

Lípidos estructurados obtenidos por interesterificación de las mezclas binarias y ternarias de las grasas de palma, semilla de palma y triglicéridos de cadena media

Por Denise D'Agostini, Renata Cima Ferraz, Luiz Antonio Gioielli*
y Víctor Erasmo Sotero Solís

Departamento de Tecnología Bioquímico-Farmacêutica - Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo - Avenida Professor Lineu Prestes, nº 580, Bloco 16 - CEP 05508-900 - São Paulo, SP, Brasil. e-mail: lagio@usp.br

RESUMEN

Lípidos estructurados obtenidos por interesterificación de las mezclas binarias y ternarias de las grasas de palma, semilla de palma y triglicéridos de cadena media.

Los lípidos estructurados son triglicéridos modificados por la alteración de su composición en cuanto a los ácidos grasos y/o su distribución en las moléculas de glicerol, por métodos químicos o enzimáticos. Son obtenidos por interesterificación química o enzimática. Algunos de estos lípidos pueden ser clasificados como alimentos funcionales o nutracéuticos, por estar directamente asociados a la prevención o tratamiento de diversas enfermedades. Los objetivos de este trabajo fueron el de obtener y caracterizar los lípidos estructurados por medio de la interesterificación química de las mezclas binarias y ternarias de las grasas (palma y semilla de palma) y triglicéridos de cadena media (Trigliceril CM). Fueron estudiadas 10 muestras representadas por 3 muestras individuales, 3 muestras binarias y 4 muestras ternarias. Se determinaron la composición en ácidos grasos, el contenido en grasa sólida y la consistencia en el intervalo de temperaturas entre 10°C y 35°C. Se aplicó un modelo de regresión múltiple del tipo cúbico especial, siendo que a partir de los coeficientes significativos, se establecieron diagramas triangulares, donde fueron indicadas curvas de nivel. Los resultados demostraron que las interacciones entre los tres componentes no fueron significativas. El contenido en grasa sólida dependió de las grasas de palma y de la semilla de palma y de las interacciones binarias entre ellas. Los coeficientes negativos para esta propiedad demostraron un efecto antagónico, característico de las interacciones eutécticas entre grasas.

PALABRAS-CLAVE: Grasa de palma – Grasa de semilla de palma – Interesterificación – Lípidos estructurados – Triglicéridos de cadena media.

SUMMARY

Structured lipids from binary and ternary blends of palm oil, palm kernel oil, and medium chain triacylglycerols.

Structured lipids are modified triacylglycerols to alter the fatty acid composition and/or their distribution into the glycerol molecules, by using enzymatic or chemical methods. Some of them can be classified as functional foods or nutraceuticals because they are directly associated to the prevention and treatment of many diseases. The objectives of this paper were to obtain and to characterize structured lipids by chemical

interesterification of binary and ternary mixtures of vegetable fats (palm and palm kernel) and medium chain triacylglycerols (Trigliceril CM). Ten samples consisting of three individual samples, three binary mixtures, and four ternary mixtures were studied. The fatty acid composition, solid fat content and consistency at the temperatures from 10°C to 35°C were analysed. A mathematical model of multiple regression of the special cubic type was applied, and from the significant coefficients triangular diagrams were confectioned, which indicate curves of levels. The results showed that the interactions between the three components were not significant. The solid fat content depended on the palm and palm kernel fats, and on the binary interactions between them. The negative coefficients for the interactions showed an antagonistic effect, which is characteristic of eutectic interactions between fats.

KEY-WORDS: *Interesterification – Medium chain triacylglycerols – Palm kernel oil – Palm oil – Structured lipids.*

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas dos décadas se dio mucha atención a los efectos negativos causados a la salud humana asociados al consumo excesivo de ciertos aceites y grasas, particularmente en adultos. Con todo, recientemente se ha verificado que el consumo de ciertos aceites y grasas tienen efectos positivos para la salud y prevención de enfermedades, en niños y adultos (Willis and Marangoni, 1999). Los alimentos funcionales, de los cuales algunos de los lípidos estructurados forman parte, son alimentos o ingredientes que pueden proporcionar un efecto benéfico para la salud, además de los nutrientes básicos que ellos contienen (Hasler, 1998). Los lípidos estructurados pueden ser definidos como triglicéridos reestructurados o modificados para alterar la composición de ácidos grasos y/o su distribución en las moléculas de glicerol, por métodos químicos o enzimáticos (Lee and Akoh, 1998). Aunque la mayoría de los lípidos estructurados son utilizados, en la actualidad, para aplicaciones médicas, algunos están siendo utilizados en alimentos, como productos de confitería y chocolates (Haumann, 1997). Un ejemplo de lípido estructurado es el producto denominado Salatrim (nombre genérico) o Benefat (nombre comercial, de la empresa Nabisco), obtenido por

