**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**
**FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS**
**Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica**
Área de Tecnologia de Alimentos

# Desenvolvimento de oleogéis à base de óleo de girassol alto oleico estruturados por monoestearato de sorbitana e cera de candelilla

MARSIA DOLORES SERRANO SANSÓN

São Paulo

Setembro/2019

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**
**FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS**
**Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica**
Área de Tecnologia de Alimentos

MARSIA DOLORES SERRANO SANSÓN

# Desenvolvimento de oleogéis à base de óleo de girassol alto oleico estruturados por monoestearato de sorbitana e cera de candelilla

Versão Original

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Profa. Dra. Juliana Neves Rodrigues Ract

São Paulo

Setembro/2019

Marsia Dolores Serrano Sansón

**Desenvolvimento de oleogéis à base de óleo de girassol alto oleico estruturados por monoestearato de sorbitana e cera de candelilla**

Comissão julgadora da Dissertação para obtenção de título de Mestre em ciências

Orientadora: Profa. Dra. Juliana Neves Rodrigues Ract

_____

1º examinador

_____

2º examinador

_____

3º examinador

_____

4º examinador

São Paulo, de de 2019

Ficha catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Quimicas da USP.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

S487d

Sansón, Marsia Dolores Serrano
Desenvolvimento de oleogéis à base de óleo de girassol alto oleico estruturados por monoestearato de sorbitana e cera de candelilla / Marsia Dolores Serrano Sansón. - São Paulo, 2019.
80 p.

Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica.
Orientador: Ract, Juliana Neves Rodrigues

1. oleogél. 2. óleo de girassol alto oleico. 3. cera de candelilla. 4. monoestearato de sorbitana. 5. estruturação de oleos. I. T. II. Ract, Juliana Neves Rodrigues , orientador.

**RESUMO**

SANSÓN, M.D.S. **Desenvolvimento de oleogéis à base de óleo de girassol alto oleico estruturados por monoestearato de sorbitana e cera de candelilla**. 2019. 80p. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

As gorduras ricas em ácidos graxos saturados e/ou *trans* são ingredientes que brindam propriedades nos alimentos como textura, fusão e estabilidade. Porém, a relação entre seu consumo e enfermidades cardiovasculares, força a busca de novas alternativas. Uma alternativa potencial são os oleogéis, pois são um material plástico e com melhor balanço lipídico, do ponto de vista nutricional. Os oleogéis são sistemas coloidais onde uma fase orgânica líquida, representada por um óleo, é imobilizada por uma rede sólida tridimensional formada por agentes estruturantes. Atualmente, tem sido estudados oleogéis conformados com variados agentes estruturantes, com o intuito de encontrar a melhor opção. Além disso, alguns estudos indicam que o uso combinado de dois ou mais agentes estruturantes pode resultar no aumento de seu potencial de estruturação de óleos ou na possibilidade de customizar as propriedades adequadas para produção alimentar. Assim, o objetivo deste estudo é avaliar a interação entre os componentes de oleogéis preparados com óleo de girassol alto oleico (HOSO), como base lipídica, e combinações de cera de candelilla (CW) e monoestearato de sorbitana (SMS), como agentes estruturantes. A avaliação dos oleogéis por meio dos diagramas de fases e a consistência, mostrou que há uma sinergia entre os componentes, na concentração de 8 e 4% de agentes estruturantes e 79-89% de cera de candelilla. Estes oleogéis mistos tiveram uma faixa de fusão maior do que os oleogéis não mistos. Sugerindo a construição de cristais mais estáveis, que demoraram mais tempo em fundir. A capacidade de retenção de óleo se mostrou adequada (99%) nas amostras contendo mais de 1% de agentes estruturantes e com mais de 40% de Cera de Candelilla. Nas imagens obtidas por PLM, foi observada uma variedade de tamanho de cristais, sugerindo que cada componente do oleogel formou um tipo de cristal. Com a elaboração de bigéis, foi notado que, para obter um produto satisfatoriamente espalhável ou para observar o aumento de sua consistência em comparação com o oleogel isoladamente, é necessária uma concentração maior do que 4% de agentes estruturantes no oleogel e/ou a adição de menos de 20% de água na formulação total. A estabilidade dos bigéis foi beneficiada pela goma xantana e pela mistura de 2:1 de goma xantana e goma guar na concentração de 0,3%. Dessa forma, o desenvolvimento de alimentos com teores reduzidos de gorduras saturadas e ao mesmo tempo livres de gorduras trans se faz possível com a formulação de oleogéis, o que poderá contribuir para melhorar a qualidade nutricional dos alimentos industrializados oferecidos à população.

**Palavras-chave:** *oleogel; óleo de girassol alto oleico; cera de candelilla; monoestearato de sorbitana; bigel; estruturação de óleos; interação sinérgica; sistemas zero-trans/low-sat.*

**Abstract**

SANSÓN, M.D.S. **Development of high oleic sunflower oil oleogel structured with candelilla wax and sorbitan monostearate**. 2019. 80p. Dissertation (Master of Science) School of Pharmaceutical Sciences, University of São Paulo, São Paulo, 2019.

Fats rich in saturated and / or trans fatty acids provide properties in food such as texture, fusion and stability. But, since those fats increase cardiovascular disease risk, alternatives have been searched. A potential alternative is oleogels, as they are a plastic material with better lipid balance from a nutritional point of view. Oleogels are colloidal systems where a liquid organic phase, represented by an oil, is immobilized by a three-dimensional solid network formed by structuring agents. Currently, oleogels conformed with various structuring agents have been studied in order to find the best option. In addition, some studies indicate that the combined use of two or more structuring agents may result in increased oil structuring potential or the possibility of customizing the properties suitable for food production. Thus, the aim of this study is to evaluate the interaction between the components of oleogels prepared with high oleic sunflower oil (HOSO) as a lipid base and combinations of candelilla wax (CW) and sorbitan monostearate (SMS) as structuring agents. The evaluation of oleogels by phase diagrams and consistency (Yield value) showed that there is a synergy between the components, in the concentration of 8 and 4% of structuring agents and 79-89% of candelilla wax. These mixed oleogels had a higher melting range than unmixed oleogels. Suggesting the construction of more stable crystals, which took longer to fuse. Oil binding capacity was adequate (99%) in samples containing more than 1% of structuring agents and over 40% of candelilla wax. In the PLM images, a variety of crystal sizes were observed, suggesting that each oleogel component formed a crystal type. With the elaboration of bigels, it was noted that in order to obtain a satisfactorily spreadable product or to observe the increase of its consistency compared to the oleogel alone, a concentration greater than 4% of structuring agents in the oleogel and / or the addition of less than 20% water in the total formulation. The stability of the bigels was benefited by xanthan gum and the 2: 1 mixture of xanthan gum and guar gum at a concentration of 0.3%.Thus, the development of foods with reduced levels of saturated fat and at the same time free of *trans* fats is possible with the formulation of oleogels, which may contribute to improve the nutritional quality of processed foods offered to the population.

**Keywords:** *oleogels, high oleic sunflower oil; candelilla wax; sorbitan monostearate; bigel; oil structuring; synergistic interaction; zero-trans/low-sat systems.*

# Agradecimentos

Esses dois anos de mestrado foram possíveis graças ao esforço direto e indireto de muitas pessoas. À Professora Juliana Neves Rodrigues Ract por ter confiado em mim para fazer parte da Universidade em que ela cresceu e na qual eu agora cresço com a sua orientação, apoio e paciência nesse projeto. À Professora Susana Saad por me dirigir neste caminho do estudo dos lipídios, área magnificamente apresentada pelo Professor Luiz Antonio Gioielli, sempre bem-disposto a ensinar. Aos esforços feitos pelas secretarias Rose Cleila Dedivitis e Sueli Duarte para conseguirem me inscrever, apesar de ter documentos diferentes. Pelo apoio técnico e moral de minhas companheiras: Magalí Uono, Camila Chiva, Igor e Luis. Pelo apoio de Emanuele de Souza Vieira na elaboração das análises. Pelo apoio técnico e o compartilhamento de instrumentos por parte do Prof. Marco Antonio Stephano e Prof. Carlota de Oliveira Ranguel Yagui. Pela ajuda em estatística do Prof. Moisés Teles dos Santos e Henrique Nunes Lamas da Silva. Agradeço pelo apoio em todo momento do meu companheiro na vida Oscar Soberanes Benítez. À minha mãe Ma.Dolores Celia Sansón Torán por ter escutado tantas histórias a milhares de quilômetros de distância. Por último, ao meu pai Estaley Serrano Ramos por ter começado o processo interminável de educação, me incentivando a ser sempre curiosa e tentar melhorar tudo que esteja ao meu redor fazendo assim o melhoramento de minha pessoa.

"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 deAperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES) - Finance Code 001"

# SUMARIO


1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA 1

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

2.1 O papel dos lipídios nos alimentos 3

2.2 Aspectos nutricionais e regulatórios dos óleos e gorduras na alimentação 5

2.3 Modificação industrial de óleos e gorduras 7

2.4 Oleogéis 8

2.4.1 Oleogéis mistos 11

2.5 Óleo de girassol alto oleico 14

2.6 Cera de candelilla 16

2.7 Monoestearato de sorbitana 17

2.8 Sistemas bifásicos estruturados 18

2.9 Goma Xantana 20

2.10 Goma guar 20

3 OBJETIVOS 21

4 MATERIAL E MÉTODOS 21

4.1 Material 21

4.2 Métodos 22

4.2.1 Caracterização do óleo de girassol alto oleico 22

4.2.1.1 Índice de acidez 22

4.2.1.2 Composição em ácidos graxos 22

4.2.1.3 Índices de iodo e saponificação 23

4.2.2 Planejamento experimental para estudo dos oleogéis 24

4.2.3 Preparo dos oleogéis 24

4.2.4 Caracterização dos oleogéis 25

4.2.4.1 Análise visual e diagrama de fases qualitativo 25

4.2.4.2 Propriedades térmicas 25

4.2.4.3 Consistência dos oleogéis 26

4.2.4.4 Estabilidade à retenção de óleo 29

4.2.4.5 Propriedades estruturais 30

4.2.5 Aplicação de oleogel em bigéis 31
4.2.5.2 Preparo do bigel 31

**5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 33**

**5.1 Caracterização do óleo de girassol alto oleico 33**

**5.2 Diagramas de fases qualitativos dos oleogéis 33**

**5.3 Propriedades térmicas 38**

**5.4 Consistência dos oleogéis 48**

**5.5 Estabilidade à retenção de óleo (OBC) 57**

**5.6 Propriedades estruturais 61**

**5.7 Consistência dos Bigéis 64**

**6 CONCLUSÕES PARCIAIS 66**

**7 CONCLUSÃO FINAL 67**

**8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 67**

**9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 68**

**10 ANEXOS 77**

## Lista de Ilustrações

Ilustração 1 Representação esquemática da formação de sistemas lipídicos semissólidos por meio de cristais de triacilgliceróis como elementos de base e por meio de componentes alternativos. ..... 10

Ilustração 2 Classificação dos tipos de interação entre os agentes estruturantes em oleogéis mistos. ..... 12

Ilustração 3 Classificação dos tipos de interação entre agentes estruturantes em oleogéis mistos .. 13

Ilustração 4 Fórmula estrutural do monoestearato de sorbitana (SMS). ..... 18

Ilustração 5 Analisador de textura TA.TX Plus com amostra de oleogel e cone acrílico com ângulo de 45°. ..... 28

Ilustração 6 Representação da curva típica obtida pelas análises no texturômetro. ..... 29

Ilustração 7 Análise visual das amostras utilizada para a construção dos diagramas de fases qualitativos. T = temperatura da análise; CW = proporção de cera de candelilla na mistura de agentes estruturantes; 1, 2, 4 e 8 = concentrações dos agentes estruturantes (% m/m). ..... 36

## Lista de Figuras

Figura 1 Diagramas de fases qualitativos dos oleogéis de óleo de girassol alto oleico (HOSO) estruturados com cera de candelilla (CW) e monoestearato de sorbitana (SMS) à concentrações totais de agentes estruturantes de (A) 1%, (B) 2%, (C) 4% e (D) 8% (m/m). ..... 37

Figura 2 (A) Cristalização e (B) fusão dos agentes estruturantes e suas misturas em diferentes proporções. CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana. ..... 40

Figura 3 Temperaturas de início, pico e final da cristalização (A) e fusão (B) dos agentes estruturantes presentes nos oleogéis. Toc = temperatura do início da cristalização; Tec = temperatura do final da cristalização; Tpc = temperatura do pico de cristalização; Tom = temperatura do início da fusão; Tem = temperatura do final da fusão; Tpm = temperatura do pico de fusão ..... 43

Figura 4 Curvas de cristalização (A) e fusão (B) do monoestearato de sorbitana (SMS), óleo de girassol alto oleico (HOSO) e oleogel contendo 8% de SMS (CW0-8). ..... 44

Figura 5 Curvas de cristalização (A) e fusão (B) da cera de candelilla (CW), óleo de girassol alto oleico (HOSO) e dos oleogéis CW100-8 e CW100-4. ..... 45

Figura 6 Curvas de cristalização (A) de oleogéis com 8% de agente estruturante e ampliação da seção que apresenta os picos referentes aos agentes estruturantes (B). ..... 46

Figura 7 Curvas de fusão (A) dos oleogéis com 8% de agente estruturante e ampliação da seção que apresenta os picos referentes aos agentes estruturantes (B). ..... 47

Figura 8 Temperaturas de início, pico e final da cristalização (A) e fusão (B) dos oleogéis com 8% de agentes estruturantes. ..... 48

Figura 9 Gráfico de contorno obtido pela regressão cúbica dos resultados de consistência dos oleogéis formados a 5 °C. HOSO = óleo de girassol alto oleico; CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana. ..... 52

Figura 10 Gráfico de contorno obtido pela regressão cúbica dos resultados de consistência dos oleogéis formados a 10 °C. HOSO = óleo de girassol alto oleico; CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana. ..... 53

Figura 11 Gráfico de contorno obtido pela regressão cúbica dos resultados de consistência dos oleogéis formados a 15 °C. HOSO = óleo de girassol alto oleico; CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana. ..... 53

Figura 12 Gráfico de contorno obtido pela regressão cúbica dos resultados de consistência dos oleogéis formados a 20 °C. HOSO = óleo de girassol alto oleico; CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana. ..... 54

Figura 13 Imagens obtidas por microscopia de luz polarizada de oleogéis de óleo de girassol alto oleico estruturado por cera de candelilla (CW) e monoestearato de sorbitana (SMS) em concentração de 1% (m/m), armazenados por 24h a 20 °C. A barra representa 100 micrômetros. ..... 62

Figura 14 Imagens obtidas por microscopia de luz polarizada de oleogéis de óleo de girassol alto oleico estruturado por cera de candelilla (CW) e monoestearato de sorbitana (SMS) em concentração de 2% (m/m), armazenados por 24h a 20 °C. A barra representa 100 micrômetros. ..... 63

Figura 15 Imagens obtidas por microscopia de luz polarizada de oleogéis de óleo de girassol alto oleico estruturado por cera de candelilla (CW) e monoestearato de sorbitana (SMS) em concentração de 4% (m/m), armazenados por 24h a 20 °C. A barra representa 100 micrômetros. ..... 63

Figura 16 Imagens obtidas por microscopia de luz polarizada de oleogéis de óleo de girassol alto oleico estruturado por cera de candelilla (CW) e monoestearato de sorbitana (SMS) em concentração de 8% (m/m), armazenados por 24h a 20 °C. A barra representa 100 micrômetros. ..... 64

## Lista de Tabelas

Tabela 1 Composição em ácidos graxos de óleo de girassol alto oleico. AGS = ácidos graxos saturados; AGMI = ácidos graxos monoinsaturados; AGPI = ácidos graxos polinsaturados. ..... 15

Tabela 2 Composição aproximada da cera de candelilla. ..... 16

Tabela 3. Material utilizado no preparo dos oleogéis, hidrogéis e bigéis. ..... 22

Tabela 4 Nomenclatura das amostras em função das concentrações totais de agentes estruturantes e da proporção de cera de candelilla. CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana. ... 24

Tabela 5 Planejamento experimental das misturas entre óleo de girassol alto oleico (HOSO) e dos agentes estruturantes cera de candelilla (CW) e monoestearato de sorbitana (SMS). ..... 27

Tabela 6 Limites de cada um dos componentes dos oleogéis usados no modelo de regressão cúbica completo. ..... 28

Tabela 7 Composição dos bigéis. Em percentagem dos componentes. ..... 32

Tabela 8 Composição em ácidos graxos do óleo de girassol alto oleico (HOSO)..... 33

Tabela 9 Parâmetros da análise térmica de cristalização das amostras. HOSO = óleo de girassol alto oleico; CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana; Toc = temperatura do início da cristalização; Tec = temperatura do final da cristalização; Tpc = temperatura do pico de cristalização; ΔTc = diferença entre Tec e Toc. ..... 39

Tabela 10 Parâmetros da análise térmica da fusão das amostras. HOSO = óleo de girassol alto oleico; CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana; Tom = temperatura do início da fusão; Tem = temperatura do final da fusão; Tpm = temperatura do pico de fusão; ΔTm = diferença entre Tem e Tom. ..... 39

Tabela 11 Picos de cristalização e fusão dos agentes estruturantes e suas misturas. CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana. Os picos de CW foram sinalizados com * e os de SMS com ~, com intuito de identificá-los nas misturas, assim como mostrar a ordem de aparecimento dos picos dos agentes estruturantes isolados, sendo o primeiro pico de CW *, o segundo ** e o terceiro ***. O mesmo critério foi utilizado com SMS. ..... 41

Tabela 12 Consistência dos oleogéis de óleo de girassol alto oleico (HOSO) estruturados com cera de candelilla (CW) e monoestearato de sorbitana (SMS). ..... 50

Tabela 13 Coeficientes de determinação das regressões obtidas para os resultados de consistência dos oleogéis. ..... 51

Tabela 14 Relações entre as respostas logarítmicas e aritméticas dos gráficos de contorno e a interpretação das respostas de consistência, segundo Haighton (1959). ..... 52

Tabela 15 Otimização da resposta de consistência obtida pelos modelos de regressão cúbica aplicados em cada temperatura. ..... 57

Tabela 16. Estabilidade dos oleogéis quanto à capacidade de retenção de óleo (OBC). ..... 60

Tabela 17 Coeficiente de correlação de Spearman Rho. Interdependência das variáveis: OBC/CW, AE/OBC, SMS/OBC ..... 60

Tabela 18 Consistência dos bigéis preparados com o oleogel CW ..... 66

# 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Produtos ricos em óleos e gorduras constituem uma fonte de ácidos graxos essenciais, sendo indispensáveis para a manutenção da boa saúde. Em contrapartida, devido ao seu alto valor calórico e relação com doenças cardiovasculares, seu consumo deve ser moderado, comportamento que é dificultado em decorrência da palatabilidade de produtos com alto teor lipídico. Alguns destes produtos são formulados com gorduras *trans* e/ou saturadas, consideradas a principal causa alimentar na elevação do colesterol plasmático, identificado como fator de risco para o desenvolvimento de doenças coronarianas (SIRAJ et al., 2015). Os ácidos graxos *trans* vêm sendo consumidos desde o começo dos anos 1900. Originados durante o processo de hidrogenação de óleos, são largamente utilizados desde então devido à sua alta funcionalidade (KLONOFF, 2007).

Diante da crescente preocupação do consumidor com a saúde e do aumento da expectativa de vida da população em diversos países, a indústria de alimentos tem se beneficiado do desenvolvimento de tecnologias para formular e desenvolver novos produtos que sejam capazes de aliar propriedades nutricionais desejadas com características sensoriais agradáveis, além de apresentar competitividade comercial (BLAKE & MARANGONI, 2015).

A redução simultânea dos teores de ácidos graxos *trans* e saturados representa um desafio no desenvolvimento de produtos, haja vista que são justamente esses tipos de ácidos graxos, de alto ponto de fusão, os responsáveis pela estrutura da rede cristalina que sustenta esses sistemas lipídicos. Diante dos métodos de modificação de lipídios atualmente disponíveis, como a mistura, o fracionamento, a interesterificação e a hidrogenação, a tecnologia de organogéis desponta com grande potencial para uma diversidade de aplicações (CHAVES, BARRERA-ARELLANO & RIBEIRO, 2018).

Organogéis são sistemas coloidais, onde uma fase orgânica líquida é imobilizada por uma rede sólida tridimensional formada por agentes estruturantes. Quando a fase orgânica corresponde a um óleo, este sistema é chamado de oleogel (DASSANAYAKE, KODALI & UENO, 2011). Entretanto, diversos esforços têm sido feitos na aplicação do oleogel em alimentos espalháveis, sorvetes, biscoitos, bolos e produtos cárneos (STAHL, 2018).

A continuação de pesquisas fundamentais envolvendo a formação e a estrutura das redes tridimensionais dos oleogéis deverá levar a uma melhor compreensão desses sistemas complexos e, espera-se, ao descobrimento de maior variedade de agentes estruturantes adequados. Alguns

estudos (PERNETTI et al., 2007; BOT et al., 2009; HAN et al., 2014) indicam que o uso combinado de dois ou mais agentes estruturantes pode resultar no aumento do seu potencial de estruturação de óleos, mas também se fazem necessárias mais pesquisas a respeito dessas interações. Ainda, as lacunas no estudo da aplicação dos sistemas de oleogéis e no desenvolvimento de produtos e formulações possíveis de serem produzidas em escala industrial são evidentes.

Diante deste cenário, este projeto estudou as interações entre monoestearato de sorbitana e cera de candelilla utilizados simultaneamente como agentes estruturantes em óleo de girassol alto oleico. O monoestearato de sorbitana é capaz de formar dispersões viscosas em óleos, cuja viscosidade aumenta com o aumento de sua concentração, até que haja a formação de gel (PERNETTI et al., 2007). As ceras, por sua vez, apresentam excelente capacidade estruturante, tendo sido publicados resultados de estruturação de óleos com apenas 1% de cera de candelilla (TÓRO-VÁZQUEZ et al., 2007).

Além do uso combinado de dois agentes estruturantes, foi testada a aplicação de oleogéis em um sistema denominado bigel, que corresponde a uma formulação semissólida preparada pela mistura de dois géis sob agitação intensa. Os bigéis podem ser preparados a partir de uma mistura de um oleogel com um hidrogel, entre outros tipos de gel. Este tipo de sistema apresenta excelente potencial de aplicação na área farmacêutica, principalmente como matriz para a liberação de fármacos e compostos bioativos de aplicação tópica, entre outras aplicações (SINGH et al., 2014). Entretanto, diante da natureza da estrutura física e da composição química desse tipo de sistema, acredita-se que ele também possa representar uma solução interessante sob o ponto de vista da indústria de alimentos, pois poderia auxiliar na estruturação de sistemas compostos por duas fases imiscíveis, como são as fases aquosa e oleosa. Dessa forma, seria possível reduzir ainda mais a proporção de agentes estruturantes na fração lipídica, minimizando custos e problemas de ordem sensorial. Nesta proposta, a fase aquosa do bigel foi estruturada com gomas guar e xantana isoladas e em combinação, largamente utilizadas na indústria alimentícia.

# 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1 O PAPEL DOS LIPÍDIOS NOS ALIMENTOS

Os lipídios são substâncias geralmente insolúveis em água e solúveis em compostos orgânicos. Suas principais classes são os triacilgliceróis, os fosfolipídios e os esteróis. Na área de tecnologia de alimentos, são denominados "óleos" quando são líquidos e "gorduras" quando são sólidos em temperatura ambiente (GUNSTONE, 2007). Podem ser de origem vegetal, animal, marinha ou unicelular, mas são principalmente extraídos de sementes oleaginosas. Os triacilgliceróis (TAG) são os componentes mais abundantes nos óleos e gorduras comestíveis, sendo formados por três ácidos graxos esterificados a uma molécula de glicerol. A posição e o tipo de ácido graxo na molécula de glicerol podem definir suas características físico-químicas (estabilidade) e nutricionais (GARCIA, GANDRA & BARRERA-ARELLANO, 2013).

Os ácidos graxos constituintes dos triacilgliceróis podem diferir no tamanho de cadeia, na posição no glicerol (*sn*-1, *sn*-2 ou *sn*-3) ou na posição e quantidade de insaturações (saturados, monoinsaturados e polinsaturados) (KADHUM & SHAMMA, 2017). Os ácidos graxos saturados são aqueles que não apresentam duplas ligações em sua cadeia carbônica, têm conformação linear e apresentam altos pontos de fusão em comparação com seus correspondentes insaturados, que têm baixos pontos de fusão e geralmente são líquidos à temperatura ambiente. Os ácidos graxos insaturados são caracterizados por possuírem pelo menos uma dupla ligação ao longo de sua cadeia carbônica, tendo possibilidades de diferentes isômeros segundo a posição da dupla ligação. A configuração geométrica refere-se à posição dos átomos de hidrogênio, sendo *cis* os ácidos graxos simétricos e *trans* os assimétricos. Os ácidos graxos *trans* têm conformação quase linear, enquanto a dos *cis* apresenta uma dobra, o que diminui seu ponto de fusão devido à dificuldade no empacotamento destas moléculas durante sua cristalização. Os ácidos graxos *trans* possuem ponto de fusão ainda maior que os saturados com mesmo tamanho de cadeia. Nos alimentos, os ácidos graxos insaturados apresentam, em sua grande maioria, conformação *cis* (SCRIMGEOUR, 2007). Nos triacilgliceróis de fontes vegetais, predominam os ácidos graxos insaturados na posição *sn*-2, enquanto nas fontes animais os ácidos graxos saturados costumam ser encontrados nas posições *sn*-1 e *sn*-3. Estas propriedades conferem características diferentes de empacotamento e consequentemente de ponto de fusão, o que costuma ser levado em conta na formulação de alimentos (SCRIMGEOUR, 2005; BHATTACHARYA, 2006).

Os ácidos graxos *trans* são formados pelo processo natural de bio-hidrogenação ou pelo processo industrial de hidrogenação parcial de óleos geralmente de origem vegetal. Esse processo tem como objetivo gerar uma base lipídica com maior ponto de fusão, capacidade de cristalização e estabilidade oxidativa para aplicação em produtos de panificação, margarinas, chocolates e outros produtos espalháveis (GUNSTONE, 2007). Cabe destacar que a hidrogenação total origina um produto sem ácidos graxos *trans*, já que a cadeia carbônica se encontra totalmente saturada.

Sob o aspecto tecnológico, os lipídios são grandes responsáveis pelo sabor e aroma dos alimentos, além de influenciarem na textura e aeração. No caso da textura, seu caráter viscoelástico é influenciado pela composição dos TAGs que, por sua vez, são responsáveis pela estrutura cristalina nano- e micrométrica, incluindo seu polimorfismo e a morfologia dos cristais que eles formam (ROGERS et al., 2014). Na dieta, os lipídios, promovem a saciedade e a absorção de vitaminas lipossolúveis e atuam como precursores de hormônios, bem como no fornecimento de energia (ZETZL & MARANGONI, 2012; GARCIA, GANDRA & BARRERA-ARELLANO, 2013; BHATTACHARYA, 2006).

Para a formulação de um produto com alto teor lipídico, as propriedades dos triacilgliceróis devem ser consideradas segundo as características desejadas no alimento, assim como o comportamento deste na temperatura de armazenamento e de consumo. Por exemplo, em azeites para saladas ou óleos para culinária, a quantidade de lipídios cristalizados deve ser nula, no entanto em produtos pastosos ou espalháveis, estes devem ser encontrados em uma quantidade apropriada (GUNSTONE, 2006).

Além das dificuldades tecnológicas inerentes à produção de um alimento rico em lipídios, a indústria de alimentos deve se atentar à preocupação do consumidor com alimentos de alta densidade calórica, com ácidos graxos saturados ou conteúdo de ácidos graxos *trans* (VACKLAVIK & CHRISTIAN, 2014). O Brasil registrou em 2011 que 29,4% das mortes registradas foram relacionadas com doenças cardiovasculares. Em alguns casos, este quadro pode ser prevenido com dieta equilibrada em ácidos graxos saturados, substituindo-os por alternativas mais saudáveis (ROGERS, 2009; HOOPER, 2011; ANVISA, 2011). Mesmo sendo imprescindíveis na dieta, o consumo de lipídios deve ser equilibrado entre ácidos graxos saturados, mono e polinsaturados, considerando que os insaturados, quando em proporções adequadas, promovem a diminuição de colesterol LDL e níveis de triacilgliceróis, melhorando o sistema imune, o balanço de nitrogênio e reduzindo o risco de câncer (BHATTACHARYA, 2006).

