



Modificação das propriedades de fusão e cristalização de gorduras amazônicas com óleo essencial de breu branco (*Protium heptaphyllum*)

Palavras-Chave: EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO, CRISTALIZAÇÃO, GORDURAS AMAZÔNICAS

Autores(as):

GUILHERME SOARES DE OLIVEIRA, FEA – UNICAMP

Prof. Dr. GUILHERME JOSÉ MÁXIMO, FEA – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A região Amazônica se destaca como fonte de frutas e sementes oleaginosas que fornecem óleos e gorduras com propriedades, composições e características que possuem grande aplicabilidade e impacto positivo nas mais variadas áreas, desde nutricionais à sensoriais e cosméticas (BEZERRA *et al.*, 2017). Além da importância atrelada aos fatores físico-químicos dessas gorduras, elas também são de grande relevância no âmbito econômico da região, sendo que algumas são consideradas fonte de renda a nível nacional, como a castanha-do-pará ou o açaí. Entretanto, muitos destes frutos e sementes amazônicos, embora explorados pelas comunidades da região e conhecidos nacionalmente, ainda demandam estudos sistemáticos sobre suas propriedades de modo a ampliar as suas possibilidades de uso e benefícios.

Óleos e gorduras são lipídios, que se diferem pelo seu estado, líquido ou sólido, em respectivamente à uma temperatura de utilização (geralmente ambiente). São formados por uma mistura multicomponente constituída majoritariamente por moléculas de triacilgliceróis que apresentam um papel nutricional extremamente importante ao ser humano, visto que são imprescindíveis para a estruturação e realização das funções celulares (RODRIGUES, 2014). Possuem grande aplicação na indústria alimentícia tanto como ingrediente nas formulações quanto como insumo em técnicas de processamento, como a fritura; também são muito utilizadas em outras áreas, como na produção de biocombustíveis, produtos cosméticos, solventes e tintas, por exemplo (RODRIGUES, 2014). Portanto, o estudo desses compostos, suas aplicações e processos envolvidos, são fundamentais para a indústria de alimentos (MARTINS; MELLO; SUAREZ, 2013).

Os triacilgliceróis (TAG) são uma classe de moléculas orgânicas formadas pela condensação de três ácidos graxos de cadeia longa esterificados e uma molécula de glicerol (Figura 1); as insaturações, e quantidade de carbonos na estrutura ditam as características físico-químicas que cada TAG terá (RODRIGUES, 2014). Além dos TAG's, podemos encontrar em menor quantidade outros grupos na composição de óleos e gorduras, como ácidos graxos livres (MARTINS; MELLO; SUAREZ, 2013). Independente da configuração em que se apresenta na molécula, os ácidos graxos são os responsáveis pelas propriedades físicas do lipídeo, interferindo diretamente na viscosidade, densidade, temperatura de fusão, entre outros. A Tabela 1 apresenta o perfil de ácidos graxos dos triacilgliceróis constituintes de gorduras Amazônicas com destaque para murumuru (*Astrocaryum murumuru*), tucumã (*Astrocaryum vulgare*) e bacuri (*Platonia insigninis*). Observa-se que a presença majoritária de TAGs compostos por ácidos láurico (C12:0), mirístico (C14:0) e palmítico (C16:0) responsáveis por propriedades físicas únicas com grande potencial para uso na indústria (PEREIRA *et al.*, 2019).

Figura 1 – Estruturas moleculares de triacilgliceróis

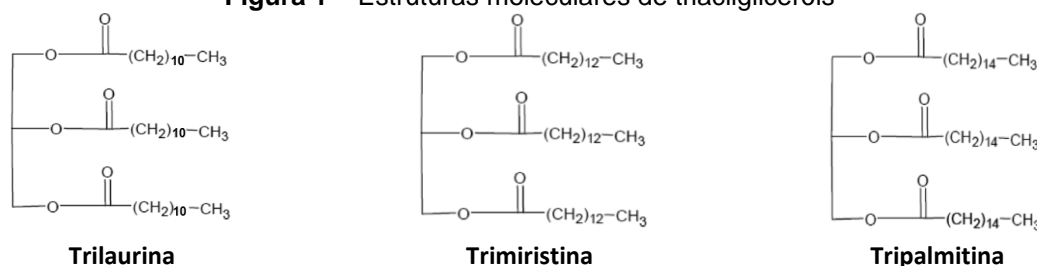


Tabela 1 - Composição em ácidos graxos (AG) de diferentes gorduras da Amazônia (PEREIRA et al, 2019)

