUS, A.; PUIG, R. Temperature Dependence of Density and Viscosity of Vegetable Oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 42, p. 164–171, 2012.

FARIA, E. A. D.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. D. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclética Química**, v. 27, 2002.

FASINA, O. O.; CRAIG-SCHMIDT, M.; COLLEY, Z.; HALLMAN, H. Predicting melting characteristics of vegetable oils from fatty acid composition. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 8, p. 1501-1505, 2008.

FASINA, O. O.; HALLMAN, H.; CRAIG-SCHMIDT, M.; CLEMENTS, C. Predicting temperature-dependence viscosity of vegetable oils from fatty acid composition. **Journal American Oil Chemists' Society**, v. 83, p. 899-903, 2006.

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**, v. 137, p. 8-17, 2013.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Química de Alimentos de Fennema**. 4^a ed. Editora: Artmed, 2010.

FREGOLENTE, P. B. L. **Obtenção de monoacilglicerol de alta concentração através de glicerólise enzimática e destilação molecular**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, 2010.

GHAZALI, H. M.; DOLLAH, S.; ABDULKARIM, S. M.; AHMAD, S. H.; KHORAMNIA, A. Enzymatic interesterification on the physicochemical properties of Moringa oleifera seed oil blended with palm olein and virgin coconut oil. **Grasas y Aceites**, e073, v. 66, n. 2, 2015.

GHOTRA, B. S.; DYAL, S. D.; NARINE, S. S. Lipid shortenings: a review. **Food Research International**, v. 35, n. 10, p. 1015-1048, 2002.

GILABERT-ESCRIVÁ, M. V.; GONÇALVES, L. A. G.; SILVA, C. R. S.; FIGUEIRA, A. Fatty acid and triacylglycerol composition and thermal behaviour of fats from seeds of Brazilian Amazonian *Theobroma* species. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 82, n. 13, p. 1425-1431, 2002.

GIOIELLI, L.A.; PITOMBO, R. N. M.; VITOLO, M.; BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M.N.; AUGUSTO, M. S. Acidolysis of babassu fat catalyzed by immobilized lipase. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.71, p. 579-582, 1994.

GOH, E.M. Formulation of lauric oil-containing food products and their performance. In: **Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications**, p. 98-103, 1994.

GOMES, A. T. A.; PEREIRA, R. R.; DUARTE JUNIOR, A. P.; RODRIGUES, A. M. C.; REMÉDIOS, C. M. R.; BRASIL, D. S. B.; MORAIS, L. R. B.; SILVA-JÚNIOR, J. O. C.;

RIBEIRO-COSTA, R. M. J. Tucumã (*Astrocaryum vulgare*) fat: an Amazonian material as a pharmaceutical input for lipid nanoparticle production. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 147, p. 355-365, 2020.

GOMES, T.; DELCURATOLO, D.; PARADISO, V. M. Pro-oxidant action of polar triglyceride oligopolymers in edible vegetable oils. **European Food Research and Technology**, v. 226, n. 6, p. 1409-1414, 2008.

GRAILLE, J. Providing biocatalysts through customizing lipases by diferente processes. **Oleagineux Corps Gras Lipides**, v.6, p.365-372, 1999.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ESTEVES, W. Characteristics of Brazilian Shortenings. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 3, p. 159-164, 2000.

GUEDES, A. M. M.; MING, C. C.; RIBEIRO, A. P. B.; SILVA, R. C.; GIOIELLI, L. A.; GONÇALVES, L. A. G. Physicochemical properties of interesterified blends of fully hydrogenated *Crambe abyssinica* oil and soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 91, p. 111-123, 2013.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. **The lipid handbook** (3th. ed.). London, New York: CRC Press, 2007.

HAIGHTON, A. J. The measurement of the hardness of margarine and fat with con penetrometers. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 36, n. 8, p. 345-348, 1959.

HALVORSEN, J. D.; MAMMEL, W. C.; CLEMENTS, L. D. Density estimation for fatty acids and vegetable oils based on their fatty acid composition. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 70, p. 875-880, 1993.

HASAN, F.; SHAH, A. A.; HAMEED, A. Industrial applications of microbial lipases. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, p. 235-251, 2006.

HASHEMPOUR-BALTORK, F.; TORBATI, M.; AZADMARD-DAMIRCHI, S.; SAVAGE, G. P. Vegetable Oil Blending: A Review of Physicochemical, Nutritional and Health Effects. **Trends in Food Science & Technology**, v. 57, p. 52-58, 2016.

HAUMANN, B. F. Tools: hydrogenation, interesterification. **Inform.** v.5, p. 668-678, 1994.

HOUDE, A.; KADEMI, A.; LEBLANC, D. Lipases and their industrial applications: an overview. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 118, p. 155-170, 2004.

HUI, Y. H. Shortening: Science and Technology. **Bailey's industrial oil and fat products**. 5th edition. New York: John Wiley and Sons, v.1, cap.3, p.115-160, 1996.

HUTH, P. J.; FULGONI, V. L.; LARSON, B. T. A systematic review of high-oleic vegetable oil substitutions for other fats and oils on cardiovascular disease risk factors: implications for novel high-oleic soybean oils. **Advances in Nutrition**, v. 6, n. 6, p. 674-693, 2015.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal – Produção de maracujá**. 2021. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/maracuja/br>.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal – Produção de dendê**. 2021. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/dende/br>.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal – Produção de cupuaçu**. 2017. <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/cupuacu/br>.

IBIAPINA, A.; GUALBERTO, L. D. S.; DIAS, B. B.; FREITAS, B. C. B.; MARTINS, G. A. S.; MELO FILHO, A. A. Essential and fixed oils from Amazonian fruits: proprieties and applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 62, n. 32, p. 8842-8854, 2022.

IJEOMA, K.; PRISCA, U. Characterization of the Chemical Properties of Some Selected Refined Vegetable Oils Commonly Sold in Nigeria. **Current Journal of Applied Science and Technology**, v. 5, n. 6, p. 538-546, 2014.

JAHURUL, M. H. A.; ZAIDUL, I. S. M.; NORULAINI, N. A.; SAHENA, F.; ABEDIN, M. Z.; MOHAMED, A.; OMAR, A. K. M. Hard cocoa butter replacers from mango seed fat and palm stearin. **Food Chemistry**, v. 154, p. 323-329, 2014.

JENNINGS, B.; AKOH, C. Characterization of a rice bran oil structured lipid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 8, p. 3346-3350, 2009.

JEYARANI, T.; REDDY, S. Y. Effect of enzymatic interesterification on physicochemical properties of mahua oil and kokum fat blend. **Food Chemistry**, v. 123, n. 2, p. 249-253, 2010.

KANJILAL, S.; KAKI, S. S.; RAO, B. V.; SUGASINI, D.; RAO, Y. P.; PRASAD, R. B.; LOKESH, B. R. Hypocholesterolemic effects of low calorie structured lipids on rats and rabbits fed on normal and atherogenic diet. **Food Chemistry**, v. 136, n. 1, p. 259-265, 2013.

KARABULUT, I.; TURAN, S.; ERGIN, G. Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. **European Food Research and Technology**, v. 218, n. 3, p. 224-229, 2004.

KHATOON, S.; KHAN, M. I.; JEYARANI, T. Enzymatic interesterification of palm and coconut stearin blends. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, n. 11, p. 2259-2265, 2012.

