

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS TÉRMICOS DE ÓLEO DE PALMA E SEUS DERIVADOS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Renata Tieko Nassu e Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves*

Laboratório de Óleos e Gorduras - Departamento de Tecnologia de Alimentos - Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) - UNICAMP - Cx. P. 6091 - 13081-970 - Campinas - SP

Recebido em 8/3/94; cópia revisada em 6/5/94

Differential Scanning Calorimetry (DSC) has been one of the most popular thermal analysis techniques for the last two decades. This study shows the use of a Delta Series DSC7 in the investigation of the thermal behaviour of palm oil, its fractions olein and stearin and hydrogenated palm oil. Preliminary studies using different scanning rates (5, 10 and 20°Cmin⁻¹) showed distinct shapes in DSC curves for hydrogenated palm oil sample. Fusion and crystallization curves were obtained for all samples and the following parameters were calculated: onset temperature, maximum peak temperature, phase transition (fusion and crystallization) temperatures and enthalpies. These values varied according to the chemical composition of the samples. DSC was shown to be a useful technique for determining thermal parameters for oils and fats, besides giving a characteristic curve of each sample.

Keywords: thermal analysis; DSC; palm oil.

INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras são importantes constituintes no preparo de uma variada gama de produtos, tais como recheios, coberturas, produtos de panificação, sorvetes, molhos, frituras, maioneses, *shortenings* e margarinas¹. Processos de modificação tais como fracionamento, hidrogenação e interesterificação são comumente aplicados a óleos e gorduras para usos específicos². O fracionamento é um processo que remove sólidos a temperaturas específicas, separando a gordura numa fração sólida e outra líquida. Por exemplo, o óleo de palma (dendê) pode ser fracionado em estearina (fração sólida) e oleína (fração líquida). A hidrogenação, processo introduzido no início do século, aumenta a estabilidade oxidativa e térmica de óleos e gorduras, como também converte óleos vegetais em gorduras plásticas de diversas consistências. O processo envolve a adição catalítica de hidrogênio às duplas ligações dos ácidos graxos^{1,3}.

É de muita importância o conhecimento do comportamento térmico de óleos e gorduras e sua composição química e propriedades físicas, para um rigoroso controle de processos e estabelecimento de padrões para cada uso específico.

Sendo a calorimetria diferencial de varredura (DSC) a técnica mais largamente utilizada da análise térmica durante as últimas décadas, é importante explorar seu potencial na área de alimentos, pois já possui extensa aplicação nas indústrias química e farmacêutica⁴. Existem poucos estudos sobre comportamento térmico onde se utilizam técnicas como o DSC que caracterizam óleos e gorduras constituintes de vários produtos na indústria brasileira. Associado a técnicas já conhecidas, o DSC poderá ser uma ferramenta muito útil em pesquisa e desenvolvimento por se tratar de uma técnica rápida e fornecer simultaneamente curvas características, entalpias, temperaturas de mudança de fase entre outras informações, além de requerer pouca quantidade de amostra.

PARTE EXPERIMENTAL

Foram analisadas amostras de óleo de palma desodorizada (PMD), oleína de palma (PMO), estearina de palma (PME) e óleo de palma hidrogenado (PMH), cedidas pelas indústrias

Gessy Lever Ltda. (Valinhos - SP) e Refinadora de Óleos Brasil (São Caetano do Sul - SP).

