

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ REITORIA DE PESQUISA E DE PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *Stricto sensu*  
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**GABRIELE FACCINI GAUDÊNCIO**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE OLEOGÉIS ELABORADOS  
COM DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS E AGENTES ESTRUTURANTES  
VISANDO APLICAÇÃO EM ALIMENTOS**

**PONTA GROSSA  
2022**

**GABRIELE FACCINI GAUDÊNCIO**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE OLEOGÉIS ELABORADOS  
COM DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS E AGENTES ESTRUTURANTES  
VISANDO APLICAÇÃO EM ALIMENTOS**

Dissertação apresentada à banca examinadora como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos para o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Marina Tolentino Marinho

**PONTA GROSSA  
2022**

G266 Gaudêncio, Gabriele Faccini  
Desenvolvimento e caracterização de oleogéis elaborados com diferentes  
óleos vegetais e agentes estruturantes visando aplicação em alimentos /  
Gabriele Faccini Gaudêncio. Ponta Grossa, 2022.  
77 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Área de  
Concentração: Ciências e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de  
Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Marina Tolentino Marinho.

1. Planejamento de misturas. 2. Reologia. 3. Estabilidade. 4. Cristalização. I.  
Marinho, Marina Tolentino. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ciências e  
Tecnologia de Alimentos. III.T.

CDD: 664

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus. Dele, por Ele e para Ele são todas as coisas.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) pelo suporte e estrutura em todos meus anos de estudos.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA) pelo suporte ao longo dessa trajetória.

À minha orientadora Dra. Marina Tolentino Marinho por toda atenção, paciência, incentivo e carinho em todos os meus anos dentro da universidade. Levarei para sempre em meu coração!

Às professoras Camila Delinski Bet e Radla Zabian Bassetto Bisinella pela análise térmica e pelo suporte nas interpretações dos dados.

Aos meus colegas de laboratório pela ajuda no decorrer das análises.

À técnica de laboratório Denise Mendes por todo o carinho que emprega para ajudar durante as análises.

À minha família e ao Matheus Malaquias Barboza por serem minha fortaleza, maiores incentivadores e paixão da minha vida.

A todos aqueles que me apoiaram e torceram pelo sucesso deste Mestrado, meu muito  
obrigada!

## RESUMO

A crescente cobrança em reduzir e eliminar as gorduras saturadas e trans, em decorrência da sua relação com doenças cardiovasculares e outras desordens no organismo, tem gerado o desenvolvimento de alternativas às gorduras tradicionalmente empregadas nos processamentos dos alimentos. Mas o grande desafio está em conferir a funcionalidade tecnológica a lipídios ricos em ácidos graxos insaturados, com uma abordagem viável e promissora. Os oleogéis são sistemas compostos por uma base lipídica constituída por óleo estruturado por uma rede tridimensional de agentes estruturantes. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi investigar a influência de diferentes óleos vegetais e agentes estruturantes nos oleogéis formados, definido por suas características físico-químicas, sobre as suas propriedades físicas, térmicas, estruturais e reológicas. Para tanto, foram utilizadas bases lipídicas de óleo de canola (OC) e linhaça (OL), estruturadas com cera de carnaúba (CC), monoestearato de glicerila (MG) e ácido esteárico (AE), por meio de um planejamento de misturas. Oleogéis estruturados com MG e óleo de canola e linhaça levaram 45 e 25 minutos para gelificar, respectivamente, e os oleogéis com AE de 6 a 7 minutos, porém sua capacidade de retenção de óleo foi a menor (89%), o que pode estar relacionado a sua microestrutura em forma de agulha que a difere de todos os outros estruturantes. A cor dos oleogéis foi diretamente influenciada pela coloração do óleo empregado, sendo que formulações com óleo de linhaça tiveram a maior tendência ao amarelo. As misturas de estruturantes com óleo de canola aumentou a temperatura de estabilidade, e as maiores temperaturas *onset* de oxidação foram as que possuíam CC como agente estruturante, chegando a 211°C. Amostras com CC e MG apresentaram maior temperatura de ponto de fluxo de 80°C e 65°C, respectivamente. Por fim, este trabalho contribuiu com a expansão do conhecimento dos sistemas chamados oleogéis, sugerindo que trabalhos futuros pautem as escolhas de matérias-primas para formulação dos oleogéis nas propriedades de seus componentes.

**Palavras-chave:** Planejamento de Misturas. Reologia. Estabilidade. Cristalização.

## ABSTRACT

The growing demand to reduce and eliminate saturated and trans fats due to their relationship with cardiovascular diseases, and other disorders in the body, has generated the development of other alternatives to the fats traditionally used in food processing. But, the great challenge is to give technological functionality to lipids rich in unsaturated fatty acids, but with a viable and promising approach. Oleogels are systems composed of a lipid base constituted by oil structured by a three-dimensional network of structuring agents. Therefore, the objective of this work was to investigate the influence of different vegetable oils and structuring agents in the oleogels formed, defined by their physicochemical characteristics, on their physical, thermal, structural and rheological properties. Oleogels structured with MG and canola and linseed oil take 45 and 25 minutes to gel, respectively, and oleogels with EA take 6 to 7 minutes, but their oil retention capacity is the lowest (89%), which may be related to its needle-shaped microstructure that differs it from all other structurants. The color was directly affected due to the color of the oil used, formulations with linseed oil had the greatest tendency to yellow. The structuring mixtures with canola oil increased the stability temperature, and the highest oxidation onset temperatures were those that had CC as a structuring agent, reached about 211°C. Samples with CC and MG are more stable, presenting a flow point at a temperature close to 80°C and 65°C. Finally, this work contributed to the expansion of knowledge of the systems called oleogels, suggesting that future works guide the choices of raw materials for the formulation of oleogels on the properties of their components.

**Keywords:** Mixture Design. Rheology. Stability. Crystallization.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Estruturas de cristais $\alpha$ , $\beta$ , $\beta'$ .....   | 16 |
| Figura 2: Curva TG do oxalato de cálcio hidratado. ....  | 27 |
| Figura 3: Ilustração esquemática das temperaturas de transição $T_o$ (temperatura inicial ou onset), $T_p$ (temperatura de pico) e $T_f$ (temperatura final). ....   | 28 |
| Figura 4: Oleogéis com diferentes estruturantes e suas misturas utilizando óleo de canola (A) e óleo de linhaça (B). ....  | 37 |
| Figura 5: Resultados da coloração dos oleogéis. ....   | 41 |
| Figura 6: Micrografias dos oleogéis elaborados com óleos de canola e de linhaça com diferentes agentes estruturantes e suas misturas. ....   | 46 |
| Figura 7: Valores do índice de acidez para os oleogéis com óleo de canola (A) e óleo de linhaça (B). ....  | 48 |
| Figura 8: Valores do índice de peróxido para os oleogéis com óleo de canola (A) e óleo de linhaça (B). ....  | 49 |
| Figura 9: Resultados do teste de rampa de temperatura de oleogel com cera de carnaúba (100%). ....   | 56 |
| Figura 10: Resultados do teste de rampa de temperatura de oleogel com monoestearato de glicerila (100%). ....  | 57 |
| Figura 11: Resultados do teste de rampa de temperatura de oleogel com ácido esteárico (100%). ....   | 57 |
| Figura 12: Resultados do teste de rampa de temperatura de oleogel com cera de carnaúba (50%) e monoestearato de glicerila (50%) (F4) e ácido esteárico (50%) e monoestearato de glicerila (50%) (F6). ....   | 58 |
| Figura 13: Resultados do teste de rampa de temperatura de oleogel com cera de carnaúba (50%) e ácido esteárico (50%). ....   | 59 |
| Figura 14: Resultados do teste de rampa de temperatura de oleogel com cera de carnaúba (33%), monoestearato de glicerila (33%) e ácido esteárico (33%). ....   | 60 |
| Figura 15: Gráficos de contorno para os parâmetros de $L^*$ (A), $a^*$ (B), $b^*$ (C), tempo de gelificação (D), temperatura <i>onset</i> (E) em misturas de monoestearato de glicerila (MONO), cera de carnaúba (CERA) e ácido esteárico (ÁCIDO) como agentes estruturantes em óleo de canola. ....                             | 61 |
| Figura 16: Gráficos de contorno para os parâmetros de acidez $D_1$ (A), $D_4$ (B), $D_8$ (C) e $D_{14}$ (D) e de índice de peróxidos $D_{14}$ (E) em misturas de monoestearato de glicerila (MONO), cera de carnaúba (CERA) e ácido esteárico (ÁCIDO) como agentes estruturantes em óleo de canola. ....                         | 64 |
| Figura 17: Gráficos de contorno para os parâmetros de $L^*$ (A), $a^*$ (B) e tempo de gelificação (C) em misturas de monoestearato de glicerila (MONO), cera de carnaúba (CERA) e ácido esteárico (ÁCIDO) como agentes estruturantes em óleo de linhaça. ....  | 66 |
| Figura 18: Gráficos de contorno para os parâmetros de acidez $D_1$ (A), $D_4$ (B), $D_8$ (C) e $D_{14}$ (D) e de índice de peróxidos $D_4$ (E), $D_8$ (F) e $D_{14}$ (G) em misturas de monoestearato de glicerila (MONO), cera de carnaúba (CERA) e ácido esteárico (ÁCIDO) como agentes estruturantes em óleo de linhaça. .... | 67 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1:Planejamento de misturas, com variação no teores de agentes estruturantes. ....  | 32 |
| Tabela 2:Dados referentes a qualidade inicial do óleo de linhaça.....   | 37 |
| Tabela 3:Tempo de gelificação (min) dos oleogéis elaborados com óleos de canola e linhaça com diferentes agentes estruturantes e suas misturas.....   | 38 |
| Tabela 4:Análise de colorimetria para diferentes amostras.....  | 40 |
| Tabela 5:Capacidade de retenção do óleo nos oleogéis.....   | 43 |
| Tabela 6:Temperatura de estabilidade dos oleogéis elaborados com óleo de canola e óleo de linhaça com diferentes agentes estruturantes e suas misturas. ....  | 51 |
| Tabela 7:Temperatura de início da oxidação dos oleogéis de óleo de canola e linhaça com diferentes estruturantes e suas misturas.....   | 54 |
| Tabela 8:Coeficientes de regressão e análise de variância dos modelos matemáticos ajustados para as variáveis de resposta estudados com formulações em óleo de canola.....                                | 61 |
| Tabela 9:Coeficientes de regressão e análise de variância dos modelos matemáticos ajustados para as variáveis de resposta referentes à oxidação lipídica de oleogéis elaborados com óleo de canola.....   | 63 |
| Tabela 10:Coeficientes de regressão e análise de variância dos modelos matemáticos ajustados para as variáveis de resposta avaliadas em oleogéis elaborados com óleo de linhaça.....                      | 65 |
| Tabela 11:Coeficientes de regressão e análise de variância dos modelos matemáticos ajustados para as variáveis de resposta referentes à oxidação lipídica de oleogéis elaborados com óleo de linhaça..... | 66 |



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG – Ácidos graxos

AGS – Ácidos graxos saturados

AGT – Ácidos graxos *trans*

TAG - Triacilglicerol

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

FDA – *Food and Drug Administration*

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada

CC – Cera de Carnaúba

MG – Monoestearato de glicerol

AE – Ácido Esteárico

TG – Termogravimetria

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....   | 10 |
| <b>2 OBJETIVOS</b> .....  | 12 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL .....  | 12 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....   | 12 |
| <b>3 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....  | 13 |
| 3.1 LIPÍDIOS .....  | 13 |
| 3.1.1 Definição e classificação .....   | 13 |
| 3.1.2 Características físicas de lipídios: polimorfismo e cristalização ..... | 15 |
| 3.1.3 Impactos na saúde .....   | 16 |
| 3.1.4 Aspectos regulatórios .....   | 17 |
| 3.2 OLEOGÉIS .....  | 20 |
| 3.2.1 Agentes estruturantes .....   | 23 |
| 3.3 MÉTODOS INSTRUMENTAIS DE AVALIAÇÃO DE OLEOGÉIS .....                      | 26 |
| 3.3.1 Técnicas termoanalíticas .....  | 26 |
| 3.3.2 Análise reológica .....   | 29 |
| <b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....  | 31 |
| 4.1 MATERIAIS .....   | 31 |
| 4.2 MÉTODOS .....   | 31 |
| 4.2.1 Extração do óleo de linhaça .....                                       | 31 |
| 4.2.2 Elaboração dos oleogéis .....   | 32 |
| 4.2.3 Análise de tempo de gelificação .....                                   | 32 |
| 4.2.4 Análise de Cor .....  | 33 |
| 4.2.5 Capacidade de retenção de óleo (OBC) .....                              | 33 |
| 4.2.6 Microscopia ótica .....   | 34 |
| 4.2.7 Estabilidade oxidativa .....  | 34 |
| 4.2.8 Técnicas termoanalíticas .....  | 35 |
| 4.2.8.1 Termogravimetria (TG) .....   | 35 |
| 4.2.8.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....                     | 35 |
| 4.2.9 Análise reológica .....   | 35 |
| 4.2.10 Análise estatística .....  | 36 |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | 37 |
| 5.1 PROPRIEDADE DE QUALIDADE INICIAL .....                                    | 37 |
| 5.2 TEMPO DE GELIFICAÇÃO .....  | 37 |

|  |           |
|--|-----------|
| 5.3 ANÁLISE DE COR .....                       | 40        |
| 5.4 CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÓLEO (OBC) ..... | 42        |
| 5.5 MISCROSCOPIA .....                         | 44        |
| 5.6 ESTABILIDADE OXIDATIVA.....                | 47        |
| 5.7 TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS .....             | 51        |
| 5.8 ANÁLISE REOLÓGICA .....                    | 55        |
| 5.9 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA .....    | 60        |
| <b>6 CONCLUSÃO</b> .....                       | <b>69</b> |
| <b>REFERÊNCIAS</b> .....                       | <b>70</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Os óleos e gorduras são responsáveis por fornecer nutrientes que atuam em diversas funções essenciais ao organismo humano, como fonte de energia e de ácidos graxos (AG). Também são utilizados pela indústria de alimentos, para conferir textura e sabor, podendo inclusive aumentar o *shelf life* dos produtos (MENG *et al.*, 2018). Porém, para que essas matrizes sejam melhores desenvolvidas, a indústria realiza diversos processos de obtenção para que essas estruturas se convertam em materiais semissólidos.

Nas últimas décadas, verificou-se um crescente interesse na tecnologia para modificação de óleos e gorduras, fato que pode ser atribuído por serem materiais obtidos de fontes naturais, e empregados em vários setores da indústria (química, farmacêutica e alimentícia) (GODOI, 2018). As modificações comumente utilizadas são hidrogenação parcial ou total, interesterificação e fracionamento. Na etapa de hidrogenação parcial ocorre a formação de altos índices de ácidos graxos trans (AGT), os quais estão relacionados ao aumento do risco de doenças cardiovasculares (KAUR *et al.*, 2020).

Em razão dos efeitos indesejados à saúde, provocados pelos ácidos graxos saturados e trans, ocorreram diversas ações provenientes tanto de Agências Reguladoras de Saúde quanto de Sociedades responsáveis pela elaboração de Diretrizes Nutricionais, no sentido de banir o consumo destes ácidos graxos pela população mundial. Desse modo, foram implementadas políticas públicas que direcionam a indústria de alimentos para alteração das matérias-primas lipídicas convencionalmente empregadas, visando maior saudabilidade (DOS SANTOS *et al.*, 2017).

Neste contexto, estudos com uma nova gama de estruturantes lipídicos têm revelado diversos compostos com potencial para formação de uma rede tridimensional capaz de imobilizar o óleo líquido. A ideia é a formação de bases lipídicas com características macroscópicas distintas como alternativa aos "shortenings" convencionais ricos em ácidos graxos saturados ou ácidos graxos trans (CALDONAZZO, 2019), sólidos a temperatura ambiente, como por exemplo a gordura vegetal hidrogenada.

Os produtos desta nova tecnologia têm sido denominados organogéis ou oleogéis. Por definição, os oleogéis são materiais viscoelásticos compostos por estruturantes e uma fase líquida apolar. São sistemas semissólidos, nos quais o estruturante imobiliza a fase oleosa através da formação de uma rede tridimensional autossustentada (SCHEX, 2018).

Com isso, o presente trabalho teve como objetivo utilizar diferentes óleos vegetais e agentes estruturantes para a obtenção de oleogéis, avaliando a influência individual e de misturas dos estruturantes sobre as suas propriedades térmicas, mecânicas, estruturais e reológicas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Elaborar oleogéis com diferentes óleos vegetais e agentes estruturantes visando aplicação em alimentos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os efeitos individuais e de mistura de diferentes agentes estruturantes (cera de carnaúba, monoestearato de glicerila e ácido esteárico) em oleogéis elaborados com óleo de canola e óleo de linhaça;
- Verificar a influência das misturas dos agentes estruturantes em características físicas e químicas dos oleogéis;
- Obter parâmetros de reologia, estabilidade térmica e oxidativa dos oleogéis elaborados.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 LIPÍDIOS

##### 3.1.1 Definição e classificação

O termo lipídio é derivado do grego “lipos” que significa gordura (GODOI, 2017). Os lipídios são definidos como um grupo heterogêneo de compostos biológicos insolúveis em água e solúveis nos solventes não polares, tais como o éter etílico, éter de petróleo, acetona e clorofórmio (SANTANA *et al.*, 2017).

Pela ótica dietética e nutricional, os lipídeos são nutrientes essenciais da dieta, fornecendo ácidos graxos essenciais e energia. Eles provêm consistência e características de fusão aos produtos que os contém, além de atuar como meio de transferência de calor durante o processo de fritura e como carreadores de vitaminas lipossolúveis e aroma (PEDROUSO *et al.*, 2021). Com isso, os lipídios podem afetar as características sensoriais e visuais dos produtos, a sua estrutura, tais como o sabor, aroma e vida de prateleira.

Esses compostos são matérias primas e ingredientes de extrema importância para uma variedade de alimentos, tais como produtos de panificação, confeitaria, sorvetes, margarinas e molhos (CALDONAZO, 2019).

No grupo dos lipídios, pode-se classificar uma série de compostos: os óleos (os quais são misturas de triacilgliceróis (TAG) que se apresentam na forma líquida a temperatura ambiente), as gorduras (misturas de triacilgliceróis na forma sólida a temperatura ambiente), ceras (ésteres formados por ácidos graxos com álcoois de cadeia longa), além dos sabões e esteroides (SILVA, 2015).

Os ácidos graxos são subdivididos em dois grandes grupos, saturados e insaturados. Os saturados são encontradas em maior concentração nos alimentos de origem animal, e em alguns de origem vegetal como óleo de coco que é composto por ácidos caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico (SANTANA, 2017). Exemplos de alimentos de origem animal que contêm altas concentrações de ácidos graxos saturados são queijos e produtos cárneos (PEDROUSO *et al.*, 2021).

O segundo grupo é dos ácidos graxos insaturados, as quais se encontram em maiores quantidades em alimentos de origem vegetal, como no azeite de oliva, e em pequenas quantidades nos produtos de origem animal (JUNIOR; PICHETTI, 2019).

Os ácidos graxos insaturados possuem duplas ligações que se localizam, geralmente, no carbono 9 e são separadas por grupos metileno, ou seja, em sua maioria, ocorrem duplas ligações não-conjugadas (RODRIGUES, 2018). Os principais ácidos graxos insaturados encontrados nas gorduras e óleos comestíveis são os ácidos oleico (18:1; $\omega$ 9), linoleico (18:2; $\omega$ 6) e linolênico (18:3; $\omega$ 3).

Dentro do grupo dos ácidos graxos insaturados, tem-se ácidos graxos trans, que podem ser obtidos da hidrogenação natural ou industrial (JUNIOR; PICHETTI, 2019), que possuem uma ou mais ligações trans. Cerca de 90% dos AGT (ácidos graxos trans) presentes nos alimentos são formados por hidrogenação industrial, realizada de forma incompleta, visando a produção de gorduras parcialmente hidrogenadas. Esse processo foi desenvolvido pelo químico alemão Wilhem Normann em 1901, e desde então, foi sendo amplamente utilizado pelas indústrias de alimentos (SANTANA, 2017).