interesterificación de la mezcla de triglicérido de cadena corta y larga. Es un producto cuyo valor calórico se encuentra reducido (cerca de 5 kcal/g) utilizado en chocolates, lácteos, helados y productos similares (Gunstone, 1998; Haumann, 1997). El valor nutricional de un triglicérido depende tanto de la composición en ácidos grasos como de la distribución posicional de los grupos acil en la molécula (Mu *et al.*, 1998). Los lípidos estructurados pueden propiciar el medio más efectivo de abastecer de ácidos grasos deseados para fines nutritivos o terapéuticos, orientados a enfermedades específicas o condiciones metabólicas anormales. También pueden ser sintetizados para mejorar o alterar las características físicas y/o químicas de los triglicéridos, tales como punto de fusión, contenido de grasa sólida, viscosidad, consistencia, índices de iodo y de saponificación. Las posiciones estereoespecíficas de los ácidos grasos en las moléculas de glicerol son importantes tanto para las propiedades metabólicas, cuanto para las propiedades físicas de los lípidos estructurados. La distribución estereoespecífica en las moléculas de triglicéridos, así como la saturación y la longitud de la cadena son aspectos importantes en relación a los efectos metabólicos de los lípidos. Como la simple mezcla física resulta en la retención de las velocidades de absorción original de los triglicéridos individuales, la composición estructural diferente de los lípidos estructurados puede llevar a velocidades de hidrólisis y absorción diferentes. Los lípidos estructurados pueden dar ácidos grasos de cadena media como fuente de energía de metabolismo rápido y ácidos grasos de cadena larga como ácidos grasos esenciales a los pacientes (Lee and Akoh, 1998; Haumann, 1997; Lee and Akoh, 1998a). La composición y posición de los ácidos grasos en los triglicéridos pueden afectar intensamente la biodisponibilidad y digestibilidad de las grasas, tanto en niños como en adultos (Willis *et al.*, 1998).

La síntesis de los lípidos estructurados conteniendo ácidos grasos de cadena larga y media ha sido recientemente estudiada por diversos autores, sobre todo utilizando la vía enzimática (Nieto *et al.*, 1999; Lee and Akoh, 1998, 1998a; Fomuso and Akoh, 1998; Xu *et al.*, 1998a, 1998b, 1998c, 1998d, 1999; Mu *et al.*, 1998; Willis and Marangoni, 1999; Shimada *et al.*, 1999; Mangos *et al.*, 1999; Jennings and Akoh, 1999).

Partiendo del hecho de que no todos los lípidos producidos por las plantas o animales son ideales para su consumo humano *in natura* o para su aplicación en productos con características físico-químicas definidas, se vuelve imprescindible que la mayoría de estos lípidos sean sometidos a algún tipo de modificación tecnológica o biológica antes de su utilización como alimento, con el fin de obtener propiedades y características deseables (Gunstone, 1999). La mezcla y la interesterificación son ejem-

plos de métodos de modificación de aceites y grasas, siendo empleados a escala industrial. Según Minato *et al.* (1997), este es el primer paso para el entendimiento de los sistemas de componentes grasos múltiples y el estudio de los sistemas binarios de la mayoría de los triglicéridos presentes, los cuales revelan la naturaleza de las interacciones moleculares entre los materiales componentes en dimensiones macro y microscópicas.

Los objetivos de este trabajo fueron: a) obtener lípidos estructurados por interesterificación química a partir de mezclas binarias y ternarias de grasas de palma, semilla de palma y triglicéridos de cadena media; b) analizar y comparar las interacciones entre los componentes de los productos interesterificados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron grasas vegetales refinadas de palma y de la semilla de palma (cedidas gentilmente por la empresa Agropalma S.A.) y triglicéridos de cadena media (Trigliceril CM®), comercializado por la empresa Support Produtos Nutricionais Ltda. Con estos tres componentes se efectuaron mezclas en proporciones variadas como se muestra en la Tabla I.

2.1. Reacción de interesterificación

Las muestras fueron previamente fundidas en horno de microondas hasta la completa fusión de los cristales (60-70°C). A continuación, 320g de cada muestra fueron secadas en rotavapor durante 30min, temperatura de 90-95°C. Posteriormente, fueron adicionados 0.75% de catalizador (metóxido de sodio). La reacción de interesterificación fue efectuada a presión reducida (56 mmHg), temperatura

Tabla I
Planificación experimental de las mezclas de grasas de palma, semilla de palma y triglicéridos de cadena media

Muestras (n°)	Componentes (proporción p/p)		
	x1 TCM	x2 Palma	x3 Semilla de palma
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	1/2	1/2	0
5	1/2	0	1/2
6	0	1/2	1/2
7	1/3	1/3	1/3
8	2/3	1/6	1/6
9	1/6	2/3	1/6
10	1/6	1/6	2/3

de 60-65°C, durante 60 min., con agitación. Al final de la reacción, fueron adicionados 3mL de agua destilada con el propósito de inactivar el catalizador. Después de la adición de kieselgur y sulfato de sodio, las muestras fueron filtradas a la temperatura de 60°C con papel de filtro.