Diante desta condição, a indústria alimentícia tem a missão de produzir alimentos com menor concentração calórica, melhor balanço lipídico, além de cumprir com padrões sensoriais aceitáveis ao consumidor (MARANGONI, 2012).

## 2.2 ASPECTOS NUTRICIONAIS E REGULATÓRIOS DOS ÓLEOS E GORDURAS NA ALIMENTAÇÃO

A ampliação do conhecimento a respeito dos efeitos das gorduras saturadas e *trans* à saúde do consumidor despertou nos órgãos governamentais a preocupação em legislar acerca da rotulagem dos alimentos (FERREIRA & LANFER-MARQUEZ, 2007). Desde os anos 50, as gorduras parcialmente hidrogenadas foram usadas indistintamente na formulação de uma gama enorme de produtos industrializados, até que nos anos 90 foram divulgados resultados que comprovaram cientificamente a relação entre seu consumo e enfermidades cardiovasculares (HOOPER et al., 2009).

Em 2002, foi finalmente divulgado um relatório do Instituto de Medicina da Academia Nacional de Ciências dos EUA, que encontrou uma correlação direta entre a ingestão de ácidos graxos *trans* (AGT) e a elevação dos níveis de colesterol LDL. Logo depois, em 2003, a RDC n.360 da ANVISA estabeleceu que os teores de AGT nos produtos alimentícios comercializados no Brasil fossem declarados, sendo que as empresas tinham o prazo até julho de 2006 para se adequarem às exigências (ANVISA, 2003). A partir de 2006, a FDA também passou a exigir que os fabricantes declarassem os teores de ácidos graxos *trans* nos rótulos dos alimentos industrializados nos EUA. Muitos fabricantes modificaram suas formulações visando diminuir ou eliminar os ácidos graxos *trans* e o consumidor passou a evitar os alimentos em que estes estivessem presentes em grandes quantidades.

Mais recentemente, em 2012, a ANVISA estabeleceu normas tentando controlar as alegações relacionadas às gorduras saturadas e *trans* nos rótulos dos alimentos industrializados. A RDC n.54 dispõe das seguintes recomendações, que devem ser evidenciadas na rotulagem nutricional (ANVISA, 2012):

- Atributo de "*Baixo em gordura saturada"*: menos de 1,5 g da soma de gordura saturada e *trans* por cada 100 g ou 100 mL ou em porções maiores de 30 g ou mL. Para porções menores de 30 g ou mL a condição deve ser atendida em 50 g ou 50 ml. A energia das gorduras saturadas não deve ser maior que 10% do valor energético total do alimento. Cumpre com as condições estabelecidas para o atributo "*Não contém gorduras* trans*"*.

- Atributo de "*Não contém gorduras saturadas"*: < 0,1 g de gordura saturada, com exceção de leites desnatados, leites fermentados desnatados e queijos desnatados, aos quais se aplica o valor de 0,2 g. Por cada 100 g ou 100 mL por prato preparado ou por porção. Cumpre com as condições estabelecidas para o atributo "*Não contém gorduras* trans".
- Atributo "*Não contém gorduras trans*": máximo de 0,1 g de gorduras *trans* por cada 100 g ou mL ou por porção. Cumpre com as condições de "*Baixo em gorduras saturadas"*.

Em junho de 2015, a FDA determinou que os óleos parcialmente hidrogenados não são mais considerados GRAS (*Generally Recognized As Safe*), com base em uma completa revisão das evidências científicas. Os fabricantes tiveram um período de três anos para reformular seus produtos ou enviarem petições à FDA justificando a necessidade de uso de gordura parcialmente hidrogenada nos EUA (FDA, 2017). A FDA estendeu o prazo da remoção do status GRAS para janeiro de 2020 para aqueles produtos fabricados antes de 18 de junho de 2018, para promover uma transição ordenada no abastecimento de alimentos (FDA, 2018). No Brasil, o Senado Federal aprovou em abril de 2017 o Projeto de Lei 478/2015, que visa proibir o uso de gorduras vegetais hidrogenadas em formulações alimentícias (ANVISA, 2017). A agenda regulatória 2017-2020 discutirá o processo regulatório sobre os requisitos para o uso de gordura *trans* nos alimentos industrializados (ANVISA, 2018).

Por fim, a OMS divulgou em maio de 2018 o "REPLACE", um guia passo-a-passo para a eliminação de ácidos graxos *trans* produzidos industrialmente da cadeia global de alimentos, solicitando aos governos que o utilizem. O guia fornece seis ações estratégicas para garantir a eliminação rápida, completa e sustentada das gorduras *trans* produzidas industrialmente da cadeia de alimentos (OMS, 2018).

Neste sentido, novas tecnologias para a estruturação de lipídios em alimentos devem ser implementadas. A indústria de alimentos, contudo, tem enfrentado grandes desafios na tentativa de desenvolver e lançar no mercado produtos que possuam baixos teores ou que sejam isentos de ácidos graxos *trans* e saturados simultaneamente, ao mesmo tempo em que deve garantir sua disponibilidade, atingir a funcionalidade esperada (textura, crocância, aparência e estabilidade) e minimizar custos, sem prejudicar a saúde do consumidor (CHAVES, BARREIRA-ARELLANO & RIBEIRO, 2018).

## 2.3 MODIFICAÇÃO INDUSTRIAL DE ÓLEOS E GORDURAS

A maioria dos óleos e gorduras naturais tem aplicação limitada em suas formas originais devido a sua composição em triacilgliceróis. Para ampliar seu uso, são modificados através de métodos industriais como mistura, fracionamento, interesterificação e hidrogenação ou pela combinação desses processos. Torna-se, então, apropriada a modificação dos óleos e gorduras visando adequação às necessidades nutricionais (GUNSTONE, 2006).

Os *blends* (misturas) de óleos utilizados pela indústria de alimentos e cosméticos consistem em misturas físicas de dois ou mais tipos de óleo. Apesar de ser possível balancear a composição em ácidos graxos em proporções desejadas através da simples mistura de óleos, nem sempre isto resulta em um produto com as características físico-químicas desejadas (REENA & LOKESH, 2007). Portanto, a mistura de óleos tem sido utilizada como processo preliminar no desenvolvimento de lipídios estruturados, que são triacilgliceróis produzidos por reações de interesterificação química ou enzimática (RIBEIRO, et al., 2017).

A interesterificação é uma reação química que redistribui os ácidos graxos entre as diferentes posições das moléculas de triacilglicerol. Esta reação não altera a composição em ácidos graxos do *blend* inicial e a produção de ácidos graxos *trans* é nula. Os óleos ou gorduras resultantes dependem da composição em ácidos graxos saturados e insaturados da mistura, podendo-se obter uma gama de resultados com pontos de fusão específicos ou atributos desejados (GUNSTONE, 2007). No caso da síntese enzimática, as lipases são capazes de esterificar um determinado ácido graxo a uma posição específica na cadeia de glicerol. Sob o ponto de vista da saúde, comparando as gorduras interesterificadas com as gorduras hidrogenadas, contendo altos teores de ácidos graxos *trans*, as interesterificadas representam menor risco, mas se são comparadas com gorduras saturadas, sua influência sobre a proporção de colesterol HDL e LDL é semelhante (HOOPER et al., 2011).

O processo de hidrogenação, geralmente aplicado a óleos vegetais, pode ser parcial ou total e é utilizado na produção de bases gordurosas para a indústria alimentícia. A reação ocorre sob temperatura e pressão elevadas, utilizando níquel como catalisador, e é responsável por grande parte das gorduras *trans* presentes nos alimentos (DUIJIN, 2000). No caso da hidrogenação total, ocorre a adição de duas moléculas de hidrogênio a cada dupla ligação dos ácidos graxos insaturados, que se tornam saturados, transformando o óleo em uma gordura cerosa e dura, de difícil aplicação na indústria. As gorduras parcialmente hidrogenadas, por sua vez, são obtidas quando a reação de hidrogenação é interrompida antes de atingir o equilíbrio, momento no qual estão presentes grandes

quantidades de ácidos graxos na conformação *trans*, resultantes da isomerização geométrica dos ácidos graxos insaturados originalmente na conformação *cis*. Os níveis de gordura *trans* podem ser mudados usando diferentes catalisadores, pressão, temperatura ou tempo. As gorduras parcialmente hidrogenadas representam uma boa alternativa para a indústria alimentícia, sob o ponto de vista tecnológico, devido à sua estabilidade, baixo custo, comportamento de fusão e plasticidade (CERQUEIRA et al., 2017, KLONOFF, 2017).

Outro método de modificação é o fracionamento a seco, uma tecnologia considerada "verde", pois não produz efluentes e não apresenta perdas, é simples e de baixo custo, já que não faz uso de produtos químicos. Também chamado de cristalização fracionada, consiste em um processo de separação no qual uma gordura é parcialmente cristalizada e em seguida a fração líquida é separada da fração sólida. O princípio físico-químico que explica o processo são as diferenças de solubilidade dos triacilgliceróis sólidos na fase líquida, dependendo de sua massa molar e grau de instauração (GUNSTONE, 2007).

Entretanto, todas estas alternativas tecnológicas, utilizadas em conjunto ou isoladamente, não viabilizam a redução simultânea dos teores de ácidos graxos *trans* e saturados em formulações lipídicas para aplicação industrial. Na maioria dos casos, a obtenção de propriedades de cristalização, resistência térmica e consistência características de gorduras técnicas exige, inclusive, o aumento significativo da proporção de ácidos graxos saturados nas composições lipídicas, o que tem caracterizado um grande desafio para a área de óleos e gorduras (MENAA et al., 2013).

Uma alternativa promissora é o uso de oleogéis na estruturação de óleos vegetais, permitindo a produção de alimentos com baixo teor de gorduras saturadas e livres de gorduras *trans.* Diferentes sistemas de géis de lipídios têm sido pesquisados nos últimos anos (CERQUEIRA et al., 2017).

## 2.4 OLEOGÉIS

Oleogéis são sistemas formados pela dissolução, utilizando agitação e temperatura, de diversos tipos de agentes estruturantes em uma fase líquida oleosa, resultando em um sistema coloidal com diferentes propriedades, como viscosidade, consistência e comportamento térmico. As diferenças são decorrentes das variações na matéria prima e no método de preparo, assim como das interações entre dois agentes presentes simultaneamente no mesmo sistema, chamado de sistema

misto. Este sistema tem potencial para compor um alimento com alto teor lipídico, representando uma alternativa saudável às gorduras saturadas e *trans* (PATEL, 2015).

Um oleogel é o óleo aprisionado por uma rede tridimensional formada por agentes estruturantes. Na maioria dos casos, estes são compostos de baixo peso molecular (LMWG - Low Molecular Weight Gelators) que interagem por forças não covalentes, o que induz a auto-montagem e faz dos oleogéis sistemas reversíveis (DRAPER & ADAMS, 2018). Este sistema é chamado de gel físico, sendo que sua estrutura é mantida pelas interações de pontes de hidrogênio, forças de dispersão e empilhamento "pi stacking" (MURDAN; GREGORIADIS; FLORENCE, 1999).

A estruturação de óleos pode ocorrer de maneira convencional ou não convencional. A estruturação convencional acontece com TAGs e a não convencional com agentes estruturantes. No primeiro, cristais de TAGs com alto ponto de fusão (saturados e *trans*), começam a interagir e a formar uma estrutura cristalina quando o óleo é resfriado a aproximadamente 5-10 °C. Este processo se dá por eventos distintos, porém simultâneos: supersaturação, nucleação e crescimento, e resulta em uma estrutura tridimensional capaz de reter óleo (TAGs insaturados). As propriedades de textura e palatabilidade das gorduras estão relacionadas com esta estruturação (MARANGONI, 2004). Para atingir a estrutura, começando pela formação de blocos ou cristais que geram a rede (Ilustração 1), é necessário um mínimo de 20% de concentração da fase cristalina, geralmente composta de ácidos graxos saturados ou *trans*. Para diminuir o consumo destes últimos, a proposta dos oleogéis é substituir os TAGs saturados e *trans* por agentes estruturantes. Exemplos dos agentes estruturantes e o tipo de bloco formado também estão apresentados na Ilustração 1 (PATEL; DEWETTINCK, 2015). Estes blocos que formam a rede podem ser de diferentes tipos, dependendo dos princípios envolvidos na estruturação ou gelificação dos componentes. Os tipos são: partícula cristalina, formação de rede, automontagem induzida (cristalina e não cristalina), rede preenchida de partículas e fibras poliméricas (PATEL; DEWETTINCK, 2016).

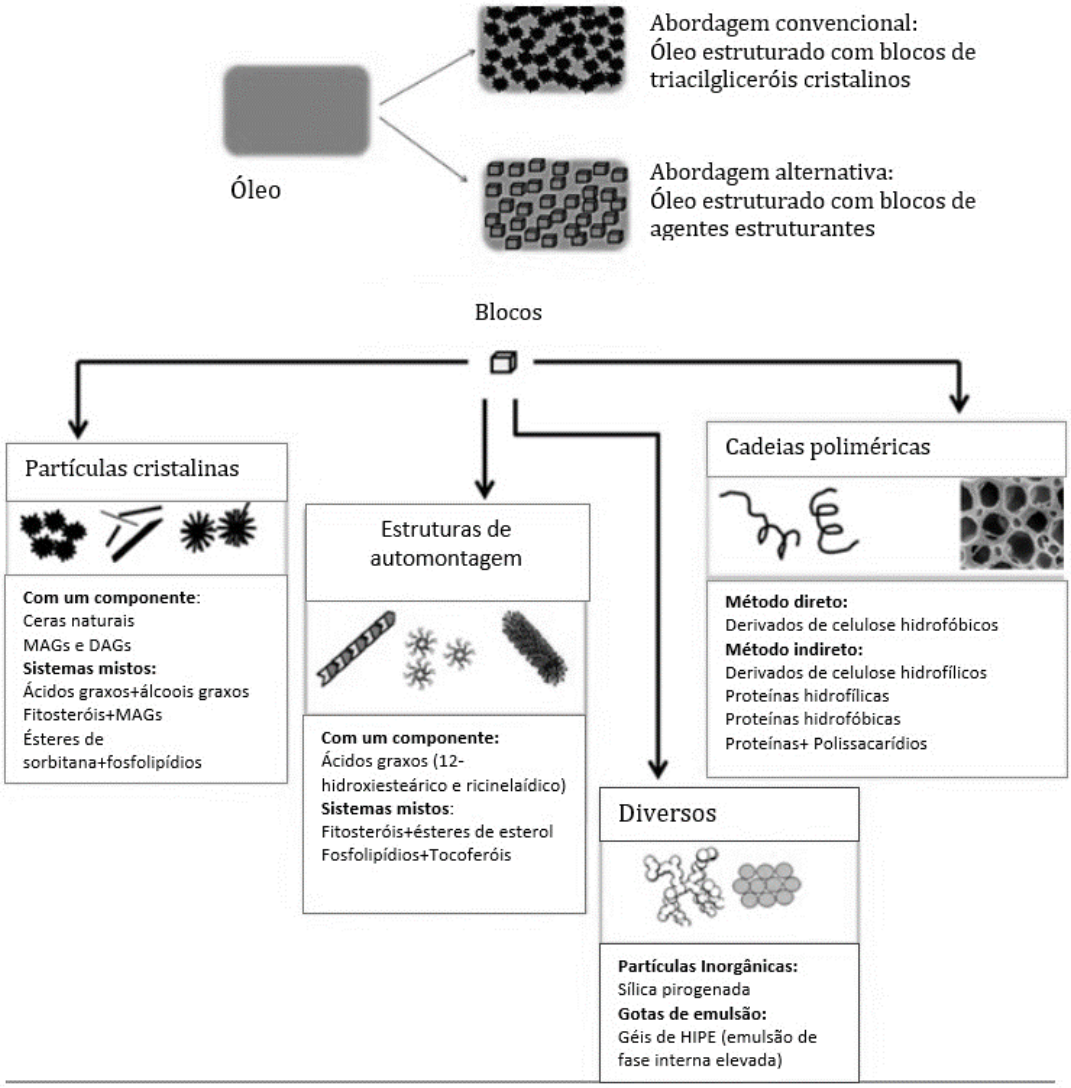



*Ilustração 1 Representação esquemática da formação de sistemas lipídicos semissólidos por meio de cristais de triacilgliceróis como elementos de base e por meio de componentes alternativos.*

Fonte: PATEL; DEWETTINCK (2015).

A capacidade de formar gel do agente estruturante está relacionada com o balanço entre sua afinidade e insolubilidade no óleo. Este balanço está associado à natureza, simetria e peso molecular do agente estruturante, assim como às características do óleo, como a saturação, comprimento das cadeias dos ácidos graxos e suas posições nos triacilgliceróis. A interação entre o agente estruturante e o óleo influencia a microestrutura do oleogel, resultando em características físicas diferentes (PÉREZ-MONTERROZA; CIRO-VELÁSQUEZ, 2016). A teoria de solubilidade de Hansen usada para prever

a solubilidade de um solvente com um polímero pode ser uma ferramenta para prever a gelificação de solventes com agentes estruturantes de baixo peso molecular (ROGERS, 2018).

As interações entre agente estruturante e óleo podem ser diferentes dependendo das condições estabelecidas para o preparo do oleogel. Em geral, o óleo é aquecido a 60-80 °C ou à temperatura necessária para fundir os agentes estruturantes, tomando-se o cuidado para que não seja muito alta para evitar a degradação dos componentes. Costuma ser utilizada agitação suave, seguida de resfriamento e finalmente o armazenamento. Estes parâmetros de processo (temperatura, velocidade de resfriamento, agitação, pressão, presença de impurezas, tempo de armazenamento) estão inter-relacionados e influenciam cristalização do oleogel. A intensidade da agitação, por exemplo, está relacionada com a velocidade de resfriamento, pois a coalisão e o atrito entre as moléculas resultante de altas velocidades de agitação pode incrementar a transferência de calor e massa, romper os cristais e formar novos núcleos (BLAKE & MARANGONI, 2015). Portanto, o oleogel é considerado um material de função dinâmica, ou seja, a interação dos componentes muda dependendo das condições do processo (DRAPER & ADAMS, 2018).

Em síntese, tanto o processo de produção do oleogel quanto a interação dos seus componentes influenciam as propriedades do oleogel. Desta forma, a utilização de misturas de agentes estruturantes ou oleogéis mistos pode favorecer a estruturação do gel por meio de interações sinérgicas. Assim, este projeto propõe o uso simultâneo de uma cera e um emulsificante, já que os emulsificantes podem prevenir efeitos indesejados, como a exsudação de óleo decorrente da contração da fase cristalina, a migração de óleo para a superfície ("fat bloom") e a aglomeração cristalina (DOMINGUES et al., 2015; SINTANG et al., 2017). Quanto às ceras de plantas, como a de candelilla, entre outras, estas são de grande interesse comercial devido à sua disponibilidade e baixo custo.

### 2.4.1 Oleogéis mistos

Os oleogéis formados por um único agente estruturante não são tão versáteis quanto os oleogéis mistos, já que estes últimos podem ter suas propriedades, como faixa de fusão, transparência, reologia e estabilidade, ajustadas dependendo das proporções entre os agentes estruturantes. A cristalização dos agentes estruturantes é decorrente de sua interação, o que resulta na formação do gel. Três tipos de interação podem ser observadas nesses sistemas: (i) dois agentes estruturantes formam o oleogel interagindo entre si, pois isoladamente não teriam esta capacidade

(gel de dois componentes); (ii) agentes estruturantes têm sinergia, mas isoladamente também seriam capazes de formar um gel, sendo que esta interação pode ser colaborativa (quando os dois agentes interagem na cristalização colaborativamente) ou somada (quando cada agente forma sua própria estrutura isoladamente e estas se somam para estruturar o óleo); (iii) o agente estruturante interage com um aditivo não gelificante que modula as propriedades desejadas no oleogel (agente estruturante + aditivo). Entre dois componentes, um poderia prover o elemento estrutural e o outro poderia ser usado como aditivo para atingir um objetivo específico. A Ilustração 2 expõe estas interações (PATEL, 2017).

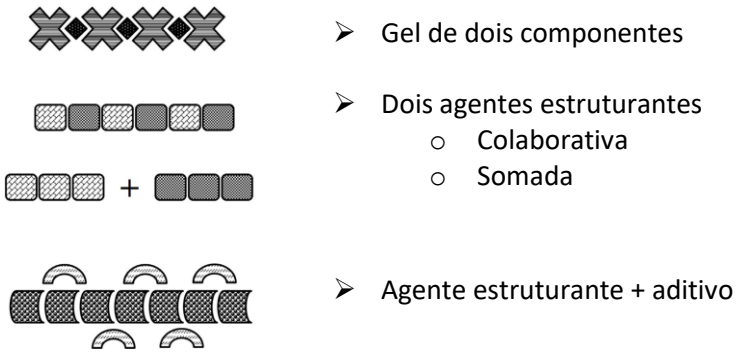



*Ilustração 2 Classificação dos tipos de interação entre os agentes estruturantes em oleogéis mistos.*

Fonte: PATEL (2017).

Uma classificação semelhante foi descrita por Draper e Adams (2018) com o uso de dois LMWGs (agentes estruturantes de baixa massa molar) com cristalização na forma de fibras. Nesse caso, as fibras primárias podem ser formadas por (a) interações específicas levando a fibras ordenadas; (b) incorporação aleatória dos dois agentes estruturantes; (c) cada agente estruturante formando suas próprias fibras isoladamente, que podem interagir e formar agregados (d) homogêneos ou (e) heterogêneos, conforme apresentado na Ilustração 4.

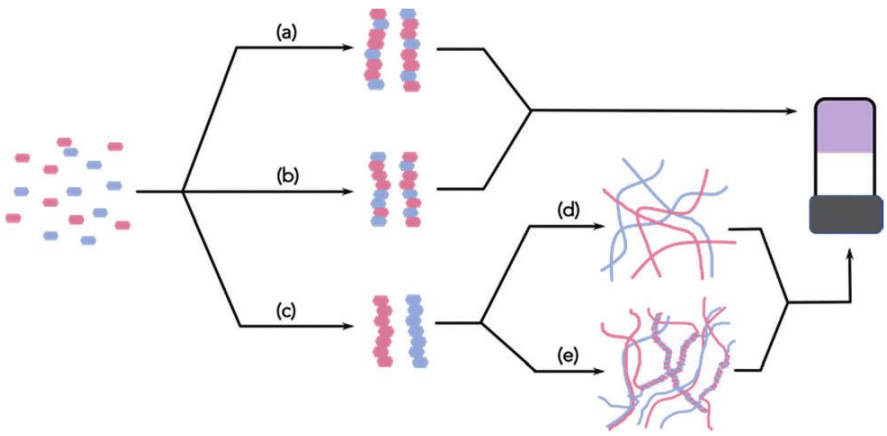



*Ilustração 3 Classificação dos tipos de interação entre agentes estruturantes em oleogéis mistos*

Fonte: DRAPER & ADAMS (2018).

Sistemas mistos dependem também de qual elemento ou agente estruturante inicia a cristalização. Quando se usa um estruturante lipídico e outro com polaridade diferente, é esperada uma nucleação heterogênea, aumento na cinética de cristalização (devido à redução de tensão superficial), modificação do hábito cristalino e uma rede cristalina mais forte (PATEL & DEWETTINCK, 2016).

O uso de dois agentes estruturantes representa uma tentativa de aprimorar o sistema e obter um sabor aceitável. Diversas misturas vêm sendo propostas e estudadas, entre elas fosfatidilcolina com tocoferol, lecitina com mono- ou triestearato de sorbitana ou ceras de frutas, fitosteróis com orizanol ou ácido esteárico ou monoacilgliceróis, ácido esteárico com álcool estarílico, monoestearato de sorbitana com óleo de canola totalmente hidrogenado, etilcelulose com surfactantes e/ou misturas de ceras (DASSANYAKE, KODALI, UENO,2011; HUGUES, 2009, SINTANG, 2017). No caso da interação entre a lecitina e ceras de frutas, por exemplo, a primeira interferiu na automontagem molecular da cera por meio dos fosfolipídios que interagem no núcleo e nas “sementes” de cristalização. Foi observado um alargamento dos picos de cristalização no perfil térmico desses oleogéis devido à presença de multicomponentes (OKURO, et al., 2018).

A presença de SMS juntamente com cera de abelha como agente estruturante em sistemas de oleogel à base de óleo de abacate alterou a temperatura de cristalização devido à nucleação heterogênea da cera da abelha, que foi induzida pelo SMS (PÉREZ-MONTERROZA; CIRO-VELÁSQUEZ, 2016). Em oleogéis feitos de óleo de canola, etilcelulose e vários surfactantes usados isoladamente,

foi observado que os surfactantes contendo uma unidade de sorbitana, como o monoestearato de sorbitana, exerceram maior influência na plasticidade dos oleogéis (DAVIDOVICH-PINHAS, BARBUT, MARANGONI, 2015).

Por fim, de forma geral, as diversas possibilidades de aplicação dos oleogéis compreendem a restrição da mobilidade ou migração de óleo, a substituição de gorduras saturadas e *trans* em produtos de alto teor lipídico, como produtos espalháveis, recheios, margarinas e gorduras usadas em produtos de panificação, a estabilização de emulsões e o controle da liberação de compostos nutracêuticos (HUGHES et al., 2009). Para aplicações alimentícias, os componentes do oleogel devem ser estáveis às oscilações da temperatura ambiente de armazenamento e de consumo (entre 5 e 25 °C) e possuir o *status* GRAS (*Generally Recognized As Safe*) (PERNETTI et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2015). Por fim, os agentes estruturantes devem ser estudados de acordo com o alimento em que pretendem ser usados, visto que suas propriedades físicas podem ser afetadas por outros componentes e condições de processamento (BLAKE et al., 2018).

O presente estudo propõe um sistema formado por monoestearato sorbitana (SMS), cera de candelilla (CW) e óleo de girassol alto oleico (HOSO). O SMS é amplamente utilizado como emulsificante, enquanto a CW é um ingrediente "clean label" e o HOSO é rico em ácido oleico, o que o torna relativamente estável à oxidação ao mesmo tempo que apresenta um perfil lipídico saudável.

## 2.5 ÓLEO DE GIRASSOL ALTO OLEICO

As sementes que originam o óleo de girassol alto oleico (HOSO) foram desenvolvidas por russos a partir da mutagênese química e do cruzamento seletivo de sementes. Depois, estas foram melhoradas para sua produção comercial. A primeira produção foi nos Estados Unidos (GROMPONE, 2005). Segundo a FAO (2001), a quantidade de ácido oleico não deve ser menor do que 75%. Pela quantidade de ácido oleico, é importante ressaltar que o incremento do consumo deste favorece o aumento do colesterol HDL e diminui os níveis de colesterol VLDL, reduzindo assim o risco de doenças cardiovasculares. Além disso, confere estabilidade contra o processo de oxidação dos alimentos, o que é explicado pela elevada proporção de ácido linoleico na posição *sn-2* (GROMPONE, 2005). A Tabela 1 apresenta a composição do HOSO, segundo Patel (2015). Entre os triacilgliceróis presentes estão OOO 80,4%, POO/OPO 11.2%, OOL/OLO 5,8% e OLL 2,1 %, sendo O oleico, P palmítico e L linoleico (RIBEIRO et al, 2017).

Por suas qualidades de sabor e odor neutro, tem potencial na elaboração de alimentos, cosméticos e fármacos, além de ter um preço acessível (DA SILVA et al., 2019). Nos alimentos, é pulverizado em biscoitos, petiscos e cereais de café da manhã para conservar o frescor e a crocância, além de ser usado na fabricação de emulsões de natureza não láctea, para cozinhar e fritar (GROMPONE, 2005). Como componente de oleogéis, tem potencial para aplicação em produtos de panificação, tendo sido usado como "shortening" em formulações de bolo que apresentaram boas características reológicas e sensoriais. Também foi usado formando uma emulsão (água + HOSO + banha) em salsichas de Bolonha substituindo o máximo de 50% da banha, sem comprometer a qualidade final da salsicha, melhorando sua qualidade tecnológica, sem aumentar a oxidação lipídica (DA SILVA et al., 2019).

| Ácidos graxos | Proporção (%, m/m) |
|---|---|
| 14:0 Mirístico | 0,04 |
| 16:0 Palmítico | 4,12 |
| 16:1 Palmitoleico | 0,15 |
| 18:0 Esteárico | 2,91 |
| 18:1 Oleico | 81,34 |
| 18:1t Elaídico | 0,02 |
| 18:2 Linoleico | 9,46 |
| 18:2t | 0,02 |
| 18:3 Linolênico | 0,18 |
| 20:0 Araquidônico | 0,24 |
| 20:1 Gondoico | 0,27 |
| 22:0 Behênico | 0,84 |
| 24:0 Lignocérico | 0,28 |
| Total de AGS | 8,45 |
| Total de AGMI | 81,89 |
| Total AGPI | 9,65 |

*Tabela 1 Composição em ácidos graxos de óleo de girassol alto oleico. AGS = ácidos graxos saturados; AGMI = ácidos graxos monoinsaturados; AGPI = ácidos graxos polinsaturados.*

Fonte: PATEL (2015).