A hidrogenação de óleos e gorduras tem como objetivo a melhoria das características físicas, sensoriais (aparência, aroma, sabor, cor, textura) e aumento da vida de prateleira, uma vez que a estabilidade oxidativa das gorduras hidrogenadas é maior (RODRIGUES *et al.*, 2021).

Os ácidos graxos trans naturais ocorrem em alimentos derivados de animais ruminantes, tais como leite, queijos e carnes bovinas, em um processo conhecido como bio-hidrogenação. Nesse processo, os ácidos graxos cis, provenientes do capim e plantas ingeridos pelo animal, são parcialmente hidrogenados por sistemas enzimáticos da microbiota presente no rúmen desses animais, transformando-os em ácidos graxos trans (SANTANA, 2017). Entretanto, vários estudos apontam que os ácidos graxos trans provenientes de ruminantes não possuem o mesmo efeito danoso à saúde que os produzidos industrialmente (RIBEIRO *et al.*, 2007).

Os óleos de canola e de linhaça, os quais foram utilizados neste trabalho, são exemplos de fontes de ácidos graxos monoinsaturados e poli-insaturados, respectivamente.

A semente de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) é uma oleaginosa com 36 a 42% de óleo enquanto a canola (*Brassica napus* var. oleifera) contém cerca de 48%



de óleo (Li *et al.*, 2021). O óleo de linhaça é caracterizado por ser uma das maiores fontes de ácido graxo linolênico 18:3 (LOPES, 2009) e o óleo de canola tem como ácido graxo predominante o ácido oleico (SASÓN, 2019).

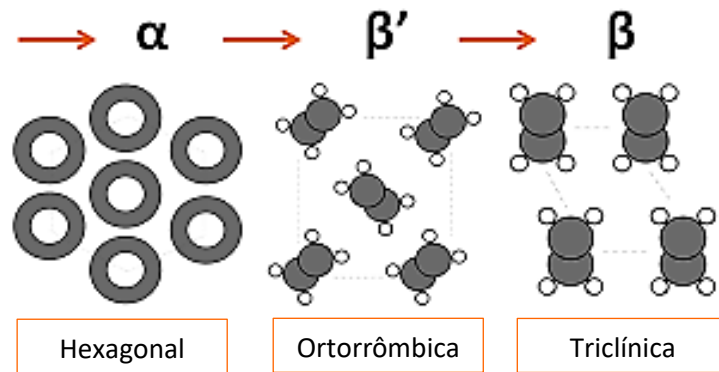
### 3.1.2 Características físicas de lipídios: polimorfismo e cristalização

Os óleos e gorduras vegetais e animais possuem uma diversidade de estruturas moleculares com diferentes propriedades químicas e físicas. O polimorfismo é a capacidade de um composto formar diferentes estruturas cristalinas com vários estados de conformação e empacotamento molecular, o que influencia o ponto de fusão, comportamento de solidificação, morfologia e agregação de cristais (CORZZINI, 2017). Muitas características sensoriais dos alimentos são fortemente influenciadas pela rede cristalina da fração lipídica.

O processo de cristalização é dividido em duas fases: nucleação e crescimento dos cristais. A nucleação envolve a formação de agregados de moléculas que excederam um tamanho crítico e são, portanto, estáveis (RODRIGUES *et al.*, 2021).

Cada forma polimórfica apresenta distâncias paralelas distintas entre os grupos-acil do triacilglicerol (TAG), as quais são usadas para distinguir a forma polimórfica baseada em difração de raios-X. Em geral, TAGs com três ácidos graxos saturados apresentam empacotamento duplo de cadeias, enquanto o empacotamento triplo de cadeia é obtido em TAG com ácidos graxos de tamanhos diferentes de cadeia e com insaturações (CORZZINI, 2007). Os TAGs cristalizam-se em diferentes formas designadas por:  $\alpha$ ,  $\beta'$  e  $\beta$ , que correspondem às três principais disposições transversais das cadeias de ácidos graxos (Figura 1).

Figura 1: Estruturas de cristais  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ .



Fonte: PERNETTI *et al.*, 2007.

A forma polimórfica  $\alpha$  (cristais do sistema hexagonal) apresenta cristais mais frágeis, com menor densidade, com tamanho de 5  $\mu\text{m}$  e menor ponto de fusão. É formada na fase inicial do processo de cristalização da gordura devido ao resfriamento rápido. Os cristais  $\alpha$ , devido à sua instabilidade, são transformados em segundos ou minutos na forma  $\beta$  ou  $\beta'$  (MARANGONI, 2005). A forma  $\beta'$  (cristais do sistema ortorrômbico) é constituída por uma rede com uma grande área superficial, capaz de imobilizar uma grande quantidade de óleo e de fase aquosa. Os cristais são relativamente pequenos (máx. 1  $\mu\text{m}$ ), finos, suaves e conferem ao produto uma superfície brilhante (RODRIGUES *et al.*, 2021).

Os “shortenings” e as margarinas possuem uma textura suave e cremosa, devido à presença de cristais  $\beta'$ , que promovem plasticidade. A forma  $\beta$  (cristais do sistema triclinico) é uma das mais estáveis para a maioria dos TAGs puros e apresenta o ponto de fusão mais elevado. Apesar dos cristais  $\beta$  serem inicialmente pequenos, cresce em aglomerados na forma de agulhas (25 a 50  $\mu\text{m}$ ), sendo mais difícil de incorporar líquido e produzem a característica textura granulosa (RODRIGUES *et al.*, 2021).

### 3.1.3 Impactos na saúde

O consumo dos alimentos tem um impacto direto na saúde dos consumidores. Para diminuir o risco de uma infinidade de patologias, como a obesidade, doenças cardiovasculares e câncer, se faz necessário seguir hábitos alimentares saudáveis (BASCUAS *et al.*, 2021). Há um consenso que o consumo de ácidos graxos

saturados aumentou o colesterol sérico total da população, o qual está relacionado com o aumento do risco de doenças cardiovasculares, além de contribuir para epidemias globais relacionadas a doenças metabólicas e cardiovasculares (DASSANAYAKE *et al.*, 2012). Sendo assim, os órgãos federais e de saúde defendem a redução da ingestão de gordura saturada e gorduras trans como forma de reduzir o risco dessas doenças.

Kaur *et al.* (2020) demonstraram que os ácidos graxos saturados aumentam o colesterol ligado a lipoproteína de baixa densidade (LDL), o que está diretamente relacionado com o aumento do risco de doenças cardiovasculares, enquanto os ácidos graxos insaturados diminuíram o LDL acarretando diminuição do risco.

No entanto à medida que a relação entre dietas e saúde se tornou uma preocupação maior no público em geral, aumentaram também o número de pesquisas sobre as gorduras sólidas derivadas de um alto nível de ácidos graxos saturados (JUNG *et al.*, 2020). Segundo Wang *et al.* (2016) alguns estudos têm relacionado o aumento da ingestão de tais ácidos graxos com a maior mortalidade, indicando que a mortalidade total foi reduzida em 27% e 13% pela substituição de 5% dos ácidos graxos saturados por óleos contendo ácidos graxos poli-insaturados e monoinsaturados, respectivamente. Todas essas implicações negativas podem ser evitadas, modificando a dieta, substituindo a ingestão de gorduras prejudiciais por alternativas mais saudáveis. Para isso novas alternativas vêm sendo buscadas.

No mercado há muitos alimentos que utilizam a gordura sólida como um de seus ingredientes principais as quais, em vários casos, apresentam alto teor de ácidos graxos saturados e/ou trans, com o objetivo de atingir textura e palatabilidade. No entanto, as indústrias de alimentos têm produzido uma série de produtos reformulados com gordura reduzida (substituindo, por exemplo, por carboidratos simples) ou com substituição de ácidos graxos saturados e trans por alternativas mais saudáveis.

#### 3.1.4 Aspectos regulatórios

Desde os anos 90, vários artigos vêm sendo publicados no sentido de indicar os riscos do consumo de ácidos graxos trans. Então, desde 1995, a Organização Mundial de Saúde (OMS) já indicava que o consumo desses ácidos graxos deveria

ser controlado, mas não deixava claro qual deveria ser o quantitativo “adequado” de consumo dessa substância na alimentação diária (CARVALHO, 2018).

A OMS, em 2002, promoveu consultas públicas para atualizar as recomendações sobre dieta, nutrição e prevenção de doenças crônicas, concluindo que havia indicativos que a ingestão de ácidos graxos trans aumentava o risco de doenças cardiovasculares, e como consequência estabeleceu que o consumo desses lipídios não deveria ultrapassar o limite de 1% do valor energético diário, que equivale a aproximadamente 2,2 gramas em uma dieta de 2.000Kcal (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2008).

No ano de 2003, a RDC nº 360 da ANVISA estabeleceu que os teores de ácidos graxos trans presentes nos alimentos comercializados no Brasil deveriam ser declarados, com um prazo máximo do mês de julho de 2006 para as empresas se adaptarem (BRASIL, 2003). A partir deste mesmo ano, o FDA também exigiu que os EUA declarassem em seus alimentos industrializados o teor de ácidos graxos trans.

Já em 2004, visto todas as evidências acerca dos efeitos deletérios do consumo de ácidos graxos trans, a OMS lançou a Estratégia Mundial sobre Alimentação Saudável, a qual continha propostas de eliminar os ácidos graxos trans industriais da alimentação. Em 2007, uma nova análise sobre o valor máximo de ingestão voltou a ser discutido, participando da discussão pesquisadores, peritos e representantes da organização das nações unidas para agricultura e alimentação (FAO, 2008).

Em seguida, no ano de 2012, a ANVISA declarou normas afim de controlar as alegações relacionadas aos ácidos graxos saturados e trans nos rótulos dos produtos industrializados. Então a RDC nº 54 dispõe das seguintes recomendações (BRASIL, 2012):

- *Baixo em gordura saturada*: menos de 1,5 g de soma de gordura saturada e trans por 100 g ou mL. A energia das gorduras saturadas não deve ser maior que 10 % do valor energético total do alimento e cumpre com as condições estabelecidas para o atributo “não contém” gorduras trans.
- *Não contém gorduras saturadas*: menos de 0,1 g de gorduras por cada 100 g ou mL em pratos preparados ou por porção quando essas são maiores que 30 g ou 300 mL. Para porções menores ou iguais a 30 g ou 30 mL a condição deve ser atendida em 50 g ou 50 mL. E cumpre com as condições estabelecidas para o atributo “não

contém” gordura trans. Com exceção de leites desnatados, leites fermentados desnatados e queijos desnatados, os quais se aplica valor de 0,2 g.

- *Não contém gorduras trans*: máximo de 0,1 g de gorduras trans por porção ou por 100 g ou mL em pratos preparados, cumprindo com as condições de baixo teor de gorduras saturadas (máximo de 1,5 g da soma de gorduras saturadas e trans).

Em junho de 2015, o FDA determinou que óleos parcialmente hidrogenados não são considerados GRAS (*Generally Recognized As Safe*), com base em uma completa revisão das evidências científicas.

Recentemente, em 2019, a OMS informou que a gordura trans é responsável por mais de 500 mil mortes por ano, em consequência de doenças cardiovasculares, e ao menos 5 bilhões de pessoas em todo o mundo convivem com os riscos de desenvolver doenças associadas ao consumo desse ingrediente. Em razão dos dados alarmantes, a OMS divulgou um plano de metas, chamado “REPLACE”, cujo objetivo é eliminar os ácidos graxos trans de alimentos industrializados em todo o mundo até 2023. O plano sugere as seguintes ações conforme segmentação do termo “replace” explicada na sequência (OMS, 2019):

RE: revisar fontes alimentares com gordura trans produzidas industrialmente e o panorama para as mudanças políticas necessárias;

P: promover a substituição de gorduras trans produzidas industrialmente por gorduras e óleos mais saudáveis;

L: legislar ou promulgar ações regulatórias para eliminar gorduras trans produzidas industrialmente;

A: avaliar e monitorar o teor de gorduras trans no suprimento de alimentos e mudanças no consumo de gordura trans entre a população;

C: conscientizar sobre o impacto negativo na saúde das gorduras trans entre formuladores de políticas, produtores, fornecedores e o público;

E: estimular a conformidade de políticas e regulamentos.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária aprovou no dia 17 de dezembro de 2019 e publicou em diário oficial a RDC 332/2019 que estabelece o conjunto de regras que visa banir o uso e consumo de gordura trans até o ano de 2023. Essa norma consiste em 3 etapas. A primeira fase é focada na imposição de limites de ácidos graxos trans industriais em óleos refinados, limitando a 2% sua presença nesses produtos, com prazo para adequação de 18 meses. A restrição passou a vigorar a partir de 1º de julho de 2021 (BRASIL,2019).

Nessa mesma data, entrou em vigor a fase de restrição dos ácidos graxos trans industriais nos demais alimentos, com a adoção do mesmo limite de 2% desses ácidos graxos em relação ao total de lipídios presente nos alimentos em geral, industrializados e comercializados no varejo e atacado. Dessa forma, a norma ampliou a proteção à saúde, alcançando os produtos destinados à venda direta aos consumidores e ofertados nos serviços de alimentação. Essa restrição está em vigor desde 1º de julho de 2021 e ficará até 1º de janeiro de 2023.

A partir desta data, a norma prevê o banimento do ingrediente gordura parcialmente hidrogenada, a principal fonte de ácidos graxos trans industriais nos alimentos (BRASIL, 2019).

### 3.2 OLEOGÉIS

As modificações de propriedades físicas de matrizes lipídicas visam à adequação de produtos específicos, redução dos custos, melhoria de qualidade, aumento da aplicabilidade e estabilidade de diferentes matérias primas lipídicas (RODRIGUES, 2018).

Além dos processos convencionais de mudança do perfil de fusão de óleos como o fracionamento, a hidrogenação e a interesterificação, há a possibilidade de elaboração de oleogéis. Esse processo conta com a utilização de estruturantes lipídicos, que possuem a capacidade de formação de uma rede tridimensional que imobiliza a fração líquida do óleo e surge como alternativa aos “shortenings” convencionais, que contêm ácidos graxos saturados e/ou ácidos graxos trans. (SANTANA, 2017).

Por definição, os oleogéis são sistemas semissólidos, nos quais a fase oleosa é imobilizada por uma rede tridimensional autossustentada formada pelo estruturante (ROCHA, 2012).

Nos últimos anos, o desenvolvimento de oleogéis surgiu como uma nova estratégia com potencial para estruturar óleos líquidos em sistemas que se assemelhem a sólidos, que apresenta influência positiva no desempenho do produto em termos de textura e aspectos funcionais importantes para as indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética (PAN *et al.*, 2021). A oleogelação é um dos métodos mais promissores para substituir a gordura sólida e melhorar o perfil nutricional dos diversos produtos alimentícios. A vantagem de se utilizar os oleogéis

é a viabilidade de substituir os ácidos graxos saturados e/ou trans nos alimentos (DOAN *et al.*, 2019).

Além de conferir estrutura às formulações, os oleogéis podem ser carreadores de compostos bioativos, proporcionando maior estabilidade, como uma barreira para a recristalização ou a precipitação de ingredientes funcionais, contribuindo, além disso, para melhorar a absorção de compostos bioativos lipofílicos (SULLIVAN *et al.*, 2016).

A polaridade do óleo, presença de componentes estruturantes, as condições de processo (temperatura, agitação, cisalhamento) são variáveis que podem influenciar o processo de estruturação, afetando as características morfológicas dos agregados e repercutindo nas propriedades físicas como, por exemplo, a viscosidade e elasticidade (FUENTES, 2011).

Os chamados agentes estruturantes se caracterizam como materiais que possuem a capacidade de aprisionar uma grande quantidade de óleo líquido, e podem ser classificados em dois grupos: constituintes de sistemas de autossustentação (*self assembly*) ou sistemas de partículas cristalinas (GODOI, 2018).

Os elementos do segundo grupo (partículas cristalinas) formam redes cristalinas coloidais que induzem a cristalização dos TAG, que quando passam por resfriamento, agem limitando a solubilidade das moléculas de maior ponto de fusão que conduzem a nucleação (GODOI, 2018).

Finalizada a cristalização, os cristais se unem através de ligações fracas, e dá origem a rede. No entanto, os estruturantes do primeiro grupo (autossustentação) são representados por macromoléculas, com baixo peso molecular, os ácidos graxos, misturas de fitoesteróis-orizanóis, monoestearato de sorbitana, trisesterato de sorbitana, misturas de lecitinas e ceras (PERNETTI *et al.*, 2007). A partir disso, os óleos vegetais podem ser estruturados como géis, que formam redes contínuas, micelas ou redes fibrilares agregando micelas, em bicamadas de bastonetes (GODOI, 2018).

A interação entre os agentes estruturantes e os óleos podem ser de diferentes naturezas por meio de ligações covalentes, forças eletrostáticas, pontes de hidrogênio ou forças de Van der Waals (ROCHA, 2012). Geralmente uma pequena quantidade de estruturantes interagindo com a fase oleosa contínua é suficiente para formação de uma rede.

Quando se utiliza ceras, por exemplo, a estruturação se intensifica linearmente ao comprimento da cadeia acil, fazendo surgir um alinhamento das estruturas através de ligações de hidrogênio (PERNETTI *et al.*, 2007), e por possuírem cadeias longas, pouca quantidade de material já é suficiente para formar uma rede autossustentada.

A utilização de monoglicerídeo resulta em oleogéis mais macios, e independentemente do composto eles terão um gel mais firme, quanto maior o comprimento de sua cadeia. No entanto, os emulsificantes como monoesterato de sorbitana, lecitina e triestearato de sorbitana produzem soluções viscosas em óleos comestíveis, e esta pode ser aumentada com o aumento da concentração de estruturantes (GODOI, 2018).

Sendo assim, cada produto é afetado pelo tipo de estruturante, e o tipo de ligação para a formação da rede tridimensional. Quando se emprega uma grande quantidade de estruturante, será formada uma rede firme e densa, mas se o objetivo é um oleogel com textura fluida, sua produção deverá ser com a interação de TAGs de alto e baixo ponto de fusão (LI; LU, 2019). Algumas condições importantes de controle na formação dos oleogéis são a taxa de resfriamento e a aplicação de força cisalhamento (MARONGONI, 2019).

Além dos oleogéis tornarem possível o desenvolvimento de produtos com teores reduzidos de ácidos graxos trans mantendo a textura e sabor, outra aplicação se refere a inibição da migração de óleo em produtos alimentícios contendo fases lipídicas sólidas e líquidas, como os chocolates. Através da imobilização, a mobilidade dos TAG é reduzida, evitando a modificação de formas polimórficas, como ocorre no fenômeno de *fat bloom* em barras e recheios de chocolate (HUGHES *et al.*, 2009). Li *et al.* (2021) avaliaram chocolates a base oleogel, e não apenas apresentaram uma redução do grau de saturação, mas inclusive exibiram alta estabilidade física durante o armazenamento isotérmico.

No estudo de Pan *et al.* (2021) avaliou-se um oleogel a base de óleo de camélia com monolaurato de glicerol (GML) e constatou-se com o aumento do GML acarreta uma maior estabilidade oxidativa. Isso se dá devido ao óleo estar aprisionado na rede tridimensional formada e verifica uma morfologia mais densa em forma de agulha nas redes de cristais, elevando a estabilidade térmica devido as interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio intermoleculares.



No estudo de Zheng *et al.* (2016) o oleogel foi formado com monolaurato de glicerol como espessante e óleo de milho, e os pesquisadores observaram uma rede tridimensional mais compacta. As moléculas do monoglicerídeo cristalizaram, levando-se a estrutura a atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Observou-se que com o aumento da concentração do monolaurato de glicerol a área de inibição desses micro-organismos foi maior, implicando que esse estruturante também desempenhou um papel de agente antimicrobiano.

Silva *et al.* (2018) descrevem que a adição de pequenas quantidades (1%) de misturas de monoacilgliceróis e óleo totalmente hidrogenado aos oleogéis de cera de candelila forneceu géis mais macios, mas melhorou a tixotropia e reologia desses géis. Já no estudo de Gaudino *et al.* (2019), os pesquisadores avaliaram se misturas de diferentes substâncias poderiam potencializar resultados positivos dos oleogéis e ficou evidente que se preparado a base de lecitina de soja com diferentes proporções de ácido esteárico apresentam uma estrutura tridimensional estável e ainda se obtém um efeito sinérgico.