KOJIMA, M.; TACHIBANA, N.; YAMAHIRA, T.; SEINO, S.; IZUMISAWA, A.; SAGI, N.; ARISHIMA, T.; KOHNO, M.; TAKAMATSU, K.; HIROTSUKA, M.; IKEDA, I. Structured triacylglycerol containing behenic and oleic acids suppresses triacylglycerol absorption and prevents obesity in rats. **Lipids in Health and Disease**, v. 9, n. 1, p. 77, 2010.

KOVAC, A.; SCHEIB, H.; PLEISS, J.; SCHMID, R. D.; PALTAUF, F. Molecular basis of lipase stereoselectivity. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 102, p. 61-67, 2000.

KOWALSKI, B.; TARNOWSKA, K.; GRUCZYNSKA, E.; BEKAS, W. Chemical and enzymatic interesterification of a beef tallow and rapeseed oil equal-weight blend. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 106, n. 10, p. 655-664, 2004.

LANNES, S. C. S.; MEDEIROS, M. L.; GIOIELL, L. A. Rheological properties of cupuassu and cocoa fats. **Grasas y Aceites**, v. 55, n. 2, p. 115-121, 2004.

LANNES, S. C. S.; MEDEIROS, M. L.; GIOIELLI, L. A. Physical interaction between cupuassu and cocoa fats. **Grasas y Aceites**, v. 54, n. 3, p. 253-258, 2003.

LIDA, H. M. D. N.; SUNDRAM, K.; SIEW, W. L.; AMINAH, A.; MAMOT, S. TAG composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein blends before and after chemical interesterification. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 11, p. 1137-1144, 2002.

LIMA, R. P.; LUZ, P. T. S.; BRAGA, M.; BATISTA, P. R. S.; COSTA, C. E. F.; ZAMIAN, J. R.; NASCIMENTO, L. A. S.; FILHO, G. N. R. Murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.) butter and oils of buriti (*Mauritia flexuosa* Mart.) and pracaxi (*Pentaclethra macroloba* (Willd.) Kuntze) can be used for biodiesel production: Physico-chemical properties and thermal and kinetic studies. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 536-544, 2017.

LIMA, U. A. **Biotecnologia industrial - Processes fermentativos e enzimático**. 1ª ed., Editora Blucher: São Paulo, 2001.

LIU, S.; YANG, F.; LI, J.; ZHANG, C.; JI, H.; HONG, P. Physical and chemical analysis of Passiflora seeds and seed oil from China. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 59, n. 7-8, p. 706-715, 2008.

LONG, K.; ZUBIR, I.; HUSSIN, A. B.; IDRIS, N.; GHAZALI, H. M.; LAI, O. M. Effect of enzymatic transesterification with flaxseed oil on the high-melting glycerides of palm stearin and palm olein. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 2, p. 133-137, 2003.

LUDIN, N.A.; BAKRI, M. A. M.; KAMARUDDIN, M.; SOPIAN, K.; DERAMAN, M. S.; HAMID, N. H.; ASIM, N.; OTHMAN, Y. Malaysian Oil Palm Plantation Sector: Exploiting Renewable Energy Toward Sustainability Production. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 9-15, 2014.

MADUKO, C.; PARK, Y.; AKOH, C. Characterization and oxidative stability of structured lipids: infant milk fat analog. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 3, p. 197-204, 2008.

MAES, J.; KODALI, S.; DANTHINE, S.; GIBON, V. Influence of enzymatic remediation on compositional and thermal properties of palm oil and palm oleins from dry fractionation. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 92, n. 6, p. 821-831, 2015.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Yellow passion fruit seed oil (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*): physical and chemical characteristics. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 55, n. 1, p. 127-134, 2012.

MARANGONI, A. G. **Lipases: Structure, Function and Properties**. In: Lipid Biotechnology (Ed. KUO, T. M., GARDNER, H. W.), Marcel Dekker: New York, 2002.

MARANGONI, A. G.; NARINE, S. S. Identifying key structural indicators of mechanical strength in networks of fat crystals. **Food Research International**, v. 35, n. 10, p. 957-969, 2002.

MARTIN, C. A.; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Omega-3 and omega-6 polyunsaturated fatty acids: importance and occurrence in foods. **Revista Nutrição**, v. 19, p. 761-770, 2006.

MOORE, M. A.; AKOH, C. C. Enzymatic interesterification of coconut and high oleic sunflower oils for edible film application. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 94, p. 567-576, 2017.

MOREIRA, D. K. T.; GANDRA, R. L. P.; ZUIN, J. C.; RACT, J. N. R.; RIBEIRO, A. P. B.; MACEDO, J. A.; GAMBERO, A.; AKIL, E.; TORRES, A. G.; MACEDO, G. A. Synthesis and characterization of structured lipid rich in behenic acid by enzymatic interesterification. **Food and Bioproducts Processing**, v. 122, p. 303-310, 2020.

MOREIRA, D. K. T.; SANTOS, P. S.; GAMBERO, A.; MACEDO, G. A. Evaluation of structured lipids with behenic acid in the prevention of obesity. **Food Research International**, v. 95, p. 52-58, 2017.

MORI, H. BOB: a fat bloom inhibitor. **Manufacturing Confectioner**, v. 6, n. 11, p. 63-66, 1989.

NAGARAJU, A.; LOKESH, B. R. Interesterified coconut oil blends with groundnut oil or olive oil exhibit greater hypocholesterolemic effects compared with their respective physical blends in rats. **Nutrition Research**, v. 27, n. 9, p. 580-586, 2007.

NOOR LIDA, H. M. D.; SUNDRAM, K.; SIEW, W. L.; AMINAH, A.; MAMOT, S. TAG composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein blends before and after chemical interesterification. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 11, p. 1137-1144, 2002.

NORIZZAH, A. R.; CHONG, C. L.; CHEOW, C. S.; ZALIHA, O. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of palm stearin and palm kernel olein blends. **Food Chemistry**, v. 86, n. 2, p. 229-235, 2004.

NORIZZAH, A. R.; NUR AZIMAH, K.; ZALIHA, O. Influence of enzymatic and chemical interesterification on crystallization properties of refined, bleached and deodourised (RBD)

palm oil and RBD palm kernel oil blends. **Food Research International**, v. 106, p. 982-991, 2018.

NOUREDDINI, H.; TEOH, B. C.; DAVIS CLEMENTS, L. Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, n. 12, p. 1184–1188, 1992.

NYANZI, S.; CARSTENSEN, B.; SCHWACK, W. A comparative study of fatty acid profiles of *Passiflora* seed oils from Uganda. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, p. 41-44, 2005.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils – formulating and processing for applications**. New York: CRC Press, 2004.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. Boca Raton: CRC Press, 2009.

OH, J. H.; MCCURDY, A. R.; CLARK, S., SWANSON, B. G. Stabilizing polymorphic transitions of tristearin using diacylglycerols and sucrose polyesters. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, p. 13-19, 2005.

OLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behavior of fluid food products. **Journal of Texture Studies**, v. 2, p. 393-418, 1971.

OLIVEIRA, P. D.; ARAUJO, L. A.; SILVA, L. H. M.; RODRIGUES, A. M. C. Predicting temperature-dependent viscosity of amazonian vegetable oils and their mixtures from fatty acid composition. **International Journal of Food Properties**, v. 19, n. 9, p. 1972-1982, 2016.

OLIVEIRA, P. D.; RODRIGUES, A. M. C.; BEZERRA, C. V.; SILVA, L. H. Chemical interesterification of blends with palm stearin and patawa oil. **Food Chemistry**, v. 215, p. 369-376, 2017.