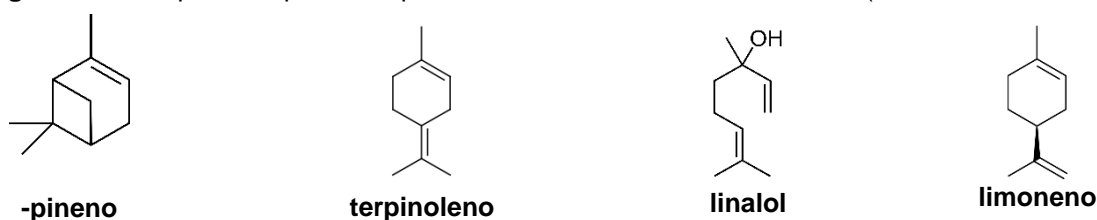
Fonte	<C10	C10	C12	C14	C16	C18	C18:1	C18:2	C18:3	≥C20
Murumuru	1,2	1,3	47,2	28,8	7,1	2,9	8,0	3,6		
Bacuri			0,9	0,9	61,3	1,3	26,4	2,1		
Tucumã	1,9	1,9	50,9	25,2	6,2	2,7	8,1	2,9		

O estudo dos processos que são capazes de alterar a estrutura das moléculas de TAG são de conhecimento estratégico para a indústria, uma vez que se pode utilizar da mesma matéria-prima, processá-la e aplicá-la em diferentes produtos com diferentes características físico-químicas (PINHO; SUAREZ, 2013). Dois dos principais processos industriais são a hidrogenação e a interesterificação de óleos e gorduras. Entretanto, apesar da hidrogenação e a interesterificação serem processos consolidados pela indústria de alimentos, utilizam catalisadores metálicos, enzimas e/ou outros compostos, produzindo resíduos com toxicidade elevada, além de usarem altas temperaturas e pressões, elevando os custos de produção (RIBEIRO et al., 2007; LIU et al., 2019). Além disso, particularmente quanto ao processo de hidrogenação parcial, a isomerização das insaturações produzem o que a literatura chama de gorduras *trans* industriais. Pelo lado nutricional e bioquímico da ingestão de alimentos, o consumo de gorduras *trans* está relacionado ao desenvolvimento de inúmeras doenças cardiovasculares (ESPERANÇA et al., 2019), razão pela qual a resolução 332/2019 da Agência de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2019) estabeleceu o seu banimento nos produtos alimentícios até 2023.

Uma tecnologia promissora para a obtenção de produtos de base lipídica com as características desejadas como estabilidade térmica, textura, cremosidade, plasticidade, sabor e derretimento na boca, com menores custos operacionais e maior sustentabilidade é a modificação da estrutura cristalina dos óleos e gorduras pela adição de moduladores (RIBEIRO et al., 2015). Na fase sólida, os TAGs, componentes dos óleos e gorduras, podem estruturar-se em diferentes estruturas cristalinas, chamadas de polimorfos. Cada polimorfo de um TAG possui uma propriedade física específica, proporcionando ao produto lipídico um aspecto sensorial particular relacionado a sua textura e aparência. Modificar, controlar ou estabilizar a estrutura cristalina de uma gordura pode ser feita, entre outras formas, pela utilização dos chamados “agentes nucleantes” ou “sementes” (RIBEIRO et al., 2015), compostos que irão modular a cristalização da gordura.