## 2.6 CERA DE CANDELILLA

Ceras são lipídios que contêm cadeias longas de hidrocarbonetos, predominantemente n-alcanos (cerca de 75%) de 29 a 33 carbonos. Uma composição aproximada da cera de candelilla (CW) está apresentada na Tabela 2. Sua densidade é de 982-1000 kg/m$^3$, é insolúvel em água e possui ponto de fumaça de 242 °C (AAKO, 2009). É um material duro e quebradiço (GRANT, 2018). A entalpia de fusão ($\Delta H_m$), segundo Blake, Tóro-Vázquez e Huang (2018), é de 156 ± 10,5 J/g.

A CW é obtida de folhas de *Euphorbia cerifera* e tem aplicação nas indústrias de cosméticos, lubrificantes, vernizes, tintas e alimentos em geral (ROCHA et al., 2013). É um aditivo alimentar aprovado pela agência norte-americana reguladora FDA (*Food and Drug Administration)* e pela ANVISA sob a denominação "glaceante" sem limite máximo (ANVISA, 2013). Seu uso não possui limitações e é tipicamente usado como agente de revestimento em alimentos, como elemento de ligação em chicletes, como substituto de cera de carnaúba e cera de abelha e como carreador de sabores (ROGERS et al., 2014). Sua funcionalidade nos oleogéis está relacionada com sua composição em n-alcanos (TÓRO-VÁZQUEZ et.al., 2013).

| Componentes | Proporção (%, m/m) |
|---|---|
| Ésteres | 27-35 |
| Hidrocarbonetos | 50-65 |
| Ácidos graxos livres | 7-10 |
| Álcoois de ácidos graxos livres | 10-15 |

*Tabela 2 Composição aproximada da cera de candelilla.*

Fonte: BLAKE, TORO-VASQUEZ, HUANG (2018).

Sendo um agente estruturante lipídico, as ceras apresentam uma extensão do processo convencional de estruturação, contando com os triacilgliceróis de alto ponto de fusão. Contudo, diferentemente dos cristais de triacilgliceróis, as ceras têm tendência a crescer unidirecionalmente, com menor agregação com outros cristais, criando assim uma rede capaz de reter mais óleo do que os cristais de triacilgliceróis (PATEL & DEWETTINCK, 2016).

Segundo TÓRO-VÁZQUEZ e colaboradores (2007), a cera de candelilla é capaz de formar uma rede tridimensional em concentrações de 3% sem separação de fases por 3 meses à temperatura ambiente. Quando usada com óleo de cártamo, em concentrações pouco maiores que 2%, resulta em uma estrutura cristalina estável a 25 °C, porém em concentrações menores a estruturação foi promovida a partir de 5 °C (TORO-VAZQUEZ et.al., 2013). Comparando a cera de candelilla com outras ceras, como as de carnaúba, arroz e abelha, a CW produz um oleogel com maior firmeza e elasticidade. A estruturação promovida pela cera de candelilla é dada por meio da formação de cristais em forma de plaquetas, que formam uma rede e são capazes de reter o óleo (SINGH, AUZANNEAU, ROGERS, 2017). A indústria vem se interessando cada vez mais por esse tipo de cera, pois seu uso em formulações alimentícias pode resultar em produtos "clean label", por ser uma matéria-prima de origem natural (JANA & MARTINI, 2016).

## 2.7 MONOESTEARATO DE SORBITANA

O monoestearato de sorbitana (SMS) ou Span 60 consiste em uma mistura de ésteres parciais de sorbitol e seus anidridos com os ácidos graxos láurico, palmítico, oleico e principalmente o esteárico (NIH, 2019). A Ilustração 4 mostra sua fórmula estrutural. É usado na indústria de alimentos como lubrificante, surfactante lipofílico não-iônico (HLB ~ 4,7, portanto é mais hidrofílico) e emulsificante, podendo estabilizar emulsões de água em óleo. HLB é o balanço hidrofílico-lipofílico, que consiste em um valor de 1 até 20, com formula HLB = 20*(M0/M), sendo M0 o peso molecular da parte hidrofílica da molécula e M o peso total da molécula. Desta forma, os surfactantes com HLB alto são hidrofílicos e aqueles com valor baixo são lipofílicos. Geralmente a fase contínua será aquela que tem mais afinidade com o surfactante (WHITEHURST, 2004).

O SMS é reconhecido como aditivo seguro (GRAS). Durante a digestão pelo organismo humano, os ácidos graxos e os poliálcoois são absorvidos, mas estes últimos são completamente excretados pela urina. Seu consumo em excesso pode causar aumento na mobilidade intestinal e aumento da sensibilidade na pele (NIH, 2019).

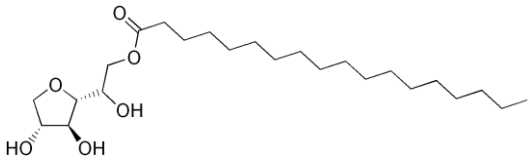



*Ilustração 4 Fórmula estrutural do monoestearato de sorbitana (SMS).*

Fonte: DAVIDOVICH-PINHAS; BARBUT; MARANGONI (2015).

Recentemente o SMS vem sendo utilizado como agente estruturante na formação de oleogéis. Conforme se aumenta a concentração do SMS no óleo, a viscosidade vai aumentando até atingir a textura semi-sólida de um oleogel. Em oleogéis à base de óleo de canola, oliva e gergelim, formou géis semissólidos opacos termo-reversíveis com ponto de fusão em torno de 40 °C, estáveis à temperatura ambiente por semanas (YILMAZ et al., 2014). A concentração mínima necessária para formar um gel é de cerca de 10%, no caso de óleos vegetais. Durante o resfriamento, o SMS torna-se insolúvel no óleo vegetal e suas moléculas se organizam pelo mecanismo de auto-montagem na forma de bicamadas invertidas em vesículas toroidais (em forma de aro). Seguindo o resfriamento, as vesículas se associam em formas tubulares até formarem uma rede tridimensional capaz de reter o óleo (DASSANAYAKE et al., 2011; OLIVEIRA et al, 2015). Sua estrutura pode ser afetada pela presença de aditivos, como o surfactante hidrofílico polissorbato 20 (Tween 20), que altera sua estrutura e melhora sua estabilidade (MURDAN, GREGORIADIS & FLORENCE, 1999; DASSANAYAKE et al., 2011; SIRAJ et al., 2015; PERNETTI et al., 2007; MURDAN, GREGORIADIS & FLORENCE, 1999).

## 2.8 SISTEMAS BIFÁSICOS ESTRUTURADOS

Uma consideração crucial para a aplicação de oleogéis em sistemas alimentícios reais é a sua capacidade de tolerar a presença de água (PATEL, 2015). Portanto, sua implementação em sistemas bifásicos chamados bigéis, emulgéis ou géis híbridos é necessária. Este sistema bifásico é antigo. A primeira margarina produzida foi desenvolvida pelo químico francês Hyppolyte Mège-Mouriès em 1869, utilizando sebo bovino e água na forma de uma emulsão de água em óleo. Na época, o objetivo era o de suprir a demanda da população por manteiga, que era maior do que a oferta, coincidindo

com o propósito da atualidade, além de melhorar as características nutricionais e sensoriais (OGUTCU, ARIFLOGU & YILMAZ, 2015).

Mas a adição de água no sistema do oleogel muda as propriedades organolépticas de maneira positiva ou negativa, dependendo da formulação. O sabor e a textura em emulsões com proporções menores de lipídios são aceitáveis, uma vez que essas gotículas são menores, aumentando assim a cremosidade. Porém, para se conseguir manter a estabilidade do sistema, há dois fatores a serem superados. Maiores frações aquosas no sistema provocam maior viscosidade, o que dificulta a formação de gotículas menores, ao mesmo tempo em que frações lipídicas menores resultam em uma fase cristalina diminuta, aumentando assim a possibilidade de agregação ou coalescência das gotas e, portanto, estabilidade limitada (BORREANI et al., 2017; PATEL, 2015).

Estúdios vários tem usado oleogel em formulações com água presente como em sorvetes, salsichas, margarinas e yogurt (DA SILVA, ARELLANO, MARTINI; 2019). Em salsichas Frankfurter, foram utilizadas misturas de fitosterol e orizanol para estruturação da fase lipídica composta de óleo de girassol, enquanto a fase hidrofílica foi estruturada com 1,7% de Tween 20 e 0,15% de goma xantana. Foi observado que o uso de oleogéis não comprometeu a qualidade da textura dos produtos, que foram equiparáveis com a formulação original. O uso do oleogel melhorou o perfil lipídico do alimento (PANAGIOTOPOULOU, 2016). Em uma sobremesa chamada panacota, feita com creme, açúcar e gelatina, na fase aquosa foi utilizada hidroxipropilmetilcelulose (HPMC). O HPMC aumentou o teor de fibras e a viscosidade, tendo se adsorvido na interface da emulsão, estabilizando-a. Foram substituídos 75% do creme original com esta emulsão (BORREANI, 2019). Em outro estudo, foi feita uma emulsão de água-em-óleo para uso em “spreads”, ligantes de óleo para uso em chocolate e um “shortening” para elaboração de bolos. Utilizando shellac como agente estruturante, óleo de colza e com 20-60% de água dependendo do uso (OGUTCU, ARIFLOGU, YILMAZ, 2015).

Foi observado por Toro-Vázquez et al.,2013 a estabilidade que oferece a cera de candelilla (0.5%–4%). Numa emulsão com monoglicerideos (0%–0.5%), óleo de cártamo e água (20%). A estabilidade é devida à rede cristalina formada ou à adsorção dos cristais na interface água/óleo. A cera de maneira isolada tem atividade de superfície baixa, no entanto na presença de um surfactante os cristais de cera migram e adsorvem à interface, estabilizando assim a emulsão. Os autores Da Silva, Arellano, Martini., 2019 estudaram um emulgel formado de cera de candelilla, monoacilglicerol, “*hard fat”*ou ácidos graxos totalmente saturados neste caso de óleo de crambe, HOSO e variações de 1 a 30% de água.

O presente estudo propõe um sistema com o oleogel misto (CW+SMS) e a fase aquosa estruturada com goma xantana e goma guar, com o intuito de estabilizar o sistema quando a percentagem de água na formulação aumenta.

## 2.9 GOMA XANTANA

A goma xantana é um polissacarídeo sintetizado pela bactéria Xanthomonas campestris, composta de glucose, manose e pelos ácidos glucurônico, pirúvico e acético. A composição pode mudar dependendo das condições do cultivo. Possui importância comercial por ser um agente que influencia o comportamento reológico dos alimentos (CHIVERO et al. 2015)

Este polissacarídeo foi aprovado pela FDA em 1969, sendo aplicado a inúmeros produtos em diferentes segmentos industriais, entre eles alimentos, fármacos, cosméticos, produtos químicos e petroquímicos. Nos alimentos é usado como espessante de soluções aquosas, agente dispersante, estabilizante de emulsões e suspensões molhos, creme de leite, bolo de queijo e iogurte e em produtos de panificação sem glúten (FEATHERSTONE, 2015; CHIVERO et al. 2015).

As propriedades reológicas da goma xantana permitem a formação de soluções viscosas a baixas concentrações (0,05 - 1,0%). A goma mantém estabilidade em ampla faixa de pH e temperatura (10 - 90 ˚C) e na presença de sais, sendo afetada apenas com valores de pH maiores que 11,0 e menores que 2,5. Essa estabilidade depende da concentração: quanto maior a concentração, maior a estabilidade da solução. A viscosidade muda com o cisalhamento, sendo muito viscoso quando alto e pouco viscoso quando baixo, devido ao alinhamento das macromoléculas na direção do cisalhamento. Forma géis termorreversíveis quando usada com goma locusta (SAHA E BATTACHARYA, 2010).

## 2.10 GOMA GUAR

A goma guar (GG) é uma galactomanana produzida a partir do endosperma da planta *Cyamopsis tetragonoloba*. As soluções de GG são estáveis em uma ampla faixa de pH e a natureza não-iônica da molécula é responsável pela viscosidade que atinge nas soluções na faixa de pH de 1,0 a 10,5. O peso molecular é superior a 103 kDa. Uma das principais vantagens da GG é que ela pode inchar e dissolver rapidamente em água fria devido ao maior conteúdo de galactose (CHIVERO et al., 2015). Portanto, a GG é amplamente utilizada na indústria alimentícia como agente espessante, de

retenção de água ou estabilizante. É usada como substituto de gordura e reconhecida como *GRAS*. A goma guar aumenta o tempo de trânsito gastrointestinal, dificulta a ação de enzimas por causa da viscosidade, diminuindo assim a resposta glicêmica pós-prandial. Devido ao aumento de viscosidade nos alimentos, a goma guar diminui sua palatabilidade e pode ter efeito sinérgico com goma xantana, ágar, goma carragena e polímeros aniônicos (LI & NIE, 2016).

# 3 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal estudar a interação entre a cera de candelilla (CW) e o monoestearato de sorbitana (SMS) como agentes estruturantes quando utilizados simultaneamente, bem como avaliar a influência desta interação sobre a estruturação e a estabilidade de oleogéis preparados com óleo de girassol alto oleico (HOSO) em diferentes concentrações totais de agentes estruturantes. Além disso, foram testadas aplicações de alguns oleogéis no preparo de bigéis cuja fase aquosa foi estruturada com gomas xantana e guar.

# 4 MATERIAL E MÉTODOS

## 4.1 MATERIAL

Para o preparo dos oleogéis, foram utilizados óleo de girassol alto oleico (HOSO) e dois agentes estruturantes (AE), o monoestearato de sorbitana (SMS) e a cera de candelilla (CW), conforme a Tabela 3. Os hidrogéis foram preparados com água destilada, goma xantana (GX) e goma guar (GG). Todos os reagentes necessários para as análises foram de grau analítico, pelo menos.

| Oleogel | Hidrogel |
|---|---|
| Base lipídica | Base aquosa |
| HOSO - óleo de girassol alto oleico (Bunge, Brasil) | DW - água destilada |
| Agentes estruturantes | Agentes estruturantes |
| SMS - monoestearato de sorbitana (Croda, EUA) | GX - goma xantana (Danisco, Brasil) |
| CW - cera de candelilla (Multiceras, México) | GG - goma guar (Danisco, Brasil) |

*Tabela 3. Material utilizado no preparo dos oleogéis, hidrogéis e bigéis.*

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Caracterização do óleo de girassol alto oleico

#### *4.2.1.1 Índice de acidez*

O índice de acidez do óleo foi determinado de acordo com o método oficial Ca 5a-40 (AOCS, 2017), expresso em miligramas de KOH necessários para neutralizar 1g de amostra. Inicialmente foi calculada a porcentagem de ácidos graxos livres (como oleico) e o valor obtido foi multiplicado por 1,99. O índice de acidez é considerado um indicador da qualidade do óleo, por meio da medida dos ácidos graxos livres presentes, que são originados a partir da hidrólise dos triacilgliceróis (KARDASH; TUR, 2005).

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V*N*28{,}2}{m}*1{,}99 \qquad \textit{Equação 1}$$

Onde: V = volume de solução de hidróxido de sódio 0,1 N (mL)

N= fator de correção da solução de hidróxido de sódio

m = massa de amostra (g)

#### *4.2.1.2 Composição em ácidos graxos*

O preparo de ésteres metílicos de ácidos graxos foi executado segundo (MENEZES et al, 2013), visando à análise por cromatografia em fase gasosa. A análise foi realizada em cromatógrafo a gás

Varian GC, modelo 430 GC, equipado com injetor automático, detector de ionização de chama e "Varian's Galaxie Chromatography Software". Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida SP-2560 (Supelco, USA), com 100 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e contendo 0,2 µm de polietilenoglicol dentro da coluna. As condições foram: injeção split, razão de 50:1; gás de arraste: hélio, à vazão de 1,5 mL/min; gás make-up: hélio, a 30 mL/min; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do detector: 280 °C. O forno foi mantido inicialmente a 140 °C por 5 min e, então, aquecido a 4 °C/min até 240 °C, temperatura que foi mantida isotermicamente por 40 min. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos e por normalização de área, sendo expressa como porcentagem em massa (FLORENCE et al., 2012).

#### *4.2.1.3 Índices de iodo e saponificação*

Os índices de iodo e saponificação do óleo foram calculados a partir da composição em ácidos graxos, de acordo com os Métodos Cd 3-25 (2017) e Cd 1b-87 (2017), respectivamente, segundo normas da American Oil Chemists' Society (AOCS, 2009).

O índice de iodo (IV, do inglês *Iodine Value*) corresponde à quantidade de centigramas de iodo absorvida por grama de óleo analisado, expresso em porcentagem, conforme Equação 2. O iodo se liga às moléculas de ácidos graxos através das ligações etil, portanto relaciona-se com a instauração média do óleo, ou seja, quanto maior é o índice de iodo, maior é seu grau de insaturação (GUNSTONE, 2008).

$$IV = (\%\, C16{:}\,1 * 0{,}950) + (\%\, C18{:}\,1 * 0{,}860) + (\%\, C18{:}\,2 * 1{,}732) + (\%\, C18{:}\,3 * 2{,}616) + (\%\, C20{:}\,1 * 0{,}785) + (\%C22{:}\,1 * 0{,}723)$$ *Equação 2*

O índice de saponificação (SV, do inglês *Saponification Value*) consiste na quantidade necessária de álcali para hidrolisar ou saponificar o lipídio e está relacionado com o comprimento médio das cadeias de ácidos graxos que o compõem. Seu cálculo foi realizado pela Equação 3. Quanto maior é o tamanho médio das cadeias, menor é o índice de saponificação (GUNSTONE, 2008).

$$SV = \frac{3 * 56{,}1 * 1000}{mmwt * 3 + 92{,}09 - 3 * 18}$$ *Equação 3*

Onde mmwt = soma das médias dos pesos moleculares.

### 4.2.2 Planejamento experimental para estudo dos oleogéis

A influência da concentração e proporção dos agentes estruturantes sobre a estruturação de uma base lipídica foi avaliada a partir de resultados da análise de amostras preparadas com HOSO como base lipídica e proporções de CW e SMS às concentrações de 1, 2, 4 e 8%, segundo Martins e colaboradores (2016). A composição das amostras, cujas nomenclatura, concentração de AE e proporção de CW estão detalhadas na Tabela 4.

| Proporção de cera de candelilla CW:SMS (%) | Concentração de agente estruturante (%, m/m) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 4 | 8 |
| 100:0 | CW100-1 | CW100-2 | CW100-4 | CW100-8 |
| 80:20 | CW80-1 | CW80-2 | CW80-4 | CW80-8 |
| 60:40 | CW60-1 | CW60-2 | CW60-4 | CW60-8 |
| 40:60 | CW40-1 | CW40-2 | CW40-4 | CW40-8 |
| 20:80 | CW20-1 | CW20-2 | CW20-4 | CW20-8 |
| 0:100 | CW0-1 | CW0-2 | CW0-4 | CW0-8 |

*Tabela 4 Nomenclatura das amostras em função das concentrações totais de agentes estruturantes e da proporção de cera de candelilla. CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana.*

### 4.2.3 Preparo dos oleogéis

Inicialmente, foram preparadas as quatro misturas dos AE, com as proporções em massa de 80/20, 60/40, 40/60 e 20/80 (CW/SMS). Os AE isolados foram pesados, misturados e fundidos em um béquer em estufa a 90 °C. Em seguida, as misturas foram agitadas com agitador magnético por 5 min em chapa com aquecimento para manter a temperatura. Então, foram derramadas e espalhadas em uma pedra fria, formando uma película sólida, que foi, por fim, raspada com uma espátula, formando escamas.

No caso dos oleogéis, foram preparadas as 24 amostras, de acordo com a Tabela 4. Os oleogéis foram preparados pela mistura do óleo e o AE nas concentrações 1, 2, 4 e 8%, feitos em béqueres e aquecidos até atingir 80-85 °C. Para homogeneizar a mistura, foi usado um agitador magnético durante 5 min, mantendo a temperatura de 80-85 °C. As amostras foram armazenadas em refrigerador comum a 5˚C até o momento das análises (BlALE E MARANGONI, 2015).

### 4.2.4 Caracterização dos oleogéis

#### *4.2.4.1 Análise visual e diagrama de fases qualitativo*

Para a construção dos diagramas de fases qualitativos, 10 g de cada amostra de oleogel foram colocados em tubos de vidro de 20 mL com tampa. Inicialmente, as amostras foram fundidas a 80 °C em estufa, agitadas manualmente e mantidas na temperatura por 30 min para apagar a memória cristalina. Em seguida, as amostras foram colocadas em estufa na temperatura de formação por 24 h. As temperaturas de análise foram de 5 até 40 °C, com intervalos de 5 °C. Em seguida, os tubos foram inclinados a 180° e, por meio de análise visual, as amostras foram classificadas como "líquido" (quando escoaram imediatamente), "líquido viscoso" (quando escoaram lentamente) e "gel" (quando não escoaram). Os dados foram registrados em fotografias dos tubos e a informação ordenada em diagramas de fases, sendo a função a temperatura. O procedimento para apagar a memória cristalina foi repetido para todas as temperaturas de formação (MARTINS et al., 2016).

#### *4.2.4.2 Propriedades térmicas*

A calorimetria exploratória diferencial foi realizada nos agentes estruturantes, no HOSO, na mistura dos agentes estruturantes em cada proporção utilizada nos oleogéis e finalmente nos oleogéis com 8% e 4% da concentração total de agentes estruturantes. Não foram determinadas as propriedades térmicas das amostras com 2 e 1% de agentes estruturantes, pois após análise visual observou-se que nestas concentrações muitas amostras não resultaram na formação de gel, o que não auxiliaria no estudo das interações entre os componentes. Foi usado o Analisador Térmico Perkin-Elmer, modelo DSC 4000 (Perkin-Elmer, Waltham, EUA). As amostras foram fundidas e aproximadamente 7 mg foram colocados em células de alumínio (recipiente BO14-3017 e tampa BO14-3003, Perkin-Elmer), que foram em seguida, hermeticamente fechadas. Foi utilizada programação de temperatura segundo método Cj 1-94 da AOCS (AOCS, 2017), a seguir:

- isoterma de 80 °C por 10 minutos para a completa destruição da memória cristalina do óleo
- resfriamento até -60 °C à taxa de 10 °C/min;
- isoterma à temperatura de -60 °C por 30 minutos para estabilização da estrutura cristalina;
- aquecimento até 80 °C à taxa de 5 °C/min;
- isoterma a 80 °C por 5 min.

O equipamento foi calibrado usando índio e n-decano como padrões. O tratamento de dados foi realizado pelo programa Pyris (Perkin-Elmer). Os picos foram otimizados com a linha base obtida com as células de alumínio vazias submetidas à mesma programação de temperatura por que passaram as amostras. Os picos obtidos foram analisados quanto ao início (*onset*) e final (*end*), temperatura dos picos (*peak*) e entalpia ($\Delta H$) dos eventos de cristalização e fusão. As amostras foram analisadas em triplicata.

Adicionalmente, a partir dos picos obtidos pelas análises do comportamento de fusão das amostras, o ponto de fusão foi interpretado como o ponto final de um evento de fusão, sendo numericamente determinado como o *end* do último pico de fusão (NASSU & GONÇALVES, 1999).

#### *4.2.4.3 Consistência dos oleogéis*

As amostras classificadas como "gel" a 15 °C após análise visual foram analisadas quanto à consistência. Para o estudo da influência dos componentes e de suas interações sobre a consistência dos oleogéis, foi realizado um planejamento de 20 experimentos, conforme Tabela 5. A cera de candelilla é representada por $x_1$, o monoestearato de sorbitana por $x_2$ e o óleo de girassol alto oleico por $x_3$, sendo que $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ ou 100%. Devido à concentração dos agentes estruturantes no oleogel ser baixa, um modelo experimental de misturas de vértices extremos foi adaptado e ajustado, portanto a somatória funciona com restrições ou limites superiores e inferiores para cada componente, mostrados na Tabela 6. Foi necessária a transformação das respostas em uma escala logarítmica, com objetivo de se obter uma melhor distribuição de erro dos dados. Em seguida, foram usados os modelos que melhor explicaram o fenômeno, sendo estes estatisticamente corretos, pois atenderam a todas as premissas necessárias. Foi usada a regressão cúbica completa (terceira ordem) para as temperaturas 5 e 10 °C e para 15 e 25 °C foi usado o modelo cúbico especial. Os termos das equações geradas correspondem à influência de cada um deles sobre a resposta, e foram: CW, SMS e HOSO, que correspondem aos componentes isoladamente, CW*SMS, CW*HOSO e SMS*HOSO, que correspondem às interações binárias entre os componentes, e CW*SMS*HOSO, CW*SMS(CW-SMS),

CW*HOSO(CW-HOSO), SMS*HOSO(SMS-HOSO), que correspondem às interações ternárias. Para a composição de cada equação das temperaturas, foram selecionados apenas os termos significativos por meio de *"Stepwise"* que usa Teste F, Test T, $R^2$ e AIC (critério de informação de Akaike). Foi utilizando o software Minitab versão 18.1.0 (State College, Pennsylvania, EUA).

| Amostra | Componentes | | |
|---|---|---|---|
| | $x_1$ (CW) | $x_2$ (SMS) | $x_3$ (HOSO) |
| CW100-8 | 0,080 | 0 | 0,920 |
| CW80-8 | 0,064 | 0,016 | 0,920 |
| CW60-8 | 0,048 | 0,032 | 0,920 |
| CW40-8 | 0,032 | 0,048 | 0,920 |
| CW20-8 | 0,016 | 0,064 | 0,920 |
| CW0-8 | 0 | 0,080 | 0,920 |
| CW100-4 | 0,040 | 0 | 0,960 |
| CW80-4 | 0,032 | 0,008 | 0,960 |
| CW60-4 | 0,024 | 0,016 | 0,960 |
| CW40-4 | 0,016 | 0,024 | 0,960 |
| CW20-4 | 0,008 | 0,032 | 0,960 |
| CW0-4 | 0 | 0,040 | 0,960 |
| CW100-2 | 0,020 | 0 | 0,980 |
| CW80-2 | 0,016 | 0,004 | 0,980 |
| CW60-2 | 0,012 | 0,008 | 0,980 |
| CW40-2 | 0,008 | 0,012 | 0,980 |
| CW20-2 | 0,004 | 0,016 | 0,980 |
| CW100-1 | 0,010 | 0 | 0,990 |
| CW80-1 | 0,008 | 0,002 | 0,990 |

*Tabela 5 Planejamento experimental das misturas entre óleo de girassol alto oleico (HOSO) e dos agentes estruturantes cera de candelilla (CW) e monoestearato de sorbitana (SMS).*

| Componente | Limite inferior | Limite superior |
|---|---|---|
| CW | 0,008 | 0,080 |
| SMS | 0 | 0,064 |
| HOSO | 0,920 | 0,990 |

*Tabela 6 Limites de cada um dos componentes dos oleogéis usados no modelo de regressão cúbica completo.*

A consistência das amostras de oleogéis foi determinada por meio de um teste de penetração única com cone acrílico de 45° utilizando um analisador de textura TA.XT Plus (Stable Micro Systems, EUA), mostrados na Ilustração 4.