OLIVEIRA, P. D.; SILVA, D. A.; PIRES, W. P.; BEZERRA, C. V.; SILVA, L. H. M.; RODRIGUES, A. M. C. Enzymatic interesterification effect on the physicochemical and technological properties of cupuassu seed fat and inaja pulp oil blends. **Food Research International**, v. 145, n. 110384, p. 1-8, 2021.

OLIVEIRA, R. C.; BARROS, S. T. D.; GIMENES, M. L. The extraction of passion fruit oil with green solvents. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 458-463, 2013.

On-line software PrÓleos. <https://lames.quimica.ufg.br/p/4035-material-didatico>. Acessado em 17 de fevereiro de 2020.

OSÓRIO, N. M.; DUBREUCQ, E.; FONSECA, M. M. R.; FERREIRA-DIAS, S. Operational stability of immobilised lipase/acyltransferase during interesterification of fat blends. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 111, p. 358-367, 2009.

OSÓRIO, N. M.; FERREIRA-DIAS, S.; GUSMÃO, J. H.; FONSECA, M. M. R. Response surface modelling of the production of ω -3 polyunsaturated fatty acids-enriched fats by a commercial immobilized lipase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 11, p. 677-686, 2001.

PANDE, G.; AKOH, C. C. Enzymatic synthesis of trans-free structured margarine fat analogs with high stearate soybean oil and palm stearin and their characterization. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 232-239, 2013.

PANDEY, A.; SELVAKUMAR, P.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P. Solid state fermentation for the production of industrial enzymes. **Current Science**, v. 77, p. 149-162, 1999.

PANG, M.; GE, Y.; CAO, L.; CHENG, J.; JIANG, S. Physicochemical properties, crystallization behavior and oxidative stabilities of enzymatic interesterified fats of beef tallow, palm stearin and camellia oil blends. **Journal of Oleo Science**, v. 68, p. 131-139, 2019.

PANTOJA-CHAMORRO, A. L.; HURTADO-BENAVIDES, A. M.; MARTINEZ-CORREA, H. A. Characterization of passion fruit (*Passiflora edulis* Sims.) seed oil from agroindustrial waste obtained with supercritical CO₂. **Acta Agronómica**, v. 66, n. 2, p. 178-185, 2017.

PAULA, A. V.; NUNES, G. F. M.; FREITAS, L.; CASTRO, H. F.; SANTOS, J. C. Interesterification of milkfat and soybean oil blends catalyzed by immobilized *Rhizopus oryzae* lipase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 65, n. 1-4, p. 117-121, 2010.

PAULA, A. V.; NUNES, G. F.; OSÓRIO, N. M.; SANTOS, J. C.; CASTRO, H. F.; FERREIRA-DIAS, S. Continuous enzymatic interesterification of milkfat with soybean oil produces a highly spreadable product rich in polyunsaturated fatty acids. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, p. 608-619, 2015.

PELEG, M. On the use of the wlf model in polymers and foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 32, p. 59-66, 1992.

PEREIRA, E.; FERREIRA, M. C.; SAMPAIO, K. A.; GRIMALDI, R.; MEIRELLES, A. J. A.; MAXIMO, G. J. Physical properties of Amazon fats and oils and their blends. **Food Chemistry**, v. 278, p. 208-215, 2019.

PINHEIRO, T. L. F.; LIPKE, N. R.; KEMPKA, A. P.; MENONCIN, S.; OLIVEIRA, D.; TREICHEL, H.; LUCCIO, M.; FREIRE, D. M. G. Response surface method to optimize the production and characterization of lipase from *Penicillium verrucosum* in solid state fermentation. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 31, p. 119-125, 2008.

PINTO, R. H. H.; MENEZES, E. G. O.; FREITAS, L. C. F.; ANDRADE, E. H. A.; RIBEIRO-COSTA, R. M.; SILVA JÚNIOR, J. O. C.; CARVALHO JUNIOR, R. N. Supercritical CO₂ extraction of uxi (*Endopleura uchi*) oil: Global yield isotherms, fatty acid profile, functional quality and thermal stability. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 165, n. 104932, 2020.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. McGraw-Hill, 2004.

POOJARY, M. M.; PASSAMONTI, P. Interesterification of mafura butter and camellia oil for cosmeceutical formulations: Chemical composition and physicochemical properties of products. **Industrial Crops and Products**, v. 147, n. 112178, 2020.

QUAST, L. B.; LUCCAS, V.; RIBEIRO, A. P. B.; CARDOSO, L. P.; KIECKBUSCH, T. G. Physical properties of tempered mixtures of cocoa butter, CBR and CBS fats. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 48, n. 8, p. 1579-1588, 2013.

RAMADAN, M. F.; MÖRSEL, J. T. Oxidative stability of black cumin (*Nigella sativa* L.), coriander (*Coriandrum sativum* L.) and niger (*Guizotia abyssinica* Cass.) crude seed oils upon stripping. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 106, n. 1, p. 35-43, 2004.

REINEHR, C. O. **Produção de lipases de *Aspergillus* spp. por fermentação em estado sólido seguida de separação e concentração utilizando membranas.** Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Erechim, 2015.

RIBEIRO, A. P. B.; BASSO, R. C.; KIECKBUSCH, T. G. Effect of the addition of hardfats on the physical properties of cocoa butter. **European Journal Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 3, p. 301-312, 2013.

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

RIBEIRO, M. D. M. M.; MING, C. C.; LOPES, T. I. B.; GRIMALDI, R.; MARSAIOLI, A. J.; GONÇALVES, L. A. G. Synthesis of structured lipids containing behenic acid from fully hydrogenated *Crambe abyssinica* oil by enzymatic interesterification. **Journal of Food Science and Technology**, v. 54, n. 5, p. 1146-1157, 2017.

RIBEIRO^a, A. P. B.; BASSO, R. C.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L. A.; SANTOS, A. O.; CARDOSO, L. P.; GONÇALVES, L. A. G. Influence of chemical interesterification on thermal behavior, microstructure, polymorphism and crystallization properties of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. **Food Research International**, v. 42, n. 8, p. 1153–1162, 2009.

RIBEIRO^b, 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**, v. 42, n. 3, p. 401-410, 2009.

RODENBUSH, C. M.; HSIEH, F. H.; VISWANATH, D. S. Density and Viscosity of Vegetable Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 12, p. 1415-1419, 1999.

RODRIGUES, A. M. C.; DARNET, S.; SILVA, L. H. M. Fatty acid profiles and tocopherol contents of buriti (*Mauritia flexuosa*), patawa (*Oenocarpus bataua*), tucuma (*Astrocaryum vulgare*), mari (*Poraquei baparaensis*) nad inaja (*Maximiliana maripa*) fruits. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 10, p. 2000-2004, 2010.