Em relação ainda aos efeitos sinérgicos de ácidos de monoglicerídeo, Eisa *et al.* (2020) concluíram que o ácido láurico também pode afetar o processo de gelificação e as propriedades tixotrópicas do gel final, a base de etilcelulose e óleo de canola, levando a uma diminuição na temperatura de gelificação e uma capacidade de recuperação melhorada da rede de etilcelulose após tratamento.

Liu *et al.* (2020) avaliaram a adição de um surfactante para modificar as estruturas de oleogéis de etilcelulose e a sua estabilidade, e concluíram que com a adição do ingrediente ativo houve um efeito sinérgico. Ele reduziu a oxidação lipídica e melhorou a solubilidade e a estabilidade química do oleogel. Toda essa estrutura, considerando tamanho e forma, está diretamente relacionada com as características físicas do oleogel a ser obtido.

### 3.2.1 Agentes estruturantes

#### Ceras

Os lipídios que estão presentes na superfície de folhas, caules e frutas têm estruturas bastante diferentes dos lipídios intracelulares, possuem função de proteção dos vegetais contra perda e absorção de água, gases e compostos biológicos voláteis (ROCHA, 2012). Esses lipídios são em grande parte as ceras,

que são compostos de ésteres de ácidos graxos com álcoois de cadeia longa com apenas um grupo funcional.

Utilizar ceras vegetais surge como uma alternativa interessante para aplicação em oleogel, visto que vários estudos apontam como agentes estruturantes eficientes. Entre elas, pode-se citar a cera de carnaúba (OGUTCU; YILMAZ, 2015), cera de abelha (ESTACA *et al.*, 2019), cera de farelo de arroz (WIJARNPRECHA *et al.*, 2018), cera de girassol (DOAN *et al.*, 2017) e a cera de candelila (SÁNCHEZ *et al.*, 2018). Aponta-se que mesmo em baixas concentrações essas ceras são capazes de formar oleogéis, e geralmente com alta capacidade de retenção de óleo (BARROSO, 2020).

A carnaubeira (*Copernicia prunifera*) é uma espécie de palmeira nativa do Brasil com altura que varia entre 7 a 10 metros, podendo atingir os 15 metros. Esta palmeira é toda aproveitada como o tronco, frutos, folhas, raízes e sementes. Assim, da parte externa das folhas, cortadas e secas, é extraída uma cera sob forma de pó em cerca de 100 g por uma árvore.

O material depois de extraído é chamado de pó de carnaúba e torna-se matéria prima básica para a produção de cera, que tem grande importância para a indústria química, eletrônica, cosmética, alimentícia e farmacêutica (DOAN *et al.*, 2017). O Brasil é o único país do mundo produtor da cera de carnaúba em escala comercial (FERREIRA, 2021).

A cera possui como seu principal atrativo a dureza e ponto de fusão (78-85°C). Ela contém principalmente ésteres graxos com ácidos graxos de cadeia variando entre C18-C30 (80- 85%), álcoois graxos livres com cadeias de 30-34 átomos de carbono (10-15%), ácidos graxos livres (3-6%) e hidrocarbonetos (1-3%) (GUPTA *et al.*, 2021).

Esta é a cera vegetal mais importante do ponto de vista econômico e com possíveis aplicações, pois é a mais dura e tem o maior ponto de fusão do que qualquer outra cera comercial. Tem baixa solubilidade e seus componentes são relativamente inertes e estáveis, características importantes para diversas aplicações (FERREIRA, 2021).

Devido a estabilidade e ser inerte e não tóxica a cera de carnaúba tem sido amplamente utilizada em alimentos e produtos farmacêuticos, com autorização de órgãos de vigilância e reguladoras, como a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância

Sanitária), FDA (Food and Drug Administration), FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) e EFSA (European Food Safety Authority).

### Monoestearato de glicerila (MG)

Os monoglicerídeos são moléculas lipídicas formadas a partir de uma cadeia de ácido graxo esterificado a uma das hidroxilas presentes na molécula de glicerol (GODOI, 2018). Eles são discernidos pelo tamanho da cadeia carbônica, e deste modo podem ser divididos em MGS de cadeia curta que possuem ácidos graxos com menos de 8 átomos de carbonos, cadeia média 8 a 12 átomos de carbono e de cadeia longa com mais de 12 (BARROSO,2020).

O monoestearato de glicerila é um éster mono-acil de ácido esteárico com álcool glicerol. É um pó em flocos higroscópico branco, inodoro e de sabor adocicado, com uma faixa de fusão de 73° a 81°C (USLU *et al.*, 2021). Também é empregado como um aditivo espessante, com propriedade de emulsificante, antiaglomerante, e possui a propriedade de conservante na indústria de alimentos.

Os monoglicerídeos em geral têm a propriedade de se converter em uma rede tridimensional devido às bicamadas que são capazes de formar e aprisionar o óleo dentro das mesmas. Esse arranjo que se forma é responsável pela gelificação que promove as propriedades elásticas ao sistema monoglicerídeo e óleo (OKURO, 2018). Toda a ligação é estabilizada por ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila primário e secundário do MG dentro da bicamada, que irá desenvolver um polimorfismo mais estável (SANSÓN, 2019).

De um modo geral, toda a rede formada pelos monoglicerídeos em óleo é representada por cristais semelhantes a agulhas ou plaquetas, que podem se agregar e formar redes maiores. Dessa forma, o controle das condições de tempo e temperatura pode produzir oleogéis com melhores propriedades.

Existem diversos estudos que empregam os monoglicerídeos para estruturar óleos líquidos. Em uma pesquisa de Sánchez *et al.* (2011) utilizou como estruturante o monoestearato de sorbitana e comparou com o monoestearato de glicerila com diferentes óleos, e os resultados demonstraram que os oleogéis com o monoestearato de glicerila eram mais fortes e estáveis que o empregado com sorbitana. Outro estudo de Wang e Marangoni (2015) que utilizou o monoestearato

de glicerila e estearoil lactato de sódio para preparar géis de emulsão com a goma xantana, o qual obteve também um resultado mais satisfatório em relação a estabilidade do gel o qual empregava o monoestearato.

### Ácido esteárico

O ácido esteárico é um ácido graxo com cadeia de 18 carbonos e é o segundo ácido graxo saturado mais encontrado naturalmente em gorduras vegetais e animais, depois do ácido palmítico (CALDONAZO, 2019). Além disso, o ácido também é aprovado pelo FDA (FDA, 2018) e seu consumo já está sendo associado com a redução dos níveis de colesterol LDL (HUNTER *et al.*, 2010).

O ácido esteárico detém excelentes propriedades, incluindo o ponto de fusão (69,3°C), alta estabilidade química e fusão congruente (WANG; MENG, 2010). O fato de ser abundantemente encontrado torna-o economicamente mais viável que outros ácidos graxos saturados. E está cada vez mais sendo aplicados em oleogéis como no estudo de Pérez e Luz (2020) onde avaliaram propriedades da estrutura cristalina e reológica das amostras de oleogel com óleo de cártamo e ácido esteárico e palmítico.

## 3.3 MÉTODOS INSTRUMENTAIS DE AVALIAÇÃO DE OLEOGÉIS

### 3.3.1 Técnicas termoanalíticas

A análise térmica se refere a um termo empregado para um conjunto de técnicas capaz de medir uma propriedade de uma amostra em função da temperatura. Para isso utilizam pouca quantidade de amostra a qual é submetida a um programa controlado de temperatura, que pode ser ajustado para aquecimento ou resfriamento o qual pode se manter constante (operação isotérmica) ou variar linearmente com o tempo, em razão de aquecimento pré-definido (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

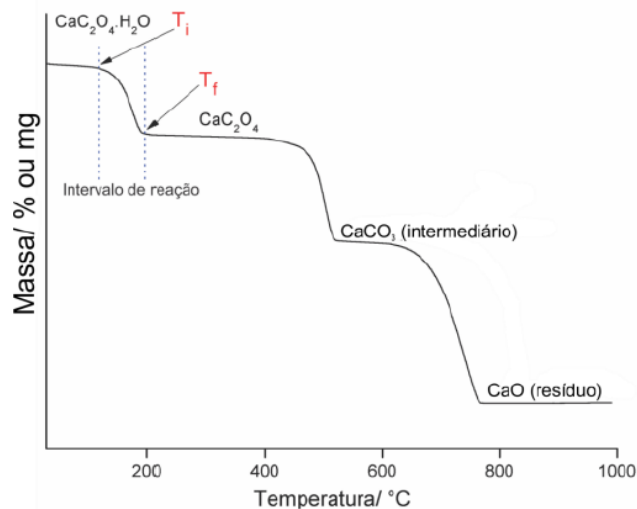
Entre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas para avaliação das propriedades térmicas de oleogel estão a Termogravimetria (TG), a Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A Termogravimetria (TG) é a técnica analítica que mede a variação da massa de uma amostra em função da variação de temperatura ou tempo, quando uma amostra, em atmosfera controlada, é submetida a uma variação controlada de temperatura. O equipamento possui uma termobalança, que continuamente mede a massa da amostra em função da temperatura, enquanto ela é aquecida (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

As curvas TG apresentam desníveis da perda de massa em função da temperatura, e representam dados de estabilidade térmica, estequiometria, composição de compostos intermediários e finais, entre outros. A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático que obtém a primeira derivada da curva TG em função do tempo ou temperatura.

Na Figura 2 está a representação de um termograma, gráfico resultante da termogravimetria. Neste caso, o composto é o oxalato de cálcio hidratado, submetido a atmosfera dinâmica de nitrogênio. Nele, é possível indentificar a temperatura inicial ( $T_i$ ) e final ( $T_f$ ) da análise, e o intervalo de reação ( $T_f - T_i$ ).

Figura 2: Curva TG do oxalato de cálcio hidratado.



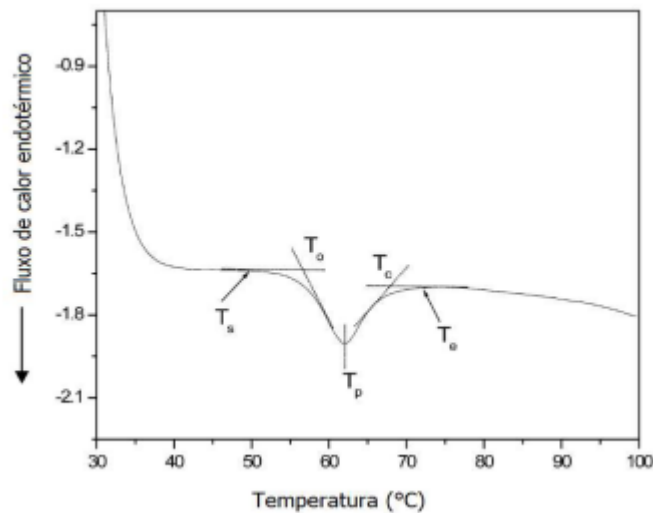
Fonte: IONASHIRO *et al.*, 2012.

Sendo assim, por meio de picos, apresenta-se a área proporcional da variação de massa do material, o qual permite observar a intensidade do processo de perda de massa.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica que fornece informações sobre as temperaturas de início – onset ( $T_o$ ), de pico ( $T_p$ ), e

final ( $T_f$ ) de um evento e define a energia requerida no evento, ou seja, a variação da entalpia ( $\Delta H$ ) (GAISFORD; KETT; HAINES, 2019). O gráfico gerado é de temperatura em função do fluxo de calor conforme está representado na Figura 3.

Figura 3: Ilustração esquemática das temperaturas de transição  $T_o$  (temperatura inicial ou onset),  $T_p$  (temperatura de pico) e  $T_f$  (temperatura final).



Fonte: Wang e Copeland (2013).

Esse fluxo de energia pode envolver processos endotérmicos ou exotérmicos, fazendo com que a curva DSC tenha picos positivos ou negativos. Nesse sentido podem ser observados eventos de fusão, transição vítrea, cristalização, sublimação, calor específico e transições cristal líquido (GAISFORD; KETT; HAINES, 2019).

Muitas pesquisas utilizam as análises de TG e DSC para descrever o perfil térmico de oleogel, avaliando a estabilidade térmica e a identificação das transições de fases. Uslu e Yilmaz (2021) estudaram oleogéis de monoestearato de glicerol e estearato de poliglicerol por meio do DSC afim de determinar as temperaturas onset de cada amostra com diferente porcentagens de agente estruturante.

Diversos estudos exploram a análise térmica para descreverem o perfil das amostras Thakur *et al.* (2022) que realizaram uma otimização em oleogel a base de óleo de soja e cera de carnaúba e obtiveram resultados ponto de fusão, cristalização e temperatura onset através do DSC.

Outra pesquisa foi no desenvolvimento e caracterização de oleogel utilizando cera de abelha e goma gelana feito por Zhu *et al.* (2021) aplicando TG para verificar a diferença de temperatura de estabilidade entre os diferentes tratamentos.

### 3.3.2 Análise reológica

A reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento dos materiais, sendo a maioria dos ensaios reológicos baseados na aplicação de uma força e na medida do escoamento ou deformação resultante (COUTO, 2014). A determinação dessa propriedade tem uma importância cada vez maior para avaliar a qualidade das matérias primas, prevendo o comportamento dos materiais durante o processamento e para atender as necessidades de estabilidade e armazenamento.

No intuito de se determinar as propriedades reológicas dos materiais, deve-se medir a deformação provocada por uma tensão ou a tensão requerida com a finalidade de se produzir uma dada deformação num tempo ou temperatura determinados (CALDONAZO, 2019).

A propriedade reológica de maior interesse no caso dos sólidos é a elasticidade e no caso dos líquidos, a viscosidade. O sólido elástico é um material com forma definida que, quando deformado devido à ação de uma força externa dentro de certos limites, irá retornar à sua forma e dimensões originais, após a remoção dessa força. O líquido viscoso não tem forma definida e irá escoar, irreversivelmente, com a aplicação de uma força externa (STANLEY *et al.*, 1995).

Alguns materiais não podem ser diferenciados em sólidos ou líquidos com clareza, de modo que a propriedade reológica de interesse nesses casos é a viscoelasticidade (CALDONAZO, 2019), que é uma característica dos materiais que ao se deformarem sofrem simultaneamente deformações elásticas e viscosas.

Para estudar o comportamento viscoelástico de alimentos, realiza-se a varredura de tensão através da qual se obtém uma faixa de viscoelasticidade linear, ou seja, o intervalo onde a resposta do material a uma tensão ou deformação aplicada ocorre de forma linear, sendo, portanto, realizados geralmente a baixas taxas de deformação, o que permite que se estudem os arranjos envolvidos no processo de formação da pasta (RODRIGUES, 2014).

Nesta faixa, três tipos de ensaios reológicos dinâmicos podem ser conduzidos: a varredura da frequência, determinando-se o módulo de armazenamento ( $G'$ ), o módulo de dissipação ( $G''$ ) e a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência a uma temperatura fixa, a varredura de temperatura, na qual  $G'$  e  $G''$  são determinados em função da temperatura a uma dada frequência, e a

varredura de tempo, onde a variação de  $G'$  e  $G''$  em função do tempo é avaliada a uma temperatura e frequência constantes (RODRIGUES, 2014).

A análise de reologia é bastante utilizada em oleogéis, como para determinar a viscoelasticidade de produtos de fabricação como no Kim *et al.* (2017), que observaram uma redução dos módulos viscoelásticos em massas de bolos com oleogel, e observaram uma maior fluidez da massa. A fim de também avaliar o comportamento viscoelástico das amostras, Gallego *et al.* (2013) verificou que a resposta viscoelástica do oleogel é extremamente dependente da concentração de agente estruturante empregada, como a metilcelulose utilizada no trabalho.

Ramirez *et al.* (2020) avaliaram o comportamento de oleogéis de óleo de canola e cera de candelila em um teste rampa de temperatura e observaram a tendência de um comportamento elástico ( $G' > G''$ ) para viscoso ( $G' < G''$ ). A reologia também mostrou que óleo gel com óleo de linhaça apresentou maior cristalinidade e menor tensão interfacial de fusão do cristal, resultando na formação de uma estrutura de rede mais estável comparando com oleogéis com óleo de milho e girassol (Han *et al.*, 2022).

Considerando esse desafio, se faz como alternativa os oleogéis que são materiais alternativos de estruturação de óleos.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

O óleo de canola, as sementes de linhaça, assim como os agentes estruturantes (cera de carnaúba, monoestearato de glicerila e ácido esteárico), foram adquiridas no mercado local de Ponta Grossa – Paraná. Todos os reagentes utilizados nas análises foram de grau analítico.

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Extração do óleo de linhaça

O óleo de linhaça bruto foi obtido por meio de prensagem das sementes de linhaça dourada secas em máquina extratora de óleo (Home Up Gourmet Yoda MQO001), após esse processo foram centrifugadas, 2000 g por 10 minutos, a temperatura ambiente. Foi calculado o rendimento do óleo de linhaça, através da Equação (1) e obtido os índices de acidez (Equação 2) e peróxidos (Equação 3), a fim de se definir a qualidade inicial do óleo.

$$\% \text{ Rendimento} = \frac{\text{massa de óleo centrifugado}}{\text{massa total da linhaça}} \times 100 \quad (1)$$

$$I.A \left( \frac{\text{mg KOH}}{\text{g amostra}} \right) = \frac{v.N.f.56,1}{\text{massa de óleo (g)}} \quad (2)$$

Na qual: V = volume (mL) de solução de NaOH 0,1 N gasto na titulação; N = normalidade da solução de NaOH; f = fator de correção da solução de NaOH 0,1N; 56,1 = equivalente-grama do KOH.

$$I.P. \left( \frac{\text{mEq}}{\text{kg}} \right) = \frac{(A-B).N.F.1000}{\text{massa de amostra}} \quad (3)$$

Na qual: A = volume (mL) da titulação da amostra; B = volume (mL) da titulação do branco; N = normalidade da solução de tiossulfato de sódio; f = fator de correção da solução de tiossulfato de sódio.

#### 4.2.2 Elaboração dos oleogéis

Foram desenvolvidas 7 formulações para elaboração dos oleogéis para cada óleo vegetal estudado a partir de um planejamento de misturas centroide simplex, (Tabela 1), com variação dos teores dos agentes estruturantes cera de carnaúba (CC), monoestearato de glicerol (MG) e ácido esteárico (AE). A quantidade de cada agente estruturante foi definida em testes preliminares. Uma avaliação visual preliminar foi realizada para verificação da formação do oleogel por meio da inversão dos tubos (*vials*) contendo as amostras após armazenamento por 24 h a temperatura de 25°C. Quando não houve escoamento, a amostra foi considerada um oleogel (SILVA *et al.*, 2021).

Tabela 1: Planejamento de misturas, com variação no teores de agentes estruturantes.

| <b>Planejamento de misturas</b> |                       |                                 |                      |
|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|----------------------|
| Formulação                      | Cera de carnaúba (CC) | Monoestearato de glicerila (MG) | Ácido esteárico (AE) |
| 1                               | 1,00                  | 0,00                            | 0,00                 |
| 2                               | 0,00                  | 1,00                            | 0,00                 |
| 3                               | 0,00                  | 0,00                            | 1,00                 |
| 4                               | 0,50                  | 0,50                            | 0,00                 |
| 5                               | 0,50                  | 0,00                            | 0,50                 |
| 6                               | 0,00                  | 0,50                            | 0,50                 |
| 7                               | 0,33                  | 0,33                            | 0,33                 |

Fonte: o autor.

Para elaboração dos oleogéis, o óleo (linhaça ou canola) adicionado dos agentes estruturantes na proporção de 90:10, conforme planejamentos de misturas, foram aquecidos até 80°C em chapa aquecedora com agitação e mantidos por 30 minutos. Após, as amostras foram mantidas em repouso até atingir 25°C (CERQUEIRA *et al.*, 2017).

#### 4.2.3 Análise de tempo de gelificação

O tempo de gelificação (GT) é definido como o tempo necessário para um oleogel solidificar a uma determinada temperatura. Foram pesados 5 g de cada amostra de oleogel em *vials* de vidro com tampa (16 x 100 mm) e após foram fundidos em banho-maria a 90 °C por 30 min. Em seguida, os tubos foram levados à

temperatura ambiente ( $20 \pm 3$  °C) e foi verificado, por meio de um cronômetro, o tempo necessário para a total gelificação, em minutos. Para observação, os tubos foram inclinados  $180^\circ$  para afim de verificar a presença ou ausência de escoamento.