2.2. Consistencia

La medida de la consistencia fue efectuada por medio de la prueba de penetración con el cono acrílico de ángulo de 45°, en un equipo de análisis de textura TA-XT2, Stable Micro System, controlado por un ordenador personal (Sotero Solis, 2000).

2.3. Contenido de grasa sólida

La determinación fue realizada según la AOCS, método Cd 16b-93 (1996). Se utilizó el método directo, siendo que las lecturas de las muestras fueron realizadas en serie a las temperaturas de 10, 20, 25, 30 y 35°C. El equipo utilizado fue un analizador de Resonancia Magnética Nuclear Maran Ultra Benchtop, de 20 MHz (Inglaterra).

2.4. Composición de los ácidos grasos

La determinación fue realizada según el método AOCS Ce 1-62. Para la determinación de ácidos grasos se utilizó un cromatógrafo gaseoso Varian GC, modelo 3400 CX, equipado con detector de ioni-

zación de llama e integrador electrónico modelo CG-300. Columna capilar de sílica fundida VA-WAX (Varian), de 30 m de longitud por 0.25 mm de diámetro interno y, conteniendo 0.25 µm de polietilenglicol. Las condiciones fueron: inyección «split», razón de 50:1; temperatura de columna: 150°C, tiempo inicial de 11 minutos, programada hasta 210°C a una razón de 3°C por minuto; gas de arrastre: helio, a un flujo de 1.5 mL por minuto; gas «make-up» helio a 30 mL por minuto; temperatura del inyector: 250°C; temperatura del detector: 280°C. La composición cualitativa fue determinada por comparación de los tiempos de retención de los picos con los de los respectivos patrones de ácidos grasos. La composición cuantitativa fue realizada por normalización del área, siendo expresada en porcentaje de masa.

2.5. Diagramas triangulares

Se aplicó un modelo de regresión múltiple, del tipo cúbico especial (Hare, 1974), para mezclas de aceites y grasas, representado por la siguiente ecuación:

$$Y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3$$

Donde:

Y = respuesta;

β = coeficientes generados por regresión múltiple;

x = proporción del componente (Tabla I).

Tabla II
Composición (%) de los ácidos grasos de las grasas individuales interesterificadas y de los lípidos estructurados

Ácidos Grasos	Muestras (n°)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6:0	0.2	—	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
8:0	51.5	—	3.0	22.7	25.7	1.8	15.6	36.5	8.4	11.1
10:0	47.5	—	3.2	20.8	22.7	1.8	14.4	30.4	7.2	9.8
12:0	0.8	0.2	46.3	0.4	26.0	25.0	17.0	9.3	8.2	34.4
13:0	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—
14:0	—	0.8	15.7	0.7	8.7	8.3	6.0	3.2	3.3	10.9
16:0	—	43.5	9.4	24.0	5.0	25.6	18.7	8.7	31.0	12.7
16:1	—	0.1	—	0.1	—	0.1	0.1	—	0.1	0.1
17:0	—	—	—	0.1	—	0.1	0.1	—	0.1	—
18:0	—	4.4	2.5	2.4	1.3	3.3	2.5	1.0	3.5	2.1
18:1	—	42.0	16.7	23.8	8.9	28.4	21.3	8.9	31.6	15.9
18:2	—	8.4	2.5	4.7	1.4	5.3	4.0	1.7	6.2	2.7
18:3	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
20:0	—	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1
21:0	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	0.1
22:1	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—

Se utilizó además el programa Statgraphics versión 2.6 que generó los coeficientes para el modelo, además de presentar los niveles de significación, coeficientes de determinación y análisis de varianza. El diagrama triangular fue construido utilizando el programa Mixplot (Barros Neto *et al.*, 1996).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La Tabla II presenta la composición de los ácidos grasos de las grasas de palma, semilla de palma y triglicéridos de cadena media, y de los lípidos estructurados obtenidos por la interesterificación. Los resultados expresan la media de dos determinaciones. La composición en ácidos grasos de las grasas de palma, de la semilla de palma y triglicéridos de cadena media, de modo general, están de acuerdo con los valores encontrados en la literatura y dentro de las especificaciones comerciales de los fabricantes (Timms, 1985; Noraini, 1995; Gunstone *et al.*, 1994; Ong *et al.*, 1995; Goh, 1994; Berger and Ong, 1985; Duns, 1985; Chong and Siew, 1994; Rittner, 1996; Zeitoun, 1993). La legislación brasileña (Brasil, 1999) establece las características de identidad de las grasas de palma y de semilla de palma.