- RODRIGUES, C. E. C.; SILVA, F. A.; MARSAIOLI, A.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of Brazil nut and macadamia nut oils by solvent extraction: liquid-liquid equilibrium data at 298.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, n. 2, p. 517-523, 2005.
- RODRIGUES, J. N.; GIOIELLI, L. A.; ANTON, C. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos de misturas de gordura do leite e óleo de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 226-233, 2003.
- ROHM, H.; SCHÄPER, C.; ZAHN, S. Interesterified fats in chocolate and bakery products: A concise review. **LWT - Food Science and Technology**, v. 87, p. 379-384, 2018.
- ROJAS, E. E. G.; COIMBRA, J. S. R.; TELIS-ROMERO, J. Thermophysical Properties of Cotton, Canola, Sunflower and Soybean Oils as a Function of Temperature. **International Journal of Food Properties**, v. 16, n. 7, p. 1620-1629, 2013.
- ROMANO, R.; FILOSA, G.; PIZZOLONGO, F.; DURAZZO, A.; LUCARINI, M.; SEVERINO, P.; SOUTO, E. B.; SANTINI, A. Oxidative stability of high oleic sunflower oil during deep-frying process of purple potato Purple Majesty. **Heliyon**, v. 7, n. 3, e06294, 2021.
- ROUSSEAU, D.; HILL, A. R.; MARANGONI, A. G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 3. Rheology. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 8, p. 983-989, 1996.
- ROUSSEAU, D.; MARANGONI, A. G. **Chemical interesterification of food lipids: Theory and practice**. In AKOH, C. C.; MIN, D. B. (Eds.), *Food lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology* (p. 301–335). Boca Raton: CRC Press. 2002.
- ROZENAAL, A. Interesterification of oils and fats. **Inform**, v. 3, p. 1232-1237, 1992.
- SABARENSE, C. M. **Avaliação do efeito do ácidos graxos trans sobre o perfil dos lipídios teciduais de ratos que consumiram diferentes teores de ácidos graxos essenciais**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, 2003.
- SAHASRABUDHE, S. N.; RODRIGUEZ-MARTINEZ, V.; O'MEARA, M.; FARKAS, B. E. Density, viscosity, and surface tension of five vegetable oils at elevated temperatures: Measurement and modeling. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 2, p. 1965-1981, 2017.
- SAMBANTHAMURTHI, R.; SUNDRAM, K.; TAN, Y. Chemistry and biochemistry of palm oil. **Progress in Lipid Research**, v. 39, n. 6, p. 507-558, 2000.
- SANTOS, C. S.; KANUP, R. F.; ALBUQUERQUE, M. A. C.; BEDANI, R.; SOUZA, C. H. B.; GIOIELLI, L. A.; SAAD, S. M. I.; RACT, J. N. R. Effect of enzymatic interesterification on the textural and nutritional properties of a probiotic table spread containing milk fat. **LWT - Food Science and Technology**, v. 124, 109129, 2020.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 40-405, 2005.

SANTOS, L. C.; BITENCOURT, R. G.; SANTOS, P.; ROSA, P. T. V.; MARTÍNEZ, J. Solubility of passion fruit (*Passiflora edulis* Sims) seed oil in supercritical CO₂. **Fluid Phase Equilibria**, v. 493, p. 174-180, 2019.

SANTOS, W. O.; RODRIGUES, A. M. C.; SILVA, L. H. M. Chemical properties of the pulp oil of tucumã-i-da-várzea (*Astrocaryum giganteum* Barb. Rodr.) obtained by enzymatic aqueous extraction. **LWT – Food Science and Technology**, v. 163, n. 113534, 2022.

SATHIVEL, S.; HUANG, J.; PRINYAWIWATKUL, W. Thermal properties and applications of the Arrhenius equation for evaluating viscosity and oxidation rates of unrefined pollock oil. **Journal of Food Engineering**, v. 84, p. 187–193, 2008.

SATO, K. Crystallization behaviour of fats and lipids - A review. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 7, p. 2255-2265, 2001.

SELLAMI, M.; GHAMGUI, H.; FRIKHA, F.; GARGOURI, Y.; MILED, N. Enzymatic transesterification of palm stearin and olein blends to produce zero-trans margarine fat. **BMC Biotechnology**, v. 12, n. 48, p. 1-8, 2012.

SEMMA, M. Trans fatty acids: properties, benefits and risks. **Journal of Health Science**, v. 48, p.7-13, 2002.

SENGUPTA, A.; GHOSH, M.; BHATTACHARYYA, D. K. In vitro antioxidant assay of medium chain fatty acid rich rice bran oil in comparison to native rice bran oil. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 8, p. 5188-5195, 2015.

SERRA, J. L.; RODRIGUES, A. M. C.; FREITAS, R. A.; MEIRELLES, A. J. A.; DARNET, S. H.; SILVA, L. H. M. Alternative sources of oils and fats from Amazonian plants: Fatty acids, methyl tocols, total carotenoids and chemical composition. **Food Research International**, v. 116, p. 12-19, 2019.

SHARMA, R.; CHISTI, Y.; BANERJEE, Y. C. Production, purification, characterization and applications of lipases. **Biotechnology Advances**, v. 19, p. 627-662, 2001.

SHI, Y.; LIANG, B.; HARTEL, R.W. Crystal morphology, microstructure, and textural properties of model lipid systems. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 82, p. 399-408, 2005.

SHIN, J. A.; AKOH, C. C.; LEE, K. Enzymatic interesterification of anhydrous butterfat with flaxseed oil and palm stearin to produce low-trans spreadable fat. **Food Chemistry**, v. 120, n. 1, p. 1-9, 2010.

SHIN, J.; AKOH, C. C.; LEE, K. Production and physicochemical properties of functional-butterfat through enzymatic interesterification in a continuous reactor. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 888-900, 2009.

SIEW, W. L.; CHEAH, K. Y.; TANG, W. L. Physical properties of lipase-catalyzed interesterification of palm stearine with canola oil blends. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, n. 2, p. 97-106, 2007.

SILVA, R. C.; COTTING, L. N.; POLTRONIERI, T. P.; BALCÃO, V. M.; ALMEIDA, D. B.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L. A. The effects of enzymatic interesterification on the physical-chemical properties of blends of lard and soybean oil. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 7, p. 1275-1282, 2009.

SILVA, R. C.; SOARES, D. F.; LOURENÇO, M. B.; SOARES, F. A. S. M.; SILVA, K. G.; GONÇALVES, M. I. A.; GIOIELLI, L. A. Structured lipids obtained by chemical interesterification of olive oil and palm stearin. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 5, p. 752-758, 2010.

SILVA, R. M.; MOREIRA, D. K. T.; ZARRICUETA, M. L.; CARIA, C. R. P.; MACEDO, J. A.; MACEDO, G. A.; GAMBERO, A. The postprandial inflammatory response is attenuated by a dietary structured lipid containing behenic acid. **Journal of Functional Foods**, v. 58, p. 350-354, 2019.

SIMOENS, C. H.; DECKELBAUM, R. J.; CARPENTIER, Y. A. Metabolism of defined structured triglyceride particles compared to mixtures of medium and long chain triglycerides intravenously infused in dogs. **Clinical Nutrition**, v. 23, p. 665-672, 2004.

SIVAKANTHAN, S.; JAYASOORIYA, A. P.; MADHUJITH, T. Optimization of the production of structured lipid by enzymatic interesterification from coconut (*Cocos nucifera*) and sesame (*Sesamum indicum*) oils using Response Surface Methodology. **LWT - Food Science and Technology**, v. 101, p. 723-730, 2019.

SIVAKANTHAN, S.; MADHUJITH, T. Current trends in applications of enzymatic interesterification of fats and oils: A review. **LWT – Food Science and Technology**, v. 132, n. 109880, 2020.

SOARES, F. A. S. M.; SILVA, R. C.; HAZZAN, M.; CAPACLA, I. R.; VICCOLA, E. R.; MARUYAMA, J. M.; GIOIELLI, L. A. Chemical interesterification of blends of palm stearin, coconut oil, and canola oil: physicochemical properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 6, p. 1461-1469, 2012.

SOARES, F. A. S. M.; 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**, v. 42, n. 9, p. 1287-1294, 2009.