Neste contexto, ganha destaque na literatura o uso de aditivos oriundos de matrizes vegetais, como os compostos terpênicos. Os terpenos são alcenos naturais que, embora não se tratem especialmente de uma função química, abrange as principais funções químicas como álcoois, hidrocarbonetos e fenóis. Estão presentes, entre outras fontes, em óleos essenciais vegetais (FELIPE; BICAS, 2017). Diversos estudos têm mostrado que os terpenos se apresentam como potenciais moduladores do processo de cristalização de gorduras, afetando seu polimorfismo e conseqüentemente a estruturação da rede cristalina de produtos de base lipídica (RAY et al, 2012). Uma fonte vegetal da região Amazônica que merece destaque como fonte de compostos terpênicos é o Breu Branco (*Protium heptaphyllum*), também conhecido como almecega. A Figura 2 apresenta alguns dos principais compostos terpênicos do óleo essencial obtido dessa planta. Da família *Burseraceae* pode ser encontrada em várias regiões do país, porém com maior frequência na Amazônia, onde é comumente utilizado para produção de óleo essencial, extraído de suas folhas, comumente para tratamento medicinal. De fato, sua propriedade antimicrobiana já é alvo de estudos nas mais diversas áreas hoje em dia. Sua utilização, em misturas com gorduras poderia, portanto, não apenas promover modificações importantes nas propriedades físicas das gorduras para aplicações industriais alimentícias, farmacêuticas ou cosméticas diversas, como também agregar aos mesmos outras funcionalidades biológicas (LIMA-JUNIOR et al., 2006).

Figura 2 - Principais compostos terpênicos do óleo essencial breu branco (MARQUES et al., 2010)



Considerando que o estudo das potencialidades do bioma amazônico na produção de bioprodutos contribui com o desenvolvimento regional, que as propriedades físicas das gorduras podem ser modificadas pela adição de monoterpênicos, ampliando as suas possibilidades de utilização, este trabalho teve como objetivo principal avaliar a modificação das propriedades de fusão e cristalização de gorduras pela introdução de monoterpênicos presentes no óleo essencial de breu branco. Para isso este trabalho utilizou da teoria termodinâmica do equilíbrio de fase sólido-

líquido (PRAUSNITZ et al. 1998) para o estudo de sistemas modelo que representassem as gorduras amazônicas (Murumuru, Tucumã e Bacuri) e o óleo essencial de Breu-Branco. Neste sentido, este trabalho avaliou 4 misturas formadas por tripalmitina + α -pineno, trimiristina + α -pineno, trilaurina + α e tripalmitina + terpinoleno. Os TAG tripalmitina, trimiristina e trilaurina foram escolhidos considerando a concentração de TAG nas gorduras amazônicas (Tabela 1). Os monoterpenos são 2 dos compostos terpenicos majoritários do Breu-Branco (Figura 2).

METODOLOGIA

Foram preparados 4 sistemas binários modelo para a determinação do equilíbrio sólido-líquido e construção de diagramas de fases, a saber: tripalmitina + α -pineno, trimiristina + α -pineno, trilaurina + α e tripalmitina + terpinoleno (compostos Sigma-Aldrich, pureza 99%), avaliando efeitos da variação do tamanho da cadeia do triacilglicerol e da variação do monoterpeno no sistema. Os sistemas foram formulados considerando concentrações em fração molar de TAG de 0,05 a 0,90, sendo aproximadamente 10 misturas, utilizando balança analítica (Precisa Gravimetrics AG, Dietkon). A determinação do equilíbrio se deu utilizando a metodologia de análise térmica com equipamento DSC da TA Instruments (DSC2029, New Castle, USA). Para isso amostras de 5 mg dos sistemas foram pesadas em balança micro-analítica AD6 (PerkinElmer, Waltham) e dispostas em cadinhos de alumínio. A análise consiste na fusão completa das amostras à 80°C, sua cristalização lenta (2°C/min), seguido de sua fusão, também lenta (2°C/min), onde as propriedades térmicas são avaliadas: temperaturas de fusão, cristalização e suas entalpias de transição (COSTA et al., 2017).

Após a determinação experimental os dados foram modelados pela teoria termodinâmica do equilíbrio de fases, conforme a Equação 1 (PRAUSNITZ et al., 1998), que é a Equação do Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido.