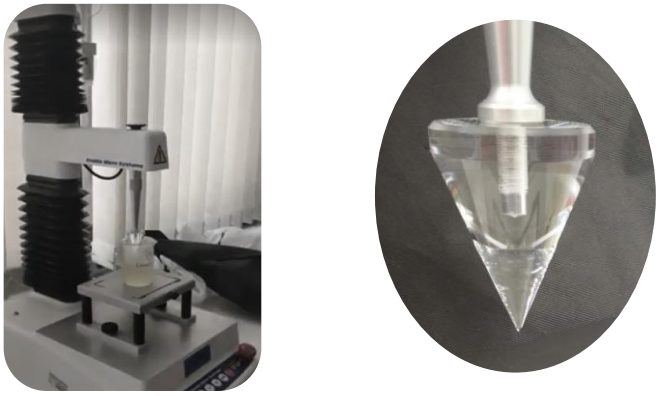


*Ilustração 5 Analisador de textura TA.TX Plus com amostra de oleogel e cone acrílico com ângulo de 45°.*

Amostras de 50 g contidas em béqueres de 100 mL foram fundidas a 80 °C em estufa (Orion 515, Fanem, São Paulo, Brasil), agitadas com bastão de vidro e transferidas a outra estufa BOD (347 CD, Fanem, São Paulo, Brasil), onde foram mantidas à temperatura de análise por 24 h. As temperaturas de análise variaram de 5 até 40 °C, com intervalos de 5 °C. Foram analisadas apenas as amostras que formaram gel a 15 °C na análise visual ilustrada no diagrama de fases. O procedimento no texturômetro foi realizado nas seguintes condições: distância da penetração = 10 mm; velocidade = 2 mm/s; tempo = 5 s (RODRIGUES et al., 2004). A consistência das amostras foi calculada a partir da Equação 4, proposta por (HAIGHTON, 1959):

$$C = \frac{K * W}{p^{1,6}}$$ *Equação 4*

Onde: C = consistência (*yield value*) (gf/cm$^2$)

K = fator que depende do ângulo do cone (para ângulo de 45°, K é igual a 4.700)

W =força em compressão (gf), para tempo de 5s

p = distância de penetração (0,1 mm)

A força máxima (W) representada na equação de Haighton, é retratada na Ilustração 6 pelo pico positivo (F1), sendo então chamada de firmeza, a área positiva sob a curva reflete a espalhabilidade (A1), a força máxima negativa (F2) é chamada de "stickiness" ou gomosidade e a área negativa sob a curva (A2) corresponde à adesividade da amostra (HAIGHTON, 1959).

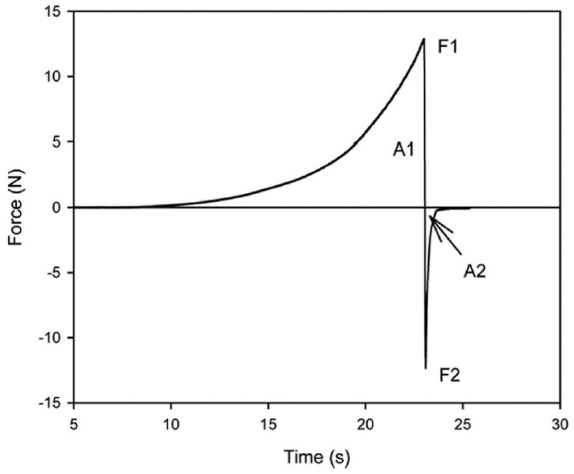



*Ilustração 6 Representação da curva típica obtida pelas análises no texturômetro.*

Fonte: BEMER et al., 2016.

#### *4.2.4.4 Estabilidade à retenção de óleo*

A estabilidade dos oleogéis com relação à retenção de óleo em sua estrutura (OBC, do inglês *Oil Binding Capacity*), considerando que a exsudação é um fenômeno comumente observado nestes sistemas, foi determinada somente nas amostras que foram classificadas como gel na análise visual a 20 °C para o diagrama de fases qualitativo. Os dados foram analisados com ANOVA one-way e teste de Tukey, para diferenciar os grupos, além de correlação de Spearman para evidenciar a relação entre

os componentes dos oleogéis e suas OBC. Esse tipo de correlação foi selecionado devido à natureza não linear das respostas obtidas. Tubos Eppendorf de 2 mL vazios foram pesados e em seguida preenchidos com 1,5 mL de amostras de oleogéis previamente fundidas a 80 °C. Os tubos contendo as amostras foram então pesados novamente e mantidos a 20 °C por 24 h. Então, foram centrifugados durante 30 min a 20 °C a 15000 RPM ou força centrífuga relativa (força G) de 21420 g, sendo o raio de 85 mm. A centrífuga foi acondicionada a 20 °C antes de cada análise. Os tubos foram invertidos sobre papel filtro, onde foram mantidos por 3 min, permitindo a drenagem do óleo liberado. Por fim, os tubos contendo a amostra restante foram pesados novamente e a OBC foi calculada a partir da Equação 5, conforme YILMAZ & OGUTUCU (2014).

$$OBC = [(b - a) - (c - a)] \times 100 / (b - a) \qquad \textit{Equação 5}$$

Onde: OBC = estabilidade à retenção de óleo (%, m/m)

a = massa do tubo vazio (g);

b = massa do tubo + 1 ml de amostra (g);

c = massa restante após inversão do tubo (g)

#### *4.2.4.5 Propriedades estruturais*

A morfologia e as dimensões cristalinas das amostras de oleogéis foram observadas por microscopia sob luz polarizada (RODRIGUES et al., 2004). A lâmina de vidro e a lamínula foram previamente aquecidas a 80 °C. A amostra foi fundida a 80 °C em forno de micro-ondas e mantida em estufa à mesma temperatura. Utilizando-se um tubo capilar, uma gota de amostra foi colocada sobre uma lâmina de vidro. Em seguida, a gota foi coberta com uma lamínula de 24 X 32 mm, resultando em uma fina película de oleogel. As lâminas foram mantidas a 80 °C por 20 min, em seguida transferidas para uma estufa BOD (347 CD, Fanem, São Paulo, Brasil), onde foram mantidas a 20 °C por 24 h, e então analisadas a 20 °C. As análises foram realizadas em um microscópio de luz polarizada BX51 (Olympus, Japão) equipado com plataforma de controle de temperatura (PE-120, Linkam, Inglaterra) e com uma câmera colorida (Evolution MP, Media Cybernetics, EUA). As imagens foram capturadas pelo software Image Pro-Plus v.7.0 (Media Cybernetics, EUA) (TORO-VAZQUEZ, 2007).

### 4.2.5 Aplicação de oleogel em bigéis

#### *4.2.5.2 Preparo do bigel*

Os bigéis foram obtidos pela mistura de um dos oleogéis (selecionado em função de suas propriedades físicas previamente determinadas) com três hidrogéis obtidos a partir de soluções de goma. O oleogel CW60-4 foi selecionado devido à sua consistência e por conter um teor de SMS que, por ser um surfactante, pode contribuir no sistema do bigel. Essas soluções foram preparadas com água destilada e 0,3% de goma xantana (X), guar (G) e xantana + guar (X:G = 2:1), sob agitação magnética a temperatura ambiente por 1 h. As soluções foram armazenadas a -3 °C por uma noite para garantir a hidratação das gomas e formação do hidrogel (Chivero et al., 2015)

Os bigéis foram preparados segundo Yilmaz e Ok (2018), partindo da solução aquosa e do oleogel previamente aquecidos a 80 ˚C em banho-maria. A fase aquosa foi lentamente vertida sobre a fase oleosa sob intensa agitação em agitador Ultraturrax (DIAX 900, Heidolph via lab Exchange, Alemanha), e a agitação foi mantida por 5 min. Ao final, a mistura homogeneizada foi colocada em banho de gelo e novamente agitada por mais 5 min. A mistura final foi acondicionada em três béqueres de 100 mL, que foram mantidos em BOD (347 CD, Fanem, São Paulo, Brasil), a 20 °C por 24 h.

Foram feitas várias proporções de solução aquosa e oleogel, assim como mostrado na Tabela 7. As amostras de bigéis foram identificadas de acordo com o tipo de goma utilizada na fase aquosa e a porcentagem de oleogel na mistura.

| Bigel | Oleogél | Solução aquosa de goma xantana | Solução aquosa de goma guar | Solução aquosa de xantana+goma guar (2:1) |
|---|---|---|---|---|
| X100 | 100 | 0 | - | - |
| X80 | 80 | 20 | - | - |
| X60 | 60 | 40 | - | - |
| X40 | 40 | 60 | - | - |
| X20 | 20 | 80 | - | - |
| G100 | 100 | - | 0 | - |
| G80 | 80 | - | 20 | - |
| G60 | 60 | - | 40 | - |
| G40 | 40 | - | 60 | - |
| G20 | 20 | - | 80 | - |
| XG100 | 100 | - | - | 0 |
| XG80 | 80 | - | - | 20 |
| XG60 | 60 | - | - | 40 |
| XG40 | 40 | - | - | 60 |
| XG20 | 20 | - | - | 80 |

*Tabela 7 Composição dos bigéis. Em percentagem dos componentes.*

# 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL ALTO OLEICO

A composição em ácidos graxos do óleo de girassol alto oleico (HOSO) está apresentada na Tabela 8. O ácido oleico compõe 82,5 % do óleo, sendo o principal ácido graxo presente, seguido do ácido linoleico (10,5%) e dos saturados palmítico e esteárico, presentes em 3,8 e 3,2%, respectivamente. Esta composição foi consistente com os valores expressados pelo Codex Alimentarius (1999), que estabelece uma porcentagem mínima de 75% de ácido oleico neste tipo de óleo, e com a literatura, pois segundo BHATTACHARYA (2006), o óleo de girassol alto oleico possui 83% de ácido oleico.

| Ácido graxo | Proporção (g/100 g) |
|---|---|
| C16:0 Ácido Palmítico | 3,8 ± 0,0 |
| C18:0 Ácido Esteárico | 3,2 ± 0,0 |
| C18:1n9c Ácido Oleico | 82,5 ± 0,1 |
| C18:2 Ácido Linoleico | 10,5 ± 0,1 |
| *Total* | 100,0 |

*Tabela 8 Composição em ácidos graxos do óleo de girassol alto oleico (HOSO).*

O índice de saponificação obtido foi de 190,8 mg KOH/g. Segundo o Codex Alimentarius (1999), o valor para o óleo de girassol alto oleico deve estar entre 182 e 194 mg KOH/g. O índice de acidez determinado foi de 0,14 mg KOH/g óleo, estando abaixo do limite máximo de 0,6 mg KOH/g definido pela (ANVISA, 2019). O índice de iodo calculado foi 89,2 g de $I_2$/100 g, estando também dentro da faixa de 78-90 g de $I_2$/100 g (CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, 1999).

## 5.2 DIAGRAMAS DE FASES QUALITATIVOS DOS OLEOGÉIS

A Ilustração 7 apresenta a análise visual das amostras de oleogéis, que permitiu a categorização do comportamento dos oleogéis em líquido, líquido viscoso e gel. Esta categorização foi então utilizada para a elaboração dos diagramas de fases qualitativos apresentados na Figura 1, que mostra como cada oleogel se comporta em diferentes temperaturas.

Entre os oleogéis preparados somente com CW como agente estruturante, a amostra CW100-8 (a maior concentração estudada) apresentou aparência de gel de 5 a 40 °C, tornando-se um líquido viscoso a 45 °C, enquanto as amostras com concentrações de 1, 2 e 4% se mostraram líquidas nesta temperatura. Por outro lado, a amostra CW100-1 com concentração de cera de candelilla de 1% (a menor concentração estudada), se manteve na forma de gel de 5 a 20 °C. TORO-VÁZQUEZ e colaboradores (2007) observaram a formação de gel com concentrações isoladas de CW de 0,5% a 3% a 5 e 25 °C com óleo de cártamo alto oleico. Foi observado que com concentração menor do que 2% de CW não houve formação de gel, apenas um líquido viscoso, quando mantido a 25 °C por 24 h. A 5 °C, contudo, foram obtidos oleogéis estáveis em todas as concentrações estudadas. No presente trabalho foi observado o mesmo limite de 25 °C na formação de gel em concentrações menores que 2% de CW.

Com relação às amostras que utilizam isoladamente o SMS como agente estruturante, apenas a CW0-8 teve aparência de gel a 5 e 10 °C, apresentando-se como um líquido viscoso de 15 a 35 °C e finalmente líquida a partir de 40 °C. Com a metade da concentração de SMS, a CW0-4 se apresentou um líquido viscoso de 5 a 25 °C, mostrando-se líquida a partir de 30 °C. As amostras CW0-1 e CW0-2 não apresentaram estruturação em nenhuma das temperaturas analisadas.

Nos diagramas de fase é possível observar que a maior parte da área escura, que representa a formação de géis, está situada nas regiões onde há maior proporção de CW, mostrando que a CW é mais eficiente na formação de gel, mesmo em temperaturas mais elevadas, do que o SMS. Esta observação é coerente, já que a concentração mínima necessária para formar um gel em óleos vegetais é de 0,75% com CW (PATEL et al., 2015), enquanto com SMS é de 10% (DASSANAYAKE et al.,2011).

Entre as amostras adicionadas de misturas dos dois agentes estruturantes, a maioria formou gel a 5 °C, exceto CW80-1 (líquido) e CW60-1 (líquido viscoso). A falta de estruturação nestes casos foi inesperada, visto que, de forma geral, quanto maior foi a proporção de CW, melhor foi a estruturação do óleo nas diferentes temperaturas analisadas. Também foi inesperado o fato destas mesmas amostras (CW80-1 e CW60-1) formarem gel a 10 ˚C. Foi reportado por MORALES-RUEDA e colabroadores (2009) que oleogéis obtidos com CW e óleo de cártamo sob resfriamento rápido apresentaram um G' (*"shear storage elastic modulus",* proporcional à firmeza) diminuído, comparados com oleogéis obtidos sob resfriamento lento. Uma possível explicação para esta ocorrência é o rápido resfriamento sofrido pelas amostras de 80 a 5 °C, o que pode interferir na formação de cristais e, portanto, na rede tridimensional cristalina. Altas velocidades de resfriamento costumam resultar em

cristais pequenos e numerosos, mudando assim a porosidade da rede, a dimensão fractal e a capacidade de retenção do óleo (MARANGONI et al., 2012).

Os diagramas de fases para amostras contendo 8 e 4% de agentes estruturantes totais (Figura 1C e D, respectivamente) sugerem que CW e SMS apresentaram um efeito de gelificação complementar em HOSO devido ao aspecto não linear da delimitação entre a área escura (gel) e as áreas mais claras (liquido viscoso e líquido) do diagrama. No estudo realizado por OKURO e colaboradores (2018), em oleogéis com cera de fruta (*Myrica Cerifera)*, lecitina e óleo de girassol, foi notada uma interação positiva na capacidade de formação de gel, ou seja, a cera foi capaz de formar gel com menores concentrações no óleo junto com a lecitina, do que de maneira isolada. Ainda, segundo Patel e colaboradores (2018) o uso de emulsificantes em oleogéis mistos leva a uma sinergia, posto que os emulsificantes podem iniciar o processo de cristalização e formar moldes (*templates*), ou ainda modificar a cristalização (hábitos de cristalização e propriedades polimórficas) e, portanto, mudar propriedades físicas macromoleculares. Em um estudo usando etilcelulose e monoestearato de sorbitana como estruturantes do óleo de canola, foi mostrada uma melhoria na plasticidade do oleogel e um aumento na firmeza com o uso dos emulsificantes (DAVIDOVICH-PINHAS; BARBUT; MARANGONI, 2015).

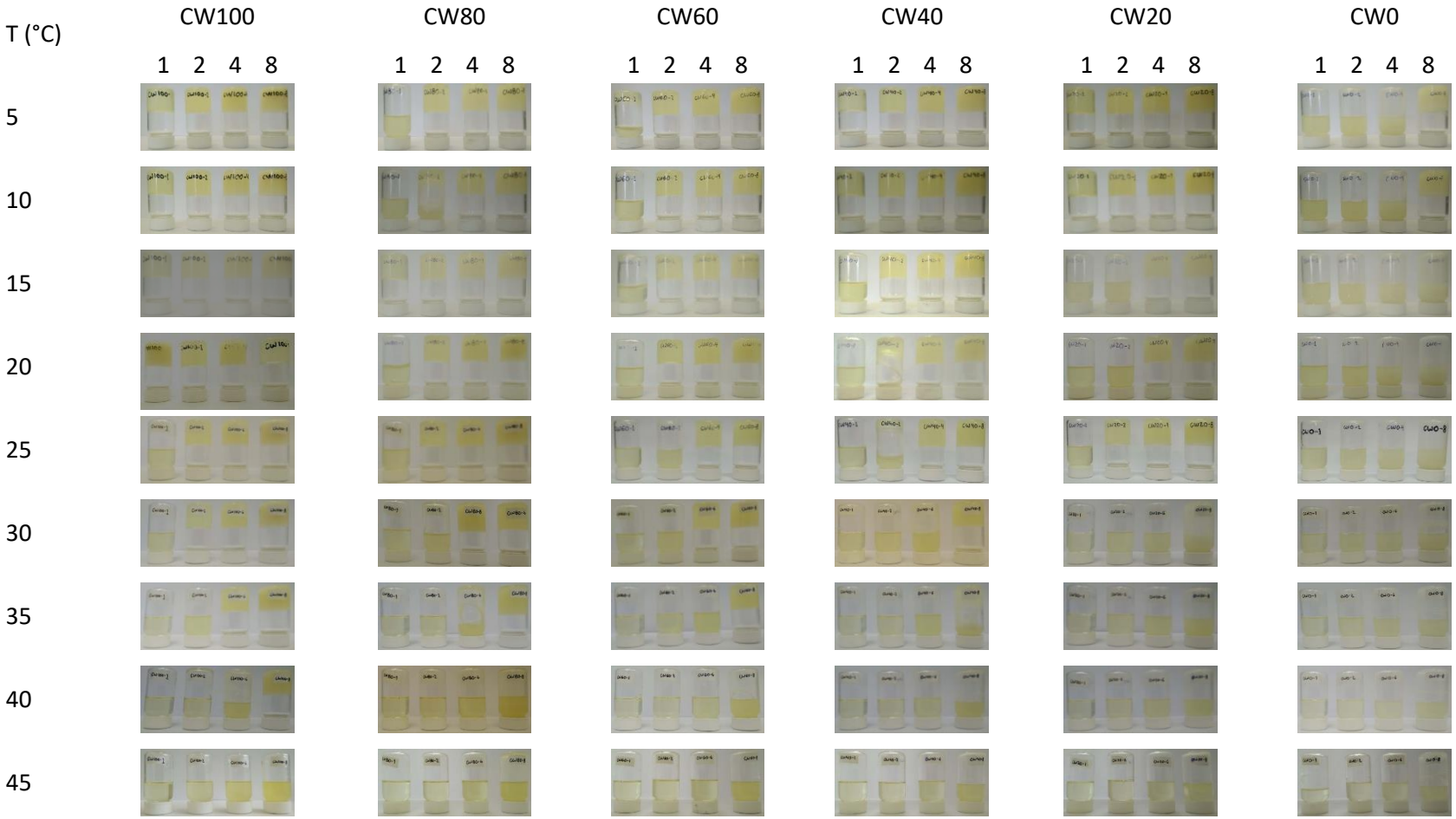



*Ilustração 7 Análise visual das amostras utilizada para a construção dos diagramas de fases qualitativos. T = temperatura da análise; CW = proporção de cera de candelilla na mistura de agentes estruturantes; 1, 2, 4 e 8 = concentrações dos agentes estruturantes (% m/m).*

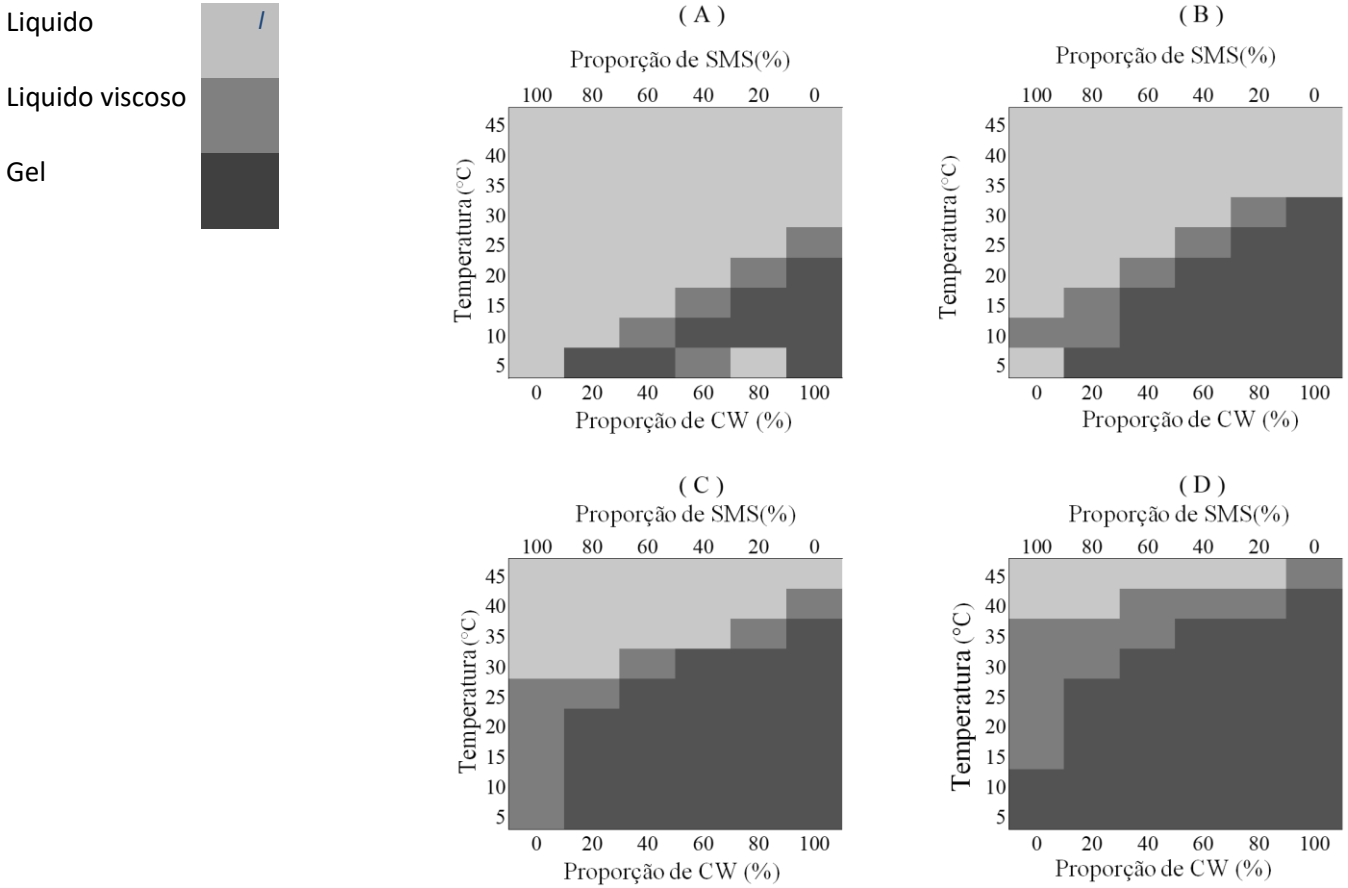



*Figura 1 Diagramas de fases qualitativos dos oleogéis de óleo de girassol alto oleico (HOSO) estruturados com cera de candelilla (CW) e monoestearato de sorbitana (SMS) à concentrações totais de agentes estruturantes de (A) 1%, (B) 2%, (C) 4% e (D) 8% (m/m).*

## 5.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A análise das propriedades térmicas das amostras teve como objetivo observar e caracterizar o comportamento térmico durante eventos exotérmicos e endotérmicos de cada componente isoladamente (CW, SMS, HOSO), das misturas de AE nas diferentes proporções (CW100, CW80, CW60, CW40, CW20, CW0) e dos oleogéis com 8 e 4% de agentes estruturantes. Esses comportamentos térmicos podem explicar outras propriedades físicas dos oleogéis, como a consistência, a estabilidade física e a aparência visual (HELDMAN; LUND; SABILOV, 2018).

É relevante considerar até que temperatura o sistema lipídico é super-resfriado, pois isto pode afetar o ponto de fusão do sistema (JOYNER, 1953). Categorizando o OG como um sistema majoritariamente lipídico, o fenômeno mencionado sucederia no método escolhido Cj 1-94 da AOCS (AOCS, 2017) usado amplamente nestes sistemas. Não obstante, nos estudos térmicos recentes de oleogéis são usados outros métodos que diminuem o intervalo das temperaturas ou mudam as taxas de resfriamento e aquecimento. Isto posto, os dados coletados por um método ou por outro, podem apresentar discrepâncias.

A Tabela 9 mostra os dados obtidos de todas as amostras estudadas durante a cristalização. Para HOSO, CW, SMS e as misturas de agentes estruturantes (CW80, CW60, CW40 e CW20), Toc e Tec correspondem as temperaturas de início e fim, respectivamente, de todos os eventos de cristalização, enquanto Tpc corresponde a temperatura do pico mais importante dentro deste intervalo. No caso dos oleogéis, os parâmetros apresentados na tabela correspondem ao intervalo em que ocorreu a cristalização dos agentes estruturantes neles presentes, sem considerar os picos referentes a cristalização de HOSO. Foram realizadas as análises do comportamento térmico dos oleogéis com 4 e 8% de agentes estruturantes, porem foram apresentados apenas os resultados dos oleogéis com 8% devido à dificuldade de visualizar os eventos nos oleogéis com 4%. Da mesma forma, a Tabela 10 apresenta os parâmetros de fusão.

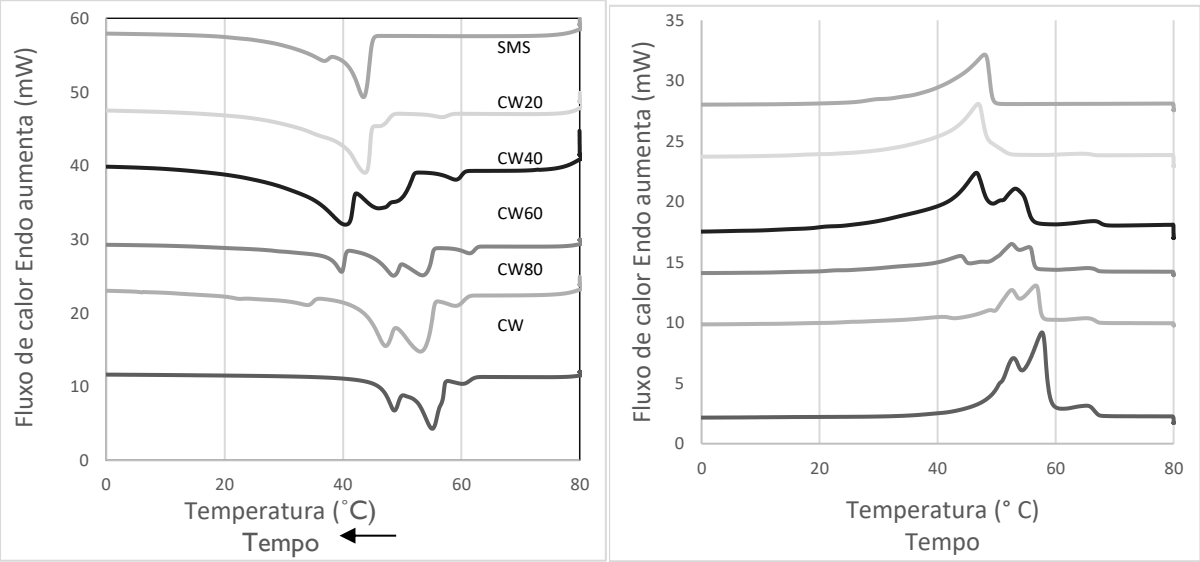
| Amostra | Toc (°C) | | | Tec (°C) | | | Tpc (°C) | | | ΔTc |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| HOSO | -18,74 | ± | 0,42 | -50,91 | ± | 0,25 | -45,52 | ± | 0,09 | 32,17 |
| CW | 62,22 | ± | 0,05 | 45,26 | ± | 0,59 | 54,59 | ± | 0,50 | 16,96 |
| CW80 | 63,29 | ± | 1,71 | 30,73 | ± | 0,28 | 54,82 | ± | 0,02 | 32,56 |
| CW60 | 62,73 | ± | 0,09 | 36,60 | ± | 0,16 | 48,57 | ± | 0,10 | 26,13 |
| CW40 | 60,49 | ± | 0,13 | 30,38 | ± | 1,24 | 46,49 | ± | 0,45 | 30,11 |
| CW20 | 58,43 | ± | 0,06 | 37,10 | ± | 0,22 | 43,61 | ± | 0,09 | 21,33 |
| SMS | 45,09 | ± | 0,77 | 28,51 | ± | 2,54 | 43,50 | ± | 1,01 | 16,58 |
| CW100-8 | 38.21 | ± | 0,34 | 25.35 | ± | 0,47 | 34.83 | ± | 2,3 | 12.86 |
| CW80-8 | 35.24 | ± | 0,05 | 30.56 | ± | 0,41 | 34.26 | ± | 0,8 | 4.68 |
| CW60-8 | 32.38 | ± | 0,12 | 18.18 | ± | 0,29 | 30.37 | ± | 0,4 | 14.20 |
| CW40-8 | 31.43 | ± | 0,15 | 17.57 | ± | 0,37 | 30.09 | ± | 0,1 | 13.86 |
| CW20-8 | 42.75 | ± | 1,3 | 22.57 | ± | 0,18 | 26.58 | ± | 0,6 | 20.18 |
| CW0-8 | 42.92 | ± | 0,23 | 31.42 | ± | 0,29 | 39.76 | ± | 0,1 | 11.50 |

*Tabela 9 Parâmetros da análise térmica de cristalização das amostras. HOSO = óleo de girassol alto oleico; CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana; Toc = temperatura do início da cristalização; Tec = temperatura do final da cristalização; Tpc = temperatura do pico de cristalização; ΔTc = diferença entre Tec e Toc.*

| Amostra | Tom (°C) | | | Tem (°C) | | | Tpm (°C) | | | ΔTm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| HOSO | -17,32 | ± | 4,30 | -6,45 | ± | 1,19 | -12,58 | ± | 0,34 | 10.87 |
| CW | 48,93 | ± | 4,90 | 67,29 | ± | 0,11 | 57,56 | ± | 0,20 | 18.36 |
| CW80 | 26,38 | ± | 0,15 | 67,61 | ± | 0,40 | 56,91 | ± | 0,42 | 41.23 |
| CW60 | 34,90 | ± | 0,42 | 67,44 | ± | 0,04 | 52,60 | ± | 0,00 | 32.54 |
| CW40 | 38,62 | ± | 0,40 | 68,29 | ± | 0,10 | 46,54 | ± | 0,18 | 29.67 |
| CW20 | 40,04 | ± | 0,29 | 66,78 | ± | 0,07 | 46,88 | ± | 0,09 | 26.74 |
| SMS | 43,34 | ± | 0,09 | 49,98 | ± | 0,62 | 48,59 | ± | 0,53 | 6.64 |
| CW100-8 | 12.03 | ± | 0,51 | 64.64 | ± | 0,36 | 36.68 | ± | 0,11 | 52.61 |
| CW80-8 | 10.07 | ± | 0,06 | 62.86 | ± | 0,13 | 36.29 | ± | 0,55 | 52.79 |
| CW60-8 | 8.2 | ± | 0,20 | 61.41 | ± | 0,11 | 34.76 | ± | 0,12 | 53.21 |
| CW40-8 | 7.3 | ± | 0,36 | 53.60 | ± | 0,09 | 24.97 | ± | 0,06 | 46.30 |
| CW20-8 | 2.8 | ± | 0,10 | 47.01 | ± | 0,25 | 21.18 | ± | 0,56 | 44.21 |
| CW0-8 | 1.96 | ± | 0,11 | 47.10 | ± | 0,09 | 44.39 | ± | 0,05 | 45.14 |

*Tabela 10 Parâmetros da análise térmica da fusão das amostras. HOSO = óleo de girassol alto oleico; CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana; Tom = temperatura do início da fusão; Tem = temperatura do final da fusão; Tpm = temperatura do pico de fusão; ΔTm = diferença entre Tem e Tom.*

Os termogramas dos agentes estruturantes e de suas misturas são mostrados na Figura 2. É possível identificar os comportamentos individuais de SMS e CW, que correspondem às curvas no topo e na base dos gráficos, respectivamente, nas misturas deles nas diferentes proporções (CW20, CW40, CW60 e CW80), correspondentes às curvas intermediárias, pelos formatos e temperaturas dos picos formados. Este detalhamento dos picos está apresentado na Tabela 11.