As amostras foram caracterizadas quanto à sua composição em ácidos graxos, por cromatografia gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos, sendo o método de obtenção dos ésteres metílicos segundo Hartman & Lago⁵. Utilizou-se um cromatógrafo gasoso Perkin Elmer, modelo Sigma 3B, com detector de ionização de chama e integrador Perkin Elmer, modelo LCI-100. Coluna: aço inox, 4m de comprimento por 1/8" de diâmetro, empacotada com Silar 10C (10% cianopropilsiloxano em Chromosorb W). Temperaturas: coluna 175°C; injetor 225°C e detector 225°C, fluxo de nitrogênio 25mL/min. Os ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção, através de padrões de ésteres metílicos e quantificados por normatização das áreas. Índice de iodo (Wijs), determinado pelo método AOCS Cd 1b-87⁶ e ponto de amolecimento ("softening point"), pelo método AOCS Cc 3-25⁶. Para estudo do comportamento térmico, utilizou-se um calorímetro diferencial de varredura (DSC - Differential Scanning Calorimeter) Perkin Elmer, modelo Delta Series DSC7 acoplado ao sistema PE 3700 TADS, controlado por computador, sendo as análises conduzidas segundo as condições: calibração do equipamento com índio e zinco, confirmação com água (Milli-Q); gás de arraste nitrogênio puro (99,9%); referência: ar (cápsula de alumínio vazia). Foram utilizadas cápsulas de alumínio para acondicionamento das amostras, sendo o peso das amostras entre 10 e 15 mg. As curvas de fusão e cristalização foram obtidas segundo Dodd & Tonge⁷. Faixa de temperatura: -50°C a 80°C; velocidade de aquecimento ou resfriamento: 10°Cmin⁻¹ para todas as amostras, sendo que para a amostra de palma hidrogenada foram testadas as velocidades de 5 e 20°Cmin⁻¹. Carregamento da amostra no equipamento a 70°C, aquecimento a 80°C para assegurar fusão completa, permanecendo a esta temperatura por 5 minutos. O processo de cristalização foi observado de 80°C a -50°C, à velocidade de resfriamento especificada. Após 5 minutos a -50°C, registrou-se o processo de fusão até a temperatura de 80°C, obtendo-se deste modo curvas de cristalização e de fusão de uma mesma amostra. Foram determinados os seguintes parâmetros: entalpias de fusão, temperatura de término de fusão, temperatura *onset* de fusão, pico máximo de fusão, entalpia de cristalização, temperatura de início

Tabela 1. Composição em ácidos graxos, índice de iodo (Wijs) e ponto de amolecimento de óleo de palma e seus derivados.

Amostra	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	ΣS	ΣI	I.I.	P.A.
PMD	0,82	38,23	5,32	42,47	12,19	0,10	0,39	45,22	54,76	60	36,2
PME	0,80	49,83	6,59	32,62	9,28	0,50	0,37	57,59	42,40	43	49,8
PMO	0,63	35,43	5,08	44,53	13,35	0,59	0,37	41,51	58,47	65	20,1
PMH	0,68	40,22	56,30	2,07	0,19/0,52(A)	0,01	-	97,20	2,79	3	58,4

PMD - Óleo de palma desodorizado; PME - Estearina de palma; PMO - Oleína de palma; PMH - Óleo de palma hidrogenado; C14:0 - Ácido mirístico; C16:0 - Ácido palmítico; C18:0 - Ácido esteárico; C18:1 - Ácido oleico; C18:2 - Ácido linoleico; C18:3 - Ácido linolênico; C20:0 - Ácido araquídico.

ΣS - Somatória de ácidos graxos saturados;

ΣI - Somatória de ácidos graxos insaturados;

I.I. - Índice de iodo (Wijs) em g I₂/100g amostra;

P.A. - Ponto de amolecimento (°C);

(A) - Não identificado: provável isômero trans e/ou posicional do C18:2.

de cristalização, temperatura *onset* de cristalização e pico máximo de cristalização. A linha de base foi traçada no início da curva até o seu término, as áreas abaixo do pico foram calculadas por integração e as temperaturas características obtidas pela análise de pico (*peak*), função presente no *software* que acompanha o equipamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a composição em ácidos graxos, índice de iodo e ponto de amolecimento para as amostras de PMD, PMO, PME e PMH.

Os dados obtidos para óleo de palma no seu estado natural apresentam-se coerentes com aqueles encontrados na literatura³. Conforme esperado, o óleo de partida de onde se originam as amostras de oleína de palma e estearina de palma, possui valores de índice de iodo e ponto de amolecimento intermediários em relação aos fracionados. Observa-se ainda que estas amostras possuem valores complementares de somatória de ácidos graxos saturados e insaturados, sendo que a estearina concentra ácidos graxos saturados em sua composição enquanto que a oleína de palma, ao contrário, apresenta maior quantidade de ácidos graxos insaturados. Quanto à amostra de óleo de palma hidrogenado, esta por apresentar pouca quantidade de ácidos graxos insaturados, apresenta um valor de índice de iodo muito baixo e um ponto de amolecimento elevado. Todos estes fatores influenciarão no comportamento térmico destas amostras, como será observado a seguir.

Nos testes preliminares a diferentes velocidades de resfriamento/aquecimento foram observados os efeitos deste parâmetro nos valores de temperaturas, entalpias e formas das curvas obtidos por DSC. Os valores de temperatura *onset*, temperatura de pico, temperatura final de transição de fase e entalpias estão resumidos nas Tabelas 2 e 3.