Fueron obtenidos lípidos estructurados conteniendo de 3.6 a 66.9 % de ácidos grasos de cadena media. Aceites y grasas con alta concentración de ácidos grasos de cadena media son usados en el tratamiento de deficiencias de absorción de grasas y dificultades metabólicas relacionadas con el SIDA, fibrosis cística, cirrosis y anorexia. También son usados en formulaciones parenterales en cirugías, en problemas respiratorios y en pacientes con desnutrición severa. Las principales desventajas asociadas con el consumo de ácidos grasos de cadena media son su toxicidad en altas concentraciones, su falta de ácidos grasos esenciales y su potencial para inducir acidosis. Para superar estos problemas, son incorporados en aceites y grasas en la forma de lípidos estructurados, conteniendo ácidos grasos de cadena media en las posiciones sn-1 y sn-3 y un ácido graso de cadena larga en la posición sn-2. Las emulsiones para uso parenteral conteniendo lípidos estructurados propician la misma o mas eficiente utilización de grasa que las emulsiones que contienen solamente triglicéridos de cadena larga (Willis *et al.*, 1998; Akoh, 1995).

Existen evidencias de que la incorporación de ácidos grasos de cadena media en los lípidos estructurados, utilizando métodos enzimáticos o químicos, propicia una fuente nutricional más beneficiosa de estos ácidos que la simple mezcla, aunque algunos autores no hayan encontrado diferencias en los efectos metabólicos entre los lípidos estructurados y las mezclas de la misma composición (Willis *et al.*, 1998).

Los lípidos estructurados producidos por vía química tienen un costo de US \$ 2-4/kg. La interesterifi-

cación química es barata y fácil de pasar a una escala mayor. Con todo, la reacción no tiene especificidad y ofrece poco o ningún control sobre la distribución posicional de los ácidos grasos en el producto final (Willis and Marangoni, 1999).

La Tabla III presenta los datos porcentuales del contenido de grasa sólida de las muestras individuales y de los lípidos estructurados en función de la temperatura. No se presenta en la tabla el componente oleoso Trigliceril CM® al ser líquido en el intervalo de temperaturas estudiado. Con el aumento de temperatura, los valores del contenido de grasa sólida tendieron a disminuir por la aproximación de la grasa sólida al estado líquido. Considerándose los resultados obtenidos, se observó un incremento en el contenido de grasa sólida de la grasa de palma y dis-

Tabla III
Contenido de grasa sólida (%) de las muestras individuales interesterificadas y de los lípidos estructurados, en función de la temperatura

Muestras (n°)	Temperatura (°C)					
	10	20	25	30	35	40
2	55.3	32.3	18.3	13.8	8.8	0
3	60.4	27.1	6.7	0	—	—
4	6.5	1.0	0.1	0	—	—
5	1.9	0	—	—	—	—
6	48.6	23.1	12.2	2.9	0	—
7	7.9	0.4	0	—	—	—
8	0	—	—	—	—	—
9	28.4	10.4	5.4	2.7	0.8	0
10	28.1	5.7	0.2	0	—	—

Tabla IV
Consistencia (g/cm²) de las grasas individuales después de la interesterificación y de los lípidos estructurados, en función de la temperatura

Muestras (n°)	Temperatura (°C)						
	5	10	15	20	25	30	35
2	16788	6364	3224	1257	297	92	39
3	12070	9694	3197	1604	113	0	—
4	875	285	0	—	—	—	—
5	0	—	—	—	—	—	—
6	7755	5907	2574	1776	400	68	0
7	163	0	—	—	—	—	—
8	0	—	—	—	—	—	—
9	2417	1693	584	131	0	—	—
10	1862	483	68	42	0	—	—

minución de este parámetro para la de semilla de palma, en comparación con las muestras anteriores al proceso de interesterificación. De manera general, para los lípidos estructurados, el contenido de grasa sólida disminuyó, en comparación con las muestras anteriores al proceso de interesterificación. Para la muestra 6 a las temperaturas de 20, 25 y 30°C, el contenido de grasa sólida aumentó en relación a la grasa no interesterificada (D'Agostini *et al.*, 2000). Las variaciones en el contenido de grasa sólida en función de la interesterificación son derivadas de las variaciones en las concentraciones de triglicéridos trisaturados y disaturados-monoin saturados de cadena larga (Hoffmann, 1989; Wiedermann, 1978; Bessler and Orthoefer, 1983).

La Tabla IV presenta los datos de la consistencia de las grasas individuales después de la interesterificación y de los lípidos estructurados, en función de la temperatura. Las grasas se comportan como sólidos rígidos hasta que el «stress» de la deformación excede a la consistencia, cuando comienzan a fluir como un líquido viscoso (Deman and Beers, 1988). Con el aumento gradual de la temperatura, los valores de la consistencia tienden a disminuir por la aproximación de las grasas del estado líquido. Es posible comparar las muestras en función de la propiedad subjetiva del esparcimiento, usando criterios preestablecidos. Los productos con consistencia en el rango de 200 a 800 g/cm² son los más satisfactorios desde el punto de vista del esparcimiento.