(A) (B)

*Figura 2 (A) Cristalização e (B) fusão dos agentes estruturantes e suas misturas em diferentes proporções. CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana.*

Tanto nos agentes estruturantes isolados como nas suas misturas, o formato das curvas sugere a formação de várias formas cristalinas que, por sua vez, podem intervir na formação de futuros cristais em sistemas de oleogéis. Portanto, as formas cristalinas podem coexistir ou se transformar em formas mais estáveis (HELDMAN; LUND; SABILOV, 2018). Segundo JANA e MARTINI (2016), co-cristalizações podem ser identificadas em misturas de AE quando ocorre a união de picos identificados nos AE analisados isoladamente. Nas misturas de CW e SMS neste trabalho, as formas cristalinas parecem não ter se transformado e as diferentes formas estão coexistindo.

A Tabela 11 mostra os Tpc e Tpm dos AE e suas misturas, sendo sinalizados os picos de CW com * e picos de SMS com ~, como o propósito de identificá-los nas misturas.

| | Tpc (°C) | | | | Tpm (°C) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | I | II | III | IV |
| CW | 60,08* | 54,59** | 48,36*** | | 52,76* | 57,56** | 65,16*** | |
| CW80 | 60,07* | 54,82** | 48,61*** | 35,24~ | 41,27~ | 52,87* | 56,91** | 65,4*** |
| CW60 | 61,34* | 53,45** | 48,57*** | 39,68~ | 43,86~ | 52,6* | 55,52** | 65,5*** |
| CW40 | 58,97* | 46,49** *** | 40,15~ | | 46,54~ | 53,15* ** | 66,51*** | |
| CW20 | 56,63* | 43,61**~ | | | 46,88~ | | | |
| SMS | 43,50~ | 37,00~~ | | | 48,59~ | | | |

*Tabela 11 Picos de cristalização e fusão dos agentes estruturantes e suas misturas. CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana. Os picos de CW foram sinalizados com * e os de SMS com ~, com intuito de identificá-los nas misturas, assim como mostrar a ordem de aparecimento dos picos dos agentes estruturantes isolados, sendo o primeiro pico de CW *, o segundo ** e o terceiro ***. O mesmo critério foi utilizado com SMS.*

Como mostrado na Tabela 11, CW mostrou nos termogramas três picos exotérmicos e três picos endotérmicos. Da mesma maneira, o SMS mostrou dois picos exotérmicos e um endotérmico. CW apresenta cristalização e fusão em temperaturas maiores que SMS, além de maior amplitude (ΔT = Te - To) nos perfis de cristalização e fusão. Dessa forma, é possível notar a maior pureza de composição do SMS. A menor pureza de CW é devida à sua composição variada, pois contém ésteres, hidrocarbonetos, ácidos graxos livres, entre outros componentes. Segundo BLAKE, TORO-VASQUEZ e HUANG (2018), a proporção entre estes componentes pode ser diferente, dependendo do crescimento da planta *in natura*. Esses autores observaram uma co-cristalização entre os alcanos e hentriacontano, que formaram uma fase que inibiu o crescimento cristalino e diminuiu a ordem cristalina tridimensional. Comparados com os alcanos puros, os cristais de CW são menores em tamanho e menos solúveis em óleo.

Foram observadas algumas diferenças na comparação entre os comportamentos de cristalização e fusão de CW mostrados na Tabela 11 em relação aos dados obtidos por TORO-

VAZQUEZ e colaboradores (2007). Durante a cristalização, os autores registraram dois picos (Tpc) sendo o primeiro a 59 °C e o segundo a 53 °C. Durante a fusão, registraram um pico à Tpm de 64 °C. No presente estudo foram registrados mais picos na cristalização e na fusão. Estas diferenças podem ser decorrentes das diferenças entre as composições das ceras usadas, principalmente quanto à porcentagem de hentriacontano puro, que possui Tpm de 67,05 ˚C. Além disso, o método usado no trabalho citado teve resfriamento até -80 ˚C, enquanto neste estudo as amostras foram resfriadas a -60 ˚C, tendo sido usadas as mesmas velocidades de resfriamento e aquecimento. Os resultados obtidos para o SMS tampouco coincidem com os observados por OLIVEIRA e colaboradores (2015), sendo o Toc 56,46 °C e Tec 17,46 °C. Com tudo os eventos de cristalização e fusão ocorreram em temperaturas próximas as observadas nos outros trabalhos.

A Figura 3 compara os comportamentos térmicos de fusão e cristalização dos agentes estruturantes e suas misturas. Pode ser observada uma interação positiva em Toc e Tpc, sendo estas temperaturas de início e pico da cristalização maiores do que o esperado se a relação entre as referidas temperaturas de CW e SMS fosse linear, ou seja, se não houvesse nenhum tipo de interação entre estes componentes. Quanto a fusão, foi observado um ΔTm maior nas misturas de agentes estruturantes do que nos componentes isolados, sendo a maior diferença entre Tem e Tom, de 32,56 °C, encontrada para a amostra CW80, refletindo as propriedades térmicas do início da fusão (Tom) de SMS e do final da fusão (Tem) de CW, assim como ocorreu com CW60, CW40 e CW20. ΔTm pode ser visualizada nos gráficos indiretamente através da distancia entre as linhas de Tom e Tem.

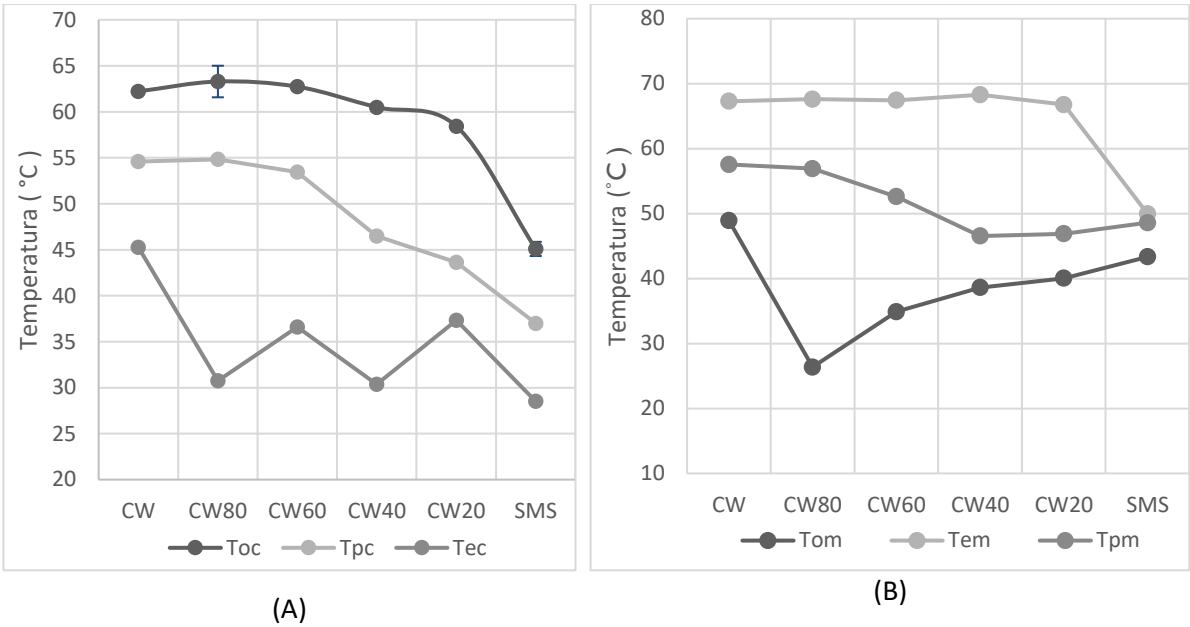
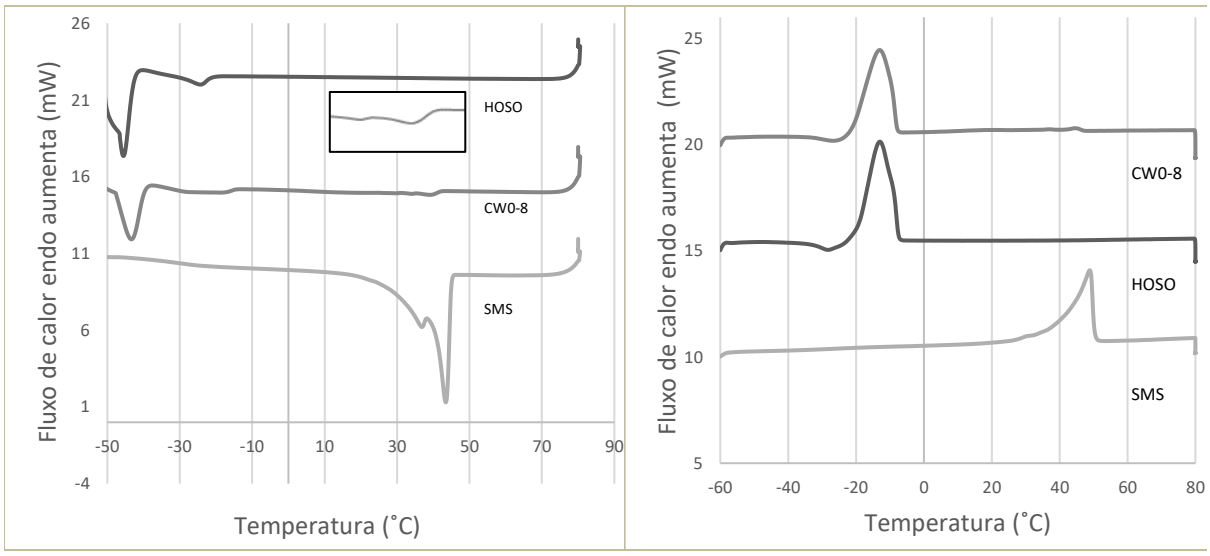



*Figura 3 Temperaturas de início, pico e final da cristalização (A) e fusão (B) dos agentes estruturantes presentes nos oleogéis.* Toc = temperatura do início da cristalização; Tec = temperatura do final da cristalização; Tpc = temperatura do pico de cristalização; Tom = temperatura do início da fusão; Tem = temperatura do final da fusão; Tpm = temperatura do pico de fusão

A Figura 4 mostra a cristalização e a fusão do SMS, HOSO e oleogel CW0-8, formado pela mistura dos dois à concentração de SMS de 8%. O HOSO isoladamente apresentou dois picos na curva de cristalização, o maior deles provavelmente correspondente ao triacilglicerol OOO, o mais abundante, enquanto o outro deve ter sido formado pela cristalização dos triacilgliceróis isômeros POO/OPO (RIBEIRO et al, 2017). Sendo o CW0-8 a mistura do HOSO com o SMS, é perceptível a presença destes através das semelhanças no formato da curva e a faixa ou intervalo de cristalização. No oleogel, a cristalização do HOSO ocorreu na faixa entre -20 e -60 °C, enquanto a do SMS ocorreu aproximadamente entre 45 e 30 °C, assim como observado no HOSO e no SMS isolados. O maior pico de cristalização do HOSO (Tpc) ocorreu a -45,52 °C, enquanto o pico correspondente no oleogel CW0-8 ocorreu em -43,47 °C. No caso do SMS isolado, a cristalização iniciou-se à Toc de 45,09 ˚C, enquanto no oleogel CW0-8 o pico correspondente ao SMS iniciou-se à Toc de 42,17 ˚C, percebida pelos picos tênues na ampliação da Figura 4. Do mesmo modo, durante a fusão, o oleogel CW0-8 apresentou uma temperatura de término da fusão (Tem) de 47,11 °C, enquanto o Tem do SMS isolado é de 49,98 °C. Cada pico identificado no oleogel CW0-8 correspondeu aos picos dos componentes SMS e HOSO isoladamente. Contudo, as temperaturas dos eventos endotérmicos e exotérmicos do HOSO e do SMS

foram alteradas no oleogel. Segundo Oliveira e colaboradores (2015), o SMS pode influenciar na cinética da cristalização do óleo, já que contém uma cadeia alifática no ácido esteárico.




(A) (B)

*Figura 4 Curvas de cristalização (A) e fusão (B) do monoestearato de sorbitana (SMS), óleo de girassol alto oleico (HOSO) e oleogel contendo 8% de SMS (CW0-8).*

A Figura 5 mostra a interação entre CW e HOSO na cristalização e fusão dos oleogéis CW100-8 e CW100-4. Como percebido anteriormente com a interação entre SMS e HOSO, a forma da linha nos termogramas de CW100-8 e CW100-4 mostra claramente e de forma bem separada os picos referentes à cristalização dos TAGs do óleo e os referentes aos componentes do agente estruturante, neste caso a cera de candelilla. Na cristalização, os picos referentes ao HOSO passaram a se formar na faixa de -15 a -60 °C, em que se observa que seu formato foi suavizado com a adição do agente estruturante. A cera de candelilla pura, por sua vez, cristalizou na faixa de 62 a 45 °C. A cristalização dos agentes estruturantes provavelmente funciona como modelo ou *"template"* na cristalização ocorrida posteriormente com os componentes do HOSO (DRAPER & ADAMS, 2018). A cristalização correspondente a CW no oleogel se deslocou para o intervalo entre 40 e 20°C.O interesse no deslocamento da faixa de cristalização e fusão do estruturante no oleogel tem relação com a plasticidade do material ou sistema lipídico, posto que um dos objetivos de um "shortening" é reter a plasticidade numa faixa de temperatura ampla (Joyner, 1953).

Comparando o oleogel contendo apenas SMS (CW0-8) com o oleogel contendo apenas CW (CW100-8) na mesma concentração de 8%, os fenômenos de início da cristalização, representados por Toc, foram de 42,17 e 38,21 ˚C, respectivamente, enquanto os Toc do SMS e da CW isolados foram de 45,09 e 62,22 ˚C. É apreciável o atraso no início da cristalização da CW quando presente no oleogel, cerca de 24 ˚C, em comparação com o atraso observado no início da cristalização do SMS no oleogel, de apenas cerca de 3 ˚C. Portanto, ainda que a Toc da CW isolada seja mais alta que a do SMS, este último, quando presente no oleogel, tende a iniciar o fenômeno de cristalização antes da CW. Por esta causa o SMS pode atuar como "template" ou molde e mudar o hábito cristalino dos cristais que serão formados depois, sendo que foi o primeiro cristal formado no sistema. Esta propriedade ou capacidade foi mencionada por Patel e colaboradores (2016) sobre emulsificantes.

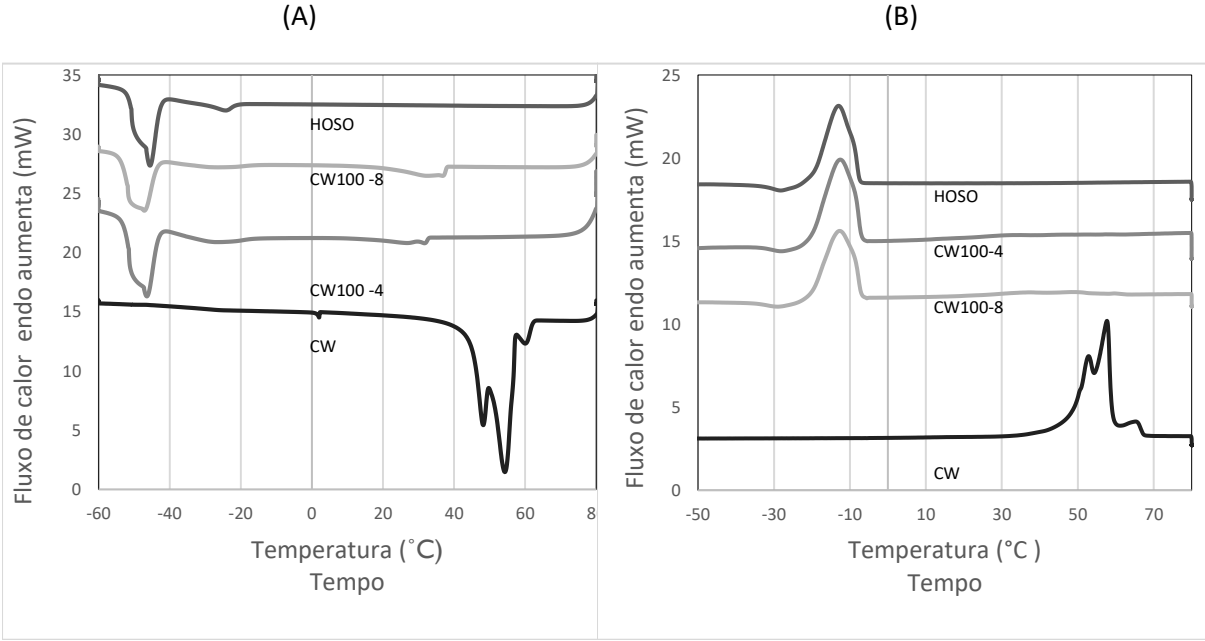
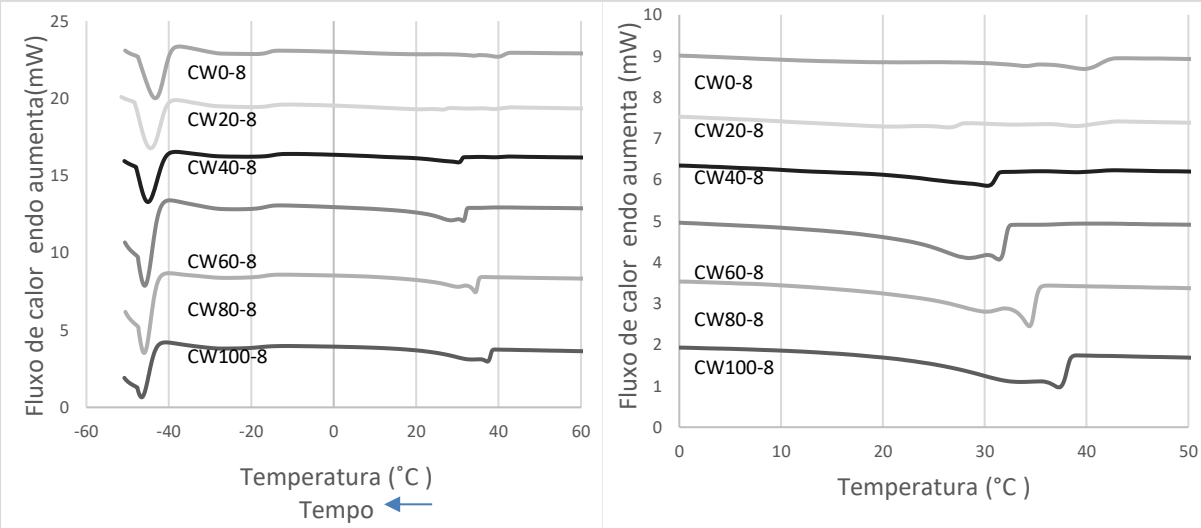



*Figura 5 Curvas de cristalização (A) e fusão (B) da cera de candelilla (CW), óleo de girassol alto oleico (HOSO) e dos oleogéis CW100-8 e CW100-4.*

A Figura 6 mostra os perfis térmicos dos oleogéis com 8% de concentração total de agentes estruturantes. É perceptível que as Toc dos oleogéis mistos, ou seja, que contêm SMS e CW simultaneamente, passaram a apresentar Toc menor que os oleogéis estruturados com apenas um dos AE. Esse deslocamento para a esquerda da Toc ocorreu desde CW100-8 até CW40-8. A partir deste último, a Toc aumentou no oleogel CW20-8, o que sugere que a interação ocorrida nos oleogéis mistos foi eutética ou retardou o início da cristalização. Também é notada a mudança no formato da linha

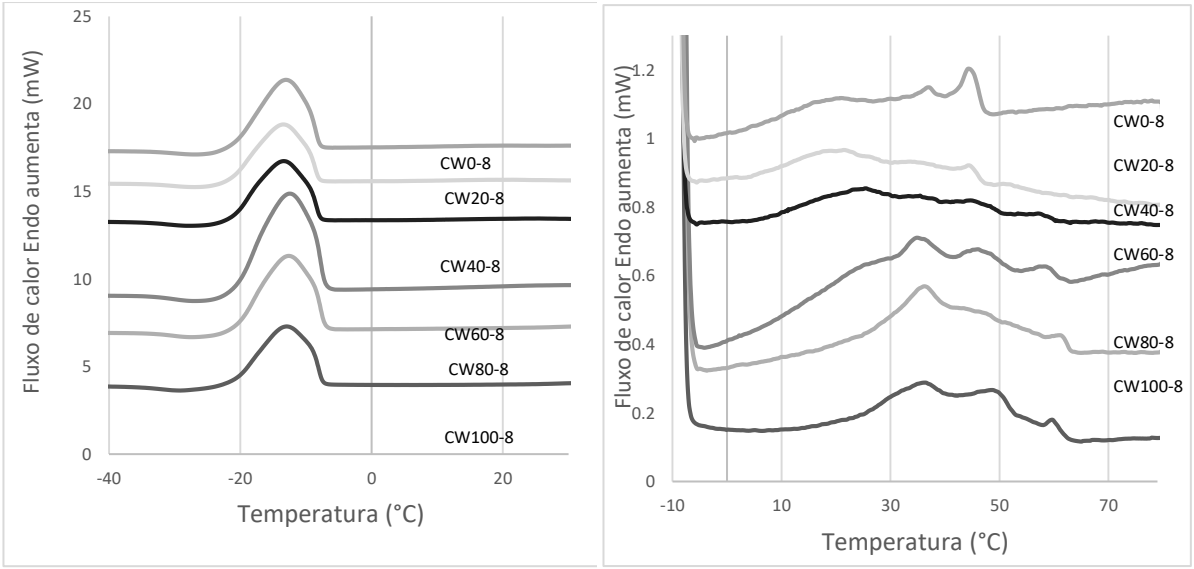
dos picos das curvas de cristalização do óleo, o que revela a interação dos componentes do HOSO com os agentes estruturantes.




(A) (B)

*Figura 6 Curvas de cristalização (A) de oleogéis com 8% de agente estruturante e ampliação da seção que apresenta os picos referentes aos agentes estruturantes (B).*

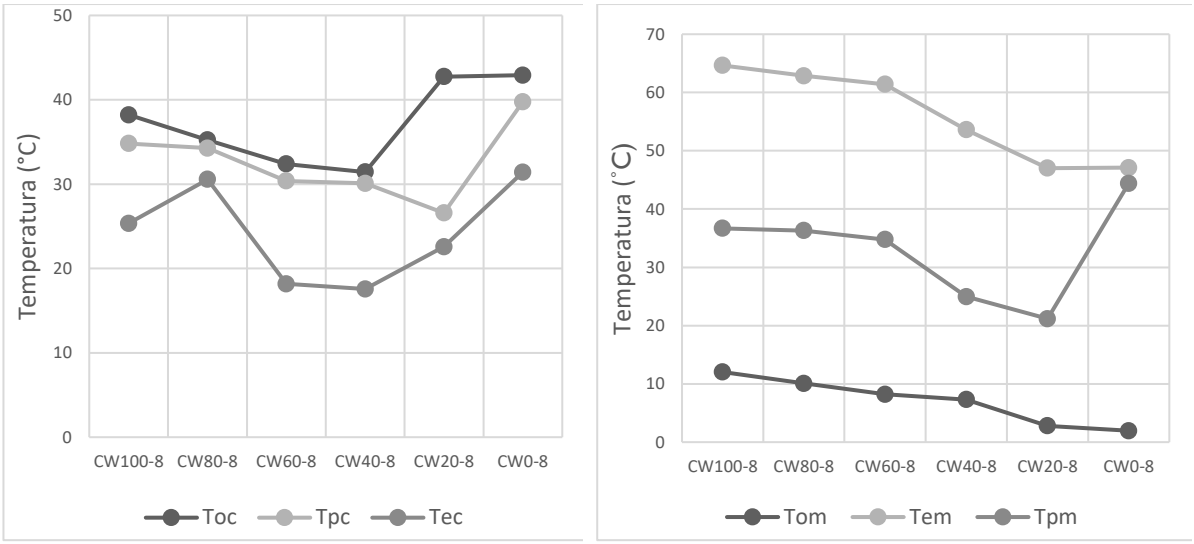
Nas curvas de fusão dos oleogéis contendo 8% de AE mostradas na Figura 7, os maiores picos estão situados na região de -15 °C. Considerando que a temperatura do pico de fusão (Tpm) do HOSO é de -12,58 °C, é possível sugerir que os picos dos oleogéis situados no intervalo de -20 a -8 °C são resultantes da fusão dos TAGs que compõem o HOSO. O intervalo referente à fusão dos agentes estruturantes situa-se em temperaturas positivas, mostrado na ampliação da Figura 7 (B). Esses picos apresentam aspecto bastante heterogêneo e irregular. Dentre eles, os oleogéis CW60-8, CW80-8 e CW100-8 apresentaram picos em temperaturas próximas à corporal, o que é interessante do ponto de vista da palatabilidade do oleogel quando utilizado na formulação de um produto alimentício.




(A) (B)

*Figura 7 Curvas de fusão (A) dos oleogéis com 8% de agente estruturante e ampliação da seção que apresenta os picos referentes aos agentes estruturantes (B).*

Os comportamentos de cristalização e fusão dos oleogéis com 8% de agente estruturante são mostrados na Figura 8. Durante a cristalização, a adição do SMS atrasou os eventos exotérmicos referentes a CW. As amostras CW20-8 e CW0-8 iniciaram a cristalização em temperatura acima de 42 °C devido à presença de SMS. Os picos de cristalização referidos são visivelmente menores do que os observados nas amostras com proporção de CW a partir de 40%. A presença de SMS aumentou o ΔTm, sendo que todos obtiveram ΔTm maior que CW100-8, porém o Tom foi decrescendo conforme aumentava a proporção de SMS no oleogel.