SONWAI, S.; LUANGSASIPONG, V. Production of zero-trans margarines from blends of virgin coconut oil, palm stearin and palm oil. **Food Science & Technology Research**, v. 19, n. 3, p. 425-437, 2013.

SPERANZA, P.; LEÃO, K. M. M.; GOMES, T. S. N.; REIS, L. V. C.; RODRIGUES, A. P.; MACEDO, J. A.; RIBEIRO, A. P. B.; MACEDO, G. A. Improving the chemical properties of buriti oil (*Mauritia flexuosa* L.) by enzymatic interesterification. **Grasas y Aceites**, v. 69, n. 4, e282, 2018.

SPERANZA, P.; RIBEIRO, A. P. B.; CUNHA, R. L.; MACEDO, J. A.; MACEDO, G. A. Influence of emulsion droplet size on antimicrobial activity of interesterified Amazonian oils. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60, n. 1, p. 207–212, 2015.

SPERANZA, P.; RIBEIRO, A. P. B.; MACEDO, G. A. Application of lipases to regiospecific interesterification of exotic oils from an Amazonian area. **Journal of Biotechnology**, v. 218, p. 13-20, 2016.

SPERANZA, P.; RIBEIRO, A. P. B.; MACEDO, G. A. Lipase catalyzed interesterification of Amazonian patauá oil and palm stearin for preparation of specific-structured oils. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 12, p. 8268-8275, 2015.

TAKAM, P. N.; DJIKENG, F. T.; KUATE, D.; KENGNE, A. P. N.; TSAFACK, H. D.; MAKAMWÉ, I.; OBEN, J. E. *Passiflora edulis* seed oil from west Cameroon: Chemical characterization and assessment of its hypolipidemic effect in high-fat diet-induced rats. **Food Science and Nutrition**, v. 7, n. 11, p. 3751-3758, 2019.

TATE, R. E.; WATTS, K. C.; ALLEN, C. A.; WILKIE, K. I. The viscosities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300 °C. **Fuel**, v. 85, p. 1010-1015, 2006.

TEIXEIRA, G. L.; MACIEL, L. G.; MAZZUTTI, S.; GONÇALVES, C. B.; SALVADOR FERREIRA, S. R.; BLOCK, J. M. Composition, thermal behavior and antioxidant activity of pracaxi (*Pentaclethra macroloba*) seed oil obtained by supercritical CO₂. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 24, 101521, 2020.

TURAN, H.; SÖNMEZ, G.; KAYA, Y. Fatty acid profile and proximate composition of the thornback ray (*Raja clavata*, L. 1758) from the Sinop coast in the black sea. **Journal of Fisheries Sciences**, v. 1, n. 2, p. 97-103, 2007.

ULBRICHT, T. L. V.; SOUTHGATE, D. A. T. Coronary heart disease: seven dietary factors. **The Lancet**, v. 338, n. 8773, p. 985-992, 1991.

ULBRICHT, T. L. V.; SOUTHGATE, D. A. T. Coronary heart disease: Seven dietary factors. **Lancet**, v. 338, p. 985-992, 2001.

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

VALERI, D.; MEIRELLES, A. J. A. Viscosities of fatty acids, triglycerides, and their binary mixtures. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, p. 1221-1226, 1997.

VIRIATO, R. L. S.; QUEIRÓS, M. S.; SILVA, M. G.; CARDOSO, L. P.; RIBEIRO, A. P. B.; GIGANTE, M. L. Milk fat crystal network as a strategy for delivering vegetable oils high in omega-9, -6, and -3 fatty acids. **Food Research International**, v. 128, 108780, 2020.

WASELL, P.; YOUNG, N. W. G. Food applications of trans fatty acids substitutes. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 42, n. 5, p. 503-517, 2007.

WILLIS, W. M.; MARANGONI, A. G. **Enzymatic interesterification**. In: Food Lipids: Chemistry Nutrition and Biotechnology. 2nd ed: Ed. AKOH, C. C.; MIN, D. B. New York, 2002.

WIRKOWSKA-WOJDYŁA, M.; BRYŚ, J.; GÓRSKA, A.; OSTROWSKA-LIGEZA, E. Effect of enzymatic interesterification on physicochemical and thermal properties of fat used in cookies. **LWT - Food Science and Technology**, v. 74, p. 99-105, 2016.

WONG, W.C., BASRI, M., RAZAK, C.N.A., SALLEH, A.B. Synthesis of medium-chain glycerides using lipase from *Candida rugosa*. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.77, p. 85-88, 2000.

YAMADA, T.; GUNN, R. D. Saturated Liquid Molar Volumes. Rackett Equation. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 18, n. 2, p. 234-236, 1973.

YASSIN, A. A.; MOHAMED, I. O.; IBRAHIM, M. N.; YUSOFF, M. S. Effect of enzymatic interesterification on melting point of palm olein. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 110, n. 1, p. 45-52, 2003.

YAZDI, Z. K.; ALEMZADEH, I. Improvement of palm oil and sunflower oil blends by enzymatic interesterification. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, n. 5, p. 1093-1099, 2011.

ZALIHA, O.; CHONG, C. L.; CHEOW, C. S.; NORIZZAH, A. R.; KELLENS, M. J. Crystallization properties of palm oil by dry fractionation. **Food Chemistry**, v. 86, p. 245-250, 2004.

ZHANG, Z.; LEE, W. J.; SUN, X.; WANG, Y. Enzymatic interesterification of palm olein in a continuous packed bed reactor: Effect of process parameters on the properties of fats and immobilized *Thermomyces lanuginosus* lipase. **LWT – Food Science and Technology**, v. 162, n. 113459, 2022.

ZHANG, Z.; YE, J.; FEI, T.; MA, X.; XIE, X.; HUANG, H.; WANG, Y. Interesterification of rice bran wax and palm olein catalyzed by lipase: Crystallization behaviours and characterization. **Food Chemistry**, v. 286, p. 29-37, 2019.