La Tabla V presenta los coeficientes calculados por regresión múltiple a partir de los resultados experimentales del contenido de grasa sólida después de la reacción de interesterificación. Los coeficientes no significativos ($p > 0.05$) fueron eliminados. Los resultados indicaron que las respuestas analizadas no fueron dependientes de las interacciones entre los tres componentes, pues los coeficientes β_{123} no

fueron significativos. Se observa que la muestra 1, siendo la del componente líquido (TCM) no contribuyó estadísticamente en el contenido de grasa sólida en el rango de temperatura analizado. Lo mismo ocurrió con la grasa de la semilla de palma a las temperaturas de 25, 30 y 35°C, cuando esta se encontraba en el estado líquido. El contenido de grasa sólida dependió de la grasa de palma, a todas las temperaturas analizadas. La interacción binaria entre TCM y palma en los lípidos estructurados sólo no fue significativa a la temperatura de 20°C. La mezcla binaria entre TCM y palmiste presenta punto de fusión alrededor de 25°C. La interacción binaria entre palma y semilla de palma fue significativa solamente a 30 y 35°C. Todos los coeficientes significativos de las interacciones binarias fueron negativos, caracterizando un efecto antagónico, típico de interacciones eutécticas entre grasas. El contenido en grasa sólida dependió de las grasas de palma y de la de semilla de palma y también de las interacciones binarias entre las tres grasas. Los coeficientes de las interacciones entre las grasas de palma y de semilla de palma interesterificadas mostraron valores absolutos menores, en comparación con los coeficientes de las mezclas binarias entre ellas, antes de la interesterificación (D'Agostini *et al.*, 2000). Este efecto se debe a la reordenación de las moléculas de los triglicéridos de estas grasas, disminuyendo el efecto eutéctico (Gioielli and Baruffaldi, 1987).

El sistema eutéctico es el más comúnmente encontrado en mezclas de grasas, siendo ejemplos las mezclas PPP/StStSt, POSt/POP, StOSt/StStO, EEE/StOSt, POSt/PStO y PPP/StOSt (P=palmitico; St=esteárico; O=oleico; E=elaídico). Estos sistemas tienden a presentarse cuando los componentes difieren en volumen molecular y forma polimórfica, pero no en forma acentuada en el punto de fusión. En el sistema eutéctico, la solubilidad en el estado sólido no es completa (Timms, 1984).

A pesar de ser originarios del mismo fruto, las mezclas binarias entre grasas de palma y de la semilla de palma siempre llevan a la formación de componentes eutécticos. Estas dos grasas difieren en cuanto a la longitud media de la cadena carbonada y, en consecuencia, en cuanto a los pesos moleculares de los ácidos grasos que prevalecen en su composición, además de presentar formas polimórficas también diferentes (el aceite de la semilla de palma cristaliza en la forma β y el aceite de palma cristaliza en la forma β -prima). De esta forma, el empaquetamiento molecular en la red cristalina queda dificultado, ocasionando el ablandamiento característico del efecto eutéctico. Con todo, este ablandamiento puede ser útil, como en margarinas formuladas con mezclas de aceite de palma y grasas láuricas (Young, 1985), o en la mejora de la estabilidad al frío de las fracciones líquidas de aceite de palma (Archier and Bouvron, 1977). Por otro lado, la incompa-

Tabla V
Coeficientes calculados por regresión múltiple a partir de los resultados experimentales del contenido de grasa sólida, después del proceso de interesterificación

Resultados	Coeficientes							R ²
	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}	
Contenido de grasa sólida a								
10 °C	0	55.0	59.9	-82.8	-111.4	0	0	0.9976
20 °C	0	31.3	26.3	0	-53.3	0	0	0.9845
25 °C	0	21.6	0	-43.5	0	0	0	0.9687
30 °C	0	13.3	0	-27.8	0	-16.6	0	0.9827
35 °C	0	8.0	0	-17.2	0	-17.2	0	0.9685

tibilidad entre manteca de cacao y sus sustitutos provoca ablandamiento y modificaciones en la estructura cristalina de chocolates durante el almacenamiento (Lannes and Gioielli, 1995).

Los modelos estadísticos del contenido en grasa sólida a 10 y 20°C están representados en las Figuras 1 y 2, en diagramas triangulares, donde son indicadas las curvas de nivel (líneas uniendo puntos de respuesta de igual valor). Los tres vértices corresponden a las respuestas de las grasas de palma, de la semilla de palma y de los triglicéridos de cadena media originales. Los puntos sobre los lados del triángulo equilátero representan los resultados de las mezclas binarias antes y después de la interesterificación. En la región interna se encuentran las respuestas referentes a las mezclas ternarias antes y después de la interesterificación. Los diagramas triangulares permiten optimizar una mezcla o escoger entre mezclas alternativas, dependiendo de consideraciones económicas o de otro orden, como la disponibilidad de las materias primas (Hare, 1974). Tomando como ejemplo el diagrama de la Figura 2, para obtener una mezcla interesterificada con contenido de grasa sólida en el rango comprendido entre 10 a 12%, a la temperatura de 20°C, entre otras numerosas opciones, se presentan diferentes proporciones de mezclas como se describe en la Tabla VI.