(A) (B)

*Figura 8 Temperaturas de início, pico e final da cristalização (A) e fusão (B) dos oleogéis com 8% de agentes estruturantes.*

*Toc = temperatura do início da cristalização; Tec = temperatura do final da cristalização; Tpc = temperatura do pico de cristalização; Tom = temperatura do início da fusão; Tem = temperatura do final da fusão; Tpm = temperatura do pico de fusão*

## 5.4 CONSISTÊNCIA DOS OLEOGÉIS

A consistência de um sistema lipídico semissólido é uma propriedade mecânica decorrente de propriedades microestruturais e térmicas que, por sua vez, dependem das interações entre seus componentes. Sendo o oleogel um material plástico, sua deformação é originada por uma força de compressão aplicada, que é utilizada para o cálculo da consistência, segundo método de Haighton (1959).

A Tabela 12 exibe os resultados da consistência dos oleogéis. É perceptível a incapacidade de formar gel em temperaturas maiores do que 25 °C da maioria das amostras. Nesses casos, a consistência não foi mensurável devido a limitações do método, no qual um gel fraco, líquido ou líquido viscoso não é percebido pelo aparelho. Nesses casos, a força necessária para penetrar a amostra é mais baixa do que a força que o texturômetro consegue detectar, ou seja, a amostra não oferece resistência suficiente. Em algumas amostras, foram obtidos altos desvios padrão (15 - 63

gf/cm$^2$), provavelmente decorrentes da formação de uma concavidade no centro da superfície da amostra, além das irregularidades nas partes em contato com as paredes do béquer. Algumas vezes, a superfície das amostras também apresentava rachaduras. Estas características podem interferir na análise, mudando a maneira que a força é percebida pelo aparelho.

| Amostra | Consistência (gf/cm$^2$) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5 °C | 10 °C | 15 °C | 20 °C | 25 °C | 30 °C | 35 °C | 40 °C |
| CW100-8 | 1032,3 ± 20,7 | 952,4 ± 6,8 | 763,0 ± 8,76 | 598,8 ± 3,7 | 537,2 ± 24,4 | 425,4 ± 8,1 | 325,9 ± 5,7 | 200,5 ± 3 |
| CW100-4 | 343,4 ± 15,6 | 272,7 ± 9,6 | 219,2 ± 0,42 | 216,0 ± 6 | 151,0 ± 3 | 100,1 ± 1,6 | 31,7 ± 0,1 | --- |
| CW100-2 | 142,9 ± 3,3 | 90,5 ± 2,4 | 84,0 ± 1,39 | 52,5 ± 1 | 32,3 ± 0,4 | --- | --- | --- |
| CW100-1 | 76,5 ± 3,9 | 39,3 ± 1,3 | 28,7 ± 1 | 17,2 ± 0,3 | --- | --- | --- | --- |
| CW80-8 | 919,3 ± 30,6 | 629,7 ± 24,9 | 539,8 ± 27,33 | 511,7 ± 9,9 | 410,2 ± 14,6 | 310,9 ± 15,4 | 239,9 ± 2,4 | --- |
| CW80-4 | 227,6 ± 5,6 | 153,4 ± 1,4 | 138,6 ± 3,55 | 115,2 ± 3,1 | 108,2 ± 2,3 | 81,7 ± 1,6 | --- | --- |
| CW80-2 | 132,8 ± 3,5 | 79,8 ± 1,3 | 63,3 ± 2,68 | 43,6 ± 1 | 25,7 ± 0,8 | --- | --- | --- |
| CW80-1 | 56,8 ± 1,3 | 31,73 ± 3,4 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CW60-8 | 1005,1 ± 73 | 877,2 ± 63,3 | 784,5 ± 47,66 | 760,2 ± 14,2 | 529,4 ± 15 | 309,5 ± 17,9 | 176,3 ± 4,6 | --- |
| CW60-4 | 238,1 ± 9,3 | 271,1 ± 4,1 | 231,3 ± 5,59 | 164,5 ± 1,5 | 101,5 ± 4,4 | 26,0 ± 0,2 | --- | --- |
| CW60-2 | 65,3 ± 0,8 | 47,2 ± 1,9 | 45,1 ± 0,83 | 26,7 ± 0,4 | --- | --- | --- | --- |
| CW40-8 | 500,9 ± 30,7 | 380,4 ± 2,2 | 324,9 ± 25,15 | 265,4 ± 5,2 | 202,0 ± 6,3 | 103,5 ± 5 | 24,8 ± 0,5 | --- |
| CW40-4 | 116,5 ± 0,8 | 144,9 ± 9,2 | 112,4 ± 5,73 | 74,2 ± 2 | 31,0 ± 0,3 | --- | --- | --- |
| CW40-2 | 23,9 ± 0,6 | 23,2 ± 0,8 | 20,9 ± 1,0 | --- | --- | --- | --- | --- |
| CW20-8 | 170,3 ± 2,5 | 132,2 ± 4,0 | 124,3 ± 0,0 | 83,9 ± 4,8 | 37,0 ± 0,9 | --- | --- | --- |
| CW20-4 | 148,9 ± 7,2 | 157,3 ± 2,6 | 115,5 ± 0,0 | 58,9 ± 14,3 | 25,7 ± 0,5 | --- | --- | --- |

*Tabela 12 Consistência dos oleogéis de óleo de girassol alto oleico (HOSO) estruturados com cera de candelilla (CW) e monoestearato de sorbitana (SMS).*

A influência de cada componente dos oleogéis (HOSO, CW e SMS), bem como as interações entre eles, sobre a consistência do OG foi descrita por modelos de regressão, cujas respostas estão expressas na forma logarítmica nos gráficos de contorno na Figura 9, na Figura 10, na Figura 11 e na Figura 12. Foi feita uma regressão por cada temperatura de análise. Desta maneira, os coeficientes de determinação $R^2$ foram calculados para cada equação e estão apresentados na Tabela 13. Cada equação foi obtida a partir de quantidades diferentes de experimentos, já que nem todas as amostras apresentaram consistência mensurável como explicado anteriormente. Assim sendo, cada regressão gerou diferentes termos, tendo sido considerados apenas os que foram estatisticamente significativos. Logo, as conclusões foram baseadas nos gráficos de contorno conseguidos com cada regressão.

| Temperatura de armazenamento | 5 °C | 10 °C | 15 °C | 20 °C |
|---|---|---|---|---|
| Coeficientes de determinação ou $R^2$ | 96,67% | 96,90% | 93,65% | 96,63% |

*Tabela 13 Coeficientes de determinação das regressões obtidas para os resultados de consistência dos oleogéis.*

Esses gráficos triangulares representam os oleogéis ou misturas nas proporções possíveis dentro dos limites estabelecidos. Os pontos nos gráficos representam os experimentos realizados. Os gráficos são comparáveis entre si, pois foi usada a mesma escala ou níveis de contorno para todos. A escala dos gráficos está descrita na Tabela 14, que relaciona a resposta em escala logarítmica usada nos gráficos com a resposta aritmética equivalente e sua interpretação segundo Haighton (1959). Cada gráfico tem 3 ângulos, cada um representando a máxima proporção do componente escrito no ângulo e do lado oposto a este representa a menor proporção do referido componente. As faixas ou áreas vão desde azul sendo os oleogéis com menor consistência, até verde escuro, sendo os oleogéis com maior consistência. A área verde mais escura corresponde à área de interesse, sendo delimitada pelas caixas de diálogo que expressam a composição do oleogel no ponto indicado. Esses pontos foram selecionados segundo os seguintes critérios: oleogéis constituídos com a menor proporção de CW e a maior proporção de HOSO possível. A menor proporção de CW é preferível devido ao sabor e palatabilidade, enquanto a maior proporção de HOSO visa o menor uso de agente estruturante.

| Resposta logarítmica | Resposta aritmética (gf/cm²) | Interpretação |
|---|---|---|
| 4,6 | 100 | Muito suave, não espalhável |
| 5,3 | 200 | Suave, espalhável |
| 5,7 | 300 | Satisfatoriamente espalhável |
| 6,0 | 400 | Satisfatoriamente espalhável |
| 6,2 | 500 | Satisfatoriamente espalhável |
| 6,4 | 600 | Satisfatoriamente espalhável |
| 6,6 | 700 | Satisfatoriamente espalhável |
| 6,7 | 800 | Duro, mas ainda espalhável |
| 6,8 | 900 | Duro, mas ainda espalhável |
| 6,9 | 1000 | Duro, não espalhável |

*Tabela 14 Relações entre as respostas logarítmicas e aritméticas dos gráficos de contorno e a interpretação das respostas de consistência, segundo Haighton (1959).*

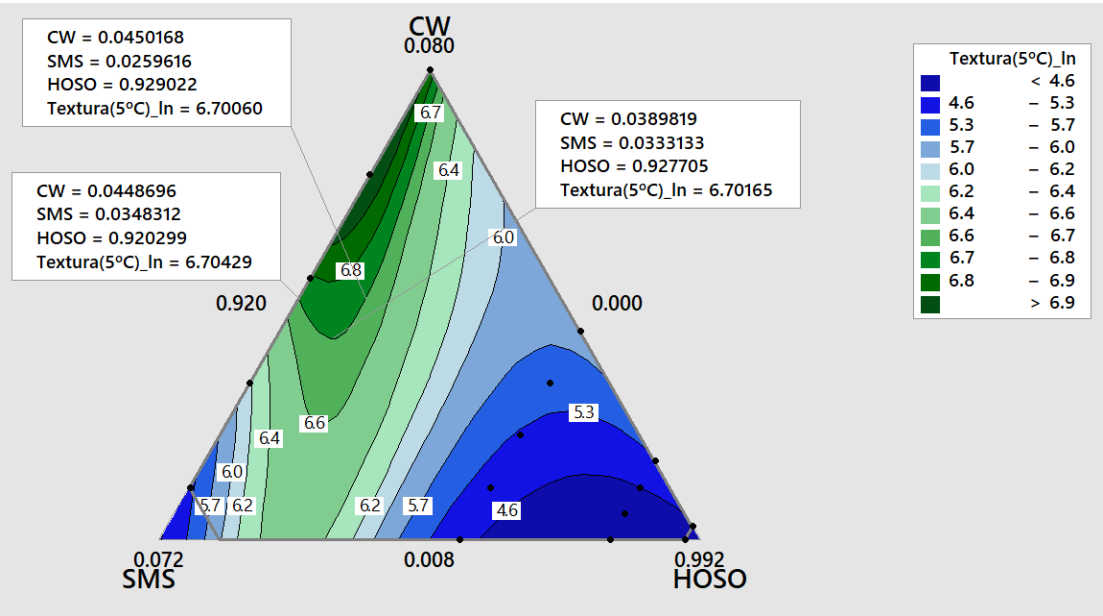



*Figura 9 Gráfico de contorno obtido pela regressão cúbica dos resultados de consistência dos oleogéis formados a 5 °C. HOSO = óleo de girassol alto oleico; CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana.*

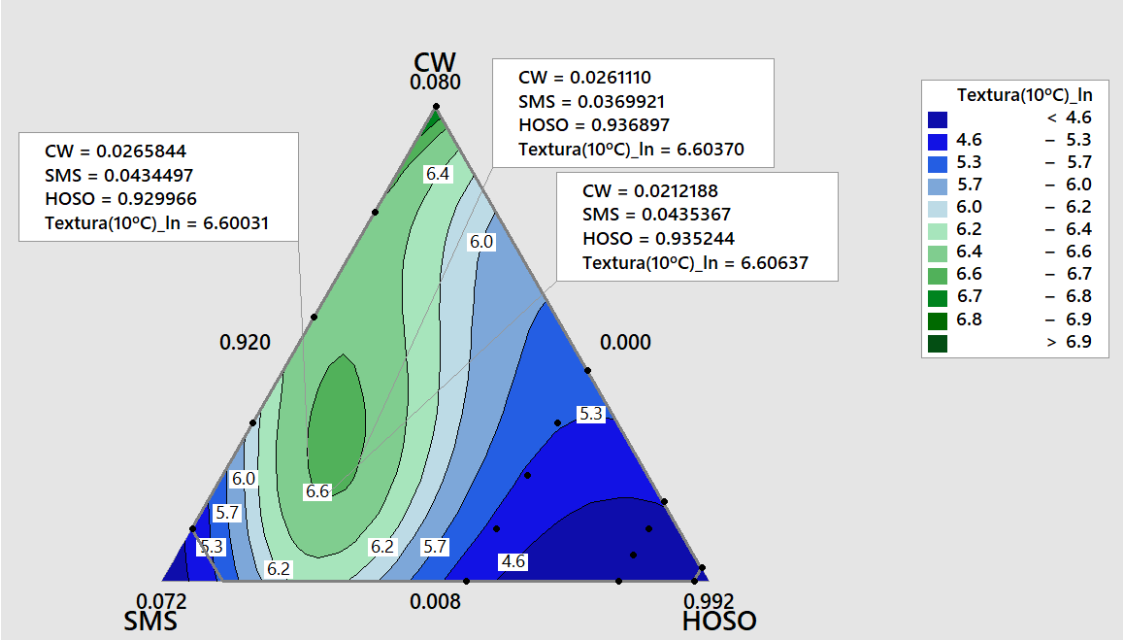



*Figura 10 Gráfico de contorno obtido pela regressão cúbica dos resultados de consistência dos oleogéis formados a 10 °C. HOSO = óleo de girassol alto oleico; CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana.*

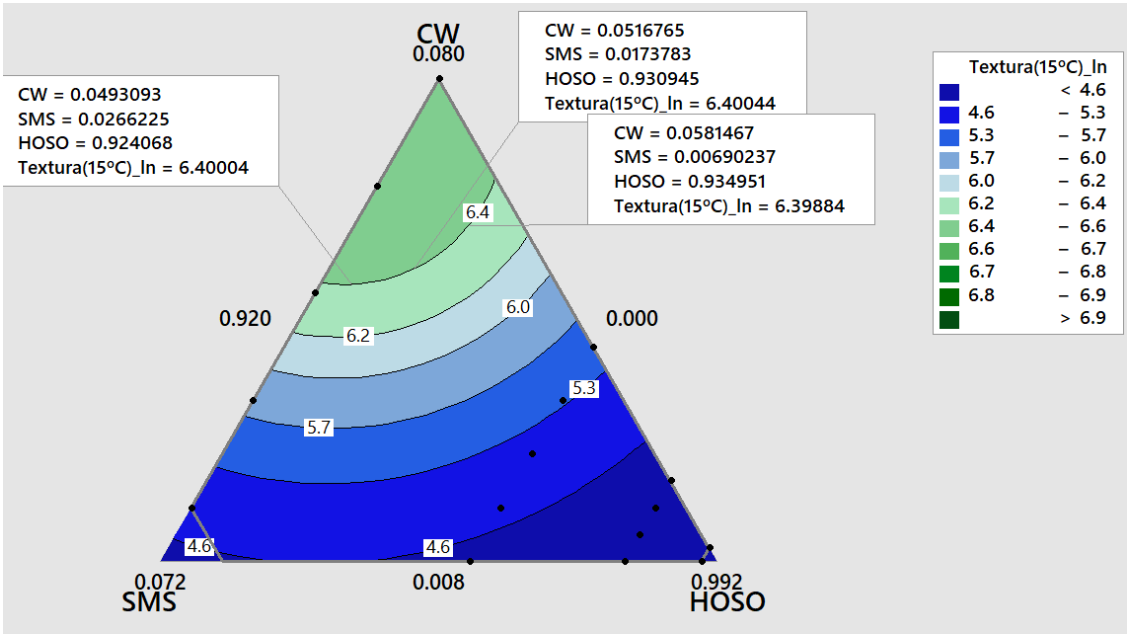



*Figura 11 Gráfico de contorno obtido pela regressão cúbica dos resultados de consistência dos oleogéis formados a 15 °C. HOSO = óleo de girassol alto oleico; CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana.*

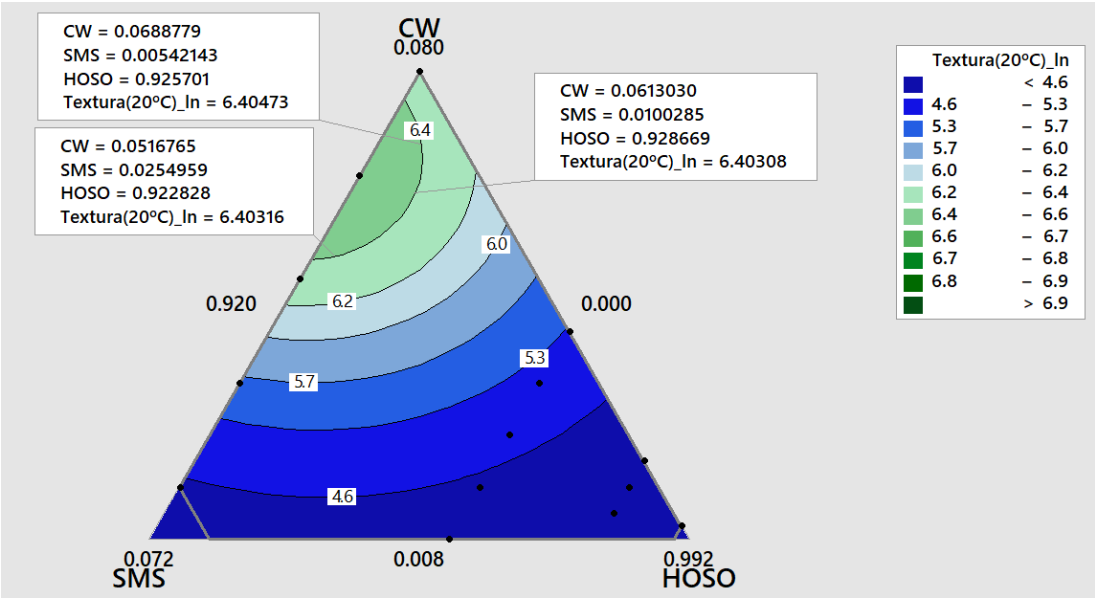



*Figura 12 Gráfico de contorno obtido pela regressão cúbica dos resultados de consistência dos oleogéis formados a 20 °C. HOSO = óleo de girassol alto oleico; CW = cera de candelilla; SMS = monoestearato de sorbitana.*

Como pode ser observado em todos os gráficos, as regiões mais próximas do ângulo HOSO apresentaram menor consistência ou, expresso de outra forma, quanto maior era a concentração de agente estruturante, maior foi a consistência. Comparando todos os gráficos, é perceptível que os maiores valores de consistência obtidos foram a 5 °C (área verde escura). Dessa maneira, a consistência diminuiu conforme a temperatura aumentou, até chegar a 40 °C, temperatura na qual o único oleogel cuja consistência foi mensurável foi o CW100-8. Isto ocorreu em razão dos eventos de cristalização de CW ocorrerem em temperaturas maiores que os do SMS, sendo o pico da temperatura de cristalização (Tpc) da CW de 54,59 °C e do SMS de 43,50 °C. Isto posto, os oleogéis com maior proporção de CW foram capazes de formar uma rede cristalina em temperaturas maiores do que os oleogéis com maior proporção de SMS.

É reconhecível nos gráficos correspondentes às temperaturas 5, 15 e 20 °C a área verde escura localizada mais próxima ao ângulo de CW, significando que com maior proporção de CW no oleogel houve a formação de um gel com maior consistência.

Em um estudo realizado por Stahl e colaboradores (2018), foram preparados oleogéis utilizando misturas de óleo de palma com HOSO em diferentes proporções como base lipídica. Como agentes estruturantes, foram usados óleo de crambe totalmente hidrogenado (FHCO) e SMS, cada um na concentração de 3% (m/m). Antes da medição de consistência, as amostras foram armazenadas a

5 °C/24 h e colocadas à temperatura de análise por mais 24 h. Os autores também relataram diminuição da consistência em decorrência do aumento da temperatura de análise, que variou de 10 a 30 °C, devido principalmente ao derretimento dos cristais de óleo de palma. Quando a base lipídica era constituída apenas de HOSO, a maior consistência obtida foi a 20 °C (166,8 gf/cm$^2$), enquanto neste estudo, a amostra CW60-4 apresentou consistência de 164,5 gf/cm$^2$ à mesma temperatura.

Segundo (Oliveira et al, 2015) a densidade da rede cristalina que corresponde ao número de cristais por área visualizada ao microscópio de luz polarizada, decresce quando a temperatura é aumentada. Este evento foi observado em um oleogel contendo como agentes estruturantes SMS e óleo de canola totalmente hidrogenado à concentração de 6%, sendo o restante a base lipídica formada pela mistura de óleo de palma e óleo de canola nas proporções 100:0, 75:25 e 50:50. A consistência dos oleogéis resultantes foi medida às temperaturas de 10, 15, 20 e 25 °C/24 h, sendo que os oleogéis foram previamente mantidos a 5 °C/24 h. A estruturação do óleo de canola totalmente hidrogenado em temperaturas maiores (20-25 °C) foi evidente. De forma análoga, o mesmo ocorre com a CW no presente trabalho.

Considerando a temperatura como fator importante na formação da rede cristalina do oleogel, a interação sinérgica entre os componentes ocorreria em uma temperatura que permitisse a cristalização cooperativa entre os componentes para atingir a estruturação da rede. A interação dos componentes às temperaturas de 5 e 10 °C foi mais dinâmica ou menos previsível que às temperaturas 15 e 20 °C, em que os contornos são curvas equidistantes. Provavelmente esses comportamentos dinâmicos da consistência são derivados da interação entre os componentes e da taxa de resfriamento ocorrida de 80 °C até 5 e 10 °C. Segundo Tóro-Vázquez e colaboradores (2007), a taxa de resfriamento influencia na formação da estrutura cristalina, pois a solubilidade dos agentes estruturantes depende da temperatura do sistema.

No gráfico de contorno da Figura 9 dos oleogéis formados a 5 °C, a interação entre os três componentes é visível na área correspondente à resposta 6,7, equivalente a 800 g/cm² de consistência, como mostrado na Tabela 14. O contorno denota que há uma sinergia no sistema, sendo que é possível atingir 800 g/cm² de consistência com menor concentração total de agentes estruturantes (CW+SMS), correspondente a 0,06 mostrada no contorno côncavo. O oleogel com essa concentração de AE (0,06) e visando o menor uso de CW com a mesma consistência seria: 0,03 CW, 0,03 SMS, como sinalizado na caixa indicadora.

A 10 °C a área de interesse, ou seja, aquela com interação dos componentes e maior consistência (região verde escura de formato ovalado) está situada onde há maior proporção de SMS, sendo este um caso único, que ocorre exclusivamente nesta temperatura. O oleogel 0,03 CW, 0,03 SMS e 0,92 HOSO, assim como a 5 °C, também está nessa área com diferenças na consistência, sendo de 812,4 g/cm² a 5 °C e de 727,7 g/cm² a 10 °C.

A 15 °C, a interação HOSO:CW se mostra diferente daquela observada a 5 e 10 °C. O SMS parece estar exercendo uma influência negativa sobre a consistência. O mesmo comportamento é observado a 20 e 25 °C, até chegar a 30 °C, em que apenas os oleogéis que continham mais de 60% de CW atingiram uma consistência mensurável.

A 20 °C é notado que a interação entre todos componentes resulta em uma consistência maior do que a interação entre SMS e HOSO, o mesmo fenômeno sendo observado a 25 °C, porém em menor magnitude.

A maioria dos oleogéis estudados apresentou uma consistência considerada como "satisfatoriamente espalhável", entre 300 e 700 gf/cm², que estão apresentados nos gráficos entre as faixas 5,7 e 6,6. Além disso, as interações entre SMS e CW demonstram ser sinérgicas com relação à consistência dos oleogéis, sendo que na otimização da resposta para atingir a maior consistência com limite máximo de 8% (m/m) do total de AE, a proporção entre os componentes dos oleogéis deve variar entre 6,3 e 6,9% de CW, 1,0 e 1,6% de SMS e o restante de HOSO, às temperaturas de 5 a 25 °C, conforme apresentado na Tabela 15. O resultado de consistência destas otimizações vai desde duro aos 5°C, duro mais ainda espalhável aos 10°C e satisfatoriamente espalhável a 15, 20 e 25°C.

Visando a diminuição da concentração total de agentes estruturantes foi feita a otimização de resposta com 4% destes. Nas temperaturas de 5, 10 e 15 °C, são suaves espalháveis e a 20 e 25 °C, são muito suaves. A otimização foi testada com 2% de concentração total de agentes estruturantes, mas nenhum resultado de consistência foi satisfatoriamente espalhável. Portanto, na concentração 8 e 4% de agentes estruturantes, a adição de SMS contribui positivamente na consistência. Dentre estes oleogéis otimizados, a porcentagem de CW está entre 79 e 89% do total de agente estruturante. Um efeito semelhante foi observado em um sistema composto por óleo de canola, SMS e etilcelulose a 25 °C, em que o SMS promoveu um aumento na dureza dos oleogéis quando comparados ao sistemas em que a etilcelulose foi utilizada isoladamente (DAVIDOVICH-PINHAS; BARBUT; MARANGONI, 2015).

| Temperatura (°C) | Otimização de resposta (AE=8, CW+SMS+HOSO=1) | | |
|---|---|---|---|
| | CW | SMS | Consistência (escala logarítmica) |
| 5 | 0,065 | 0,014 | 7,0 |
| 10 | 0,069 | 0,010 | 6,8 |
| 15 | 0,067 | 0,012 | 6,6 |
| 20 | 0,063 | 0,016 | 6,5 |
| 25 | 0,065 | 0,014 | 6,3 |

*Tabela 15 Otimização da resposta de consistência obtida pelos modelos de regressão cúbica aplicados em cada temperatura.*

| Temperatura (°C) | Otimização de resposta (AE=4, CW+SMS+HOSO=1) | | |
|---|---|---|---|
| | CW | SMS | Consistência (escala logarítmica) |
| 5 | 0,033 | 0,0063 | 5,5 |
| 10 | 0,0354 | 0,004 | 5,5 |
| 15 | 0,034 | 0,0057 | 5,3 |
| 20 | 0,0325 | 0,0075 | 5,1 |
| 25 | 0,033 | 0,0066 | 4,8 |

## 5.5 ESTABILIDADE À RETENÇÃO DE ÓLEO (OBC)

A liberação de óleo ocorre por uma retração da rede cristalina chamada sinerese, que acredita-se que ocorra pelo desaparecimento de pequenos agregados cristalinos do oleogel, seguido do crescimento

de agregados maiores (NARINE; MARANGONI, 1999; ROGERS, WRIGHT, MARANGONI, 2008). A estabilidade de um oleogel depende das interações ou forças internas entre os componentes. Esses fatores podem mudar a morfologia da rede cristalina e, portanto, o comportamento reológico (SILVA, ARELLANO, MARTINI, 2018). A perda de óleo pelo oleogel por meio da aplicação de força centrífuga reflete as propriedades da microestrutura, como a homogeneidade dos cristais e a porosidade, assim como propriedades dos próprios cristais, como tamanho, morfologia e energia de superfície. A medição de OBC (estabilidade à retenção de óleo) é fundamental para conhecer a funcionalidade do oleogel em uma aplicação (BLAKE; MARANGONI, 2015).

A Tabela 16 expõe os resultados obtidos para a estabilidade dos oleogéis quanto à sua capacidade de retenção de óleo com as letras sinalizando as diferenças de grupos estatisticamente. Pode ser notada uma capacidade de retenção de óleo adequada nas amostras contendo mais de 1% de concentração total de agentes estruturantes e com mais de 40% de cera de candelilla. Estas amostras não apresentaram diferenças estatísticas nos resultados entre si. Nesses casos, não foi observado deslocamento do oleogel contido no tubo, que não chegou a ter contato direto com o papel filtro, sendo que apenas o óleo exsudado da amostra escorreu. A Tabela 17 apresenta a interdependência das variáveis: CW/OBC, AE/OBC, SMS/OBC. A correlação flutua entre -1 e 1, indicando associações positivas ou negativas, assim como a magnitude destas. Então, a relação CW/OBC foi positiva, mas a adição de SMS no sistema foi negativa. Por conseguinte, a influência dos dois agentes estruturantes juntos refletida na relação AE/OBC é menor que CW/OBC. Portanto enquanto estabilidade por ação de força centrífuga, os componentes utilizados não apresentaram sinergia. No caso dos oleogéis em que a fração sólida se deslocou, o papel filtro pode ter absorvido por capilaridade não só o óleo liberado pela estrutura, mas também o óleo que estava contido na parte gelificada do sistema. O desvio padrão nesses casos é maior devido à dificuldade de coletar o oleogel que foi deslocado para o papel filtro, depois da inversão do tubo.