#### 4.2.4 Análise de Cor

A análise de cor foi realizada utilizando o colorímetro MiniScan EZ (Hunter Lab Reston, Virginia, USA). No intuito de verificar uma possível mudança na coloração dos oleogéis com diferentes agentes estruturantes, obteve-se os valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , em que  $L$  corresponde a luminosidade (100=branco, 0=preto),  $a^*$  cromaticidade (+vermelho, -verde) e  $b^*$  cromaticidade (+amarelo, -azul). Com os resultados numéricos obtidos pelo colorímetro, foi possível determinar a coloração das amostras com as coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , por meio da ferramenta de conversão de cor *Nix Color sensor* (disponível em <https://www.nixsensor.com/free-color-converter/>).

#### 4.2.5 Capacidade de retenção de óleo (OBC)

Foi determinada a estabilidade dos oleogéis com relação a retenção de óleo em sua estrutura (OBC, do inglês *Oil Binding Capacity*), considerando que a exsudação é um fenômeno comumente observado nestes sistemas. Seguindo a metodologia Di Fabio (2021) com alterações, tubos de microcentrífuga de 2 mL foram pesados vazios e em seguida preenchidos com 1,5 mL de amostras de oleogéis previamente fundidas a  $80^\circ\text{C}$ . Os tubos contendo as amostras foram pesados novamente e mantidos a  $20^\circ\text{C}$  por 24 h. Então os tubos foram invertidos sobre papel de filtro, e mantidos por 30 min, permitindo a drenagem do óleo liberado. Por fim, os tubos contendo amostra restante foram pesados novamente e a OBC foi calculada a partir da Equação (4):

$$OBC = 100 - [(b - a) - (c - a)]X 100/(b - c) \quad (4)$$

Na qual: OBC: estabilidade a retenção de óleo (% m/m); a: massa do tubo vazio (g); b: massa do tubo + 1,5 mL de amostra (g); c: massa restante após inversão do tubo (g).

#### 4.2.6 Microscopia ótica

O microscópio óptico foi usado para observar a microestrutura dos oleogéis (BX41, Olympus, Tóquio, Japão). Uma gota dos oleogéis derretidos foi colocada sob uma lâmina de vidro limpa e coberta com uma lamínula. A cristalização foi precedida à temperatura ambiente e a imagem dos cristais foi registrada com uma lente objetiva de 10x a 40x, e realizada uma ampliação de 100x.

#### 4.2.7 Estabilidade oxidativa

As amostras dos oleogéis em tubos de ensaio com tampa foram mantidas em estufa a 60°C por 14 dias. As análises de monitoramento da oxidação (índice de acidez e índice de peróxidos) foram realizadas após 1, 4, 8 e 14 dias de armazenamento.

O índice de acidez foi determinado por meio do método descrito pela AOCS (1990). Foram pesados 5 g do oleogel fundido e adicionado 25 mL de solução álcool:éter (2:1) neutralizada junto de três gotas do indicador fenolftaleína. Em seguida, titulou-se utilizando hidróxido de sódio 0,1 N até obtenção de uma leve coloração rosa. Conforme descrito no item 4.2.1 , equação 2 foi obtido o índice de acidez.

O índice de peróxidos foi determinado conforme o método descrito pela AOCS (1990). Foram pesados 5 g dos oleogéis fundidos e adicionou-se a cada amostra 30 mL da solução de ácido acético:clorofórmio (3:2) até completa dissolução. Em seguida, adicionou-se 0,5 mL de uma solução saturada de iodeto de potássio, mantendo a reação por um minuto, e após foi adicionado 30 mL de água destilada. Por fim, adicionou-se 1 mL da solução de amido 1% e fez-se uma titulação sob agitação constante com tiosulfato de sódio 0,1 N até desaparecimento da coloração azul. Conforme descrito no item 4.2.1 , equação 3 foi obtido o índice de peróxidos.

## 4.2.8 Técnicas termoanalíticas

### 4.2.8.1 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas com o sistema de análise térmica TGA-50 (Shimadzu, Japão). Todas as porcentagens de perda de massa foram determinadas utilizando o software de análise de dados TA-60 WS (Shimadzu, Japão). A termogravimetria derivada (DTG) foi determinada com o mesmo software para auxiliar na determinação das temperaturas de perda de massa. Foi utilizado 4 mg de amostra em cadinho de alumina aberto sob fluxo de ar com vazão de 150mL/min<sup>-1</sup> a uma razão de aquecimento de 5°C/min<sup>-1</sup> com uma temperatura de início de 30°C e máxima de 600°C (ASHKAR *et al.*, 2020).

### 4.2.8.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas foram obtidas utilizando equipamento DSC -Q200 (TA Instruments, USA) previamente calibrado com padrão de Índio 99,9% de pureza, seguindo a metodologia de Yang *et al.* (2017), com modificações. As amostras de oleogel (3,20 mg) foram seladas em cadinhos de alumínio com tampa perfurada com orifício de 1mm de diâmetro com aquecimento da amostra de 25°C até 200°C a uma taxa de 20°C/min.

### 4.2.9 Análise reológica

As medições reológicas segundo Uslu *et al.* (2021), foram realizadas utilizando um reômetro DHR 2 (TA Instruments, EUA) com sistema Peltier ( $\pm 0,1$  °C) sob a placa inferior com geometria de placa paralela hachurada ( $\varphi = 40$  mm, gap  $0,9 \pm 0,1$  mm). A lacuna foi selecionada como 1,0 mm para garantir que fosse pelo menos 10 vezes o tamanho das partículas dos cristais. As quantidades em excesso de cada amostra foram retiradas com uma espátula e depositadas no centro da placa inferior. Após a montagem, a amostra foi deixada em repouso por um minuto para obter sua consistência original antes de iniciar a análise.

Em seguida, o rolamento foi travado e o excesso de amostra foi aparado antes do ajuste final da folga. Finalmente, o instrumento se ajusta automaticamente

de acordo com os parâmetros de medição selecionados do software antes de iniciar o experimento. Todos os parâmetros reológicos foram medidos a 10 °C para obter uma análise mais fácil e uma comparação justa, uma vez que todas as amostras eram sólidas nessa temperatura. Um teste de varredura de amplitude com deformação de 0,01–100% e frequência de 1 Hz foi concluído primeiro para determinar a região viscoelástica linear (LVR) para cada amostra. O LVR é definido como a região onde deve ser observado um platô para os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) das varreduras de tensão, e as amostras podem ser medidas na faixa não destrutiva. As faixas de deformação de 0,016-0,232% e frequências de 0,1 a 100 Hz foram selecionadas para testes de frequência a 10 °C, e os valores de  $G'$  e  $G''$  das amostras foram determinados.

Para avaliar os efeitos da temperatura na estrutura do oleogel o teste de rampa de temperatura foi aplicado. O teste foi realizado aquecendo as amostras de 0 °C a 80 °C por uma taxa de 1 °C/min na frequência de 1 Hz dentro do LVR.

#### 4.2.10 Análise estatística

O software utilizado para as análises estatísticas foi o Statistica Software 7.0 (Statsoft Inc., EUA). Os dados foram apresentados como média $\pm$ desvio padrão e as análises foram realizadas em triplicata. Para comparação entre formulações de oleogéis com diferentes estruturantes e suas misturas, foi realizada análise de variância (ANOVA) e, quando  $p < 0,05$ , foi aplicado o teste de Tukey para comparação das médias. No caso da comparação entre óleos (linhaça e canola) para um mesmo agente estruturante, foi aplicado o teste t de Student.

Para a metodologia de superfície de resposta, foram considerados significativos os modelos quando houve  $r^2$  e  $r^2_{\text{ajustado}}$  maiores que 0,70;  $p < 0,05$  na análise de variância e falta de ajuste não significativa ( $p > 0,05$ ). Nesses casos, o modelo obtido para a variável de resposta foi considerado.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PROPRIEDADE DE QUALIDADE INICIAL

Logo após a centrifugação do óleo da semente de linhaça extraído, foram realizadas as análises de índice de acidez e índice de peróxidos para avaliar a qualidade inicial do óleo em estudo, cujos resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados referentes a qualidade inicial do óleo de linhaça.

| Óleo de linhaça |                             |                            |
|-----------------|-----------------------------|----------------------------|
| Rendimento (%)  | Índice de acidez (mg KOH/g) | Índice de peróxido (mEq/g) |
| 31,75           | 0,15 ± 0,04                 | Não identificado           |

A Legislação Brasileira estipula o índice de acidez com valor máximo de 0,6 mg KOH/g para óleos refinados e 4,0 mg KOH/g para óleos prensados a frio. O índice de peróxidos é estabelecido que para óleos prensados não refinados deve ser de no máximo 15 mEq/g, mas logo após extraído o óleo não apresentou a formação de hidroperóxidos, indicando que não houve oxidação lipídica do óleo. Conforme estes parâmetros, todos os resultados obtidos para o óleo em estudo estão em conformidade com a legislação (BRASIL, 2021).

### 5.2 TEMPO DE GELIFICAÇÃO

A Figura 4 apresenta como as amostras se formaram após 24 horas de refrigeração formando o oleogel do estudo.

Figura 4: Oleogéis com diferentes estruturantes e suas misturas utilizando óleo de canola (A) e óleo de linhaça (B).

(A)





Considera-se que a formação do oleogel se dá principalmente pelas forças físicas estabelecidas dentro do sistema, sendo que a diversidade das características lipídicas afeta diretamente a formação da rede de gel, relacionando o tempo maior ou menor de gelificação (SAWALHA, *et al.* 2011). Na Tabela 3 estão apresentados os tempos, em minutos, que cada amostra levou para gelificar por completo.

Tabela 3: Tempo de gelificação (min) dos oleogéis elaborados com óleos de canola e linhaça com diferentes agentes estruturantes e suas misturas.

| Amostra | Tempo (min)               | Amostra | Tempo (min)               | p      |
|---------|---------------------------|---------|---------------------------|--------|
| C1      | 3,15 <sup>F</sup> ± 0,03  | L1      | 4,76 <sup>D</sup> ± 0,42  | <0,001 |
| C2      | 45,24 <sup>A</sup> ± 0,30 | L2      | 25,12 <sup>B</sup> ± 0,60 | <0,001 |
| C3      | 6,08 <sup>E</sup> ± 0,25  | L3      | 7,48 <sup>C</sup> ± 0,07  | <0,001 |
| C4      | 11,11 <sup>D</sup> ± 0,46 | L4      | 3,21 <sup>D</sup> ± 0,65  | <0,001 |
| C5      | 10,90 <sup>D</sup> ± 0,03 | L5      | 8,03 <sup>C</sup> ± 0,07  | <0,001 |
| C6      | 37,82 <sup>B</sup> ± 0,45 | L6      | 28,00 <sup>A</sup> ± 0,03 | <0,001 |
| C7      | 13,21 <sup>C</sup> ± 0,32 | L7      | 7,81 <sup>C</sup> ± 0,13  | <0,001 |
| p       | < 0,001                   |         | <0,001                    |        |

C1: óleo de canola e CC; C2: óleo de canola e MG; C3: óleo de canola e AE; C4: óleo de canola e 50% CC e 50% MG; C5: óleo de canola e 50% CC e 50% AE; C6: óleo de canola e 50% AE e 50% MG; C7: óleo de canola 33% CC, 33% AE e 33% MG; L1: óleo de linhaça e CC; L2: óleo de linhaça e MG; L3: óleo de linhaça e AE; L4: óleo de linhaça e 50% CC e 50% MG; L5: óleo de linhaça e 50% CC e 50% AE; L6: óleo de linhaça e 50% AE e 50% MG; L7: óleo de linhaça 33% CC, 33% AE e 33% MG. Nota: Letras maiúsculas diferentes representam diferença significativa na coluna ( $p < 0,05$ ).

Pode-se observar que a maioria dos oleogéis preparados com óleo de linhaça apresentaram tempo de gelificação menor que os preparados com óleo de canola, exceto a amostra L3. Segundo Han *et al.* (2022) oleogéis contendo óleos com maiores teores de ácidos graxos poli-insaturados podem gelificar primeiro, especialmente aqueles nos quais o teor de ácido linolênico é maior. O processo é mais rápido quando comparado com óleos com maiores teores de ácidos graxos monoinsaturados devido ao desenvolvimento de microestrutura.

A justificativa acima colabora com o estudo feito por Calligaris *et al.* (2014) que dentre cinco óleos estudados o óleo de linhaça estruturado com  $\gamma$ -orizanol e  $\beta$ -sitoesterol apresentou o menor tempo de gelificação.



Observa-se que as formulações 2 e 6, com ambos os óleos, apresentaram o maior tempo de gelificação, que são duas formulações onde há o emprego do monoestearato de glicerila. Sendo assim, pode-se relacionar a este estruturante um maior tempo para a formação completa oleogel, independente do óleo que se esteja empregando.

### 5.3 ANÁLISE DE COR

A cor dos oleogéis foi afetada pelo tipo de estruturante empregado, bem como pelo óleo utilizado. Os resultados de cor no sistema CIELAB estão apresentados na Tabela 4.

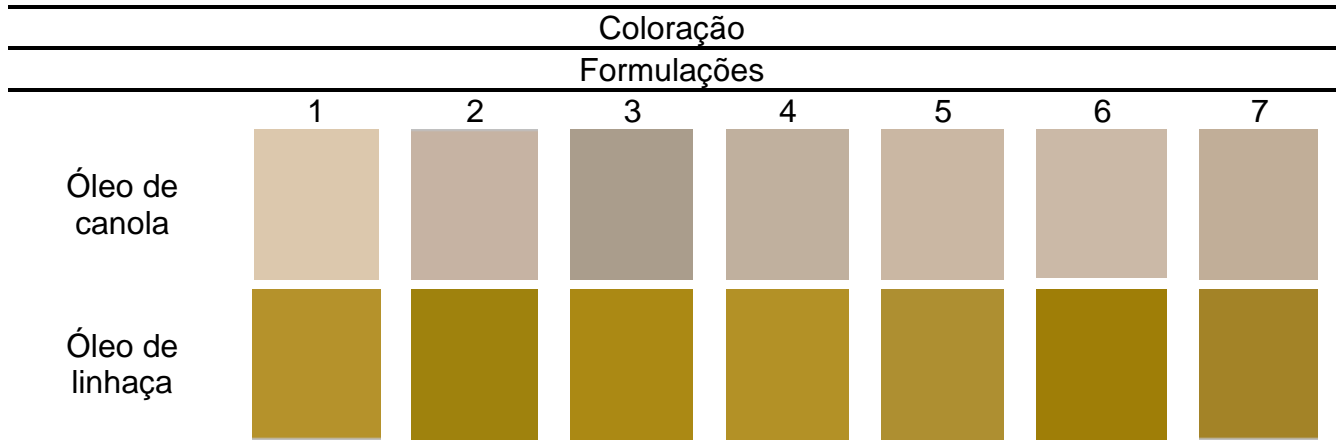
Tabela 4: Análise de colorimetria para diferentes amostras.

| Cor – Luminosidade |                           |                           |                           |                            |                            |                           |                           |         |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------|
|                    | 1                         | 2                         | 3                         | 4                          | 5                          | 6                         | 7                         | p       |
| C                  | 81,63 <sup>A</sup> ±0,13  | 74,26 <sup>B</sup> ±0,40  | 65,46 <sup>C</sup> ±0,39  | 72,72 <sup>B</sup> ± 3,80  | 75,51 <sup>B</sup> ± 1,62  | 76,28 <sup>B</sup> ± 0,71 | 72,23 <sup>B</sup> ± 1,07 | < 0,001 |
| L                  | 62,66 <sup>A</sup> ±2,35  | 55,72 <sup>D</sup> ± 1,51 | 59,09 <sup>BC</sup> ±0,27 | 62,15 <sup>AB</sup> ±0,61  | 60,89 <sup>AB</sup> ±0,52  | 54,59 <sup>D</sup> ± 0,66 | 56,72 <sup>CD</sup> ±0,25 | < 0,001 |
| p                  | < 0,001                   | < 0,001                   | < 0,001                   | < 0,01                     | < 0,001                    | < 0,001                   | < 0,001                   |         |
| Cor – Parâmetro a* |                           |                           |                           |                            |                            |                           |                           |         |
|                    | 1                         | 2                         | 3                         | 4                          | 5                          | 6                         | 7                         | p       |
| C                  | 4,16 <sup>C</sup> ±0,03   | 4,91 <sup>A</sup> ±0,04   | 3,13 <sup>E</sup> ±0,05   | 3,86 <sup>D</sup> ±0,14    | 4,70 <sup>AB</sup> ±0,06   | 4,61 <sup>B</sup> ±0,09   | 4,84 <sup>AB</sup> ±0,08  | < 0,001 |
| L                  | 6,01 <sup>A</sup> ±0,26   | 4,03 <sup>C</sup> ± 0,52  | 5,57 <sup>BC</sup> ±0,64  | 5,24 <sup>AB</sup> ±0,54   | 4,90 <sup>BC</sup> ±0,09   | 6,10 <sup>A</sup> ±0,09   | 5,45 <sup>AB</sup> ±0,19  | < 0,001 |
| p                  | < 0,001                   | < 0,05                    | < 0,01                    | < 0,01                     | < 0,01                     | < 0,001                   | < 0,01                    |         |
| Cor – Parâmetro b* |                           |                           |                           |                            |                            |                           |                           |         |
|                    | 1                         | 2                         | 3                         | 4                          | 5                          | 6                         | 7                         | p       |
| C                  | 16,05 <sup>A</sup> ±0,34  | 10,70 <sup>BC</sup> ±0,11 | 10,39 <sup>C</sup> ±0,20  | 11,05 <sup>BC</sup> ±3,03  | 12,88 <sup>ABC</sup> ±0,30 | 11,63 <sup>BC</sup> ±0,39 | 13,69 <sup>AB</sup> ±0,35 | < 0,001 |
| L                  | 56,04 <sup>BC</sup> ±1,92 | 58,00 <sup>BC</sup> ±2,97 | 59,64 <sup>AB</sup> ±2,39 | 57,40 <sup>ABC</sup> ±6,97 | 51,71 <sup>A</sup> ±1,20   | 58,28 <sup>BC</sup> ±3,32 | 51,36 <sup>C</sup> ±0,37  | < 0,01  |
| p                  | < 0,001                   | < 0,001                   | < 0,001                   | < 0,001                    | < 0,001                    | < 0,001                   | < 0,001                   |         |

C: óleo de canola; L: óleo de linhaça; C1: óleo de canola e CC; C2: óleo de canola e MG; C3: óleo de canola e AE; C4: óleo de canola e 50% CC e 50% MG; C5: óleo de canola e 50% CC e 50% AE; C6: óleo de canola e 50% AE e 50% MG; C7: óleo de canola 33% CC, 33% AE e 33% MG; L1: óleo de linhaça e CC; L2: óleo de linhaça e MG; L3: óleo de linhaça e AE; L4: óleo de linhaça e 50% CC e 50% MG; L5: óleo de linhaça e 50% CC e 50% AE; L6: óleo de linhaça e 50% AE e 50% MG; L7: óleo de linhaça 33% CC, 33% AE e 33% MG. Nota: Letras maiúsculas diferentes representam diferença significativa na linha (p < 0,05)

Os resultados da coloração obtidos através do programa empregado estão apresentados na Figura 5.

Figura 5: Resultados da coloração dos oleogéis.



C1: óleo de canola e CC; C2: óleo de canola e MG; C3: óleo de canola e AE; C4: óleo de canola e 50% CC e 50% MG; C5: óleo de canola e 50% CC e 50% AE; C6: óleo de canola e 50% AE e 50% MG; C7: óleo de canola 33% CC, 33% AE e 33% MG; L1: óleo de linhaça e CC; L2: óleo de linhaça e MG; L3: óleo de linhaça e AE; L4: óleo de linhaça e 50% CC e 50% MG; L5: óleo de linhaça e 50% CC e 50% AE; L6: óleo de linhaça e 50% AE e 50% MG; L7: óleo de linhaça 33% CC, 33% AE e 33% MG.