Una manera práctica para encontrar la combinación ideal de los componentes, cuando existiera la necesidad simultánea de una grasa con dos o mas parámetros físico-químicos específicos, es a través de la superposición de diagramas, definido por el

Tabla VI
Proporción (%) de cada componente original para la obtención de mezclas interesterificadas con contenido de grasa sólida entre 10% a 12% a la temperatura de 20°C

Proporción (%)			Contenido de Grasa Sólida (%)
TCM (x1)	Palma (x2)	Semilla de Palma (x3)	
25	5	70	10.6
25	10	65	11.5
30	15	55	10.4
30	20	50	11.4
35	25	40	10.9
45	30	25	10.0
40	30	30	10.9
35	30	35	12.1
65	35	0	11.0
60	35	5	10.7
55	35	10	10.7
50	35	15	10.9
45	35	20	11.4

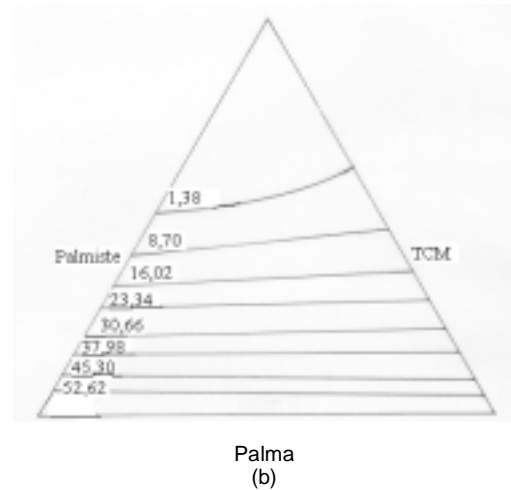
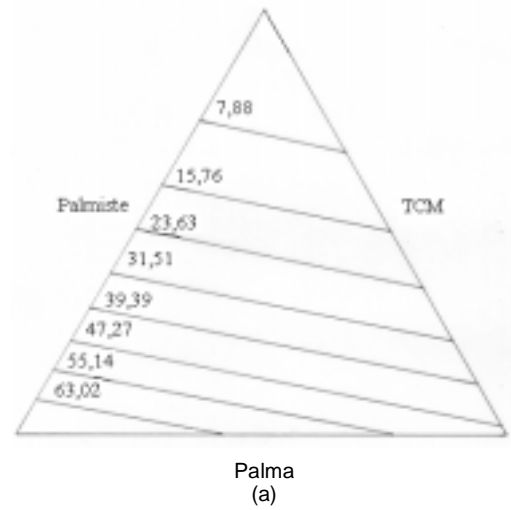


Figura 1
 Diagramas triangulares del contenido de grasa sólida a 10°C, antes (a) y después (b) de la interesterificación

punto de encuentro de las líneas de respuesta tomadas como especificaciones (Braga Neto et al., 1995). Cuando la propiedad tomada como respuesta define un modelo perfecto de mezcla, las líneas en los diagramas triangulares son rectas paralelas y equidistantes, para los mismos intervalos de variación. Esto significa que la propiedad es proporcional a la cantidad de cada componente de la mezcla. Conforme se puede verificar por los diagramas de las Figuras 1 y 2, no se encontró un modelo perfecto de mezcla definido por el contenido de grasa sólida a las temperaturas de 10 y 20°C. El efecto eutéctico puede ser visualizado por la depresión en las curvas del diagrama representado en la Figura 2 antes de la interesterificación, con disminución después de esta reacción. Donde hay una depresión mas acentuada, menor será el contenido de grasa sólida. Pues la incompatibilidad entre las grasas en el estado sólido dificulta la cristalización (Timms, 1984).

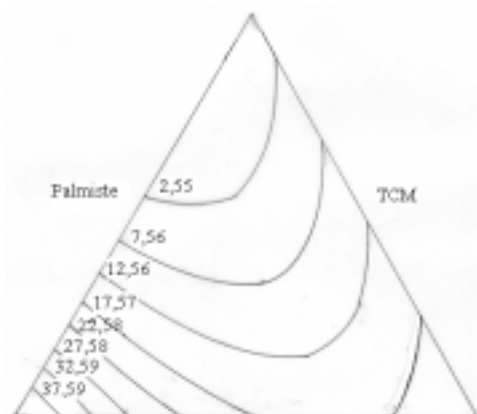
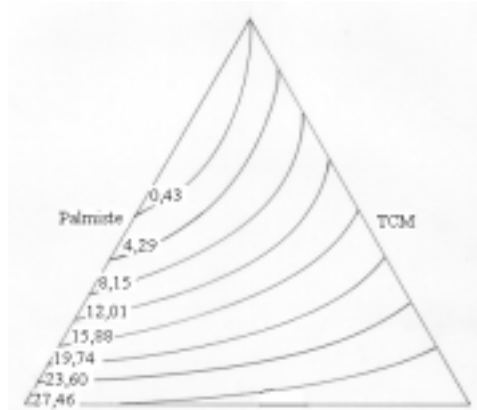
Palma
(a)Palma
(b)