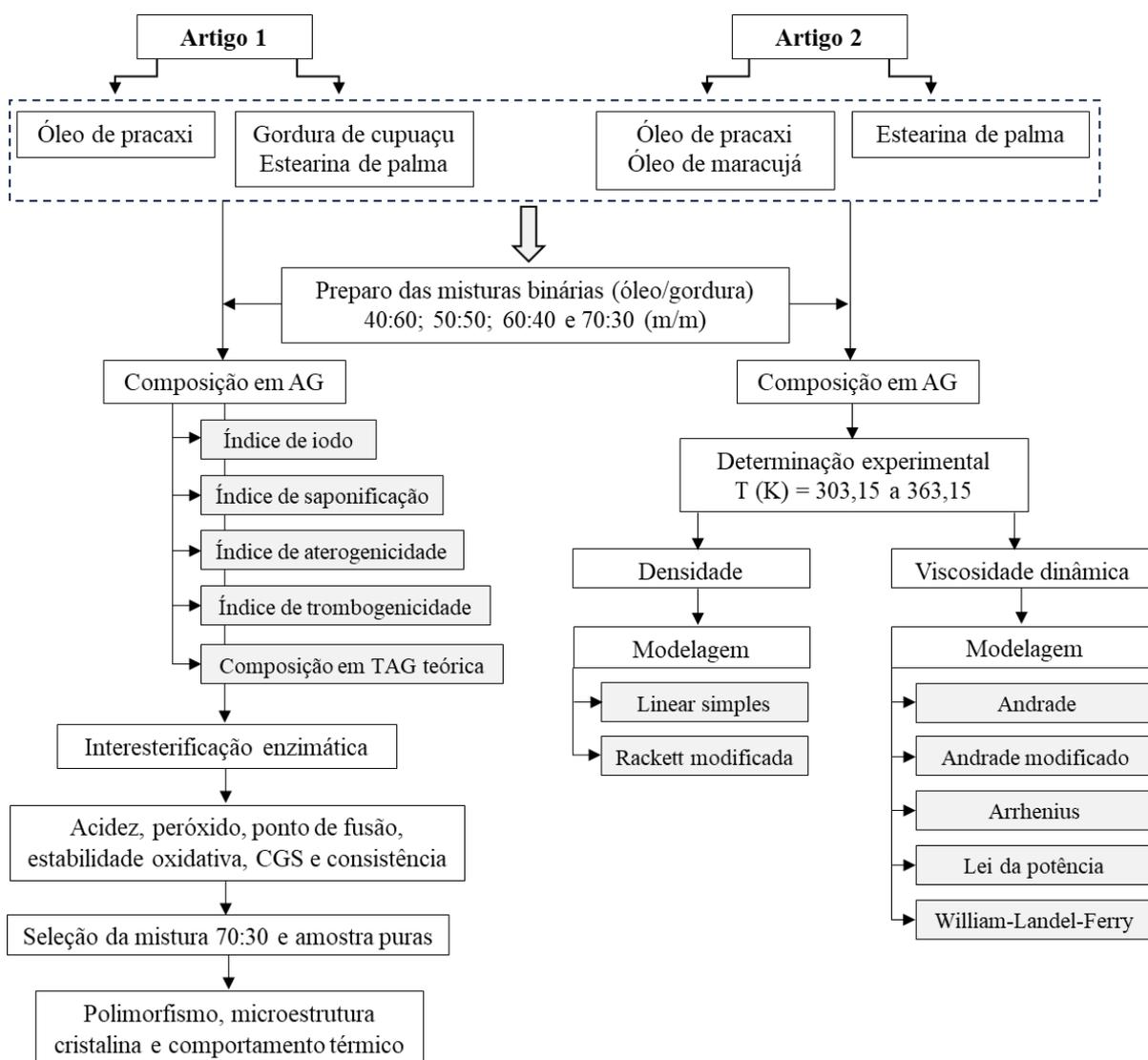
ZHAO, M. L.; TANG, L.; ZHU, X. M.; HU, J. N.; LI, H. Y.; LUO, L. P.; LEI, L.; DENG, Z. Y. Enzymatic production of zero-trans plastic fat rich in α -linolenic acid and medium-chain

fatty acids from highly hydrogenated soybean oil, *Cinnamomum camphora* seed oil, and perilla oil by lipozyme TL IM. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 6, p. 1189-1195, 2013.

ZHAO, S. Q.; HU, J. N.; ZHU, X. M.; BAI, C. H.; PENG, H. L.; XIONG, H.; HU, J. W.; ZHAO, Q. Characteristics and feasibility of trans-free plastic fats through Lipozyme TL IM-catalyzed interesterification of palm stearin and *Akebia trifoliata* variety *Australis* seed oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 14, p. 3293-3300, 2014.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Fluxograma contendo o resumo das etapas que compõem os artigos obtidos a partir da tese de doutorado.



APÊNDICE B – Detalhamento do software 1,2,3 óleos utilizado para o cálculo da composição em triacilgliceróis das amostras puras e das misturas não interesterificadas.

O programa computacional utilizado para a predição da composição em TAG das amostras puras e das misturas foi desenvolvido por Antoniosi Filho, Mendes & Lanças (1995), e baseia-se em equações matemáticas que predizem a percentagem molar dos triacilgliceróis presentes em óleos e gorduras vegetais, a partir da composição de ácidos graxos destas amostras, e que são a base da hipótese de distribuição 1,2,3-randômica. Segundo essas equações matemáticas, se A, B e C são as percentagens molares dos ácidos graxos A, B e C, então a percentagem molar de triacilgliceróis contendo somente um ácido, tal como o ácido graxo A, é:

$$\%AAA = \frac{A^3}{10000}$$

A percentagem molar de triacilgliceróis contendo 2 ácidos graxos diferentes, tais como A e B, é:

$$\%AAB = \frac{3 \cdot A^2 \cdot B}{10000}$$

A percentagem molar de triacilgliceróis contendo três ácidos graxos diferentes é:

$$\%ABC = \frac{6 \cdot A \cdot B \cdot C}{10000}$$

Usando as equações matemáticas descritas acima, os autores construíram um programa de computador, na linguagem TURBO-PASCAL (versão 5.0), com o objetivo de prever a composição em triacilgliceróis de um óleo ou gordura vegetal, a partir da composição de seus ácidos graxos, levando em consideração:

- O fato de que vários trabalhos utilizando a técnica de hidrólise via lipase pancreática têm estabelecido que a hidroxila C-2 do glicerol é preferencialmente acilada por ácidos graxos insaturados, e que as hidroxilas C-1 e C-3 das extremidades do glicerol são subsequentemente aciladas pelos ácidos graxos remanescentes e por ácidos graxos insaturados não requeridos na posição C-2 do glicerol.

- A hidroxila C-3 do glicerol contém um ácido graxo com um grau de insaturação maior do que o apresentado pelo ácido graxo que ocupa a posição C-1 do glicerol. No caso de haver ácidos graxos com mesmo grau de insaturação ocupando as posições C-1 e C-3 do glicerol, admite-se que, dentre estes dois ácidos graxos, o de maior massa molecular estará ocupando a posição C-3.

ANEXOS

ANEXO A – Ficha técnica da Lipozyme TL IM (*Thermomyces lanuginosus*).

Ficha de Informação do Produto



1 de 2

Válido a partir de 2014-09-06

Lipozyme® TL IM

Neste produto a atividade enzimática chave é fornecida por
lipase, que hidrolisa ligações éster em glicerídeos

CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO

| | |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| Enzima Declarada | lipase |
| Atividade declarada | 250 IUN/g |
| Cor | Branco natural |
| Apresentação | granulado imobilizado |
| Densidade de aproximadamente (g/ml) | 0,40 |
| Transportadores | maltodextrina |
| | Dióxido de silício, veículo |

A cor pode variar de um lote para outro. A intensidade da cor não é um indicativo da atividade enzimática.

ESPECIFICAÇÃO DO PRODUTO

| | Limite Inferior | Limite Superior | Unidade |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|---------|
| Interestification unit IUN | 250 | | /g |
| Perda durante a secagem | - | 8 | % |
| Laser diffraction >1180 micron | - | 15 | % |
| Laser diffraction <250 micron | - | 10 | % |
| Contagem total de viáveis | - | 50000 | /g |
| Bactéria Coliforme | - | 30 | /g |
| E.Coli | Não detectado | | /25 g |
| Salmonella | Não detectado | | /25 g |
| Metais pesados | | Máx 30 | mg/kg |
| Chumbo | | Máx 5 | mg/kg |
| Arsénico | | Máx 3 | mg/kg |
| Cádmio | | Máx 0.5 | mg/kg |
| Mercurio | | Máx 0.5 | mg/kg |

O método analítico da enzima está disponível no Portal do Cliente (Customer Centre) ou com o seu representante de vendas.

COMPOSIÇÃO

| | |
|-----------------|--|
| Transportadores | maltodextrina |
| Conservantes | Dióxido de silício, veículo Benzoato de sódio |
| Estabilizantes | Sorbato de potássio Cloreto de sódio |

STATUS GM

Este produto não é um OGM.