Os valores de luminosidade mais altos foram obtidos nas formulações elaboradas com óleo de canola. As amostras apresentaram diferença significativa entre os diferentes estruturantes principalmente aqueles que não estavam em misturas (F1, F2, F3). Comparando óleo de linhaça e óleo de canola todas as formulações se diferiram significativamente, conforme também identificado por Borriello *et al.* (2022) que analisaram a diferença de cor entre os óleos de gergelim e óleo de semente de uva e após a gelificação verificou que todas as amostras diferiram significativamente.

Os valores de  $a^*$  que indicam a tendência ao vermelho foram maiores para as amostras de oleogel com óleo de linhaça, assim como o parâmetro  $b^*$ , que indica a tendência ao amarelo, situação observada visualmente. Com relação à luminosidade, todas as amostras com óleo de linhaça apresentaram menores valores quando comparadas ao óleo de canola.

Moghtadaei *et al.* (2018) utilizaram cera de abelha como estruturante e observaram que a presença desse reduziu a luminosidade e aumentou a tendência a cor amarela. Nesse estudo, a cera de carnaúba promoveu uma maior luminosidade, independente do óleo utilizado.

A pesquisa sobre o comportamento da cor dos oleogéis com o intuito de aplicação em alimentos é de extrema importância, uma vez que a cor pode afetar diretamente a aceitabilidade do produto e a sua impressão global. Estaca *et al.* (2019) avaliaram os parâmetros de cor em patê de fígado de porco obtiveram que os parâmetros de cor foram pouco afetados pela adição do oleogel, e a diminuição no  $L^*$  só ocorreu quando realizaram a substituição total do toucinho suíno pelo oleogel formulado com etilcelulose.

Produtos nas quais a cor esperada ocorre devido as reações de Maillard, são os alimentos fritos. Nesses alimentos, todos os fatores de cor influenciam diretamente na atratividade estética do consumidor. Na pesquisa de Moghtadaei *et al.* (2018) esperava-se um valor de luminosidade mais alto e uma menor tendência ao vermelho dos bolinhos “Mathri”. Este bolinho que era adicionado de oleogel com óleo de soja e cera de carnaúba, e não teve alteração da coloração final do produto comparando com as amostras controle.

#### 5.4 CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÓLEO (OBC)

De uma maneira em geral, a capacidade retenção de óleo (OBC) avalia a propriedade em curto prazo de tempo (componente rápido), na qual o óleo exsudado pode ser considerado como o óleo não ligado no aprisionamento físico, o que explica o seu fácil escoamento (BLAKE E MARANGONI, 2015). Essa perspectiva é apropriada principalmente visando aplicação em produtos que serão armazenados, onde a sua estabilidade a longo prazo é necessária, sendo desejável ter o mínimo possível de exsudação de óleo. Os dados referentes a OBC estão na Tabela 5.

Tabela 5: Capacidade de retenção do óleo nos oleogéis.

| Amostra | OBC (%)      | Amostra | OBC (%)                    | p     |
|---------|--------------|---------|----------------------------|-------|
| C1      | 98,61 ± 1,66 | L1      | 97,56 <sup>AB</sup> ± 1,00 | 0,26  |
| C2      | 96,94 ± 0,19 | L2      | 95,82 <sup>AB</sup> ± 4,74 | 0,38  |
| C3      | 99,77 ± 0,21 | L3      | 89,50 <sup>AB</sup> ± 2,09 | <0,05 |
| C4      | 97,89 ± 2,18 | L4      | 80,21 <sup>B</sup> ± 1,05  | <0,05 |
| C5      | 98,32 ± 1,55 | L5      | 98,67 <sup>A</sup> ± 1,39  | 0,41  |
| C6      | 99,01 ± 0,36 | L6      | 94,54 <sup>AB</sup> ± 1,33 | <0,05 |
| C7      | 98,49 ± 0,47 | L7      | 95,71 <sup>AB</sup> ± 4,82 | 0,25  |
| p       | 0,46         |         | <0,05                      |       |

C1: óleo de canola e CC; C2: óleo de canola e MG; C3: óleo de canola e AE; C4: óleo de canola e 50% CC e 50% MG; C5: óleo de canola e 50% CC e 50% AE; C6: óleo de canola e 50% AE e 50% MG; C7: óleo de canola 33% CC, 33% AE e 33% MG; L1: óleo de linhaça e CC; L2: óleo de linhaça e MG; L3: óleo de linhaça e AE; L4: óleo de linhaça e 50% CC e 50% MG; L5: óleo de linhaça e 50% CC e 50% AE; L6: óleo de linhaça e 50% AE e 50% MG; L7: óleo de linhaça 33% CC, 33% AE e 33% MG. Nota: Letras maiúsculas diferentes representam diferença significativa na coluna ( $p < 0,05$ ).

Os valores de OBC medidos indicam que todos os oleogéis apresentaram valores acima de 80%, com diferença significativa entre as amostras com óleo de linhaça e óleo de canola nas formulações 3, 4 e 6. Outro fator importante a ser observado é que as amostras utilizando óleo de canola obtiveram resultados acima de 96%, ao contrário do óleo de linhaça que foram acima de 80%. Isso demonstra que o óleo de canola trouxe uma melhor capacidade de retenção de óleo de maneira geral.

As amostras que continham cera de carnaúba em sua composição obtiveram valores acima de 95%, isso está demonstrado em diversos estudos que a composição da cera pode influenciar nessa capacidade de retenção do óleo. Ceras compostas principalmente por ésteres de cadeia longa possuem cristais que podem afetar outras propriedades físicas que influenciam a OBC dos oleogéis (HAWNG *et al.*, 2016).

É interessante que os oleogéis tenham estruturas estáveis para aplicação em produtos, como Hawng *et al.* (2016) que avaliou as propriedades de um oleogel aplicado em recheio para biscoito comparando com amostras adicionadas de margarina. Como resultado, encontraram a alta viabilidade da utilização da tecnologia do oleogel, pois eles apresentaram propriedades semelhantes aos biscoitos feitos com margarina comercial. Nesse estudo quando utilizou-se óleo de linhaça e cera de girassol foram obtidos resultados mais satisfatórios com relação as propriedades da massa, dureza e comportamento de fusão. Encontraram que as

amostras empregando cera tiveram valores de OBC acima de 98% o que seria interessante para estabilidade do produto.

No entanto, Di Fabio (2020) aponta que óleos com maior grau de instauração podem formar um empacotamento junto a rede estrutural, o que restringe seu escoamento e diminui a perda de óleo. Isso contraria os resultados encontrados nesse estudo, uma vez que os oleogéis de óleo de linhaça obtiveram os menores valores de OBC quando comparados aos oleogéis de óleo de canola, independente do agente estruturante, sendo significativa a diferença para as formulações 3, 4 e 6.

Tal fato pode estar relacionado com o tamanho das cadeias dos estruturantes, em que cadeias menores podem ser facilitadoras do escoamento pelos espaços entre a rede (LAERDO *et al.*, 2011). Percebeu-se que tais amostras tiveram um tempo de gelificação menor, porém formou-se um gel menos uniforme após finalizada a gelificação e comparada visualmente.

No estudo de Giacomozzi *et al.* (2018) em que foi empregado monoglicerídeos em muffins para substituição parcial da gordura, o OBC variou de 87-99%, sendo que a variação ocorreu devido as porcentagens de agente estruturante utilizado. Tal alternativa foi satisfatória e apresentou resultados favoráveis a substituição tanto pela retenção de óleo, como para parâmetros físico-químicos e sensoriais.

Há uma variedade de estudos que mostram resultados positivos, e que demonstram a importância do tempo de gelificação assim como da capacidade de ligação do óleo para emprego em diversos produtos. Além dos produtos já citados acima há o emprego de oleogel, com sucesso nesse parâmetro de OBC, em cream cheese (FOGUEL, 2021), como substitutos de gordura saturada em emulsões de carne (FERRO *et al.*, 2021) e aplicação em hambúrgueres (LOPES, 2020).

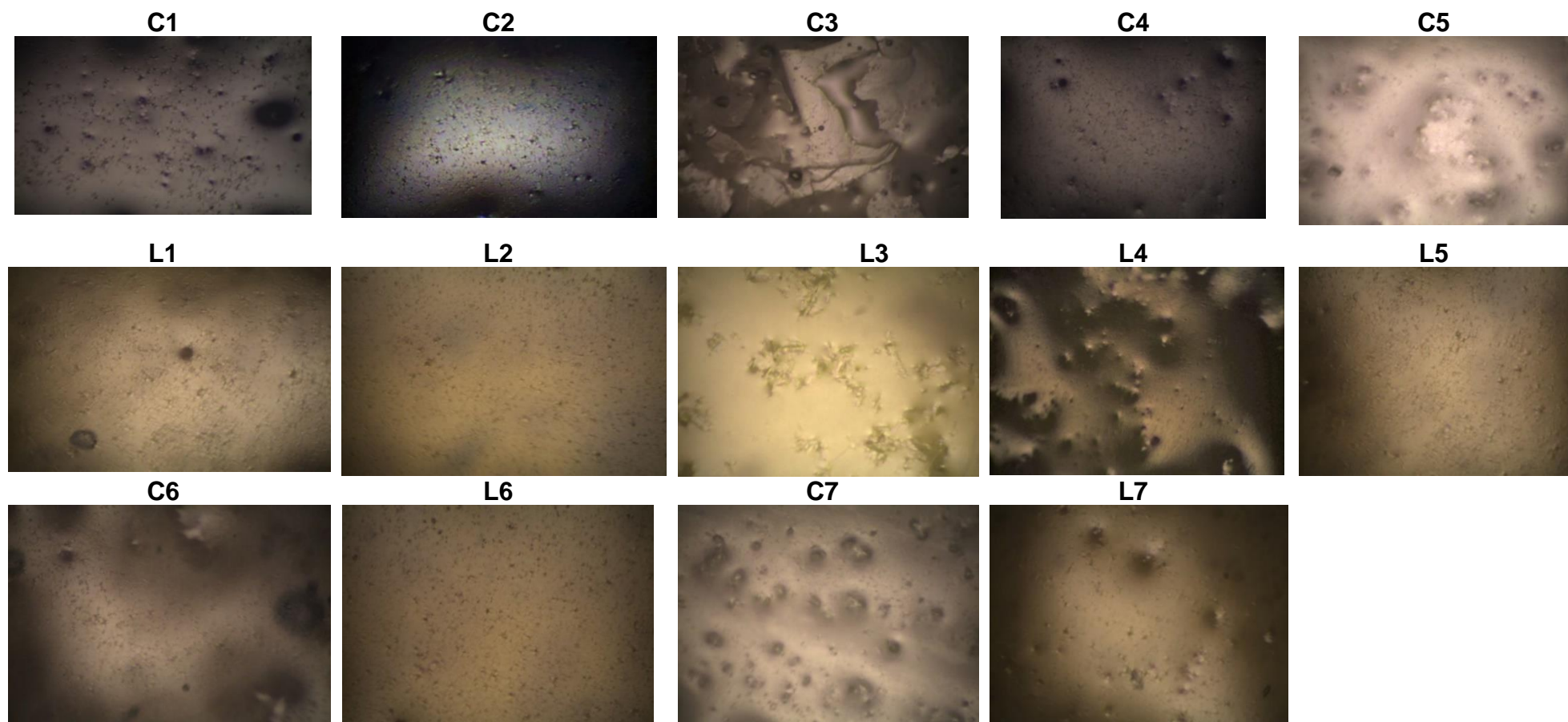
## 5.5 MISCROSCOPIA

No intuito de se explorar as micrografias dos oleogéis, as amostras foram observadas ao microscópico conforme mostrado na Figura 6. Consegue-se observar a diferença na quantidade de cristais formados, sua forma, a variação em volume disperso na amostra conforme o estruturante empregado.

Em geral, a maioria dos agentes estruturantes dão origem a oleogéis com estruturas assimétricas, ou seja, estruturas que não se formam de maneira

semelhante. Conforme mostrado na Figura 6, as redes cristalinas formadas pertencem a um aglomerado de partículas granulares. Quando se emprega óleo de canola observa-se aglomerados maiores, sendo que em amostras com óleo de linhaça os cristais formados são menores e em maior quantidade.

Figura 6: Micrografias dos oleogéis elaborados com óleos de canola e de linhaça com diferentes agentes estruturantes e suas misturas.



Fotos com aumento de 100x; C1: óleo de canola e CC (lente de 10x); C2: óleo de canola e MG (lente de 10x); C3: óleo de canola e AE (lente de 10x); C4: óleo de canola e 50% CC e 50% MG (lente de 40x); C5: óleo de canola e 50% CC e 50% AE (lente de 40x); C6: óleo de canola e 50% AE e 50% MG (lente de 10x); C7: óleo de canola 33% CC, 33% AE e 33% MG (lente de 40x); L1: óleo de linhaça e CC (lente de 10x); L2: óleo de linhaça e MG (lente de 10x); L3: óleo de linhaça e AE (lente de 10x); L4: óleo de linhaça e 50% CC e 50% MG (lente de 40x); L5: óleo de linhaça e 50% CC e 50% AE (lente de 10x); L6: óleo de linhaça e 50% AE e 50% MG (lente de 40x); L7: óleo de linhaça 33% CC, 33% AE e 33% MG (lente de 40x).



As amostras que diferiram como a rede se cristaliza foram as amostras das formulações 3, em que ficam presentes em forma de agulhas e bem dispersas dentro do sistema. O que deve estar relacionado com o agente estruturante empregado, ácido esteárico. O que também pode ser usado como justificativa ao resultado da análise de capacidade de retenção de óleo, o qual por haver muito espaço livre e os cristais não se formarem de forma ordenada e uniforme gerando a livre circulação do óleo.

Em outro estudo os autores obtiveram resultado semelhante a essa pesquisa, encontraram estruturas mais contínuas e com comportamento parecido em todas as amostras, exceto as que eram combinadas com ácido esteárico em que também encontraram agrupados altamente ramificados e dispersas dentro da zona cristalina (GRAVELLE *et al.* 2017).

Pode-se observar que nas formulações que contém MG (monoestearato de glicerila) (Formulações 2, 4, 6 e 7) há um aumento da área cristalizada, e o número de cristais os quais são menores e em maiores quantidades preenchendo toda a superfície. Esse comportamento sugere a presença de mais material cristalino. Tal resultado está de acordo com o estudo desenvolvido por Silva e Danthine (2022) que avaliaram oleogel a base de monoglicerídeo e óleo de canola, as quais identificaram uma rede cristalina organizada e conectada, em forma de esferas, assim como encontrado no desenvolvimento desta pesquisa.

Segundo Blake e Marangoni (2015), uma rede que contém cristais distribuídos de forma homogênea reduz a área total dos poros (espaço entre cristais do agente estruturante), o que significa que nessas condições o óleo teria que percorrer um caminho mais difícil, com mais barreiras, para escapar da rede. Como resultado, há menor perda de óleo em comparação com uma rede que contém cristais agrupados heterogeneamente, o que permite que volumes maiores de óleo migrem pela rede.

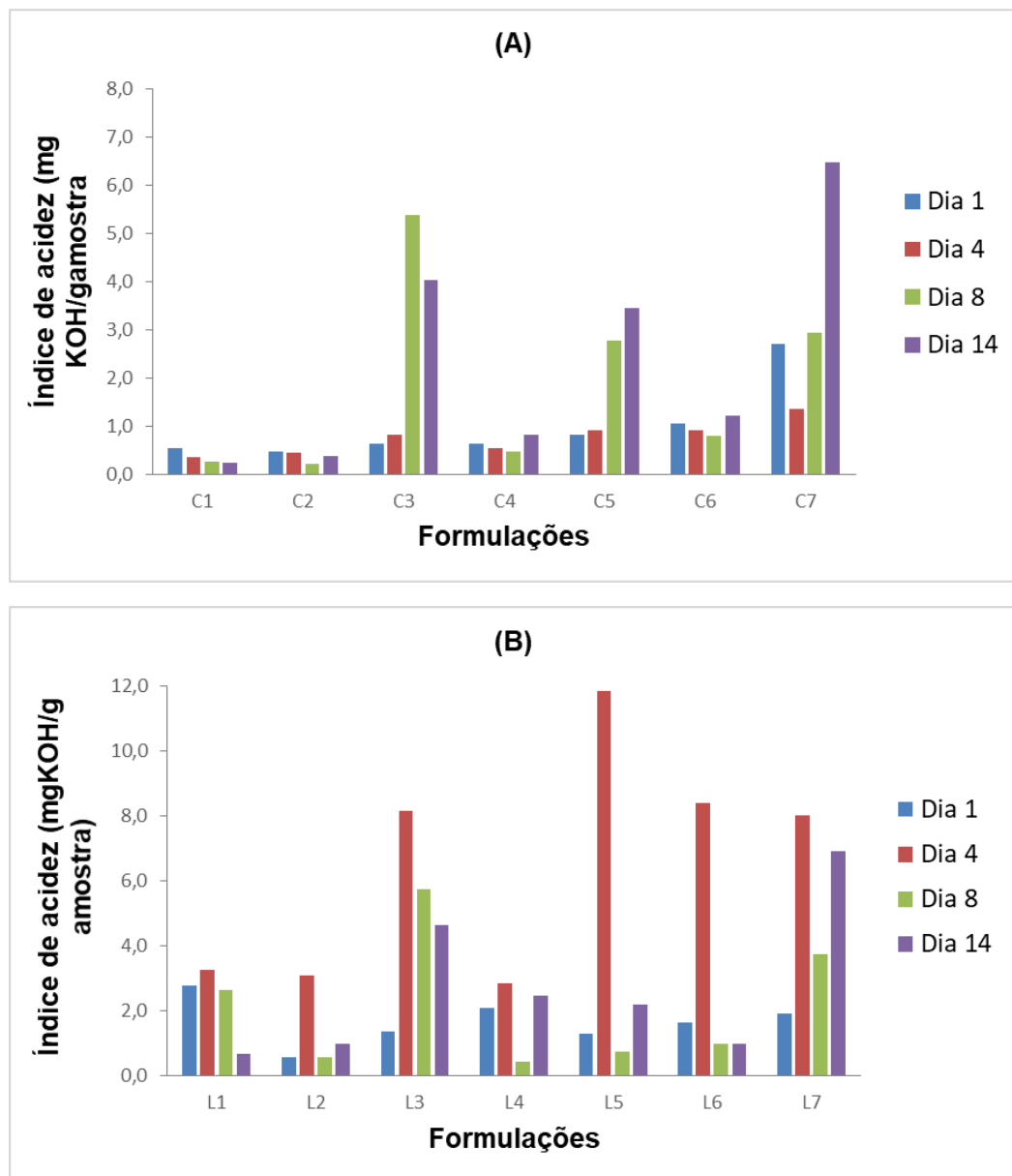
## 5.6 ESTABILIDADE OXIDATIVA

Alimentos que apresentam, em sua composição, um alto teor de lipídios, podem ser extremamente perecíveis, devido principalmente a ocorrência de processos oxidativos. O índice de peróxido e o índice de acidez são maneiras de se

detectar a rancidez em lipídios, sendo um indicativo de oxidação primária. Assim, na indústria de alimentos, isso é um desafio, uma vez que afeta a qualidade do produto assim como diversas propriedades (SILVA *et al.* 2018).

A acidez é catalisada por vários meios, principalmente calor e umidade, e durante o processo de termo-oxidação acelerada ocorreram alterações nesse parâmetro, representados na Figura 7A e 7B.

Figura 7: Valores do índice de acidez para os oleogéis com óleo de canola (A) e óleo de linhaça (B).