Figura 2

Diagramas triangulares del contenido de grasa sólida a 20°C, antes (a) y después (b) de la interesterificación

4. CONCLUSIONES

Se obtuvo lípidos estructurados conteniendo de 3.6% a 66.9% de ácidos grasos de cadena media (8:0 y 10:0). Los resultados demostraron que las interacciones entre los tres componentes no fueron significativas. El contenido de grasa sólida dependió de las grasas de palma y de semilla de palma y de las interacciones binarias entre ellas. Los coeficientes negativos para esta propiedad demostraron un efecto antagónico, característico de las interacciones eutécticas entre grasas. Como resultado de la interesterificación se obtuvo una disminución del efecto eutéctico.

AGRADECIMIENTOS

A la Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo –FAPESP, a la Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior— CAPES y al Conselho Nacional de Desenvolvi-

mento Científico e Tecnológico – CNPq, por el auxilio financiero y por las becas concedidas a los autores.

BIBLIOGRAFÍA

- Akoh, C.C. (1995). Structured lipids-enzymatic approach. *INFORM*, **6**, 1055-1061.
- AOCS (1996). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society. Champaign, 5th ed.
- Archier, P. and Bouvron, C. (1977). Application à l'amélioration de la stabilité au froid d'huiles fluides de palme. *Oléagineux*, **32**, 387-390.
- Barros Neto, B., Scarminio, I.S. y Bruns, R.E. (1996). Planejamento e otimização de experimentos. UNICAMP, Campinas, 299p.
- Berger, K.G. and Ong, S.H. (1985). The industrial uses of palm and coconut oils. *Oléagineux*, **40**, 613-621.
- Bessler, T.R. and Orthoefer, F.T. (1983). Providing lubricity in food fat systems. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 1765-1768.
- Braga Neto, J.A., Silva, R.S.F. y Ida, E.I. (1995). Propriedades funcionais de ingredientes alimentares usando modelos para misturas. 2. Formação e estabilidade de espumas. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, **15**, 6-10.
- Brasil (1999). Leis, decretos, etc. Portaria SVS/MS. Resolução nº 129/99 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. En: *Compêndio da legislação de alimentos: consolidação das normas e padrões de alimentos*. São Paulo, ABIA, Seção: 1, p.23-29.
- Chong, C.L. and Siew, W.L. (1994). Chemical and physical properties of palm kernel oil. En: *Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications*. p.79-83.
- D'Agostini, D., Ferraz, R.C. y Gioielli, L.A. (2000). Consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. *Rev. Bras. Ciênc. Farmac.* Por publicar.
- Demant, J.M. and Beers, A.M. (1988). Fat crystal networks: structure and rheological properties. *J. Texture Stud.*, **18**, 303-318.
- Duns, M.L. (1985). Palm oil in margarines and shortenings. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 408-410.
- Fomuso, L.B. and Akoh, C.C. (1998). Structured lipids: lipase-catalyzed interesterification of tricaproin and trilinolein. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **75**, 405-410.
- Gioielli, L.A. y Baruffaldi, R. (1987). Interesterificação de gordura de babaçu e azeite de dendê: influência nos pontos de fusão e de amolecimento e no índice de gordura sólida. *Rev. Farm. Bioquím. Univ. S. Paulo*, **23**, 41-51.
- Goh, E.M. (1994). Formulation of lauric oil-containing food products and their performance. En: *Proceedings of the World Conference on Lauric Oils: Sources, Processing and Applications*, p. 98-103.
- Gunstone, F.D. (1998). Movements towards tailor-made fats. *Progr. Lipid Res.* **37**, 277-305.
- Gunstone, F.D. (1999). Enzymes as biocatalysts in the modification of natural lipids. *J. Sci. Food Agric.* **79**, 1535-1549.
- Gunstone, F.D., Harwood, J.L. and Padley, F.B. (1994). *The lipid handbook*. 2nd ed. Chapman & Hall, London, 551 p.
- Haighton, A.J. (1959). The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **36**, 345-348.