Segundo Blake e Marangoni (2015), que fizeram 4 ciclos de centrifugação, o óleo que é desprendido da primeira centrifugação corresponde ao óleo fracamente ligado, aprisionado na estrutura da rede. Quanto maior a quantidade deste óleo desprendido, menor será o tempo que o oleogel permanecerá estável, considerando a vida de prateleira de um produto alimentício, por exemplo.

Não obstante o CW100-1, ter a maior proporção de CW não foi estável com OBC de 38,4%. Não assim no trabalho de Blake e Marangoni (2015) usando CW em óleo de amendoim na concentração de 1% e com taxas controladas. Formado com taxa de resfriamento considerada lenta, de 1,5 ˚C/min, teve um OBC de 87,4%, enquanto com uma taxa mais rápida, de 5 ˚C/min, o resultado foi de 86,7% na primeira centrifugação. Apesar de Blake & Marangoni terem utilizado maior força centrífuga, a amostra composta com óleo de amendoim apresentou maior OBC do que a composta por HOSO. Em vista disso, o óleo de amendoim proporcionou maior estabilidade que o HOSO com o uso de CW, provavelmente porque contém 17,8% de ácidos graxos saturados (USDA, 2019), contra apenas 7% no HOSO utilizado neste estudo. Sendo assim, os ácidos graxos saturados totais do sistema influenciam na estruturação do óleo. Seguindo as comparações, dentre os OGs com 1% de AE, o OBC mais próximo a CW100-1 com 42,34%, foi o oleogel de cera de arroz no resfriamento lento. O mesmo oleogel sob resfriamento rápido obteve um OBC de 100%. A diferença do OBC dos OGs de arroz nos dois resfriamentos foi explicada pelas diferenças nos cristais formados, mas estas diferenças dos cristais não foram significantes no caso do CW. De forma geral, tanto no resfriamento rápido quanto no lento, os OGs com maior OBC foram os estruturados com cera de girassol, seguidos pelos de CW e por último cera de arroz.

Okuro e colaboradores (2018) estudaram a interação entre lecitina de soja e cera de fruta em óleo de girassol. Os autores correlacionaram o OBC de três amostras de oleogel com concentração total de agente estruturante de 7% e de outros três com 5,25% com o módulo de elasticidade (G”) das amostras. Observaram que a adição de lecitina teve um efeito positivo no OBC e que, salvo algumas exceções, os oleogéis com maior OBC coincidem com os oleogéis com maior força mecânica denotada por G”.

| Amostra | Capacidade de retenção de óleo (%, m/m) |
|---|---|
| CW100-8 | 99,94 ± 0,012[a] |
| CW100-4 | 100,00 ± 0,003[a] |
| CW100-2 | 100,00 ± 0,001 [a] |
| CW100-1 | 38.45±0,1[c] |
| CW80-8 | 100,00 ± 0,000 [a] |
| CW80-4 | 99,90 ± 0,016 [a] |
| CW80-2 | 99,96 ± 0,001 [a] |
| CW60-8 | 100,00 ± 0,000 [a] |
| CW60-4 | 99,93 ± 0,000 [a] |
| CW60-2 | 80,79 ± 20,08[a, b] |
| CW40-8 | 99,99 ± 0,000 [a] |
| CW40-4 | 92,05 ± 5,008 [a] |
| CW40-2 | 38.23 ± 5,580 [a] |
| CW20-8 | 74,61 ± 0,228 [a] |
| CW20-4 | 87,82 ± 16,007[b] |

*Tabela 16. Estabilidade dos oleogéis quanto à capacidade de retenção de óleo (OBC).*

| | OBC | Valor-P |
|---|---|---|
| CW | 0,787 | 0,000 |
| SMS | -0,166 | 0,206 |
| AE | 0,421 | 0,001 |

*Tabela 17 Coeficiente de correlação de Spearman Rho. Interdependência das variáveis: OBC/CW, AE/OBC, SMS/OBC*

## 5.6 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

A observação da microestrutura do oleogel permite um entendimento das interações entre os componentes do sistema, o que explica as propriedades macroscópicas dos oleogéis. Segundo Tolibjun e colaboradores (2010), a morfologia do cristal exerce efeito sobre a estrutura do oleogel, o que é refletido, por exemplo, em sua firmeza. Quanto maior for a área superficial total dos cristais, ou seja, quanto maior for o número de cristais pequenos, mais eficaz será a estruturação do óleo. O formato adquirido pelo sistema é provocado, entre outros fatores, pela taxa de resfriamento. Segundo Blake e Marangoni (2015), um rápido resfriamento forma esferulitos com junções permanentes que conferem ao oleogel uma resistência para a tensão maior que as fibras formadas sob resfriamento lento, que conferem ao oleogel uma elasticidade maior devido a junções temporais.

A microestrutura dos oleogéis de HOSO com CW e SMS formada isotermicamente a 20 °C e observada após 24 h de armazenamento à mesma temperatura é apresentada na Figura 13, na Figura 14, na Figura 15 e na Figura 16. De forma geral, os oleogéis apresentaram uma rede cristalina contínua e homogênea, tornando difícil a tomada de medidas de tamanho ou número de cristais. Assim, a interpretação das imagens foi realizada de forma qualitativa. Na maioria dos casos, a quantidade de cristais pareceu maior do que a concentração total de agente estruturante, o que levou à suposição de que os cristais também podem ser formados pelos ácidos graxos saturados presentes no sistema, como o palmítico e o esteárico constituintes do HOSO. Como descrito por Blach e colaboradores (2016), o ácido esteárico e os álcoois graxos são capazes de co-cristalizar em cristais mais finos, com forma de agulha. Estes cristais desenvolvem um oleogel com maior massa cristalina. No presente sistema (CW, SMS e HOSO) o óleo contém 3,2% de ácido esteárico e, de acordo com Blake, Toro-Vasquez e Huang (2018), a CW contém 10-15% de álcoois graxos, que podem interagir e co-formar cristais.

Todos os oleogéis formados isoladamente por SMS (CW0-1, CW0-2, CW0-4, CW0-8) apresentaram cristais maiores em comparação aos oleogéis estruturados por misturas de CW e SMS, sendo que os primeiros não foram capazes de sustentar a parte líquida do sistema, não formando um gel. Segundo Patel (2017), uma rede bem-sucedida deve apresentar um equilíbrio, em que a interação entre agente estruturante e óleo não seja muito fraca, pois desta forma promoveria uma interação muito forte entre as moléculas do próprio agente estruturante, que eventualmente se precipitaria. Pernetti e colaboradores (2007) utilizaram o SMS como um componente de um oleogel misto, estruturado também com ácido esteárico. Quanto utilizado isoladamente, o ácido esteárico formou cristais na forma de plaquetas, enquanto os dois agentes estruturantes juntos formaram uma

estrutura fibrosa. Segundo os autores, o SMS forma vesículas tubulares, no interior das quais suas moléculas formam uma bicamada. Esses túbulos, por sua vez, são conectados, formando uma rede tridimensional que resulta em um gel opaco. O formato descrito dos cristais segundo Toro-Vazquez (2013) de CW em óleo de crambe, são plateletas.

A variedade de tamanho de cristais percebida nas fotografias, sugere que cada componente do oleogel formou um tipo de cristal, os quais estão coexistindo assim como observado na análise térmica.

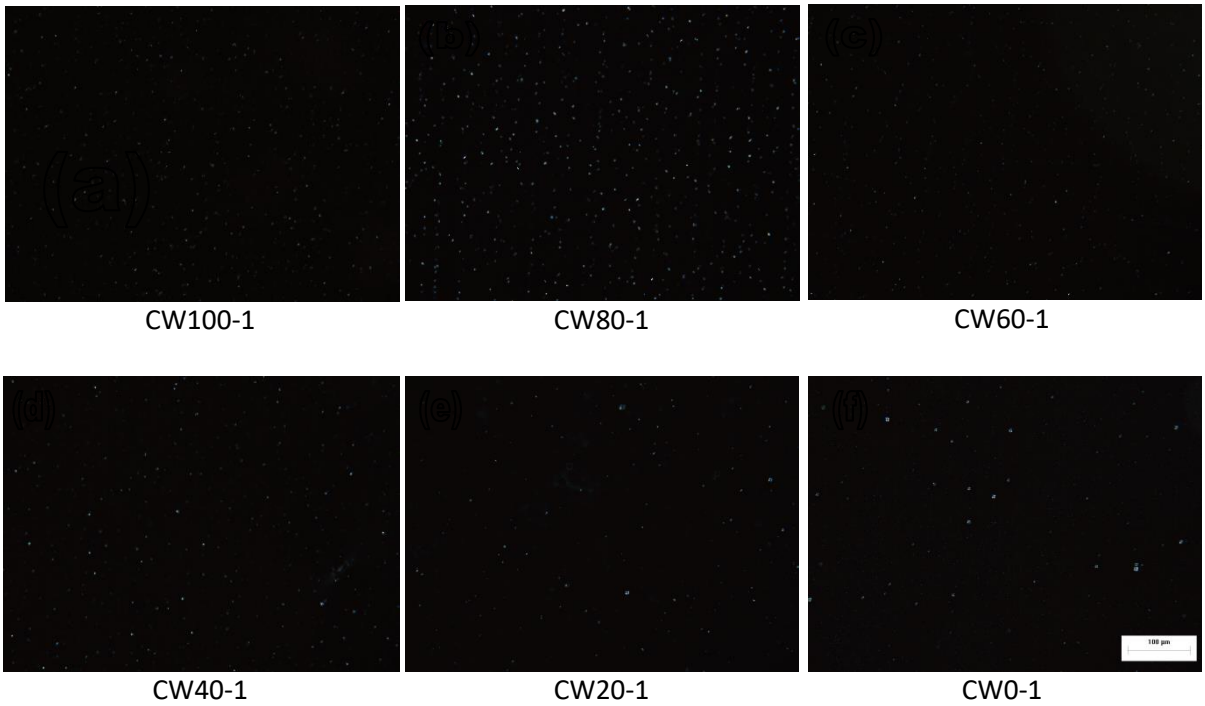



*Figura 13 Imagens obtidas por microscopia de luz polarizada de oleogéis de óleo de girassol alto oleico estruturado por cera de candelilla (CW) e monoestearato de sorbitana (SMS) em concentração de 1% (m/m), armazenados por 24h a 20 °C. A barra representa 100 micrômetros.*

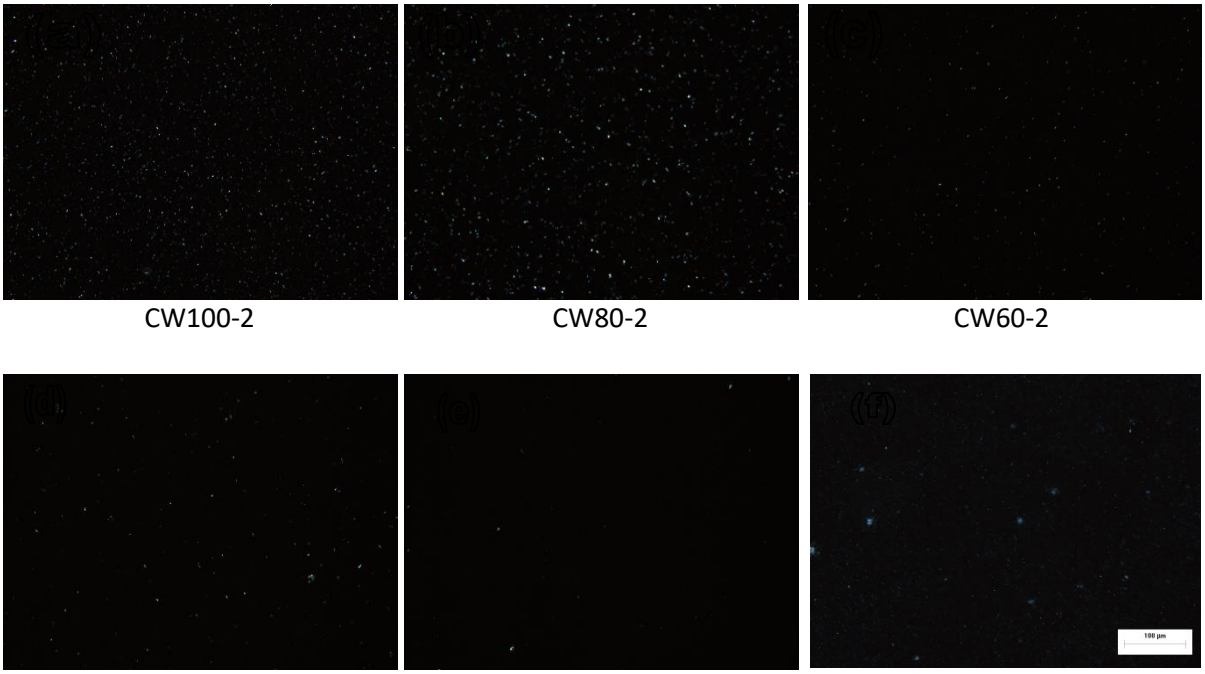



*Figura 14 Imagens obtidas por microscopia de luz polarizada de oleogéis de óleo de girassol alto oleico estruturado por cera de candelilla (CW) e monoestearato de sorbitana (SMS) em concentração de 2% (m/m), armazenados por 24h a 20 °C. A barra representa 100 micrômetros.*

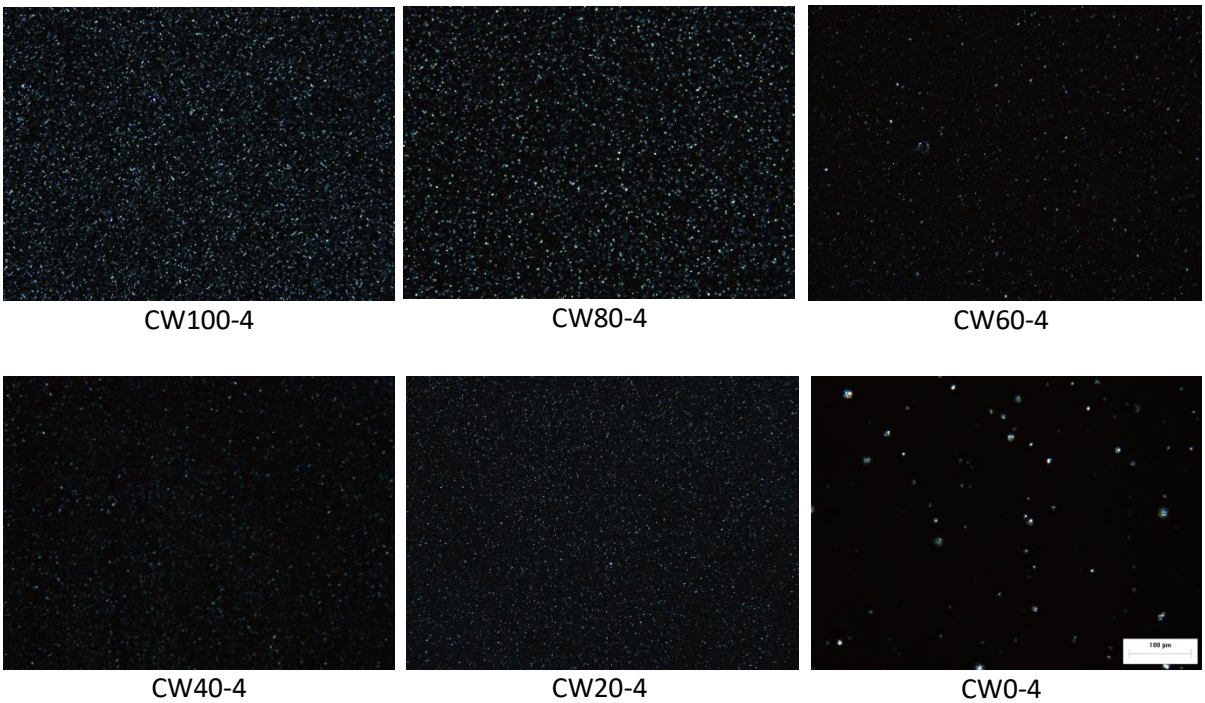



*Figura 15 Imagens obtidas por microscopia de luz polarizada de oleogéis de óleo de girassol alto oleico estruturado por cera de candelilla (CW) e monoestearato de sorbitana (SMS) em concentração de 4% (m/m), armazenados por 24h a 20 °C. A barra representa 100 micrômetros.*

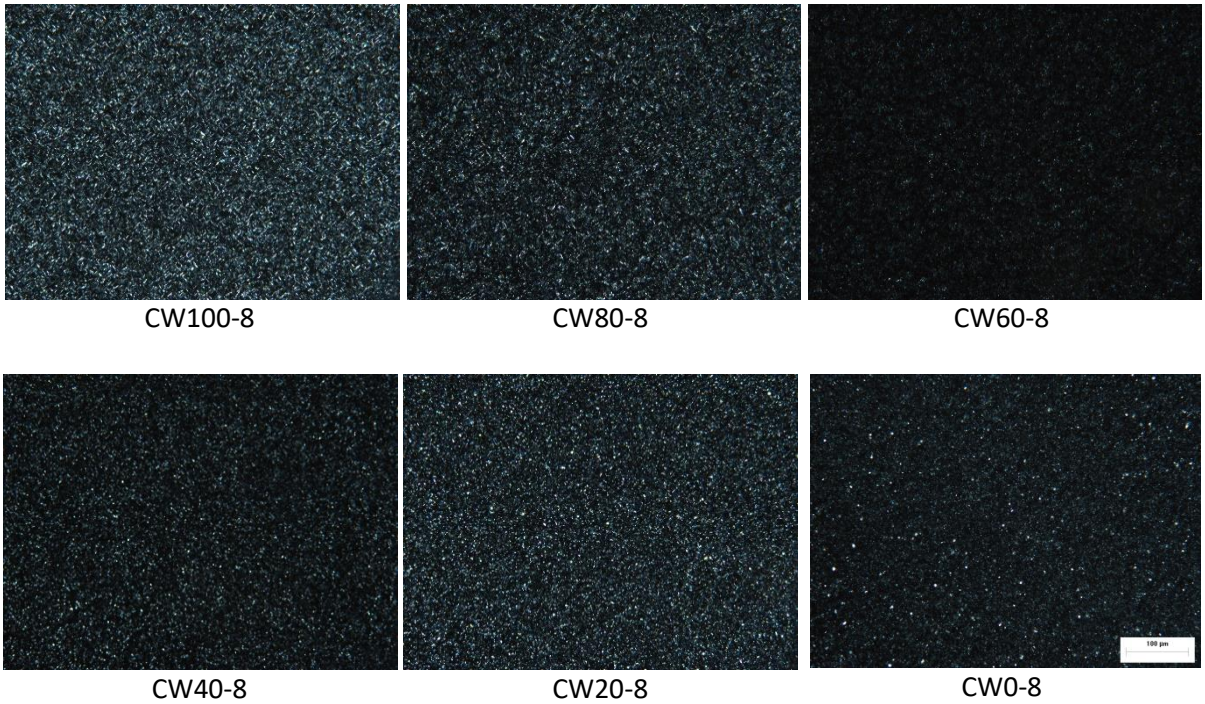



*Figura 16 Imagens obtidas por microscopia de luz polarizada de oleogéis de óleo de girassol alto oleico estruturado por cera de candelilla (CW) e monoestearato de sorbitana (SMS) em concentração de 8% (m/m), armazenados por 24h a 20 °C. A barra representa 100 micrômetros.*

## 5.7 CONSISTÊNCIA DOS BIGÉIS

As consistências obtidas a 20 °C das emulsões que se apresentaram na forma de gel nesta temperatura estão mostradas na Tabela 18. Quanto à os bigeis com menos de 80% de oleogel, não foi atingida a consistência suficiente para ser medida exceto por XG60. A cor de todos os bigeis elaborados, foi branca. O XG80 apresentou espuma. Os bigéis que atingiram maior consistência foram os preparados com uma fração de 80% de oleogel e a fração aquosa estruturada com goma xantana (X80) e com uma mistura de gomas guar e xantana (XG80) . Todos os bigeis foram muito suaves não espalháveis segunda classificação de Haighton, e tiveram menor consistência que CW60-4. Da Silva, Arellano, Martini; (2018) estudaram um emulgel com 6% de agentes estruturantes, sendo estes: cera de candelilla, monoglicerido e "*hard fat*" de óleo de crambe na mesma proporção, HOSO e variações de 1 a 30% de água, formados a 25˚C. Os autores concluíram que com percentagens menores de 20% de água a firmeza do emulgel foi maior que a firmeza do oleogel. Desse modo, se neste estudo houvesse sido usada uma concentração de fase aquosa menor que 20%, os bigeis adquiririam uma consistência satisfatória. Segundo Da Silva, Arellano, Martini; 2018 as gotas de água do emulgel

dificultam a cristalização do oleogel, diminuindo os pontos de contacto existentes entre os cristais do oleogel. Também, a presencia de gotas de água grandes pode tornar o bigel mais suave.

Segundo Toro-Vazquez, et al., (2013) há estudos onde perceberam uma diminuição da consistência dos bigeis comparado com os oleogéis, quando usado um surfactante. Exemplos destes usaram 12HSA, Beta sitoesterol e gamma orizanol. Mas na emulsão estudada por Toro-Vazquez, et al., (2013) composta por o oleogel com 0,5,1,2,3 e 4% de CW; 0, 0,25, 0,5% de monogliceridios e óleo de cártamo e 20% de água. Detectaram que com mais de 2% de CW a emulsão tornou-se um gel, independentemente da concentração dos monoglicerídeos. No presente estudo os bigeis com 20% de água feito com oleogel CW60-4 de 4% no total de agente estruturante compreendido por 2.4% de CW e 1.6% de SMS também se tornou um gel. Os dados entre as duas emulsões não podem ser comparados já que foram medidas com métodos diferentes.

Em relação a estabilidade segunda separação de fases por meio de tempo os bigeis que separaram depois de um dia foi o G20, e depois de uma semana G40. Os bigeis preparados com goma Xantana (X) e a mistura de xantana com goma guar (XG) se mantiveram estáveis. A separação de fases também foi observada por Toro-Vazquez, et al., (2013) depois de um dia. Eles usaram um homogeneizador a alta pressão a 65°C, 3 vezes e precisaram mudar o método inicial pelas precipitações ocorridas, portanto decidiram controlar a temperatura de resfriamento para beneficiar a cristalização da fase oleosa, por meio de um banho maria configurado a 31 ou 33°C obtendo 45°C na emulsão. No presente estudo, a temperatura de cristalização também foi controlada, usando banho-maria com gelo atingindo a temperatura aproximada de 40°C em comparação com a temperatura inicial de 80°C. Hwang (2016) comentou que na fabricação de margarinas, substituindo a fase oleosa por oleogeis de CW, cera de arroz e cera de girassol. Resultados promissórios foram obtidos com as duas últimas. Contudo a margarina preparada com CW apresentou separação de fases. Sendo assim, neste estudo o processo de preparação e a presença das gomas permitiu a estabilidade. Porém a concentração usada de agentes estruturantes no bigel foi insuficiente para atingir um sistema satisfatoriamente espalhável ou para observar o aumento de consistência em comparativa com o oleogel.

| Amostra | Consistência |
|---|---|
| CW60-4 | 164,5 ± 1,5 |
| X80 | 145,71 ± 11,78 |
| G80 | 26,92 ± 4,35 |
| XG80 | 143,33 ± 8,06 |
| XG60 | 93,8 ± 1,85 |

*Tabela 18 Consistência dos bigéis preparados com o oleogel CW60-4*

# 6 CONCLUSÕES PARCIAIS

O formato dos diagramas de fases qualitativos para os oleogéis mistos sugerem que CW e SMS apresentaram um efeito de gelificação complementar em HOSO. As análises térmicas mostraram que o oleogel contendo apenas SMS iniciou a cristalização em temperatura próxima à de SMS puro, 42,92 e 45,09 °C, respectivamente. No caso do oleogel contendo apenas CW, a cristalização da cera sofreu um deslocamento muito maior, de 62,22 °C na cera pura para 38,21 °C na cera presente no oleogel. Portanto, considerando que SMS inicia o fenômeno de cristalização antes de CW, este pode servir como "template" ou molde para a cristalização posterior de CW, mudando seu hábito cristalino. Por sua vez, os oleogéis mistos, de forma geral, apresentaram diminuição nas temperaturas de início da cristalização em função do aumento do teor de SMS na mistura, ou seja, a presença dos dois AEs simultaneamente provocou atraso no início deste fenômeno, sugerindo que um AE pode dificultar a cristalização do outro. Com relação à fusão, o aumento nas temperaturas dos eventos de fusão ocorreu em função da maior proporção de CW na mistura, ou seja, a presença dos dois AEs também parece ter dificultado a fusão de sua rede cristalina durante o aquecimento. Os oleogéis com 8% de concentração e proporção de 60, 80 e 100% de CW apresentaram fusão em temperaturas próximas à corporal, o que é interessante do ponto de vista da palatabilidade de um oleogel quando utilizado na formulação de um produto alimentício. Este comportamento de fusão dos oleogéis se reflete em sua consistência. Nos experimentos de otimização, os oleogéis mistos contendo 8 e 4% de AE apresentaram maior consistência com proporção de 79-89% de CW às temperaturas de 5 e 10 °C. Este comportamento sugere que a presença de SMS, apesar de ter retardado o início da cristalização, interveio na construção de uma estrutura mais forte, que demorou mais para fundir. A capacidade de retenção de óleo se mostrou adequada (99%) nas amostras contendo mais de 1% de AE e com mais de 40% de CW. Nas imagens obtidas por PLM, foi observada uma variedade de tamanho de cristais,

sugerindo que cada componente do oleogel formou um tipo de cristal, os quais estão coexistindo e interagindo, assim como observado na análise térmica e na consistência. Com a elaboração de bigéis, foi notado que, para obter um produto satisfatoriamente espalhável ou para observar o aumento de sua consistência em comparação com o oleogel isoladamente, é necessária uma concentração maior do que 4% de AE no oleogel e/ou a adição de menos de 20% de água na formulação total. A estabilidade dos bigéis foi beneficiada pela goma xantana e pela mistura de 2:1 de goma xantana e goma guar na concentração de 0,3%.

# 7 CONCLUSÃO FINAL

A partir dos resultados obtidos neste estudo, é possível concluir que a formulação da fase sólida de oleogéis se faz necessária, envolvendo a escolha de dois ou mais agentes estruturantes combinados em proporções tais que resultem em um efeito sinérgico no que diz respeito à estruturação da fase líquida. Dessa forma, é possível reduzir as limitações de ordem sensorial das ceras, em especial da cera de candelilla, bem como reduzir custos com essas matérias-primas, já que é possível promover a estruturação desejada utilizando concentrações menores de agentes estruturantes. A tecnologia dos bigéis poderia reduzir ainda mais essas concentrações por meio da estruturação adicional da fase aquosa, o que seria vantajoso na formulação de alimentos, já que nesses sistemas as fases aquosa e lipídica costumam coexistir. Dessa forma, o desenvolvimento de alimentos com teores reduzidos de gorduras saturadas e ao mesmo tempo livres de gorduras *trans* se faz possível com a formulação de oleogéis, o que poderá contribuir para melhorar a qualidade nutricional dos alimentos industrializados oferecidos à população.

# 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o efeito das taxas de resfriamento sobre as propriedades físicas dos oleogéis.
- Estudar o efeito do tempo de armazenamento, bem como das ciclagens de temperatura ao longo do tempo, sobre as propriedades físicas dos oleogéis.

- Estudar a aplicação dos oleogéis como sistema zero-trans/low-sat por meio de parcerias para detectar as necessidades na indústria, como em “shortenings”, margarina, sorvete, pão, biscoito e bolo.

# 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


AAKO. Material Safety Data Sheet Candelilla Wax, AAKO, 2009. Disponível em: <https://www.aako.nl/uploads/bestanden/c4ec2447-19f3-47db-bbc6-7a2829c6ba16/popup>. Acesso em: 20 nov. 2017.

ANVISA, Agência Nacional de vigilância sanitária, ALIMENTOS EM DEBATE, Em foco: embalagens, produtos integrais e gordura *trans*. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/noticias/-/asset_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/em-foco-embalagens-produtos-integrais-e-gordura-trans/219201, Acesso em: 18/03/2019.

ANVISA, Agência Nacional de vigilância sanitária, RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA –RDC Nº 8, DE 6 DE MARÇO DE 2013 (Publicada em DOU nº 46, de 8 de março de 2013).

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC n. 360 Aprova regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 2003.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC n. 54 Resolução da diretoria colegiada– RDC Nº 54, *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 2012.

AOCS, American Oil Chemists´ Society. *Official methods and recommended practices of the AOCS.* 4ª.ed. Champaign, 2009.