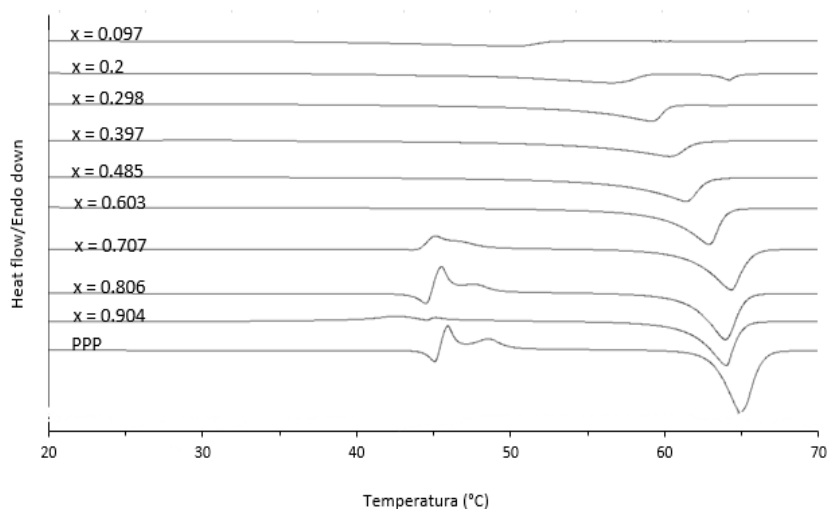
$$\ln \frac{x_i \gamma_i^L}{z_i \gamma_i^S} = \frac{\Delta_{fus} H}{R} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T} \right) + \sum_{tr=1}^n \left[\frac{\Delta_{tr} H}{R} \left(\frac{1}{T_{tr}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (1)$$

Na equação 1, x e z são as frações molares do composto i nas fases líquida (L) e sólida (S), respectivamente, R é a constante universal dos gases (J/(mol.K)), T é a temperatura de fusão da mistura (K), T_{fus} , $\Delta_{fus} H$ são as temperaturas e entalpias de fusão dos compostos, T_{tr} e $\Delta_{tr} H$ as temperaturas e entalpias de transição dos polimorfos e γ^L e γ^S são os coeficientes de atividade dos compostos da fase líquida e sólida e que descrevem, portanto, a não-idealidade dos compostos nas fases do sistema. Os coeficientes de atividade foram calculados pelos modelos ajustáveis de Margules 2-sufixos e 3-sufixos (REID et al., 1987) ou preditos pelo modelo de contribuição de grupos UNIFAC (REID et al., 1987). A construção dos diagramas foi realizada em programa implementado em MATLAB (Mathworks, Natick) (MAXIMO et al. 2014) baseado no ajuste dos parâmetros da equação de Margules a partir do método de otimização Simplex (MAXIMO et al. 2014) usando como função objetivo o erro absoluto entre os dados experimentais (DSC) e calculados (pela Equação 1).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta um exemplo do comportamento térmico obtido nas misturas, apresentando os resultados para a tripalmitina e α -pineno. Para as demais misturas os resultados foram similares. Houve uma diminuição da temperatura de fusão do triacilglicerol puro em mais 20 °C, aproximadamente. A tendência mostra uma diminuição gradual da temperatura de fusão do TAG desde a fração molar de 0,90 até a fração molar 0,05. Uma consideração relevante é que, além desta diminuição, a transição polimórfica do TAG que ocorre próximo a 40°C (polimorfo β') não é observada nas amostras com baixa concentração, mostrando que o monoterpeno deve ter “impedido” que houvesse esse arranjo molecular do TAG e, portanto, fazendo com que suas propriedades físicas fossem alteradas. Tecnicamente, a presença ou não do polimorfo β' é significativa. Na produção de margarina cristais na forma β' são os mais favoráveis sensorialmente, dado que os cristais na forma β , por serem mais estáveis e, portanto, mais ordenados, causam uma sensação de arenosidade na boca. Na produção de chocolate, por outro lado, os cristais na forma β são os mais desejados, promovendo as características sensoriais e de fusão desejáveis no produto, maciez e brilho (MARANGONI; WESDORP, 2012). Além disso, nenhuma transição eutética também foi observada: essa transição é muito comum em situações simples, onde os compostos são cristalizados de modo independente. Isso sugere que pode haver formação de soluções sólidas, conforme já observado por Di Prinzio et al., (2018) corroborando com efeitos tecnológicos dos monoterpenos em gorduras (RAY et al, 2012) para sistemas similares. Neste caso sugere-se que as misturas possuem seu início de fusão retardado, fazendo com que os lipídios sejam mais estáveis ao derretimento, por exemplo, o que é uma vantagem tecnológica.