De uma maneira geral, os valores de temperaturas se modificam à medida que a velocidade de aquecimento ou resfriamento é aumentada, o que não ocorre com as entalpias que permanecem praticamente as mesmas, com desvio padrão de $\pm 3,98 \text{ Jg}^{-1}$ no caso das curvas de fusão e de $\pm 0,71 \text{ Jg}^{-1}$ para curvas de cristalização, o que é coerente por se tratar de uma única amostra.

Os valores de temperatura *onset* e de temperatura de pico para as curvas de fusão apresentam valores muito semelhantes para as velocidades de 5 e 10°Cmin^{-1} e diferente para 20°Cmin^{-1} devido ao formato das curvas. Observando-se a Figura 1, percebe-se claramente que as curvas registradas a velocidades mais lentas possuem dois picos distintos (figuras 1a e 1b), enquanto que à velocidade mais rápida a curva possui dois picos que se fundem (figura 1c). Sendo estas duas temperaturas registradas somente para o pico de maior magnitude, se-

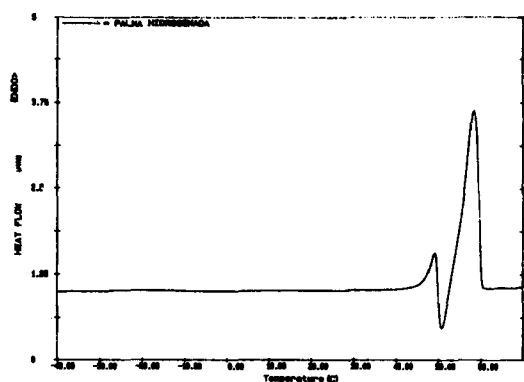
Tabela 2. Dados de DSC obtidos por curvas de fusão a diferentes velocidades de aquecimento para uma mesma amostra (PMH), referentes à Figura 1.

Velocidade de aquecimento ($^\circ\text{Cmin}^{-1}$)	Temperatura <i>onset</i> ($^\circ\text{C}$)	Temperatura de pico ($^\circ\text{C}$)	Temperatura final de fusão ($^\circ\text{C}$)	Entalpia de fusão (Jg^{-1})
5	54,2	58,2	60,9	117,80
10	54,5	59,8	64,3	123,53
20	47,2	51,6	65,9	125,45

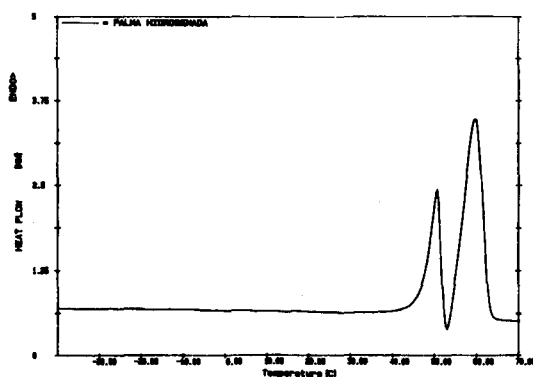
Tabela 3. Dados de DSC obtidos por curvas de cristalização a diferentes velocidades de resfriamento para uma mesma amostra (PMH), referentes à Figura 2.

Velocidade de resfriamento ($^\circ\text{Cmin}^{-1}$)	Temperatura <i>onset</i> ($^\circ\text{C}$)	Temperatura de pico ($^\circ\text{C}$)	Temperatura de cristalização ($^\circ\text{C}$)	Entalpia de cristalização (Jg^{-1})
5	46,5	44,8	48,4	-122,36
10	44,7	41,1	45,4	-123,06
20	42,6	38,0	43,6	-121,64