BORREANI, J.; HERNANDO, I.; SALVADOR, A.; QUILES, A. New hydrocolloid based emulsions for replacing fat in panna cottas a structural and sensory study, J Sci Food Agric, v.97. p.4961-4968, 2017.

BEMER, H.L.; LIMBAUGH, M.; CRAMER, E.D.; HARPER, J.W.; MALEKY, F.; Vegetable organogels incorporated in cream cheese products, *Food Research International*, v.85, p.67-75, 2016.

BHATTACHARYA, K.; *Speciality oils and their applications*. In: GUNSTONE, F.D. Modifying lipids for use in food. Abington Hall:Woodhead Publishing Limited, Cap.22, p.539-566 2006.

BLACH, C.; GRAVELLE, A.J.; PEYRONEL, F.; WEISS, J.; BARBUT, S.; MARANGONI, A., Revisiting the crystallization behavior of stearyl alcohol: stearic acid (SO: SA) mixtures in edible oil, *RSC advances,* v.6, p. 81151, 2016, DOI: 10.1039/c6ra15142f

BLAKE, A.I.; MARANGONI, A.G. The effect of shear on the microstructure and oil binding capacity of wax crystal networks. *Food Biophysics*, v.10, n.4, p.403–415, 2015a.

BLAKE, A.I.; MARANGONI, A.G. The use of cooling rate to engineer the microstructure and oil binding capacity of wax crystal networks. *Food Biophysics,* 2015. DOI 10.1007/s11483-015-9409-0 p.456-465.

BLAKE, A.I.; MARANGONI, A.G. Factors affecting the rheological properties of a structured cellular solid used as a fat mimetic, *Food Research International*, v.74, p.284-293, 2015.

BLAKE, A.I.; TORO-VAZQUEZ J.F.; HWANG, H. Edible Oleogels: Structure and Health Implications, Chapter 6 Wax Oleogels, p.133-172, 2018.

BRASIL. Atividade Legislativa. Projeto de lei do Senado no.478, de 2015. Senado Federal. 19 de maio 2017. Disponível em: https://www25.senado.leg.br/web/atividade/materias/-/materia/122314. Acceso em: 30 abril 2018.

CERQUEIRA, M.A.; FAZOLIN, L.H.; PICONE, C.S.F.; PASTRANA, L.M.; CUNHA, R.L.; VICENTE, A.A.; Structural and mechanical properties of organogels: Role of oil and gelator molecular structure, *Food Research International,* v.96, p.161-170, 2017.

CHAVES, F.K; BARRERA-ARELLANO, D.; RIBEIRO, A.P. Potential application of lipid organogels for food industry. *Food Research International,* v.105, p.863-872, 2018.

CHIVERO, P.; GOHTANI, S.; YOSHII, H.; NAKAMURA, A. Effect of xanthan and guar gums on the formation and stability of soy soluble polysaccharide oil-in-water emulsions, *Food Research International,* v.70, p.7-14, 2015.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. The codex alimentarius. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/004/y2774e/y2774e04.htm>.

CRODA. Spantmseries Sorbitan esters Canadacroda, 2009. Disponível em: <https://www.ulprospector.com/documents/980820.pdf?bs=1832&b=37094&st=1&r=la&ind=personalcare>. Acesso em: 14 nov. 2017.

DA SILVA, S.L.; AMARAL, J.L.; RIBEIRO, M.; SEBASTIAO, E.E.; VARGAS, C.; FRANZEN, F.L.; SCHNEIDER, G.; LORENZO, J.M.; FRIES, L.L.M.; CICHOSKI, A.J.; BASTIANELLO CAMPAGNOL, P.C.B. Fat replacement by oleogel rich in oleic acid and its impact on the technological, nutritional, oxidative, and sensory properties of Bologna-type sausages, *Meat Science*, v.149, p.141-148, 2019.

DA SILVA, S.L.; ARELLANO, D.B.; MARTINI, S. Physical properties of candelilla wax, monoacylglycerols, and fully hydrogenated oil oleogels, Journal of the American Oil Chemists Society, v.95, p.797-811, 2018. DOI 10.1002/aocs.12096.

DA SILVA, S.L.; ARELLANO, D.B; MARTINI, S. Effect of water addition on physical properties of emulsion gels, *Food Biophysics*, v.14, p.30-40, 2019. DOI: 10.1007/s11483-018-9554-3.

DASSANAYAKE, L.S.K.; KODALI, D.R.; UENO, S. Formation of oleogels based on edible lipid materials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v.16, p.432–439, 2011.

DAVIDOVICH-PINHAS, M.; BARBUT, S.; MARANGONI, A. G. The role of surfactants on ethylcellulose oleogel structure and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, v.127, p.355–362, 2015.

DOMINGUES, M.A.F.; RIBEIRO, A.P.B.; KIECKBUSCH, T.G.; GIOIELLI, L.A.; GRIMALDI, R.; CARDOSO, L.P.; GONÇALVES, L.A.G. Advances in Lipids Crystallization Technology. In: MASTAI, Y., **Advanced Topics in Crystallization**, http://dx.doi.org/10.5772/58651, Publicado por In Tech, Croatia, ISBN 978-953-51-2125-1, capitulo 5, p.105-114, 2015.

DRAPER, E.R.; ADAMS, D.J. How should multicomponent supramolecular gels be characterized? *Chemical Society Reviews*, v.47, p.3395-3405, 2018. DOI 10.1039/c7cs00804j.

DUIJIN, G.V. Technical aspects of *trans* reduction in margarines. *Oilseeds & fats, Crops and Lipids*, v.7, p.95-98, 2000.

FAO, Codex Alimentarius. Fats, Oils and Related Products, 2.Ed, v.8, p.2. Disponível em: http://www.fao.org/docrep/004/y2774e/y2774e04.htm#bm4. Acesso em: 02 de maio de 2017.

FAO, Global and regional food consumption patterns and trends. Disponível em: http://www.fao.org/docrep/005/ac911e/ac911e05.htm. Acesso em: 06 de março de 2017.

FDA U.S. Food and Drug Administration. Final Determination Regarding Partially Hydrogenated Oils (Removing *Trans* Fat), Disponível em: https://www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/FoodAdditivesIngredients/ucm449162.htm. Acesso em: 18 março 2018.

FEATHERSTON, S**., A complete course on canning and related processes**, vol. 2 Microbiology, packing, Edição 14., Cambrige, Waltham, Kindligton: Woodhead publishing, Elsevier, HACCP and ingredients, Chapter 8 Ingredients used in the preparation of canned foods, Water soluble gums (Hydrocolloids), Xanthan gum, ,ISBN (online) 978-0-85709-686-9 2015, p 185,186.

FERREIRA, A.B.; LANFER-MARQUEZ, U.M. Legislação brasileira referente à rotulagem nutricional de alimentos. *Revista de Nutrição,* v.20, p.83-93, 2007.

FLORENCE, A.C.R.; OLIVEIRA, R.P.S; SILVA, R.C.; SOARES, F.; GIOIELLI, L.A.; OLIVEIRA, M.N. Organic milk improves *Bifidobacterium lactis* counts and bioactive fatty acids contents in fermented milk. *LWT - Food Science and Technology v. 49, p. 89- 95,* 2012.

GARCIA, R.K.; GANDRA, K.M.; BARRERA-ARELLANO, D. Development of a zero *trans* margarine from soy bean-based interesterified fats formulated using artificial neural networks. *Grasas y Aceites*, p.521-530, 2013.

GRANT, D.L. Candelilla wax, first draft. WHO food additive series 30, Disponível em: http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v30je12.htm. Acesso em: 27 abril 2018.

GROMPONE, M.A.; Sunflower Oil, In: SHAHIDI, F. **Bailey´s Industrial Oil and Fat Products**, 6.Ed, Hodoboken: John Wiley & Sons, 2005. v. 2, pp. 655-659.

GUNSTONE, F.D. Modification processes and food uses. In: GUNSTONE, F.D.; HARDWOOD, J.L.; DIJKSTRA, A.J. **The Lipid Handbook**, 3.Ed., Boca Raton: CRC Press, 2007. p.300-304.

GUNSTONE, F.D. Physical properties: structural and physical characteristics. In: GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; DIJKSTRA, A.J. **The Lipid Handbook**, 3.Ed., Boca Raton: CRC Press, 2007. p.471-490.

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

HELDMAN, D.R.; LUND, D.B.; SABILOV, C.; Phase Transitions of Carbohydrates, Lipids and Proteins. In: Roos, Y.H., **Handbook of Food Engineering**, Ed.3, Boca Raton: CRCpress, 2018. p.518.

HOOPER, L.; SUMMERBELL, C.; THOMPSON, R.; SILLS, D.; ROBERTS, F.; MOORE, H.; SMITH, G.D.; Reduced or modified dietary fat for preventing cardiovascular disease. *Europe PMC* Founders Group, Cochrane Dataabase Syst Rev. v.7, 2011. DOI: 10.1002/14651858.CD002137. Disponível em: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21735388

HUGHES, N.E; MARANGONI, A.G; WRIGHT, A.J.; ROGERS, A.; RUSH, J.W.E. Potential food applications of edible oil organogels. *Trends in Food Science and Technology*, v.20, p.470-480, 2009.

HWANG, Organogels of vegetable oil with plat wax. , AOCS the American Oils Chemists' Society, 2016. Disponível em: https://www.aocs.org/stay-informed/inform-magazine/featured-articles/organogels-of-vegetable-oil-with-plant-wax-january-2016. Accesso em: 10 agosto 2019.

JANA, S., MARTINI, S., Phase Behavior of Binary Blends of Four Different Waxes, J Am Oil Chem Soc, V.93, p. 543-554, 2016, DOI 10.1007/s11746-016-2789-6

JOYNER, N.T. **The plasticizing of edible fats**, AOCS: Louisville, 1953. DOI: 10.1007/BF02641692.

KADHUM, A.A.H.; SHAMMA, N. Edible lipids modification processes: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v.57, p. 48-58, 2017

KARDASH, E.; TUR, Y.I. Acid value determination in vegetable oils by indirect titration in aqueous-alcohol media. *Croatica Chemica Acta*, v.78, p.99-103, 2005.

KLONOFF, D.C. Replacements for *trans* fats: Will there be an oil shortage? *Journal of Diabetes Science and Technology*, v.3, p.415-422, 2007. DOI: 10.1177/193229680700100316.

LI, J.M.; NIE, S.P. The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. *Food Hydrocolloids,* v.53, p.46-61, 2016.

MARANGONI, A.G.; ACEVEDO, N.; MALEKY, F.; CO, E.; PEYRONEL, F.; MAZZANTI, G.; QUINN, B.; PINK, D. Structure and functionality of edible fats. *Soft Matter*, v.8, p.1275-1300, 2012.

MARTINS, A.J.; CERQUEIRA, M.A.; FASOLIN, L.H.; CUNHA, R.L.; VICENTE, A.A. Beeswax organogels: Influence of gelator concentration and oil type in the gelation process. *Food Research International*, v.84, p.170-179, 2016.

MENAA, F.; MENAA, A.; TRETON, J.; MENAA, B. Technological approaches to minimize industrial *trans* fatty acids in foods. *Journal of Food Science*, v.78 (3), p.77-86, 2013. DOI: 10.1111/1750-3841.12055.

MENEZES, R.S.; LELES, I.I.G.; SOARES, A.T.; BRANDAO, P.I., FRANCO, M.; ANTONIOSI FILHO, N., Avaliação da potencialidade de microalgas dulcícolas como fonte de matéria-prima graxa para a produção de biodiesel, *Quimica Nova*, v.36, p.10-15, 2013.

MORALES-RUEDA, J.A.; DIBILDOX-ALVARADO, E.; CHARÓ-ALONSO, M.A.; WEISS, R.G.; TÓRO-VÁZQUEZ, J.F. Thermo-mechanical properties of candelilla wax and dotriacontane organogels in safflower oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.111, p.207–215, 2009.

MURDAN, S.; GREGORIADIS, G.; FLORENCE, A.T. Novel sorbitan monostearate organogels. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.88, p.608-614, 1999.

NARINE, S.S.; MARANGONI, A.G. Relating structure of fat crystal networks to mechanical properties: A review. *Food Research International*, v.32, p.227-248, 1999.

NASSU, R.T.; GONÇALVES, L.A.G. Determination of melting point of vegetable oils and fats by differential scanning calorimetry (DSC) technique. *Grasas y Aceites*, v.50, n.1, p.16-52, 1999.

NIH, National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Sorbitan, monooctadecanoate, CID=16218600. Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16218600. Acesso em 20 de março de 2019.

OGUTCU, M.; ARIFOGLU, N.; YILMAZ, E. Preparation and characterization of virgin olive oil-beeswax oleogel emulsion products. *Journal of American Oil Chemists Society*, v.92, p.459-471, 2015. DOI 10.1007/s11476-015-2615-6.

OKURO, P.K; TAVERNIER, I.; SINTANG, M.D.; SKIRTACH, A.G.; VICENTE, A.A.; DEWETTINCK, K.; CUNHA, R.L. Synergistic interactions between lecithin and fruit wax in oleogel formation. *Food & Function*, v.9, p.1755-1767, 2018.

OLIVEIRA, G.; STAHL, M.A.; RIBEIRO, A.P.B; GRIMALDI, R.; CARDOSO, L.P.; KIECKBUSCH, T.G.; Developent of zero *trans*/low sat fat systems structured with sorbitan monostearate and fully hydrogenated canola oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.117, p.1762-1771, 2015. DOI 10,1002/ejilt,201400559.

OMS. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE. WHO plan to eliminate industrially-produced *trans*-fatty acids from global food supply. Disponível em: https://www.who.int/news-room/detail/14-05-2018-who-plan-to-eliminate-industrially-produced-trans-fatty-acids-from-global-food-supply. Acesso em: 28 de março de 2019.

PANAGIOTOPOULOU, E.; MOSCHAKIS, T.; KATSANIDIS, E. Sunflower oil organogels and organogel oil-in-water emulsion (part II): Implementation in Frankfurter sausages. *Food Science and Technology*, v.73, p.351-356, 2016.

PATEL, A.R. A colloidal gel perspective for understanding oleogelation. *Current Opinion in Food Science*, v.15, p.1-7, 2017.

PATEL, A.R.; DEWETTINCK, K. Comparative evaluation of structured oil systems: Shellac oleogel, HPMC oleogel, and HIPE gel. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.117, p.1772-1781, 2015.

PATEL, A.R.; DEWETTINCK, K. Edible oil structuring: an overview and recent updates. *Food & Function*, v.7, p.20-29,144-147, 2016. DOI: 10.1039/c5fo01006c.

PATEL, A.R. General considerations and future trends. In:_____ .**Alternative Routes to Oil Structuring**, Springer International Publishing, DOI10.1007/978-3-319-19-19138-9_6. USA:Madison, 2015. Cap.6, p.63-69

PÉREZ-MONTERROZA, E.; CIRO-VELÁSQUEZ, H.J. Study of the crystallization and polymorphic structures formed in oleogels from avocado oil. *Revista Facultad Nacional de Agronomía*, v.69, n.2, p.7945-7954, 2016.

PERNETTI, M.; MALSSEN K.F.V.; FLOTER, E.; BOT, A. Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v.12, p.221-223, 2007. DOI: 10.1016/j.cocis.2007.07.002.

REENA, M.B.; LOKESH, B.R. Hypolipidemic effect of oils with balanced amounts of fatty acids obtained by blending and interesterification of coconut oil with rice bran oil or sesame oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.55, n.25, p.10461-10469, 2007.

RIBEIRO, M.D.M.M; MING C.C.; SILVESTRE I.M.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G. Comparison between enzymatic and chemical interesterification of high oleic sunflower oil and fully hydrogenated soybean oil, *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.119, p. 1500473, 2017.

ROCHA, J.C.B.; LOPES, J.D.; MASCARENHAS, M.C.N.; ARELLANO, D.B.; GUERREIRO, L.M.R.; CUNHA, R.L. Thermal and rheological properties of organogels formed by sugarcane or candelilla wax in soybean oil. *Food Research International*, v.18, p.114-121, 2014.

RODRIGUES, J.N.; MANCINI-FILHO, J.; TORRES, R.P.; GIOIELLI, L.A. Caracterização físico-química de creme vegetal enriquecido com ésteres de fitosterois. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v.40, n.4, p.505-520, 2004.

ROGERS, M.A., STROBER, T., BOT. A., TORO-VAZQUEZ, J.F., STORTZ, T., MARANGONI, A.G., Edible oleogels in molecular gastronomy. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, v.2, p.22-31, 2014.

ROGERS, M.A. Hansen solubility parameters as a tool in the quest for new edible oleogels. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.95, p.393-405, 2018. DOI 10.1002/aocs.12050.

ROGERS, M.A. Novel structuring strategies for unsaturated fats – Meeting the zero-*trans*, zero-saturated fat challenge: A review, *Food Research International*, v.42, p. 747–753, 2009.

SAHA, B.; BHATTACHARYA, S., Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review, *J Food Sci Technol,* V.47, p. 587-597, DOI 10.1007/s13197-010-0162-6, 2010

SCRIMGEOUR, C.M. Chemistry of Fatty Acids In: SHAHIDI, F. **Bailey´s Industrial Oil and Fat Products**, 6th ed., New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. v.2, p.1-39.

SCRIMGEOUR, C.M. Fatty acid and lipid structure. In: GUNSTONE, F.D.; HARDWOOD, J.H.; DIJKSTRA, A. **The Lipid Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2007. p.1-28.

SINGH, V.K.; BANERJEE, I.; AGARWAL, T.; PRAMANIK, K.; BHATTACHARYA, M.K.; PAL, K. Guar gum and sesame oil based novel bigels for controlled drug delivery. *Colloids and Surfaces B - Biointerfaces*, v.123, p.582-592, 2014.

SINGH, A.; AUZANNEAUB F.-I.; ROGERS M.A. Advances in edible oleogel technologies: A decade in review. *Food Research International*, v.97, p.307-317, 2017.

SINTANG, M.D.; RIMAUX, T.; VAN DE WALLE R.T.; KOEN D.D.; ASHOK P.R. Oil structuring properties of monoglycerides and phytosterols mixtures. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.119, p. 1500517(1 de 14), 2017.

SIRAJ, N., Shabbir, M.A., AHMAD, T., SAJJAD A., KHAN, M.R., KHAN, M.I., BUTT, M.S., Organogelators as a saturated fat replacer for structuring edible oils. *International Journal of Food Properties*, v.18, p. 1973-1989, 2015. DOI: 10.1080/10942912.2014.951891

STAHL, A.M.; MASUCHI, H.M.; GRIMALDI, R.; CARDOSO, P.L.; RIBEIRO, B.A.P. Structuration of lipid bases with fully hydrogenated crambe oil and sorbitan monostearate for obtaining zero-*trans*/low-sat fats. *Food Research International*, v.102. p. 61-72, 2018.

TORO-VÁZQUEZ, J.F.; DIBILDOX-ALVARADO, E.; ALONSO-MACIAS, M.; GONZALES-CHAVES, M.M. Thermal and textural properties of organogels developed by candelilla wax in safflower oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.84, p.989-1000, 2007. DOI: 10.1007/s11746-007-1139-0.

TORO-VÁZQUEZ, J.F.; MAURICIO-PÉREZ, R.; GONZÁLEZ-CHÁVEZ, M.M.; SÁNCHEZ-BECERRIL, M.; ORNELAS-PAZ, J.J.; PÉREZ-MARTÍNEZ, J.D. Physical properties of organogels and water in oil emulsions structured by mixtures of candelilla wax and monoglicerides. *Food Research International*, v.54, p.1360-1368, 2013.

USDA, United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Branded Food Products Database, Full Report (All Nutrients): 45211576, PEANUT OIL, UPC: 085239010525, Revisado em julho 2018.

VACKLAVIK, V.; CHRISTIAN, E. Fats in Food. In: _____**Essencials of food science**. 4. edição, New York: Springer, 2014. DOI: 10.1007/978-1-4614-9138-5_13. Cap. 4, posição 7007-8290

VACKLAVIK, V.; CHRISTIAN, E. Food Emulsions and Foams. In: ____**Essencials of food science**. 4. edição, New York: Springer, 2014. DOI: 10.1007/978-1-4614-9138-5_13. Cap. 13, posição 7007-8290,

WHITEHURST R.J. Hydrophile lipophyle balance, **Emulsifiers in Food Technology**, Oxford, Iowa, Victoria: Blackwell Publishing Ltd, 2004. p.237-238

YILMAZ, E.; OK, S. Edible Applications of Wax-based Oleogels. In: Patel, A.R. **Edible Oil Structuring**: **Concepts, Methods and Applications**, Belgium: RSC Publishing, The Royal Society of Chemistry, 2018. p.217-249.

YILMAZ, E.; OGUTCU, M. Comparative analysis of olive oil organogels containing bees wax and sunflower wax with breakfast margarine. *Journal of Food Science,* v.79, p. E1732-8, 2014. DOI 10.1111/1750-3841.12561.

ZETZL, A.K.; MARANGONI, A.G. Structured oils and fats (organogels) food ingredient and nutraceutical delivery systems. *Encapsulation Technologies and Delivery Systems for Food Ingredients and Nutraceuticals*, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, v.13, p.392-411, 2012. DOI: 10.1533/9780857095909.3.392.

# 10 ANEXOS

## Anexo I

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**
**Faculdade de Ciências Farmacêuticas**
Secretaria de Pós-Graduação

**Informações para os Membros de Bancas Julgadoras de Mestrado/Doutorado**

1. O candidato fará uma apresentação oral do seu trabalho, com duração máxima de trinta minutos.

2. Os membros da banca farão a arguição oral. Cada examinador disporá, no máximo, de trinta minutos para arguir o candidato, exclusivamente sobre o tema do trabalho apresentado, e o candidato disporá de trinta minutos para sua resposta.

2.1. Com a devida anuência das partes (examinador e candidato), é facultada a arguição na forma de diálogo em até sessenta minutos por examinador.

3. A sessão de defesa será aberta ao público.

4. Terminada a arguição por todos os membros da banca, a mesma se reunirá reservadamente e expressará na ata (relatório de defesa) a aprovação ou reprovação do candidato, baseando-se no trabalho escrito e na arguição.

4.1. Caso algum membro da banca reprove o candidato, a Comissão Julgadora deverá emitir um parecer a ser escrito em campo exclusivamente indicado na ata.

4.2. Será considerado aprovado o aluno que obtiver aprovação por unanimidade ou pela maioria da banca.

5. Dúvidas poderão ser esclarecidas junto à Secretaria de Pós-Graduação: pgfarma@usp.br, (11) 3091 3621.

São Paulo, 05 de maio de 2017.

Prof. Dr. João Roberto Oliveira do Nascimento
Presidente da CPG/FCF/USP

Av. Prof. Lineu Prestes, 580, Bloco 13 A - Cidade Universitária - CEP 05508-900 - São Paulo - SP
Fone: (11) 3091 3621 - Fax (11) 3091 3141 – e-mail: pgfarma@usp.br

**Anexo II**

**DECLARAÇÃO**

Declaramos para os devidos fins que o presente trabalho de pesquisa dispensa análise do Comitê de Ética em Pesquisa e/ou Comitê de Ética em Experimentação Animal e/ou da Comissão Interna de Biossegurança – CIBio.

Cordialmente,

_____ _____

Marsia Dolores Serrano Sansón

Profa. Dra. Juliana Neves Rodrigues Ract

Depto. Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica

## Anexo III

Janus - Sistema Administrativo da Pós-Graduação

**Universidade de São Paulo**
**Faculdade de Ciências Farmacêuticas**
**Documento sem validade oficial**
**FICHA DO ALUNO**

**9133 - 10116220/2 - Marsia Dolores Serrano Sansón**

| | |
|---|---|
| **Email:** | marsiasanson@usp.br |
| **Data de Nascimento:** | 14/05/1988 |
| **Cédula de Identidade:** | CIEE - 24559-01 - Ministério das Relações Exteriores |
| **Local de Nascimento:** | México |
| **Nacionalidade:** | Mexicana |
| **Graduação:** | Licenciado em Nutrição - Universidad Vasco de Quiroga - México - 2011 |

| | |
|---|---|
| **Curso:** | Mestrado |
| **Programa:** | Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica |
| **Área:** | Tecnologia de Alimentos |
| **Data de Matrícula:** | 16/05/2017 |
| **Início da Contagem de Prazo:** | 16/05/2017 |
| **Data Limite para o Depósito:** | 13/09/2019 |
| **Orientador:** | Prof(a). Dr(a). Juliana Neves Rodrigues Ract - 16/05/2017 até o presente. Email: julianaract@usp.br |
| **Proficiência em Línguas:** | Inglês, Aprovado em 16/05/2017<br>Português, Aprovado em 04/07/2017 |
| **Prorrogação(ões):** | 120 dias<br>Período de 16/05/2019 até 13/09/2019 |
| **Data de Aprovação no Exame de Qualificação:** | Aprovado em 04/07/2018 |
| **Data do Depósito do Trabalho:** | |
| **Título do Trabalho:** | |
| **Data Máxima para Aprovação da Banca:** | |
| **Data de Aprovação da Banca:** | |
| **Data Máxima para Defesa:** | |
| **Data da Defesa:** | |
| **Resultado da Defesa:** | |
| **Histórico de Ocorrências:** | Primeira Matrícula em 16/05/2017<br>Prorrogação em 15/04/2019 |

Aluno matriculado no Regimento da Pós-Graduação USP (Resolução nº 6542 em vigor de 20/04/2013 até 28/03/2018).
**Última ocorrência:** Matrícula de Acompanhamento em 15/07/2019
**Impresso em:** 09/09/2019 16:12:44

Janus - Sistema Administrativo da Pós-Graduação

**Universidade de São Paulo**
**Faculdade de Ciências Farmacêuticas**
**Documento sem validade oficial**
**FICHA DO ALUNO**

**9133 - 10116220/2 - Marsia Dolores Serrano Sansón**

| Sigla | Nome da Disciplina | Início | Término | Carga Horária | Cred. | Freq. | Conc. | Exc. | Situação |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| FBT5781-5/1 | Culturas Probióticas: Aplicações Tecnológicas (1) | 09/08/2016 | 15/09/2016 | 60 | 4 | 100 | A | N | Concluída |
| FBT5735-7/3 | Modificação Industrial de Óleos e Gorduras | 16/05/2017 | 19/06/2017 | 75 | 5 | 100 | A | N | Concluída |
| FBT5785-4/3 | Tecnologia de Produtos com Alto Teor Lipídico | 21/08/2017 | 24/09/2017 | 75 | 5 | 100 | A | N | Concluída |
| FBT5790-1/1 | Desenvolvimento de Lipídeos como Alimentos Funcionais e Nutracêuticos | 04/10/2017 | 09/11/2017 | 45 | 3 | 100 | A | N | Concluída |
| MPT6007-2/1 | Físico-Química dos Sistemas Coloidais - Nanotecnologia de Processos Industriais (Instituto de Química - Universidade de São Paulo) | 09/10/2017 | 17/12/2017 | 120 | 8 | 100 | A | N | Concluída |
| FBT5776-5/6 | Tópicos Especiais de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica II | 16/10/2017 | 29/10/2017 | 30 | 2 | 100 | A | N | Concluída |
| FBA5905-2/1 | Planejamento Experimental e Análise Multivariada | 27/02/2018 | 19/06/2018 | 60 | 0 | 100 | R | N | Concluída |
| FBT5773-8/1 | Tópicos Especiais em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica | 05/03/2018 | 15/05/2018 | 30 | 0 | - | - | N | Pré-matrícula recusada |
| VPS5717-7/2 | Preparação Pedagógica (Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia - Universidade de São Paulo) | 12/03/2018 | 25/03/2018 | 30 | 0 | - | - | N | Matrícula cancelada |
| FBT5773-8/2 | Tópicos Especiais em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica | 06/08/2018 | 14/10/2018 | 30 | 2 | 100 | A | N | Concluída |

| | Créditos mínimos exigidos | | Créditos obtidos |
|---|---|---|---|
| | Para exame de qualificação | Para depósito da dissertação | |
| **Disciplinas:** | 0 | 25 | 29 |
| **Estágios:** | | | |
| **Total:** | 0 | 25 | 29 |

**Créditos Atribuídos à Dissertação:** 71

**Observações:**

1) Disciplina(s) cursada(s) isoladamente e aceita(s) pelo(a) orientador(a) do(a) candidato(a).

**Conceito a partir de 02/01/1997:**

A - Excelente, com direito a crédito; B - Bom, com direito a crédito; C - Regular, com direito a crédito; R - Reprovado; T - Transferência.

Um(1) crédito equivale a 15 horas de atividade programada.

**Última ocorrência:** Matrícula de Acompanhamento em 15/07/2019
**Impresso em:** 09/09/2019 16:12:44