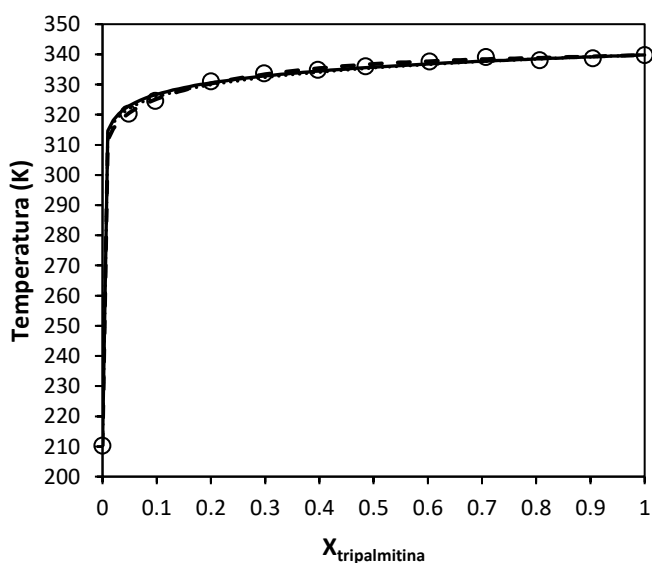
Figura 3 - Curvas térmicas de fusão obtidas por DSC com a mistura Tripalmitina (PPP) e α -pineno (onde x representa a fração molar de TAG no sistema).



A partir dos dados foi construído o diagrama de fases de equilíbrio sólido-líquido (ESL) conforme a teoria apresentada por Prausnitz et al., (1998) e demonstrada na Equação 1. O diagrama de fases (Figura 4), é um exemplo, representado pelo sistema composto por tripalmitina α -pineno, considerando a similaridade com todos os sistemas. O diagrama está em Kelvin, que é a unidade utilizada pela teoria (Equação 1). A linha teórica construída tem o nome de linha *liquidus* (COSTA et al., 2017) e ela representa o limite do processo de fusão: acima da curva a mistura está completamente líquida e abaixo da linha a mistura é bifásica, ou seja, sólida e líquida. É possível, de fato, observar a diminuição da temperatura de fusão da tripalmitina conforme há a adição de α -pineno na mistura. Todos os modelos termodinâmicos de cálculo do coeficiente de atividade utilizados apresentaram boa correlação, com desvios absolutos menores que 1 °C. Neste caso, o comportamento teórico ou ideal, onde os coeficientes são iguais a 1, também possui baixo desvio, mostrando que a fase líquida, diferente da fase sólida, pode ser considerada aproximadamente ideal, ou seja, sem interações físico-químicas significativas. Neste caso, a equação teórica pode ser utilizada para a predição do comportamento (considerando coeficientes de atividade = 1) sem a necessidade de experimentos.

Figura 4 - Diagrama de Equilíbrio Sólido-Líquido (x, fração molar) para a mistura de tripalmitina e α -pineno.

Símbolos (o) temperatura de fusão experimental; Linhas Tracejadas: dados modelados pela equação de Margules 2 sufixos; Linhas Pontilhadas: dados modelados pela equação de Margules 3-sufixos; Linha contínua, dados modelados considerado que as fases são ideais.