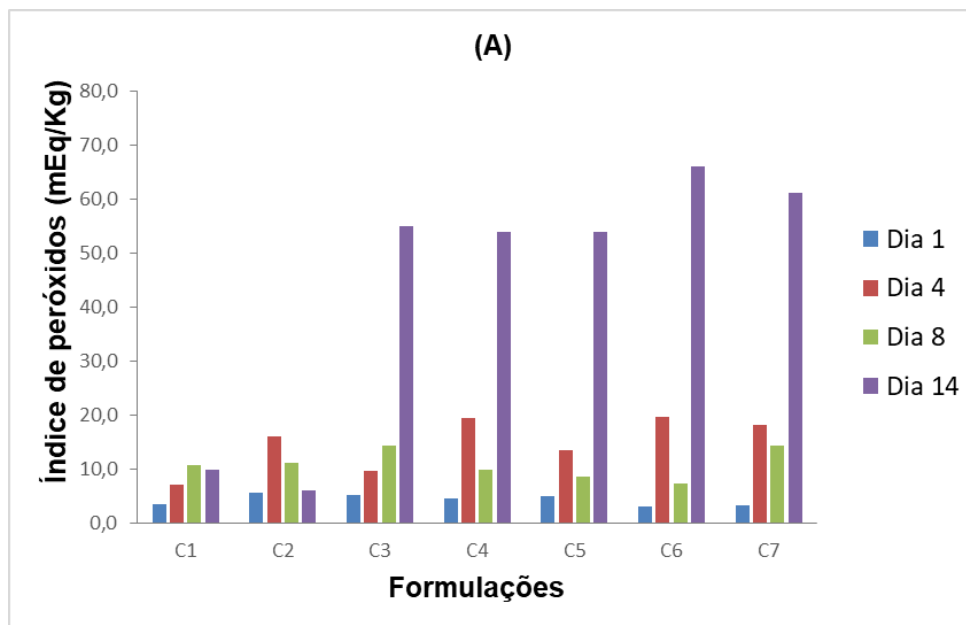
C1: óleo de canola e CC; C2: óleo de canola e MG; C3: óleo de canola e AE; C4: óleo de canola e 50% CC e 50% MG; C5: óleo de canola e 50% CC e 50% AE; C6: óleo de canola e 50% AE e 50% MG; C7: óleo de canola 33% CC, 33% AE e 33% MG; L1: óleo de linhaça e CC; L2: óleo de linhaça e MG; L3: óleo de linhaça e AE; L4: óleo de linhaça e 50% CC e 50% MG; L5: óleo de linhaça e 50% CC e 50% AE; L6: óleo de linhaça e 50% AE e 50% MG; L7: óleo de linhaça 33% CC, 33% AE e 33% MG.

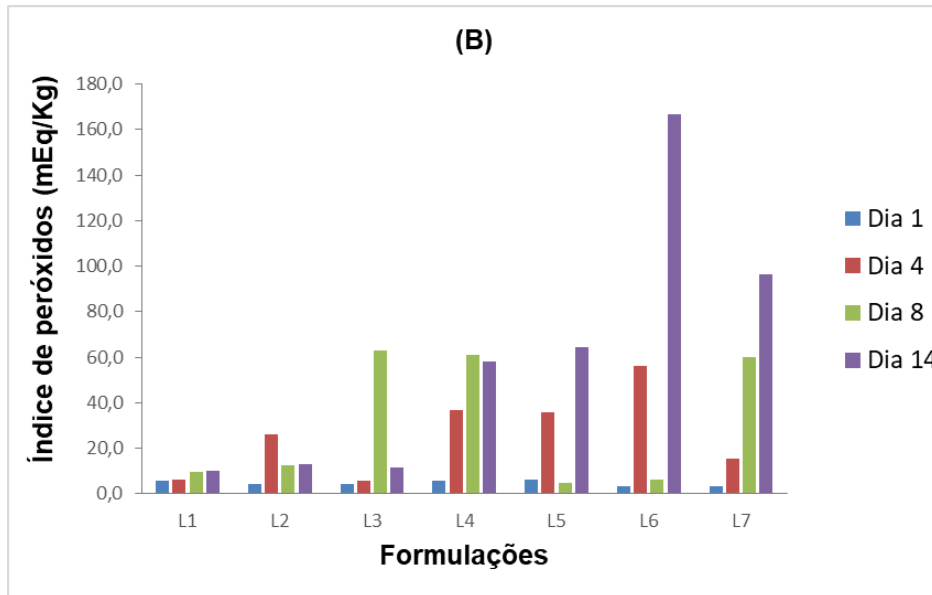
As amostras com menores valores de acidez foram as amostras que apresentavam como agente estruturante a cera de carnaúba, a qual é menos suscetível a oxidação, e amostras com monoestearato de glicerila. Além disso, as formulações que continham as misturas desses estruturantes apresentaram melhores resultados do que o emprego de forma isolada. As amostras com ácido esteárico apresentaram a maior concentração de acidez, representando amostras menos estáveis a oxidação.

Outro fator importante foi o emprego do óleo de linhaça, cujos oleogéis apresentaram maiores valores de acidez em todas as formulações. Essa situação acaba tornando o uso desse óleo impraticável para aplicação em alimentos, na ausência de antioxidantes. Isso se deve ao fato de possuir altos níveis de ácido linolênico, o qual, pelo alto nível de instauração, oxida muito rapidamente em comparação com outros óleos vegetais como o óleo de canola (MARTIN *et al.*, 2006).

O índice de peróxidos é um importante parâmetro para avaliar a oxidação durante o armazenamento. Na Figura 8 estão expressos os índices de peróxidos encontrados ao longo do armazenamento em todas as amostras.

Figura 8: Valores do índice de peróxido para os oleogéis com óleo de canola (A) e óleo de linhaça (B).





C1: óleo de canola e CC; C2: óleo de canola e MG; C3: óleo de canola e AE; C4: óleo de canola e 50% CC e 50% MG; C5: óleo de canola e 50% CC e 50% AE; C6: óleo de canola e 50% AE e 50% MG; C7: óleo de canola 33% CC, 33% AE e 33% MG; L1: óleo de linhaça e CC; L2: óleo de linhaça e MG; L3: óleo de linhaça e AE; L4: óleo de linhaça e 50% CC e 50% MG; L5: óleo de linhaça e 50% CC e 50% AE; L6: óleo de linhaça e 50% AE e 50% MG; L7: óleo de linhaça 33% CC, 33% AE e 33% MG.

Ao observar os resultados obtidos ao longo dos dias de armazenamento as amostras que apresentaram menor índice de peróxidos (IP) foram as que empregavam como agente estruturante a cera de carnaúba. No entanto, as que apresentaram maior quantidade desses compostos foram as amostras que possuíam ácido esteárico.

Outro fator que interferiu diretamente na oxidação dos oleogéis foram os óleos utilizados, o óleo de linhaça representou os maiores valores de IP e apresentou diferença significativa entre todas as formulações nos diferentes tempos analisados. Isso pode ocorrer devido ao grau de instauração do óleo de linhaça ser maior, sendo sua estrutura mais suscetível a oxidação.

A estabilidade oxidativa está diretamente relacionada com o grau de saturação da amostra. Assim como neste estudo, Corsini e Jorge (2016) descreveram que a auto oxidação é um processo que ocorre entre o oxigênio molecular e os ácidos graxos insaturados, onde o oleogel com óleo de algodão apresentou menor estabilidade oxidativa que óleo de palma.

## 5.7 TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS

### Análise termogravimétrica (TG)

A análise de termogravimetria registra a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. Por meio das curvas geradas, avaliam-se as alterações que o aquecimento provoca na massa da substância, nas condições programadas. As curvas de DTG apresentam picos que permitem melhor visualização das perdas de massa ocorridas durante o ensaio de TG, como a estabilidade térmica. Na Tabela 6 estão apresentadas as temperaturas de estabilidade dos oleogéis.

Tabela 6: Temperatura de estabilidade dos oleogéis elaborados com óleo de canola e óleo de linhaça com diferentes agentes estruturantes e suas misturas.

| Amostra | T° estabilidade (°C)      | Amostra | T° estabilidade (°C)      | p      |
|---------|---------------------------|---------|---------------------------|--------|
| C1      | 211,04±1,62 <sup>A</sup>  | L1      | 190,65±0,87 <sup>AB</sup> | <0,01  |
| C2      | 170,52±1,09 <sup>D</sup>  | L2      | 198,88±0,59 <sup>A</sup>  | <0,01  |
| C3      | 179,21±0,91 <sup>EF</sup> | L3      | 190,36±0,61 <sup>AB</sup> | <0,01  |
| C4      | 176,58±0,94 <sup>F</sup>  | L4      | 190,05±0,94 <sup>AB</sup> | <0,01  |
| C5      | 187,23±2,43 <sup>C</sup>  | L5      | 180,93±0,34 <sup>AB</sup> | <0,05  |
| C6      | 182,21±0,91 <sup>E</sup>  | L6      | 151,57±0,76 <sup>B</sup>  | <0,001 |
| C7      | 191,62±0,91 <sup>B</sup>  | L7      | 189,02±0,77 <sup>AB</sup> | 0,10   |
| p       | <0,001                    |         | <0,001                    |        |

C1: óleo de canola e CC; C2: óleo de canola e MG; C3: óleo de canola e AE; C4: óleo de canola e 50% CC e 50% MG; C5: óleo de canola e 50% CC e 50% AE; C6: óleo de canola e 50% AE e 50% MG; C7: óleo de canola 33% CC, 33% AE e 33% MG; L1: óleo de linhaça e CC; L2: óleo de linhaça e MG; L3: óleo de linhaça e AE; L4: óleo de linhaça e 50% CC e 50% MG; L5: óleo de linhaça e 50% CC e 50% AE; L6: óleo de linhaça e 50% AE e 50% MG; L7: óleo de linhaça 33% CC, 33% AE e 33% MG. Nota: Letras maiúsculas diferentes representam diferença significativa na coluna ( $p < 0,05$ ).

A partir dos dados observa-se que a amostra de maior estabilidade térmica foi a amostra com óleo de canola e cera de carnaúba a 211,65°C, temperatura na qual inicia a perda de massa.

Observa-se que as amostras provenientes de misturas de estruturantes em óleo de canola (C5, C6 e C7) apresentaram temperatura de estabilidade mais alta comparada com as formulações que eram apenas com estruturantes isolados, com exceção da cera de carnaúba, que apresentou os melhores resultados.

No entanto, o comportamento usando óleo de linhaça não foi o mesmo, devido as temperaturas se apresentarem menores com as misturas de estruturantes, e ficaram mais baixas que as formulações utilizando óleo de canola, com exceção

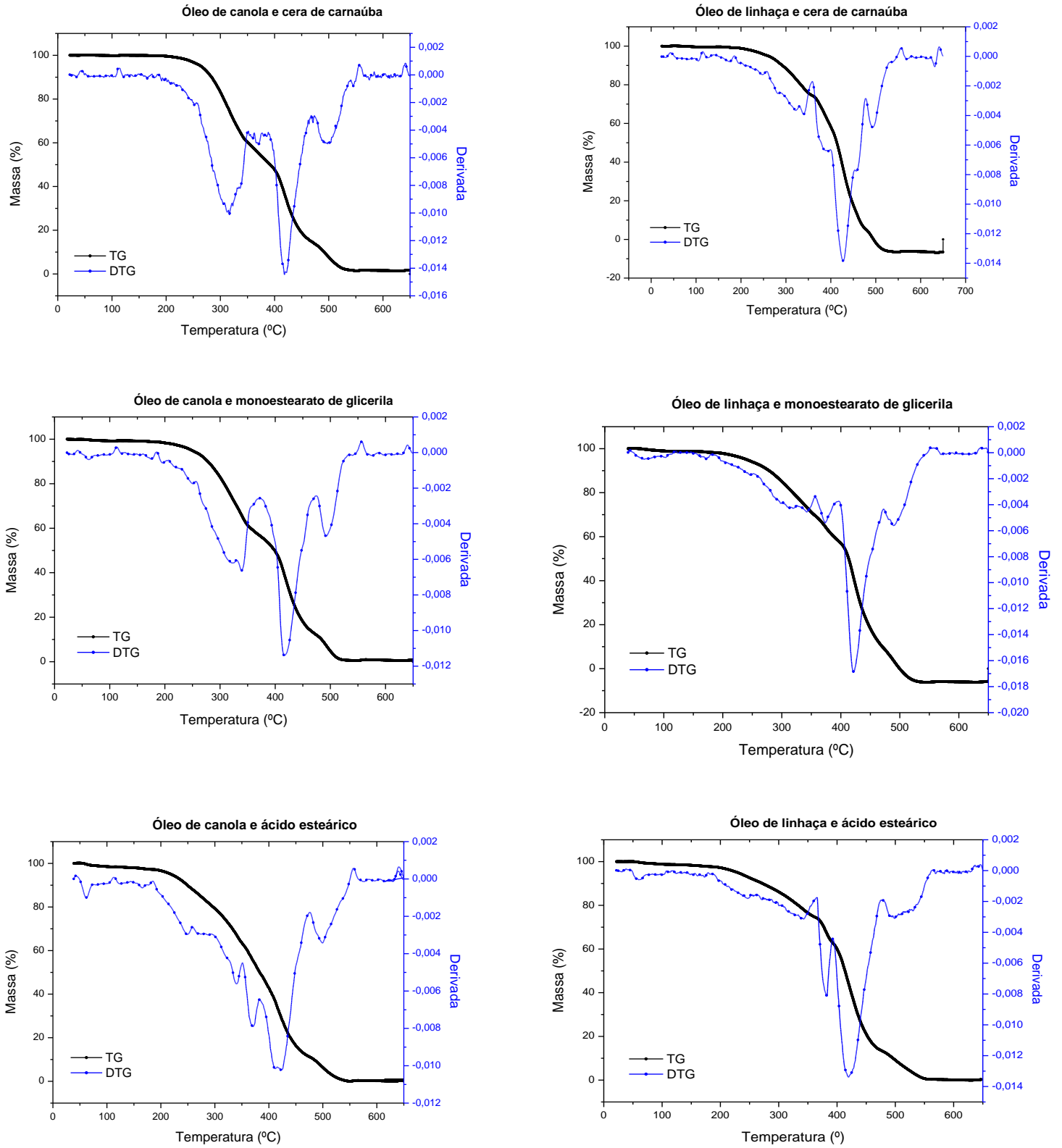
da L4. Contudo, a L2 e L3 apresentaram a temperatura de estabilidade mais alta que amostras com óleo de canola.

Sendo assim, vai de acordo com o encontrado por Sasón (2019) que avaliou a temperatura de estabilidade e resultou amostras com temperaturas mais elevadas as que eram compostas de cera e óleo de canola, do que as com óleo de girassol e monoestearato de sorbitana. Além disso os estruturantes quando misturados, não tiveram efeito sinérgico.

Na Figura 9 estão as curvas TG que apresentam os desníveis das perdas de massa em função da temperatura. E a termogravimetria derivada (DTG) é o recurso matemático que fornece a derivada primeira da curva TG em função do tempo ou temperatura. É registrado a curva termogravimétrica derivada nas quais os degraus da curva TG são substituídos por picos. Então, a área dos picos é correspondente a perda de massa naquele evento térmico, que podem ser utilizadas para determinações quantitativas (IONASHIRO *et al.*, 2014).

Observa-se principalmente três principais perdas no intervalo de temperatura estudado. Conforme descrito por Fonseca (2009), a decomposição de bases lipídicas ocorre mais lentamente no primeiro estágio de decomposição a perda de massa ocorre lentamente devido a volatilização de moléculas de baixa massa molar. No segundo estágio a perda de massa é mais rápida devido a decomposição mais intensa dos compostos do oleogel. A terceira perda a massa se decompõe mais lentamente, pois representa a presença de produtos ainda remanescentes do processo térmico.

Figura 9: Curva TG/DTG para amostras de oleogéis.



Fonte: O autor (2022).

## Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Com a técnica de DSC, o equipamento pode quantificar a energia que está envolvida nas reações das amostras avaliadas, bem como o início dos eventos de oxidação. Um dos dados fornecidos pela análise térmica é a temperatura *onset* de oxidação, para as formulações em estudos essas temperaturas estão na Tabela 7.

Tabela 7: Temperatura de início da oxidação dos oleogéis de óleo de canola e linhaça com diferentes estruturantes e suas misturas.

| Amostra | T° onset (°C)              | Amostra | T° onset (°C)              | p      |
|---------|----------------------------|---------|----------------------------|--------|
| C1      | 148,02 <sup>DE</sup> ±0,26 | L1      | 153,43 <sup>A</sup> ± 4,91 | 1,00   |
| C2      | 136,01 <sup>C</sup> ±0,73  | L2      | 130,56 <sup>D</sup> ± 2,91 | 0,05   |
| C3      | 149,68 <sup>D</sup> ±0,71  | L3      | 50,95 ± 0,71               | <0,001 |
| C4      | 132,73 <sup>F</sup> ± 2,87 | L4      | 141,12 <sup>BE</sup> ±4,58 | <0,05  |
| C5      | 119,96 <sup>B</sup> ±3,33  | L5      | 139,25 <sup>CE</sup> ±1,67 | <0,001 |
| C6      | 163,32 <sup>A</sup> ±2,76  | L6      | 131,45 <sup>CD</sup> ±1,69 | <0,001 |
| C7      | 140,94 <sup>EF</sup> ±5,92 | L7      | 139,97 <sup>E</sup> ± 1,53 | 0,79   |
| p       | <0,001                     |         | <0,001                     |        |

C1: óleo de canola e CC; C2: óleo de canola e MG; C3: óleo de canola e AE; C4: óleo de canola e 50% CC e 50% MG; C5: óleo de canola e 50% CC e 50% AE; C6: óleo de canola e 50% AE e 50% MG; C7: óleo de canola 33% CC, 33% AE e 33% MG; L1: óleo de linhaça e CC; L2: óleo de linhaça e MG; L3: óleo de linhaça e AE; L4: óleo de linhaça e 50% CC e 50% MG; L5: óleo de linhaça e 50% CC e 50% AE; L6: óleo de linhaça e 50% AE e 50% MG; L7: óleo de linhaça 33% CC, 33% AE e 33% MG. Nota: Letras maiúsculas diferentes representam diferença significativa na coluna ( $p < 0,05$ ).

A aplicação dessa técnica em oleogéis pode prever o comportamento termo-oxidativo de uma amostra.

Se destaca dentro das formulações de óleo de canola a cera de carnaúba e o ácido esteárico, os quais quando empregados isoladamente resultaram em temperaturas superiores às demais, o que é interessante visando aplicação em produtos que irão passar por algum tratamento térmico. No estudo desenvolvido por Foguel (2021) no qual foram testadas diversas ceras, ficou demonstrado que amostras que continham mais de 6% de cera de carnaúba apresentaram a maior temperatura onset, e sofreram menor alteração de comportamento térmico.

A partir dos dados, a amostra que apresentou a maior temperatura inicial de oxidação dentre todas as formulações desenvolvidas foi a C6 (MG + AE). Para o óleo de linhaça foi a formulação com cera de carnaúba.

Vale considerar que a referida formulação (C6) é composta de ácido esteárico, a qual demonstrou alta temperatura inicial de oxidação quando aplicado isoladamente, e monoestearato, cujos resultados não se destacaram positivamente.



Esse resultado indica o quão efetiva pode ser a mistura entre componentes. Sendo assim, conclui-se a importância e o potencial em se estudar e combinar diferentes estruturantes para melhorar as propriedades dos oleogéis e poder vincular em diversos produtos alimentícios.

A otimização de formulações aproveitando características particulares dos diferentes estruturantes tem sido bastante explorada. Como no estudo de Qu *et al.* (2022) no qual foi demonstrado que oleogéis ternários adicionados de resveratrol apresentaram melhor estabilidade térmica e maior temperatura de início a oxidação comparado com amostras que eram adicionadas de apenas um estruturante.

Algumas amostras que apresentavam como base lipídica o óleo de linhaça apresentaram valores de temperatura onset superiores às obtidas com o óleo de canola. Esse resultado foi encontrado por Han *et al.* (2022), que avaliou oleogéis com propriedades semelhantes ao dessa formulação que empregava óleo de girassol, óleo de milho e óleo de linhaça em cera de abelha e encontraram um excelente comportamento térmico para as amostras com óleo de linhaça.

Pode-se observar que a presença dos diferentes óleos combinados com diferentes composições dos estruturantes afetam diretamente o comportamento térmico das amostras.

## 5.8 ANÁLISE REOLÓGICA

Os testes de varredura de amplitude foram concluídos no início das análises reológicas para determinar a região viscoelástica linear (LVR) para cada amostra. Em gráficos de varredura de amplitude, o LVR é observado como platô onde o módulo de armazenamento ( $G'$ ) e o módulo de perda ( $G''$ ) se comportam como uma constante antes que a deformação ocorra para diminuir ambas as linhas. Então, o LVR significa o intervalo dentro do qual a amostra pode ser estressada sem destruir a sua estrutura. A tensão oscilatória LVR foi determinada como 0,016 – 0,032%. Toda a medição reológica foi concluída dentro da região LVR das amostras.