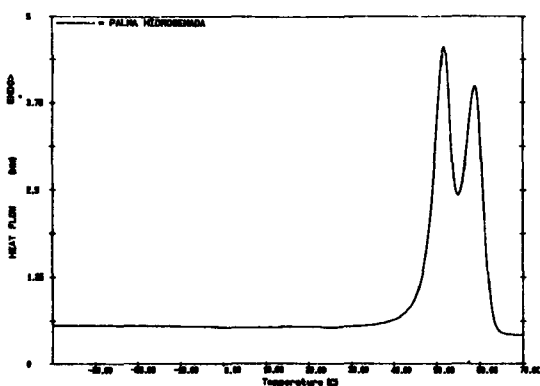
gundo critério adotado pela função *peak*, o primeiro pico das curvas a 5 e 10°Cmin^{-1} é ignorado por ser menor que o segundo pico (figuras 1a e 1b), o que não ocorre na curva registrada a 20°Cmin^{-1} , onde ocorre o oposto, isto é, o primeiro pico é o maior (figura 1c). No caso da temperatura final de fusão, observa-se um pequeno deslocamento da curva para temperaturas mais altas à medida que a velocidade de aquecimento aumenta. Quanto à forma das curvas, os dois picos distintos que se formam a velocidades mais lentas, no caso específico desta amostra, um óleo de palma hidrogenado, são atribuídos ao polimorfismo. Supõe-se que o primeiro pico corresponde à fusão da forma α e o segundo à forma β . O pico exotérmico existente entre os dois picos endotérmicos representaria a cristalização da forma instável para a forma mais estável. Este efeito é maior a menores velocidades, pois neste caso há tempo para tais transformações, ao contrário do que acontece a velocidades mais rápidas: na curva a 10°Cmin^{-1} , o pico exotérmico é de menor magnitude do que a 5°Cmin^{-1} , enquanto que é inexistente à velocidade de 20°Cmin^{-1} , onde o fenômeno ocorre tão rapidamente que os dois picos se fundem. Estes efeitos também foram observados por Aronhime⁹ para triglicerídios trissaturados puros.



(a)



(b)

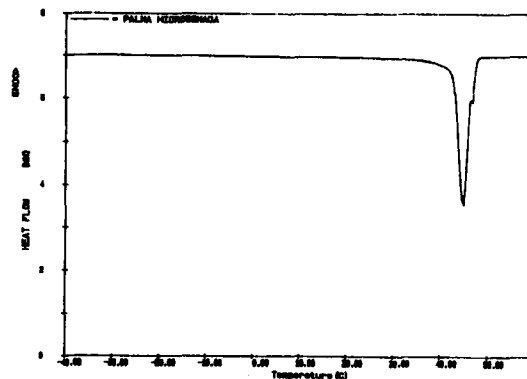


(c)

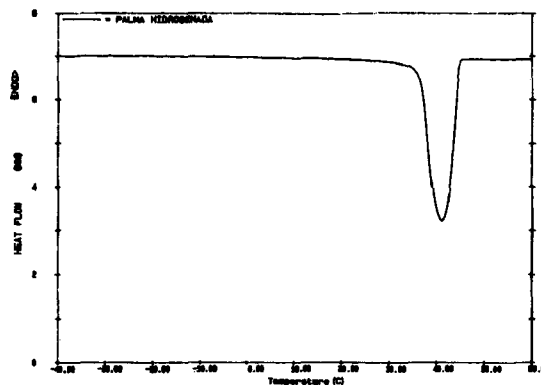
Figura 1. Curvas de fusão de óleo de palma hidrogenado: (a) 5°C/min; (b) 5°C/min; (c) 5°C/min.

No caso das curvas de cristalização, observou-se que à medida que velocidade de resfriamento aumenta, os valores das temperaturas *onset*, de pico e de início de cristalização diminuem. A mudança neste parâmetro ocasiona o super-resfriamento do óleo; quanto mais rápido se resfria a amostra, esta vai se cristalizar a temperaturas mais baixas. Este fenômeno justifica as temperaturas registradas pelo DSC. Quanto à forma das curvas, observou-se que o pico apresenta-se mais agudo à menor velocidade, sendo que vai se alargando à medida que a velocidade aumenta (figuras 2a, 2b e 2c).

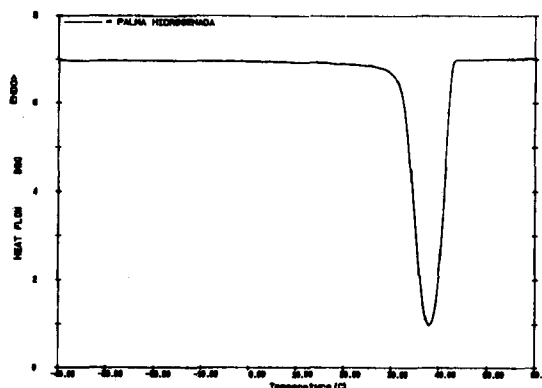
Estes resultados demonstram que as curvas de DSC sofrem influência de mudança de velocidade de aquecimento/resfriamento, sendo portanto necessário certo cuidado para escolha de uma única velocidade para padronização de análises por esta