O produto enzimático é produzido por fermentação de um microrganismo que não está presente no produto final. O organismo de produção foi melhorado por meio da biotecnologia moderna.

CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO

A embalagem deve ser mantida intacta, seca e ao abrigo da luz. Siga as recomendações e use o produto antes da data de validade expirar para evitar a necessidade de uma dosagem maior.

Melhor utilizar antes de: A data de validade encontra-se no certificado de análise ou na embalagem do produto.

O produto oferece desempenho ideal se armazenado a 0-10 °C/32-50 °F e usado antes da data de validade. Se armazenado a até 25 °C/77 °F, o produto deve ser usado dentro de 3 meses após a entrega.

PRECAUÇÕES DE SEGURANÇA E MANUSEIO

Enzimas são proteínas. A inalação de poeira ou aerossóis pode induzir sensibilização e causar reações alérgicas em indivíduos sensibilizados. Algumas enzimas podem irritar a pele, os olhos e as membranas mucosas em caso de contato prolongado. Veja a FISPO ou o Manual de Segurança para mais informações sobre como manusear o produto com segurança e o que fazer em caso de derramamento.

CONFORMIDADE

O produto está em conformidade com as especificações de pureza recomendadas para enzimas de grau alimentício definidas pelo Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) e o Food Chemicals Codex (FCC).

Os certificados Kosher e Halal encontram-se disponíveis no Customer Center ou com o representante de vendas.

CERTIFICAÇÕES

A Novozymes é signatária do Pacto Global das Nações Unidas, da Convenção das Nações Unidas sobre Diversidade Biológica e reportamos o nosso desempenho de sustentabilidade através da Global Reporting Initiative (GRI). Ver todos os nossos compromissos no âmbito da sustentabilidade em www.novozymes.com.



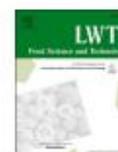
ANEXO B – Artigo da tese publicado na *LWT – Food Science and Technology*.

LWT - Food Science and Technology 184 (2023) 114961



Contents lists available at ScienceDirect

LWT

journal homepage: www.elsevier.com/locate/lwt

Physicochemical and technological properties of pracaxi oil, cupuassu fat and palm stearin blends enzymatically interesterified for food applications

Dayala Albuquerque da Silva^a, Antonio Manoel da Cruz Rodrigues^a,
Adenilson Oliveira dos Santos^b, Rebeca Salvador-Reyes^{c,d}, Luíza Helena Meller da Silva^{a,*}

^a Physical Measurement Laboratory, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA) [Postgraduate Program in Food Science and Technology], Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém, 66075-110, PA, Brazil

^b Social Sciences, Health, and Technology Center, Universidade do Maranhão (UFMA), 65900-410, Imperatriz, MA, Brazil

^c Department of Food Science and Nutrition, Department of Food Engineering, Universidade de Campinas (UNICAMP), Monteiro Lobato Street 80th, 13083-862, Campinas, SP, Brazil

^d Facultad de Ingeniería Industrial y Mecánica, Universidad Tecnológica del Perú, Lima, Peru

ARTICLE INFO

Keywords:

Pentaclethra maculoba
Theobroma grandiflorum
Amazonian oils and fats
Intesterification
Physicochemical properties

ABSTRACT

Pure, blends and enzymatically interesterified blends in different proportions of pracaxi oil/cupuassu fat (PC) and pracaxi oil/palm stearin (PS) (w/w) (40:60, 50:50, 60:40 and 70:30), were characterized. Samples with the greatest food interest (70:30 w/w PC and PS) were characterized by X-ray diffraction, optical microscopy, and DSC. β crystalline form was reduced in interesterified blends. Crystals in the blends showed stable polymorphic forms, whereas interesterified blends showed a reduction in β crystalline form, and crystals in α form. PC and PS blends with pracaxi oil (70:30 w/w) showed the best atherogenicity (AI) 0.21 and 0.34 and thrombogenicity (TI) 0.38 and 0.55 indexes, respectively. Pracaxi oil has an oxidative stability of 2.32 h. Fats (cupuassu and palm stearin) has stability (3.60–6.51 h), and contributed to increase the oxidative stability of the blends. Pracaxi oil and cupuassu fat (40:60) reached oxidative stability of 3.85 h, while with palm stearin in the same proportion the stability increased to 4.34 h. Enzymatic interesterification increased the plastic range (SFC at temperatures up to 35 °C) of PC blends and reduced the SFC of PS blends. Interesterification caused a reduction in the consistency of the blends ($p < 0.05$), which shows the improvement in textural properties.

1. Introduction

The growing demand for new sources of oils and fats intended for human consumption has increased the interest in alternative oilseed matrices. In this context, the Amazon region stands out for presenting many species that produce oilseeds with interesting characteristics and unique compositions (Ibiapina et al., 2022; Serra et al., 2019).

Pentaclethra maculoba, known as pracaxi, is an oleaginous Amazonian tree that produces pod-shaped fruits (20–25 cm) containing 4 to 8 seeds, from which oil is extracted (Costa et al., 2014). Pracaxi oil is rich in long-chain unsaturated fatty acids (UFA), mainly oleic (C 18:1) (47.57–53.46 g/100 g) and linoleic (C 18:2) (12.08–12.22 g/100 g) acids. In addition, it has an expressive concentration of behenic acid (C 22:0) (16.54–17.88 g/100 g), rarely found in other vegetable oils (Pereira et al., 2019; Teixeira et al., 2020). This fatty acid has been reported in research as a functional component of healthier structured lipids due

to its low absorption. It has a neutral impact on serum lipid concentration due to its low bioavailability and long chain length (Kojima et al., 2010; Moreira et al., 2020; Ribeiro et al., 2017). Despite the growing interest in pracaxi oil, data on the production of seeds and oil are non-existent, as it is still considered a culture of extractivism in the Amazon environment.

Cupuassu (*Theobroma grandiflorum*) is an Amazon fruit widely known and appreciated for its flavor and aroma. The seeds correspond to about 17% of the fruits (Pereira et al., 2019), with lipid contents that can reach 60% (Contreras-Calderón, Calderón-Jaimes, Guerra-Hernández, & García-Villanova, 2011). A soft fat is extracted with interesting nutritional and technological characteristics, also having high concentration of monounsaturated fatty acids (MUFA), particularly oleic acid (C 18:1) (41.60–43.17 g/100 g) (Bezerra, Rodrigues, Oliveira, Silva, & Silva, 2017; Gilabert-Escrivá, Gonçalves, Silva, & Figueira, 2002; Serra et al., 2019). In addition, it has chemical and sensory characteristics similar to

ANEXO C – Colaboração em artigo publicado durante o doutorado na *Food Research International*.