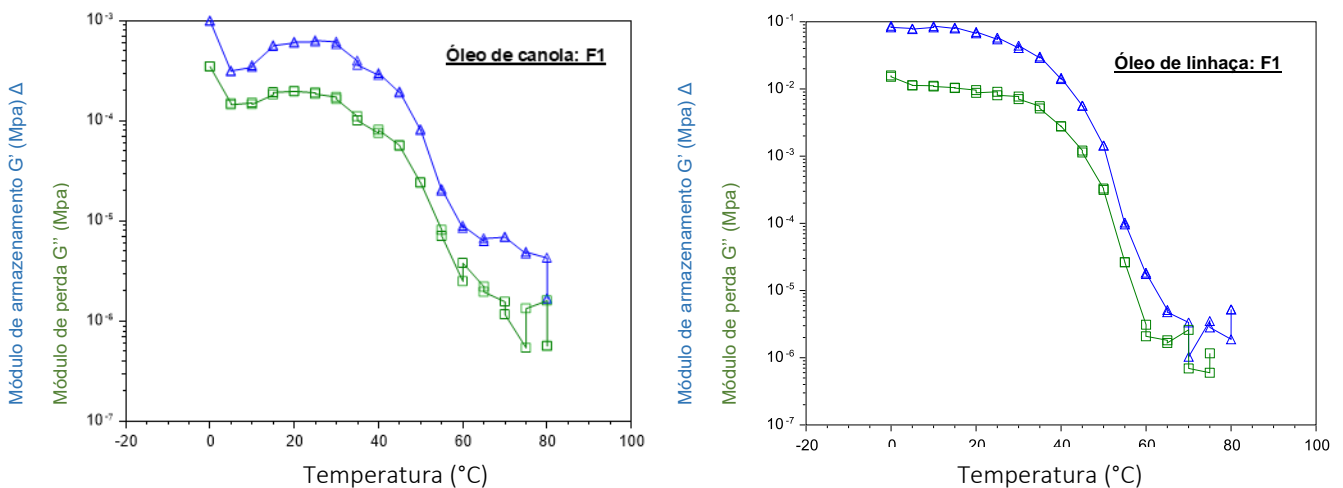
Todas as amostras apresentaram valores de módulo de armazenamento ( $G'$ ) mais altos que os valores de módulo de perda ( $G''$ ). O módulo de armazenamento se refere as porções elásticas ou descreve as propriedades do sólido das amostras, já o módulo de perda representa a porção viscosa ou descreve as propriedades da

parte líquida da amostra, isso significa que  $G' > G''$  indica o estado de gel nas amostras de oleogéis.

O teste de rampa de temperatura foi aplicado aumentando a temperatura de 0°C para 80°C sob frequência e amplitude contínua para conseguir avaliar mudanças na estrutura do gel pelo calor. As mudanças nos valores dos módulos podem ser observadas nas Figuras 10 a 15 para as amostras com óleo de canola e linhaça. É visto que à medida que a temperatura aumenta, tanto o módulo de armazenamento ( $G'$ ) quanto de perda ( $G''$ ) diminui, informações também encontradas por Gallego *et al.* (2013).

É de característica dos oleogéis que eles mantenham sua consistência gelificada até atingir o ponto de cruzamento onde  $G'=G''$ . Este ponto é denominado ponto de cruzamento ou ponto de fluxo, a partir do qual o gel se decompõe e o óleo começa a fluir livremente. Tais pontos são importantes para identificar o comportamento da amostra e para saber em qual temperatura há o platô entre as fases. Na figura 10 estão os resultados referentes ao oleogel empregando cera de carnaúba.

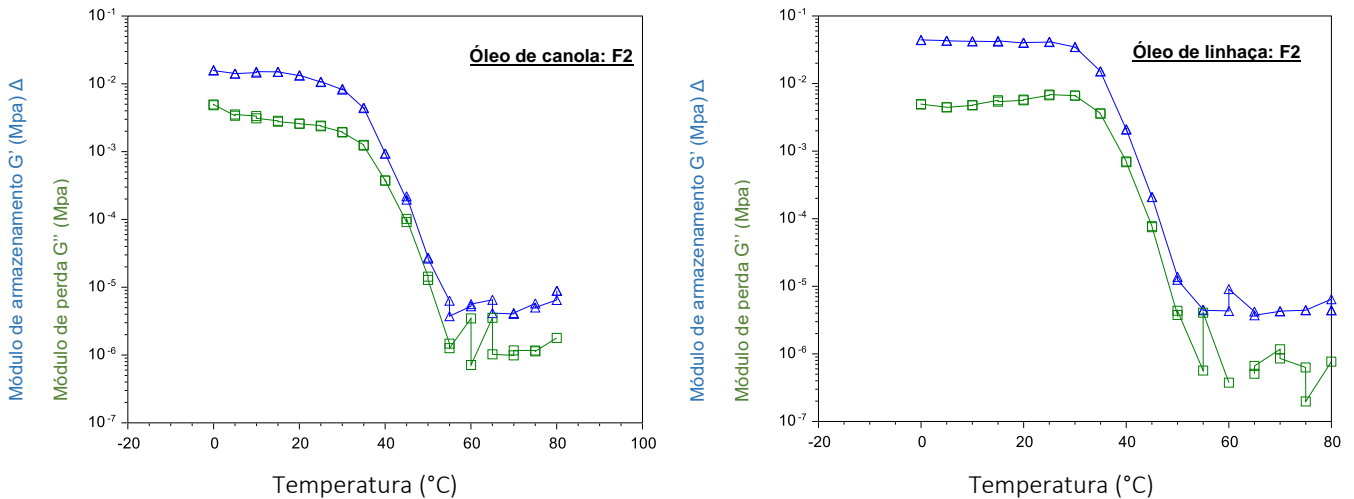
Figura 10: Resultados do teste de rampa de temperatura de oleogel com cera de carnaúba (100%).



Através dos gráficos da formulação 1, pode-se verificar que a diferença das propriedades dos óleos influenciou diretamente o ponto de fluxo das amostras, sendo que para amostras C1 foi 80°C e para L1 a temperatura foi de 75°C. Tais resultados indicam que os óleos e a cera de carnaúba apresentam a maior temperatura para se tornar completamente líquido, uma vez que o reômetro indicou

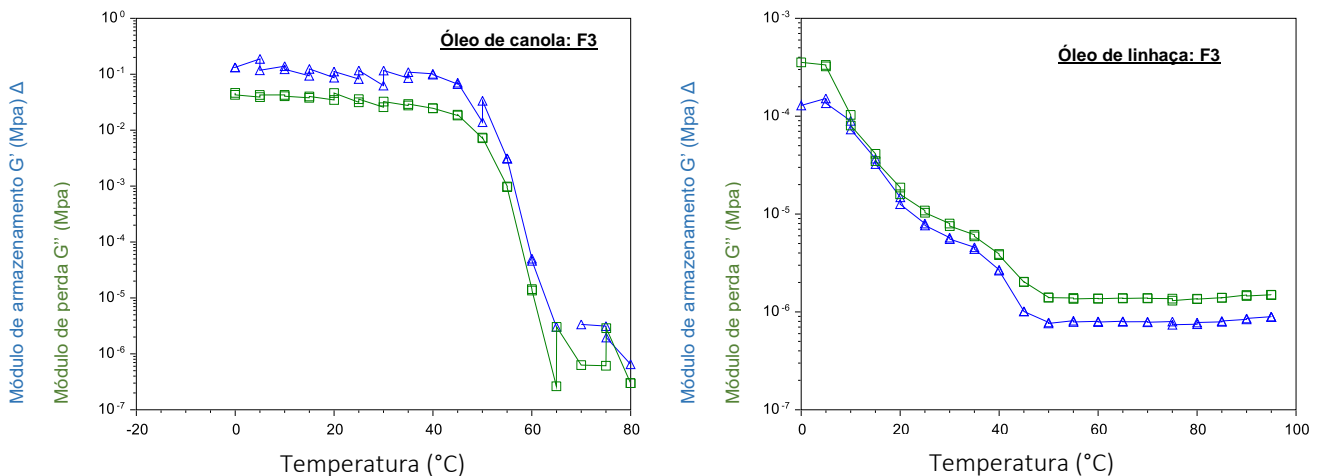
que o tipo de óleo não afetou o ponto de fusão do estruturante. Na figura 11 está representado os testes com monoestearato de glicerila.

Figura 11: Resultados do teste de rampa de temperatura de oleogel com monoestearato de glicerila (100%).



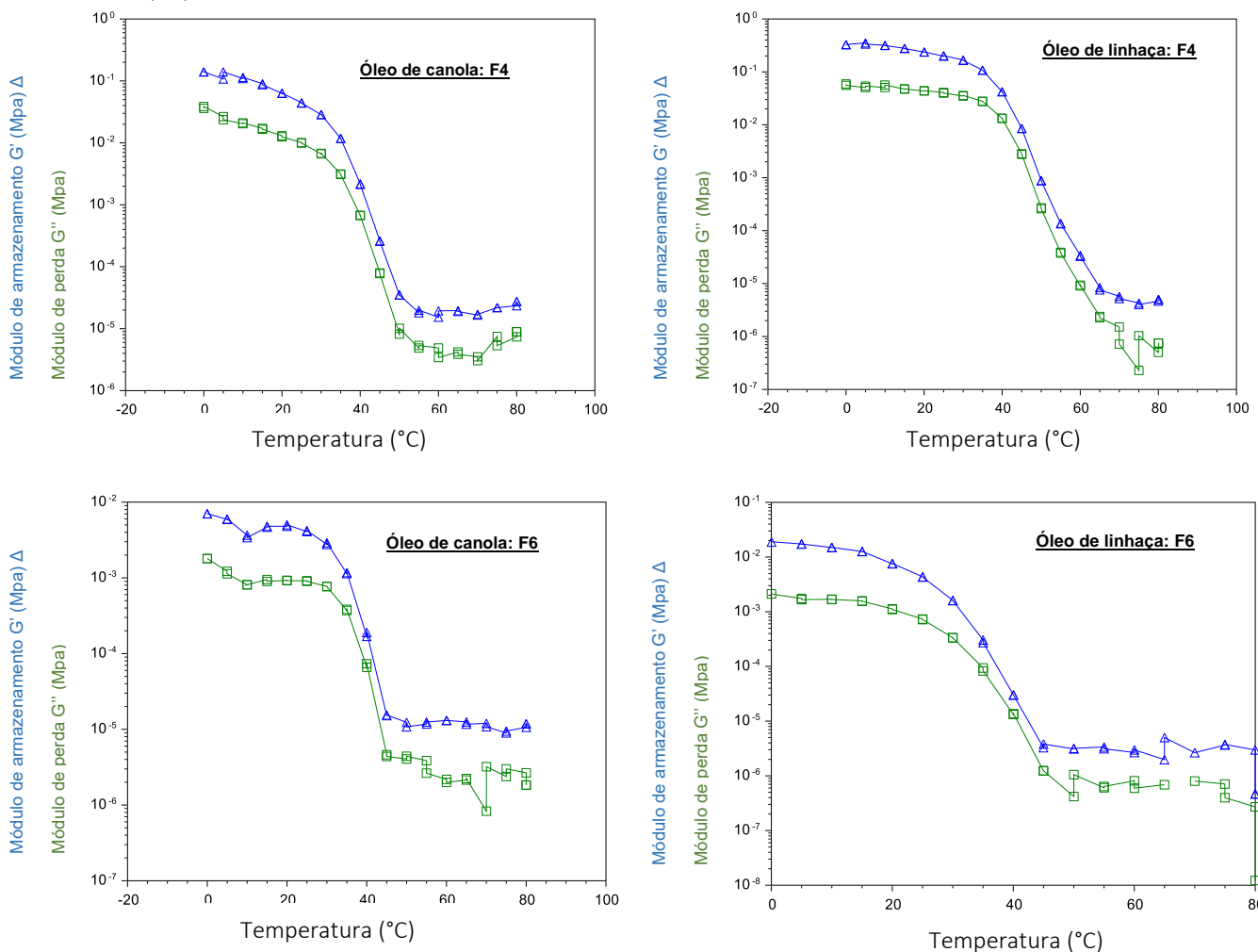
É possível observar que os oleogéis preparados com monoestearato de glicerila permanecem no estado gelificado até cerca de  $55^{\circ}\text{C}$ , e então derretem lentamente até aproximadamente  $75^{\circ}\text{C}$ , o que demonstra uma maior tendência ao comportamento viscoelástico, comportamento identificado em ambos os óleos. Também foi encontrado por Uslu *et al.* (2021) em que as amostras que possuíam monoestearato de glicerila e monoestearato de sorbitana demonstraram também a melhor estabilidade comparada a outras amostras as quais empregavam poligliceróis. Na Figura 12 fica representado o teste com ácido esteárico.

Figura 102: Resultados do teste de rampa de temperatura de oleogel com ácido esteárico (100%).



Amostras utilizando ácido esteárico (F3) tiveram comportamentos diferentes, para o óleo de canola a amostra apresentou seu platô entre os módulos a uma temperatura de 60°C. Ao contrário do óleo de linhaça, pois a amostra com 20°C já indicava esse ponto de encontro, que pode estar relacionado com a instabilidade da amostra. E, na Figura 13 estão os resultados dos testes das misturas de cera de carnaúba (50%) com monoestearato de glicerila (50%) e ácido esteárico (50%) e monoestearato de glicerila (50%).

Figura 13: Resultados do teste de rampa de temperatura de oleogel com cera de carnaúba (50%) e monoestearato de glicerila (50%) (F4) e ácido esteárico (50%) e monoestearato de glicerila (50%) (F6).

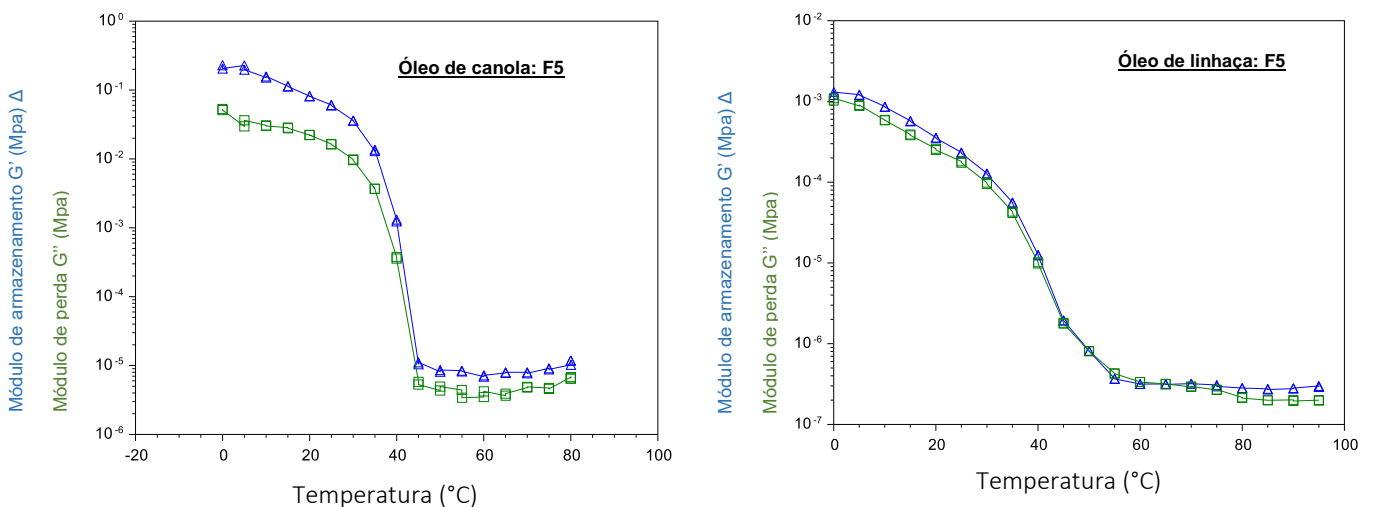


Em relação às formulações 4 e 6, ambas apresentaram o mesmo comportamento no qual não foi identificado o platô entre os módulos de perda e armazenamento em nenhum dos óleos estudados. Tal acontecimento pode ser justificado por duas razões, a primeira justificativa se dá pelo evento acontecer de

forma muito rápida e o equipamento não ser sensível o suficiente para identificar o ponto de platô das amostras, como encontrado por Sagiri *et al.* (2015).

A segunda razão se dá como na pesquisa desenvolvida por Zhu *et al.* (2021) na qual os autores encontraram comportamento semelhante, não havendo o ponto de fluxo. A justificativa se dá por esse oleogel apresentar uma natureza termorreversível, o qual não é identificado o ponto encontrado para as demais amostras. Essa propriedade é a que permite aplicá-los como um líquido viscoso que após resfriamento se apresenta como um gel que ocupa os espaços vazios preenchidos anteriormente pelo líquido, mantendo alguma mobilidade, porém estáveis a temperaturas relativamente altas (CARVALHO, 2000). Neste caso, uma das principais características mecânicas do gel é a sua capacidade de se deformar plasticamente e permitir certa mobilidade, sem que ocorra o seu rompimento. Na Figura 14 estão os resultados de cera de carnaúba (50%) e ácido esteárico (50%).

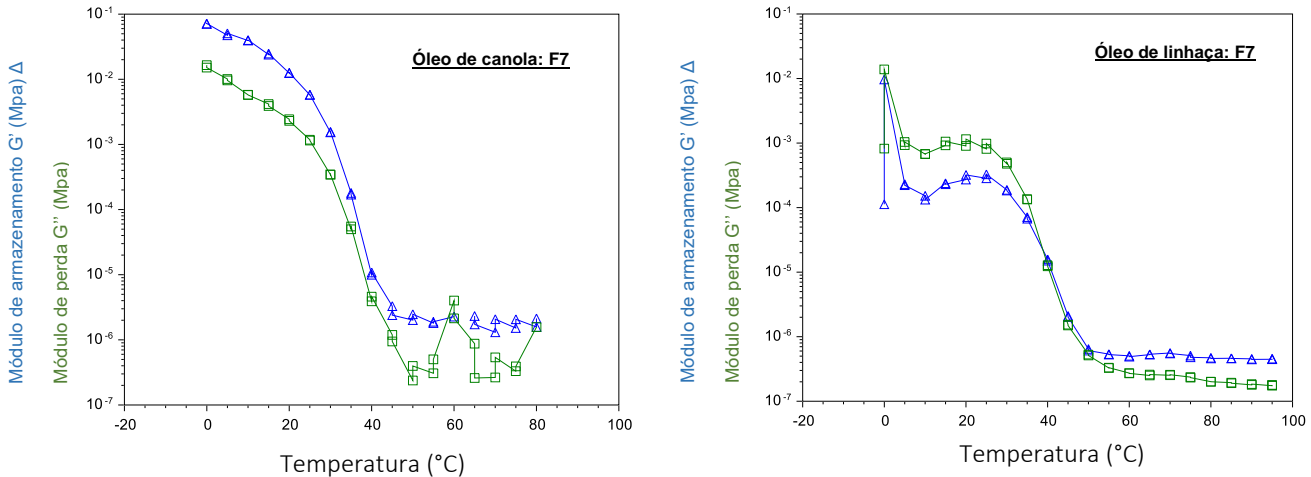
Figura 14: Resultados do teste de rampa de temperatura de oleogel com cera de carnaúba (50%) e ácido esteárico (50%).



A mistura utilizada na formulação 5 dentre todas analisadas foi a que manteve seu comportamento menos uniforme. Observa-se que em ambas (C5 e L5) a amostra começa apresentar o comportamento de fluir a 40°C, fato que torna de pouco interesse para emprego em alimentos que possam passar por tratamento térmico ou se manter a temperaturas elevadas. O encontrado está de acordo com o estudo de Uslu *et al.* (2021), que testou estearato de poliglicerol e observou um comportamento de perda de estado de gel a 30°C fundindo-se totalmente a 50-55°C.

Fica demonstrado na Figura 15 o teste de rampa de temperatura das amostras com cera de carnaúba (33%), monoestearato de glicerila (33%) e ácido esteárico (33%).