(a)



(b)



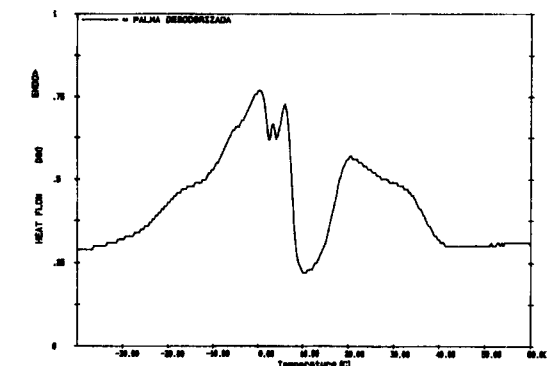
(c)

Figura 2. Curvas de cristalização de óleo de palma hidrogenado: (a) 5°C/min; (b) 10°C/min; (c) 20°C/min.

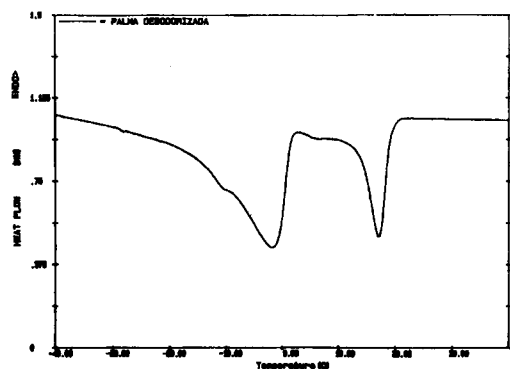
técnica. Neste estudo optou-se pela velocidade de 10°Cmin⁻¹ por ser a mais utilizada e por estar dentro da faixa recomendada para análises de transição de fase.

As curvas de fusão e de cristalização obtidas por DSC para cada amostra são apresentadas nas Figuras 3, 4, 5 e 6. Os dados obtidos a partir dos gráficos estão resumidos nas tabelas 4 e 5.

Analisando-se os resultados, observa-se que a oleína de palma (fração líquida do óleo de palma), por ter maior quantidade de ácidos graxos insaturados apresenta menores pontos de fusão e cristalização. As amostras de óleo de palma hidrogenado e estearina de palma, ao contrário, apresentam maiores pontos de fusão e de cristalização devido à maior quantidade de ácidos graxos saturados, enquanto que no óleo de palma (óleo de partida) observa-se valores intermediários. As temperaturas

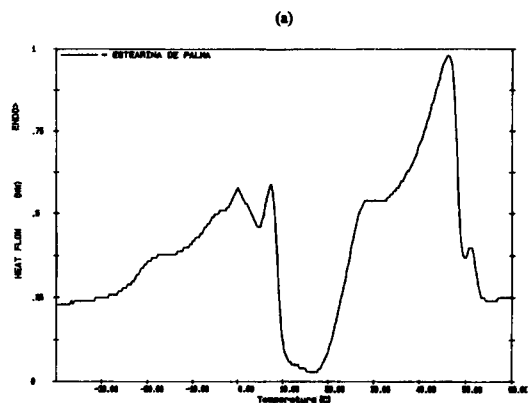


(a)

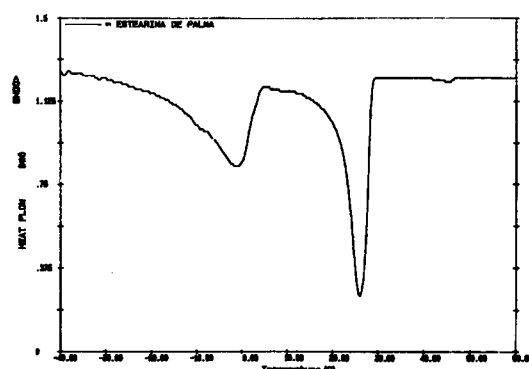


(b)

Figura 3. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de palma desodorizado (velocidade: $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$).