Food Research International 145 (2021) 110384



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Food Research International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodres



Enzymatic interesterification effect on the physicochemical and technological properties of cupuassu seed fat and inaja pulp oil blends

Pedro Danilo de Oliveira, Dayala Albuquerque da Silva, Werbeth Pereira Pires, Carolina Vieira Bezerra, Luiza Helena Meller da Silva*, Antonio Manoel da Cruz Rodrigues

Physical Measurement Laboratory, Postgraduate Program in Food Science and Technology, Federal University of Pará (UFPA), Belém 66075-110, PA, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Theobroma grandiflorum
Maximiliana maripa
Amazonian oils and fats
Fatty acids
Lipozyme TL IM
Interesterification

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the effect of enzymatic interesterification process in blends with different proportions (w:w) of cupuassu fat and inaja oil (80:20, 70:30, 60:40, 50:50 and 40:60). The interesterification reaction was carried out at 65 °C, agitation at 150 rpm, and enzyme concentration of 5% (w/w), for 6 h. Acidity index, melting point, consistency and solid fat content of the blends were characterized before and after the interesterification process. Fatty acid content was characterized in cupuassu fat and inaja oil and, nutritional quality indexes of atherogenicity (AI) and thrombogenicity (TI) were calculated. Enzymatic interesterification promoted a decrease in acidity (<0.6%) and changes in the blends' properties, making them suitable for food product preparation. All esterified blends (cupuassu seed fat/inaja pulp oil) presented suitable consistency properties, plasticity and spreadability to be used for the preparation of functional, table and soft table types of margarine and used in food preparation such as special fats.

1. Introduction

Amazon is rich in oilseed plant species that can be a source of oils and fats with potential for use in food, pharmaceutical and cosmetic industries (Bezerra et al., 2017; Oliveira et al., 2017; Serra et al., 2019). Limitation for the application of most of these vegetable oils in their natural state is due to specific chemical characteristics and technological properties. Thus, processing to modify these properties becomes increasingly the focus of researches that seek to produce lipids with suitable characteristics and performance for different industrial applications (Pereira et al., 2019; Speranza, Ribeiro & Macedo, 2016). Mixing different proportions of oils and fats is the simplest way to obtain new products. This process improves technological and functional characteristics of the product in order to make it more stable and expands its industrial use. However, this process has limitations, since the simple mixture of oils and fats does not always promote the necessary changes in the product's properties, sufficient to allow its use in the preparation of food products. Thus, other modification processes are used in order to reach the commercial specifications required by industries for the formulation of products (Chiu, Gioielli & Grimaldi, 2008).

Main processes used to modify the properties of pure oils and fats are hydrogenation, fractionation (Adhikari et al., 2009; Martin et al., 2005)

and chemical or enzymatic interesterification (Costales-Rodríguez et al., 2009; Kadhum & Shamma, 2017; Ribeiro et al., 2017; Soares et al., 2009).

The enzymatic interesterification is a modification process, which is gaining prominence for it is a green technology that produces structured lipids with suitable properties for industrial use and without generating trans fats, which is one of the biggest problems of traditional processes (Clercq et al., 2012; Paula et al., 2015; Yazdi & Alemzadeh, 2011; Sivakanthan, Jayasooriya & Madhujith, 2019; Zhang et al., 2019). In enzymatic interesterification, the modification of properties occurs due to the reorganization of fatty acids in the glycerol structure, which cause changes in the molecular structure of triacylglycerols (TAGs), without changing their chemical composition (Norizzah, Nur Azimah, & Zaliha, 2018; Sivakanthan & Madhujith, 2020).

The use of the enzymatic interesterification process for mixtures (oil/fat) aiming to the generation of special fats with adequate technological properties is very promising. However, the vast majority of studies use refined and traditional raw materials with emphasis on soybean oil and palm fat (Clercq et al., 2012; Paula et al., 2015; Yazdi & Alemzadeh, 2011) and have been showing good results and potential application for Amazonian oils and fats in the food industry to prepare several products such as vegetable creams, margarines, chocolates, and special fats for

Fatty acid profile and rheological behavior of annatto seed oil (*Bixa orellana*), cupuassu seed fat (*Theobroma grandiflorum*), and their blends

✉D.C.S. da Silva^a, ✉F.B. de Carvalho-Guimarães^b, ✉I.P. Valente^a, ✉N. Cunha^a, ✉S.C. da C. Sanches^b,
✉D.A. da Silva^a, ✉J.O.C. Silva Júnior^b, ✉L.H.M. da Silva^{a,✉} and ✉A.M. da C. Rodrigues^a

^aPostgraduate Program in Food Science and Technology (PPGCTA), Institute of Technology (ITEC), Federal University of Pará (UFPA), 66075-110, Belém, Pará, Brazil.

^bPostgraduate Program in Pharmaceutical Innovation (PPGIF), Institute of Health Sciences (ICS), Federal University of Pará (UFPA), 66075-110, Belém, Pará, Brazil.

✉Corresponding author: lheller@ufpa.br

Submitted: 08 November 2021; Accepted: 15 March 2022; Published online: 22 March 2023

SUMMARY: Annatto seed oil (ASO) and cupuassu seed fat (CSF) were combined at the ratios: 30:70, 50:50, and 70:30 (% w/w). Their fatty acid profile, nutritional quality, FTIR (Fourier Transform Infrared) spectra, and rheological behavior were evaluated. ASO increased the content of polyunsaturated fatty acids in the blends; whereas CSF conferred higher contents of monounsaturated fatty acids. The blends exhibited low atherogenicity and thrombogenicity indices, suggesting nutritional advantages. The Newtonian fluid behavior and FTIR results suggested that mixing ASO and CSF at different proportions did not affect the functional groups. ASO showed an activation energy value which indicated that this fat viscosity was more sensitive to temperature changes. The Newtonian model proved to be suitable to describe the behavior of samples, according to statistical fit parameters R^2 , χ^2 , and RSS. The resulting blends presented improved physicochemical properties and nutritional attributes, indicating their feasibility for the development of new products.

KEYWORDS: Activation energy; Amazonian matrices; Nutritional quality; Viscosity.

RESUMEN: Perfil de ácidos grasos y comportamiento reológico de aceite y grasa de semillas de achiote (*Bixa orellana*), y de cacao blanco (*Theobroma grandiflorum*) y sus mezclas. Se combinaron aceite de semilla de achiote (ASO) y grasa de semilla de cacao blanco (CSF) en las proporciones: 30:70, 50:50 y 70:30 (% p/p), respectivamente. Se evaluó su perfil de ácidos grasos, calidad nutricional, espectros FTIR (Fourier Transform Infrared) y comportamiento reológico. ASO incrementó el contenido de ácidos grasos poliinsaturados en las mezclas, mientras que CSF confirió mayores contenidos de ácidos grasos monoinsaturados. Las mezclas exhibieron bajos índices de aterogenicidad y trombogenicidad, lo que sugiere ventajas nutricionales. El comportamiento del fluido newtoniano y los resultados de FTIR sugirieron que mezclar ASO y CSF en diferentes proporciones no afectó a los grupos funcionales. ASO mostró un valor de energía de activación que indicó que la viscosidad de esta grasa era más sensible a los cambios de temperatura. El modelo newtoniano demostró ser adecuado para describir el comportamiento de las muestras, según los parámetros de ajuste estadístico R^2 , χ^2 y RSS. Las mezclas resultantes presentaron propiedades fisicoquímicas y atributos nutricionales mejorados, lo que indica su viabilidad para el desarrollo de nuevos productos.

PALABRAS CLAVE: Calidad nutricional; Energía de activación; Matrices amazónicas; Viscosidad.

Citation/Cómo citar este artículo: da Silva DCS, de Carvalho-Guimarães FB, Valente IP, Cunha N, da C. Sanches SC, da Silva DA, Silva Júnior JOC, da Silva LHM, da C. Rodrigues AM. 2023. Fatty acid profile and rheological behavior of annatto seed oil (*Bixa orellana*), cupuassu seed fat (*Theobroma grandiflorum*), and their blends. *Grasas Aceites* 74 (1), e489. <https://doi.org/10.3989/gya.1122212>

Copyright: ©2023 CSIC. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) License.