- Hare, L.B. (1974). Mixture designs applied to food formulation. *Food Technol.* **28**, 50-62.
- Hasler, C.M. (1998). Functional foods: their role in disease prevention and health promotion. *Food Technol.* **52**, 63-70.
- Haumann, B.F. (1997). Structured lipids allow fat formulation. *INFORM*, **8**, 1004-1011.
- Hoffmann, G. (1989). *The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products*. Academic Press, London, p.1-28.
- Jennings, B.H. and Akoh, C.C. (1999). Enzymatic modification of triacylglycerols of high eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids content to produce structured lipids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76**, 1133-1137.
- Lannes, S.C.S. y Gioielli, L.A. (1995). Características físico-químicas da manteiga de cacau e sucedâneos comerciais. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **15**, 89-94.
- Lee, K.T. and Akoh, C.C. (1998). Solvent-free enzymatic synthesis of structured lipids from peanut oil and caprylic acid in a stirred tank batch reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75**, 1533-1537.
- Lee, K.T. and Akoh, C.C. (1998a). Characterization of enzymatically synthesized structured lipids containing eicosapentaenoic, docosahexaenoic, and caprylic acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75**, 495-499.
- Mangos, T.J., Jones, K.C. and Foglia, T.A. (1999). Lipase-catalyzed synthesis of structured low-calorie triacylglycerols. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76**, 1127-1132.
- Minato, A., Ueno, S., Yano, J., Smith, K., Seto, H., Amemiya, Y. and Sato, K. (1997). Thermal and structural properties of sn-1,3-dipalmitoyl-2-oleoylglycerol and sn-1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol binary mixtures examined with synchrotron radiation X-ray diffraction. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **74**, 1213-1220.
- Mu, H., Xu, X. and Hoy, C.E. (1998). Production of specific-structured triacylglycerols by lipase-catalyzed interesterification in a laboratory-scale continuous reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75**, 1187-1193.
- Nieto, S., Sanhueza, J. and Valenzuela, A. (1999). Synthesis of structured triacylglycerols containing medium-chain and long-chain fatty acids by interesterification with a stereospecific lipase from *Mucor miehei*. *Grasas y Aceites*, **50**, 199-202.
- Noraini, I., Embong, M.S., Aminah, A., Ali, M.D. and Maimon, C.H. (1995). Physical characteristics of shortenings based on modified palm oil, milkfat, and low melting milkfat fraction. *Fat Sci. Technol.* **97**, 253-260.
- Ong, A.S.H., Choo, Y.M. and Ooi, C.K. (1995). Developments in palm oil. En: HAMILTON, R. J. *Developments in oils and fats*. Blackie Academic & Professional, Liverpool. p. 153-191.
- Rittner, H. (1996). *Óleo de palma: processamento e utilização*. São Paulo, 1st ed.. 320p.
- Shimada, Y., Suenaga, M. and Sugihara, A. (1999). Continuous production of structured lipid containing γ -linolenic and caprylic acids by immobilized *Rhizopus delemar* lipase. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76**, 189-193.
- Sotero Solis, V.E., Gioielli, L.A. y Polakiewicz, B. (2000). Mezclas binarias y ternarias del aceite y grasa hidrogenada de la castaña de Brasil (*Bertholletia excelsa*). *Grasas y Aceites*, **51**, 405-411.
- Timms, R.E. (1984). Phase behaviour of fats and their mixtures. *Prog. Lipid Res.* **23**, 1-38.
- Timms, R.E. (1985). Physical properties of oils and mixtures of oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **62**, 241-248.
- Wiedermann, L.H. (1978). Margarine and margarine oil. formulation and control. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **55**, 823-829.
- Willis, W.M., Lencki, R.W. and Marangoni, A.G. (1998). Lipid modification strategies in the production of nutritionally functional fats and oils. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **38**, 639-674.
- Willis, W.M. and Marangoni, A.G. (1999). Assessment of lipase and chemically catalyzed lipid modification strategies for the production of structured lipids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76**, 443-450.
- Xu, X., Skands, A.R.H., Nissen, J.A. and Hoy, C.E. (1998). Production of specific structured lipids by enzymatic interesterification: optimization of the reaction by response surface design. *Fett/Lipid*, **100**, 463-471.
- Xu, X., Balchen, S., Hoy, C.E. and Nissen, J.A. (1998a). Production of specific-structured lipids by enzymatic interesterification in a pilot continuous enzyme bed reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75**, 1573-1579.
- Xu, X., Skands, A.R.H., Hoy, C.E., Mu, H., Balchen, S. and Nissen, J.A. (1998b). Production of specific-structured lipids by enzymatic interesterification: elucidation of acyl migration by response surface design. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75**, 1179-1185.
- Xu, X., Balchen, S., Hoy, C.E. and Nissen, J.A. (1998c). Pilot batch production of specific-structured lipids by lipase-catalyzed interesterification: preliminary study on incorporation and acyl migration. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75**, 301-308.
- Xu, X., Skands, A.R.H., Nissen, J.A. and Hoy, C.E. (1998d). Production of specific-structured lipids by enzymatic interesterification: optimization of the reaction by response surface design. *Fett-Lipid*, **100**, 463-471.
- Xu, X., Um, H., Skands, A.R.H., Hoy, C. E. and Nissen, J.A. (1999). Parameters affecting diacylglycerol formation during the production of specific-structured lipids by lipase-catalyzed interesterification. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76**, 175-181.
- Young, F.V.K. (1985). Interchangeability of fats and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **62**, 372-376.
- Zeitoun, M.A.M., Neff, W.E., List, G.R. and Mounts, T.L. (1993). Physical properties of interesterified fat blends. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **70**, 467-471.

Recibido: Mayo 2000
Aceptado: Marzo 2001