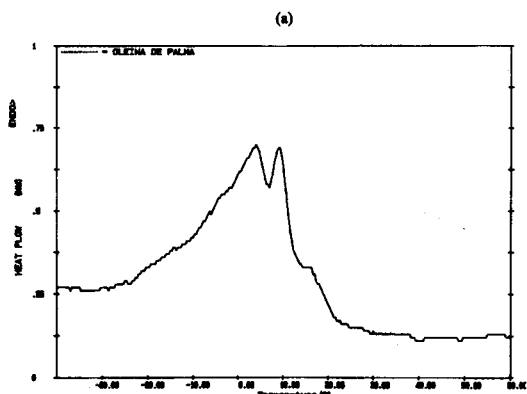


(a)

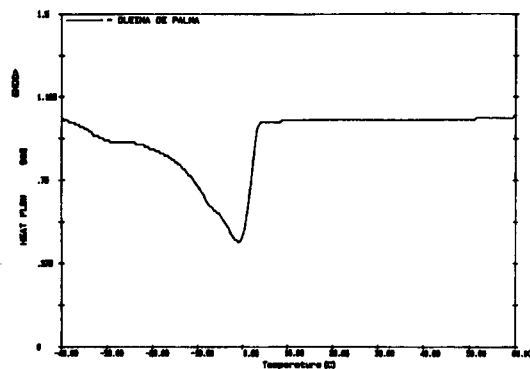


(b)

Figura 5. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de estearina de palma (velocidade: $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$).

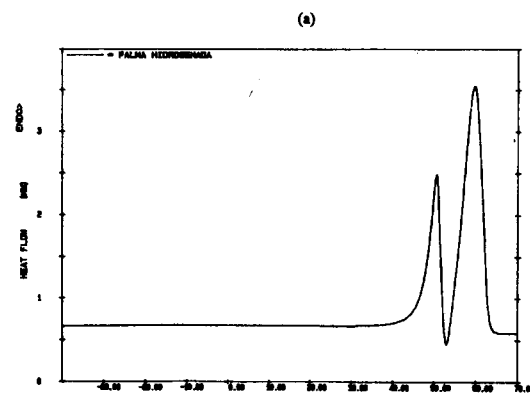


(a)

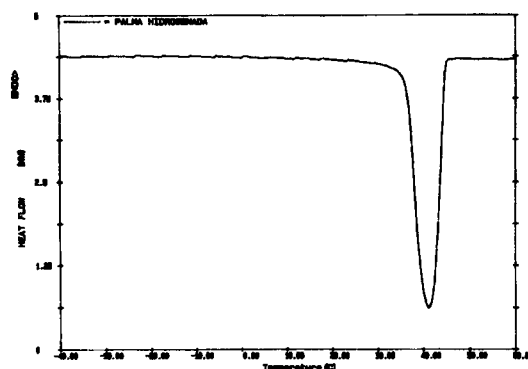


(b)

Figura 4. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de oleína de palma (velocidade: $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$).



(a)



(b)

Figura 6. Curvas de (a) fusão (método 1) e (b) cristalização de óleo de palma hidrogenado (velocidade: $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$).

Tabela 4. Dados obtidos nas curvas de fusão de DSC (velocidade de aquecimento 10°Cmin⁻¹).

Amostra	Transição endotérmica			
	Temperatura onset (°C)	Temperatura de pico máximo (°C)	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia de fusão (Jg ⁻¹)
PMD	-18,6	0,2	41,3	79,02
PMO	15,5	4,0	29,4	70,30
PME	2,3	46,2	54,5	92,99
PMH	54,4	59,7	64,9	135,79

PMD - palma desodorizada; PME - Estearina de palma; PMH - palma hidrogenada; PMO - Oleína de palma;

Tabela 5. Dados obtidos nas curvas de cristalização de DSC (velocidade de resfriamento 10°Cmin⁻¹).

Amostra	Transição exotérmica			
	Temperatura onset (°C)	Temperatura de pico máximo (°C)	Temperatura de cristalização (°C)	Entalpia de cristalização (Jg ⁻¹)
PMD	1,8	-1,0	19,9	-52,92
PMO	3,2	-0,8	3,7	-36,88
PME	28,6	25,9	29,2	-71,53
PMH	44,7	41,2	45,6	-123,84

PMD - palma desodorizada; PME - Estearina de palma; PMH - palma hidrogenada; PMO - Oleína de palma;

onset e de pico máximo seguem uma seqüência lógica de acordo com o tipo de amostra, o mesmo acontecendo com os valores de entalpia de fusão e de cristalização.