CONCLUSÕES

Analisando os resultados nota-se que os monoterpenos podem ser aditivos interessantes para modificação da cristalização das gorduras, sendo, portanto, uma possível aplicação no desenvolvimento de novos produtos. As curvas térmicas mostram que os monoterpenos do óleo essencial de Breu-Branco são responsáveis possivelmente pela formação de soluções sólidas, quando misturados com TAGs presentes nas gorduras Amazônicas, o que é interessante para a formulação de produtos estáveis. Além disso são responsáveis pela alteração do polimorfismo, o que é interessante para a formulação de produtos cujo polimorfo β' não é desejado sensorialmente. Apesar da fase sólida não ser ideal, com o aparecimento dos fenômenos citados, o diagrama de fases e a modelagem do equilíbrio termodinâmico mostra que o comportamento da fase líquida é ideal, sendo possível usar a equação para calcular a temperatura de fusão dos sistemas. Adicionalmente a geração conhecimento de compostos e matérias-primas Amazônicas é de grande importância pois atua na manutenção da biodiversidade e pode auxiliar na geração de renda local, a partir da exploração sustentável desses novos ingredientes e produtos.

BIBLIOGRAFIA

- BEZERRA, C.V, et al. Technological properties of amazonian oils and fats and their applications in the food industry. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1466-1473, 2017.
- BRASIL. **Resolução - RDC nº 332, 23/12/2019** ANVISA, Brasília, 2019.
- COSTA, M. C. et al. Solid- liquid equilibrium of binary fatty acid mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, n. 1, p. 30-36, 2007.
- DI PRINZIO, R.C. et al. Phase Equilibrium of Fats and Monoterpenes and How It Affects Chocolate Quality. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 64, p. 3231-3243, 2019.
- ESPERANCA, E. S. et al. Cholesterol thermodynamic behaviour in mixtures with medium chain fatty acids and vegetable oils composed of them. **Fluid Phase Equilibria**, v. 557, p. 113432, 2022.
- FELIPE, L.O.; BICAS, J.L.. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química Nova na Escola**, v. 39, n. 2, p. 120-130, 2017.
- LIMA-JUNIOR R.C et al. Attenuation of visceral nociception by alpha- and beta-amyrin, a triterpenoid mixture isolated from the resin of Protium heptaphyllum, in mice. **Planta Medica**, v.72, n.1, p.34-39, 2006
- LIU, C. et al. Comparative analysis of graded blends of palm kernel oil, palm kernel stearin and palm stearin. **Food Chemistry**, v. 286, p. 636-643, 2019.
- MARANGONI, A.G.; WESDORP, L.H. **Structure and Properties of Fat Crystal Networks**. CRC Press, v. 1, 518 p. 2012.
- MARQUES, D.D. et al. Chemical composition of the essential oils from two subspecies of Protium heptaphyllum. **ACTA Amazonica**, v. 40, n. 1, p. 227-230, 2010.
- MARTINS, G.B.C.; MELLO, V.M.; SUAREZ, P.A. Z. Processos Térmicos em Óleos e Gorduras. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n.1, p. 16-25, 2013.
- MAXIMO, G. J.; COSTA, M. C.; MEIRELLES, A. J. A. The Crystal-T algorithm: a new approach to calculate the SLE of lipidic mixtures presenting solid solutions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 31, p. 16740-16754, 2014.
- PEREIRA, E. et al. Physical properties of Amazonian fats and oils and their blends. **Food Chemistry**, v. 278, p. 208-215, 2019.
- PINHO, D.M.M; SUAREZ, P.A.Z. A hidrogenação de óleos e gorduras e suas aplicações industriais, **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 47-62, 2013.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. New Jersey: Prentice-Hall, 1986.
- RAY, J. et al. The Effect of limonene on the crystallization of cocoa butter. **Journal of American Oil and Chemistry Society**, v. 89, p. 437-445, 2012.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POULING, B. E. **The properties of gases and liquids**. New York: McGraw-Hill, 1987.
- RIBEIRO, A.P.B. et al. Crystallization modifiers in lipid systems. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 7, p. 3925-3946, 2015.
- 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, n.5, p. 1295-1300, 2007.
- RODRIGUES, R.. **Extração, refino e hidrogenação de óleos e gorduras**. Fundação Educacional do Município de Assis - FEMA - Assis, 60 p, 2014.
- WESDORP, L. H. **Liquid-multiple solid phase equilibria in fats, theory and experiments**. Delft University of Technology, Delft, 1990.