Nos gráficos de fusão e de cristalização, observa-se que o óleo de palma apresenta dois picos endotérmicos separados por um pico exotérmico (figuras 3a e 3b). Cada um destes picos corresponde à fusão das diferentes frações de óleo de palma. A porção da curva abaixo da linha de base corresponde a um efeito exotérmico, ou seja, a recristalização de uma parcela da gordura seguida de sua fusão junto da fração sólida do óleo de palma. Ao se analisar os gráficos de oleína (fração líquida) e estearina (fração sólida), respectivamente apresentadas nas figuras 4 e 5, observa-se que a oleína possui apenas o pico correspondente à fração líquida enquanto que a estearina possui dois picos, mas aquele correspondente à fração sólida é maior do que no gráfico de óleo de partida. A presença do pico correspondente à fração líquida se explica à oleína ocluída na estearina, que não é completamente eliminada no processo de fracionamento. No caso de amostra de palma hidrogenada, apesar do gráfico de fusão apresentar dois picos (figura 6a), estes não são atribuídos à duas frações existentes, mas ao polimorfismo da amostra. Devido ao processo de hidrogenação, que elimina as ligações insaturadas completamente, a composição de ácidos graxos é muito restrita, pois é composta de 40% de ácido palmítico e de 56% de ácido esteárico, levando a uma composição de triglicerídios também restrita, o que leva ao fenômeno do polimorfismo¹⁰. As curvas

de fusão de DSC para esta amostra são muito semelhantes àquelas obtidas por Cebula & Smith¹¹, onde foram estudados os efeitos de várias velocidades de aquecimento para triglicerídios puros, entre eles o POP (palmítico-oleico-palmítico), possível triglicerídio presente em quantidade significativa na amostra estudada neste experimento. Os perfis não são idênticos pois a amostra não é de um triglicerídio puro. Na curva de cristalização desta amostra (figura 6b) observou-se um único pico próximo de 45°C, representando sua cristalização. Foi observado que cada amostra possui uma curva característica. As entalpias de fusão e de cristalização variam proporcionalmente de acordo com o índice de iodo da amostra e a sua composição em ácidos graxos, isto é, quanto menor o índice de iodo da amostra, maior a entalpia, em valores absolutos. As temperaturas características indicam aumento dos valores à medida que a porcentagem de ácidos graxos aumenta e o índice de iodo diminui, como no caso das entalpias. Porém, entre as amostras de óleo de palma desodorizado e oleína de palma isto não foi verificado devido à diferença entre a forma das curvas, pois a função *peak* considera para os cálculos o pico de maior magnitude. Além disso, no caso das amostras de óleo de palma, a amostra PMD não é o óleo de partida da amostra PMO.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que para as amostras de óleo de palma e derivados a forma das curvas e parâmetros como temperaturas e entalpias de transição de fase determinados por DSC variam de acordo com a sua composição química. A influência da velocidade de aquecimento/resfriamento nas curvas de DSC torna necessária uma padronização de procedimentos a serem seguidos para obtenção de dados reprodutíveis. A técnica do DSC demonstrou ser útil na determinação de temperaturas e entalpias de transição de fase, além de fornecer um padrão de identidade de cada amostra, permitindo a sua caracterização térmica.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Dziezak, J. D.; *Food Technol.* (1989), **43**, 66.
2. Idris, N. A.; Berger, K. G.; Ong, A. S. H.; *J. Sci. Food Agric.* (1989), **46**, 481.
3. Thomas, A. E.; Paulicka, F. R.; *Chem. Ind.* (1976), **18**, 774.
4. Lund, D. B.; In: Peleg, M.; Bagley, E. B. Ed.; *Physical Properties of Foods*, AVI, Westport (1983).
5. Hartman, L.; Lago, R. C.; *Lab. Pract.* (1973), **22**, 475.
6. AOCS - *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*. 3rd ed., Campaign (1988).
7. Dodd, J. W.; Tonge, K. H.; *Thermal Methods*. John Wiley & Sons, London (1987).
8. Berger, K. G.; Ong, S. H.; *Oleaginoux* (1985), **40**, 613.
9. Aronhime, J. S.; *Thermochim. Acta* (1988), **134**, 1.
10. Bailey, A. E.; *Melting and Solidification of Fats*. Interscience, New York (1950).
11. Cebula, D. J.; Smith, K. W.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* (1991), **68**, 591.

Publicação financiada pela FAPESP