Figura 15: Resultados do teste de rampa de temperatura de oleogel com cera de carnaúba (33%), monoestearato de glicerila (33%) e ácido esteárico (33%).



Ao observar as formulações 7, percebe-se que o óleo interfere nas propriedades da perda de tendência ao gel das amostras. Encontra-se o ponto de fluxo a uma temperatura de 60°C e 40°C para amostras com óleo de canola e óleo de linhaça, respectivamente. No entanto a C7 se apresentou um comportamento mais estável durante toda a variação de temperatura.

## 5.9 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A técnica estatística de superfície de resposta explora de que maneira os agentes estruturantes e suas misturas impactaram nas respostas avaliadas. O emprego desta metodologia permite analisar o efeito de diversos fatores e quais as interações, e a partir disso pode-se combinar os mesmos para alcançar uma resposta ideal (CHISTÉ *et al.*, 2011). Os ensaios são minimizados, e a correlação de respostas medidas (variáveis dependentes) com fatores (variáveis independentes) podem ser utilizadas para otimização do processo (DOMINGUES, 2013).

Na Tabela 8 estão apresentados os coeficientes de regressão e os resultados da análise de variância para as variáveis de resposta cujos modelos foram considerados significativos, para os oleogéis elaborados com óleo de canola.

Tabela 8: Coeficientes de regressão e análise de variância dos modelos matemáticos ajustados para as variáveis de resposta estudados com formulações em óleo de canola.

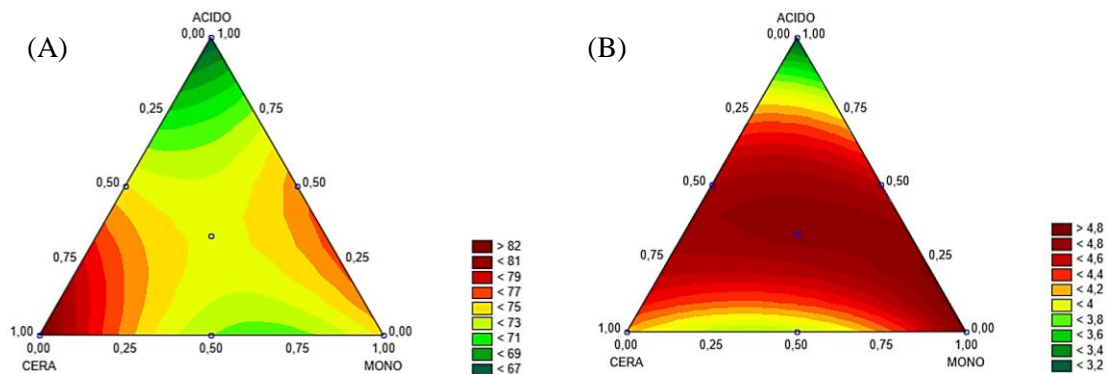
| Coeficiente                     | Variáveis de resposta |        |        |                  |                    |
|---------------------------------|-----------------------|--------|--------|------------------|--------------------|
|                                 | L*                    | a*     | b*     | t <sub>gel</sub> | T <sub>onset</sub> |
| <b>Linear</b>                   |                       |        |        |                  |                    |
| $\beta_1$                       | 82,17                 | 4,16   | 15,87  | 3,13             | 147,74             |
| $\beta_2$                       | 74,43                 | 4,92   | 11,09  | 45,25            | 135,05             |
| $\beta_3$                       | 66,00                 | 3,13   | 10,61  | 6,08             | 149,40             |
| <b>Quadrático</b>               |                       |        |        |                  |                    |
| $\beta_{12}$                    | -25,09                | -2,72  | -9,70  | -52,29           | -30,14             |
| $\beta_{13}$                    | -                     | 4,22   | -      | 26,57            | -109,88            |
| $\beta_{23}$                    | 21,47                 | 2,37   | -      | 48,63            | 88,92              |
| <b>Cúbico especial</b>          |                       |        |        |                  |                    |
| $\beta_{123}$                   | -                     | 9,13   | 60,57  | -200,88          | -                  |
| p (regressão)                   | <0,001                | <0,001 | <0,001 | <0,001           | <0,001             |
| p (falta de ajuste)             | 0,06                  | -      | 0,38   | -                | 0,08               |
| R <sup>2</sup>                  | 0,88                  | 0,99   | 0,76   | 0,99             | 0,96               |
| R <sup>2</sup> <sub>ajust</sub> | 0,85                  | 0,98   | 0,70   | 0,99             | 0,94               |

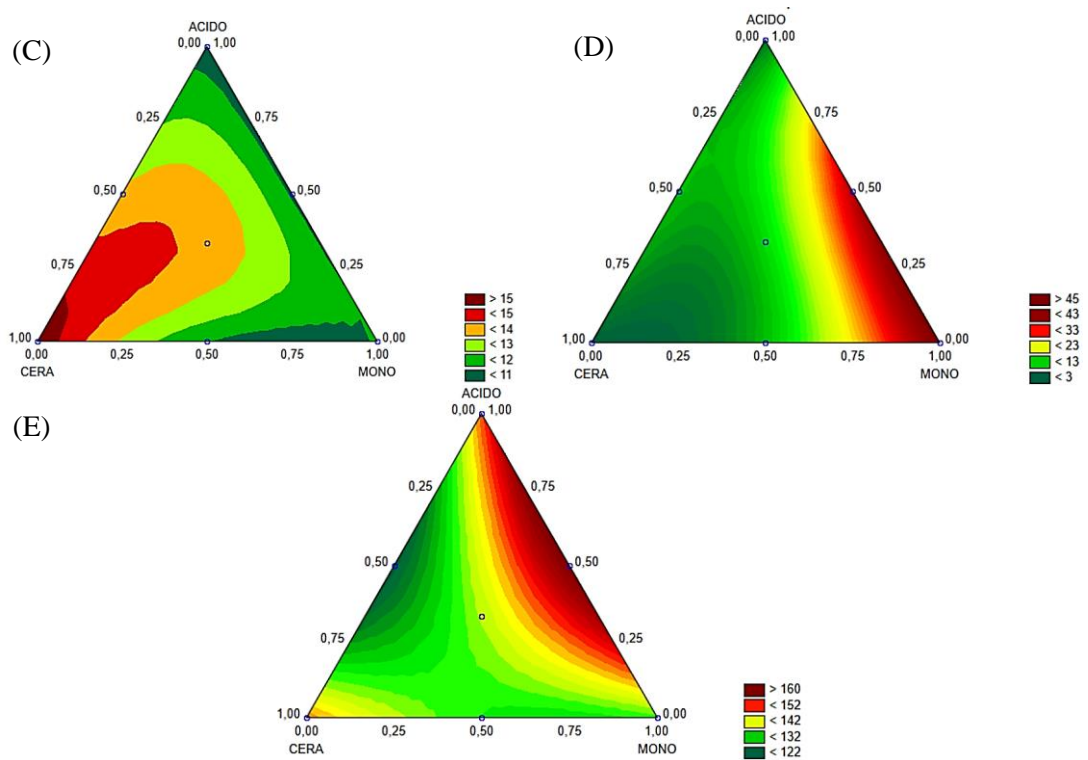
$\beta_1$ : cera de carnaúba;  $\beta_2$ : monoestearato de glicerila;  $\beta_3$ : ácido esteárico;  $\beta_{12}$ : cera de carnaúba e monoestearato de glicerila;  $\beta_{13}$ : cera de carnaúba e ácido esteárico;  $\beta_{123}$ : cera de carnaúba, monoestearato de glicerila e ácido esteárico.

De acordo com termos lineares, a cera de carnaúba apresentou a maior influência para o aumento da luminosidade e tendência ao amarelo, e o monoestearato de glicerila foi o estruturante que mais interferiu no tempo de gelificação das amostras (maior tempo). A mistura ternária apresentou um efeito significativo no tempo de gelificação, diminuindo esse parâmetro.

A partir destes dados foi possível gerar os gráficos de contorno. Na Figura 16 estão apresentados os gráficos para os parâmetros L\*, a\* e b\*, tempo de gelificação, tempo *onset* de oxidação, e colabora de forma ilustrativa com os dados da Tabela 8.

Figura 16: Gráficos de contorno para os parâmetros de L\* (A), a\* (B), b\* (C), tempo de gelificação (D), temperatura *onset* (E) em misturas de monoestearato de glicerila (MONO), cera de carnaúba (CERA) e ácido esteárico (ÁCIDO) como agentes estruturantes em óleo de canola.





Analisando a Figura A, com referência ao parâmetro L, se observa que no ponto central da mistura dos estruturantes foi encontrado um valor intermediário, se destaca o menor valor de luminosidade o ácido esteárico.

No entanto para o parâmetro  $a^*$  (Figura B), as misturas de AE e CC, AE e MG seguido da mistura dos três estruturantes promoveram maior valor de  $a^*$ , e considera que o ácido esteárico apresentou a menor tendência utilizando ele isolado. Em relação ao parâmetro  $b^*$  (Figura C), há uma tendência maior quando utiliza apenas a cera, e utilizar misturas de MG e AE observou uma menor tendência a cor amarelo.

Na Figura D nota-se em relação ao tempo de gelificação, que o utilizar o monoestearato de glicerila, e ela combinada com o ácido esteárico foi a que apresentou o maior tempo de gelificação. Contudo, a cera apresentou o menor tempo para gelificar.

Com a Figura E, que indica sobre a temperatura onset, observa-se que a mistura de ácido esteárico e monoestearato apresentou a maior temperatura de início da oxidação e destaca que a mistura do ácido esteárico e a cera apresentou a menor temperatura. O que demonstra interessante o estudo da superfície de resposta para avaliar os parâmetros, e o comportamento das misturas.



Na Tabela 9, estão apresentados os coeficientes de regressão e os resultados da análise de variância para as variáveis de resposta relacionadas à oxidação lipídica, cujos modelos foram considerados significativos.

Tabela 9: Coeficientes de regressão e análise de variância dos modelos matemáticos ajustados para as variáveis de resposta referentes à oxidação lipídica de oleogéis elaborados com óleo de canola.

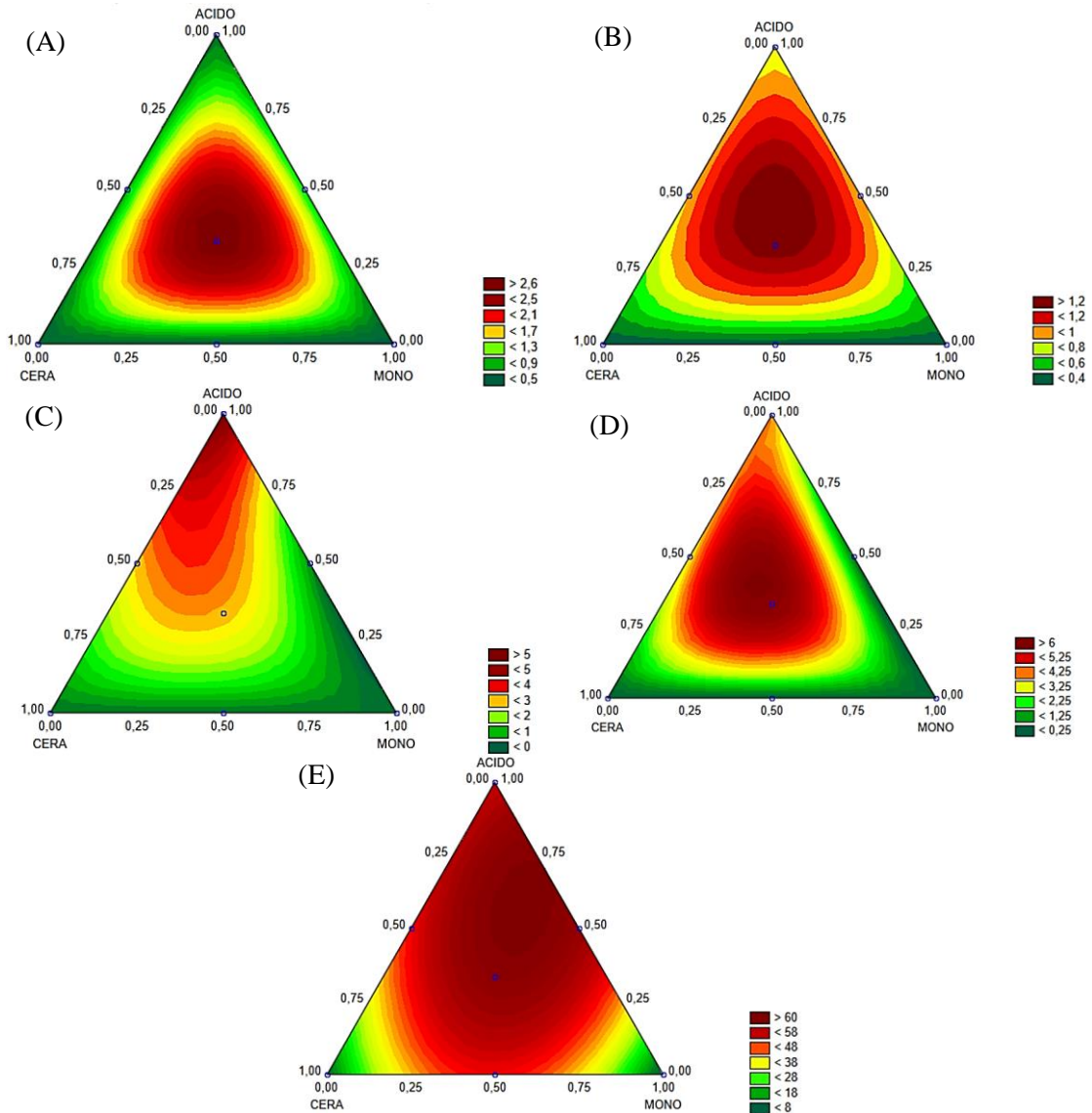
| Coeficiente                     | Variáveis de resposta |           |           |           |        |
|---------------------------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|--------|
|                                 | Acidez d0             | Acidez d4 | Acidez d8 | Acidezd12 | IP d12 |
| Linear                          |                       |           |           |           |        |
| $\beta_1$                       | 0,53                  | 0,33      | 0,27      | 0,25      | 10,51  |
| $\beta_2$                       | 0,46                  | 0,33      | 0,24      | 0,41      | 6,66   |
| $\beta_3$                       | 0,62                  | 0,82      | 5,36      | 4,02      | 55,51  |
| Quadrático                      |                       |           |           |           |        |
| $\beta_{12}$                    | -                     | -         | -         | -         | 172,23 |
| $\beta_{13}$                    | 0,99                  | 1,29      | -         | 5,20      | 74,61  |
| $\beta_{23}$                    | 2,06                  | 1,38      | -9,00     | -6,08     | 130,96 |
| Cúbico especial                 |                       |           |           |           |        |
| $\beta_{123}$                   | 49,07                 | 15,24     | 53,27     | 135,08    | -      |
| p (regressão)                   | <0,001                | <0,001    | <0,001    | <0,001    | <0,001 |
| p (falta de ajuste)             | 0,47                  | 0,48      | 0,83      | 0,41      | 0,28   |
| R <sup>2</sup>                  | 0,99                  | 0,99      | 0,99      | 0,99      | 0,94   |
| R <sup>2</sup> <sub>ajust</sub> | 0,99                  | 0,99      | 0,99      | 0,99      | 0,90   |

$\beta_1$ : cera de carnaúba;  $\beta_2$ : monoestearato de glicerila;  $\beta_3$ : ácido esteárico;  $\beta_{12}$ : cera de carnaúba e monoestearato de glicerila;  $\beta_{13}$ : cera de carnaúba e ácido esteárico;  $\beta_{123}$ : cera de carnaúba, monoestearato de glicerila e ácido esteárico.

A partir da Tabela 9, nota-se que o ácido esteárico apresentou o efeito no índice de acidez durante todos os dias analisados, com destaque ao dia 8 e esse comportamento foi de acordo com índice de peróxidos que apresentou os maiores efeitos na presença desse estruturante.

Na Figura 17 está ilustrado o comportamento das variáveis de resposta com as misturas.

Figura 17: Gráficos de contorno para os parâmetros de acidez D1 (A), D4 (B), D8 (C) e D14 (D) e de índice de peróxidos D14 (E) em misturas de monoestearato de glicerila (MONO), cera de carnaúba (CERA) e ácido esteárico (ÁCIDO) como agentes estruturantes em óleo de canola.



Observando a Figura 17, em relação ao parâmetro de acidez, no primeiro dia (Figura A), apresenta o maior valor de acidez para as misturas de ambos os estruturantes, e essa tendência continuou com o avanço dos dias aumentando a tendência ao ácido esteárico (Figura B), no terceiro dia de análise (Figura C) consegue-se perceber que os maiores valores de acidez continuaram a ser mais do ácido esteárico. E, no último dia de análise se observa que a tendência do maior valor volta a ser das misturas.

Os dados a seguir são referentes as amostras que empregavam como base lipídica o óleo de linhaça. Na Tabela 10 estão apresentados os coeficientes de regressão e os resultados da análise de variância para as variáveis de resposta

cujos modelos foram considerados significativos, para os oleogéis elaborados com óleo de linhaça.

Em relação a Tabela 10, considerando os estruturantes de maneira isolada pode-se observar que a cera de carnaúba apresenta maior influência na luminosidade enquanto o monoestearato tem um efeito maior na temperatura de gelificação. Os efeitos nas misturas ternárias foram os mais importantes nos parâmetros de L e tempo de gelificação, promovendo uma diminuição desses parâmetros quando presente.

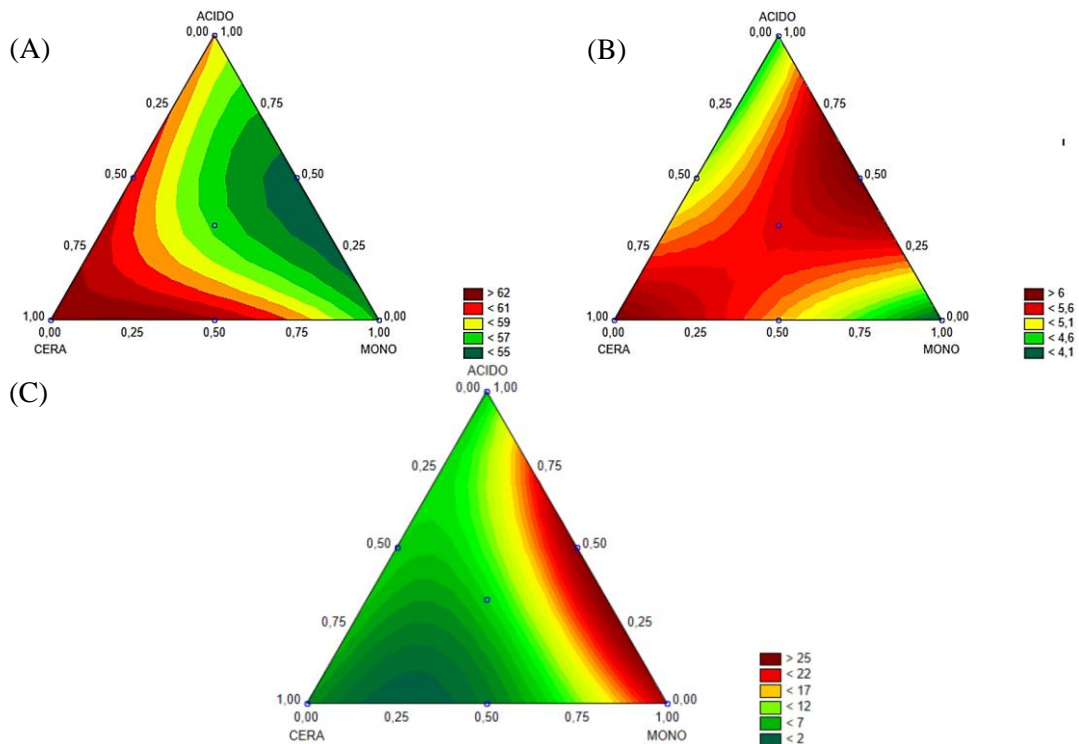
Tabela 10: Coeficientes de regressão e análise de variância dos modelos matemáticos ajustados para as variáveis de resposta avaliadas em oleogéis elaborados com óleo de linhaça.

| Coeficiente                     | Variáveis de resposta |        |                  |
|---------------------------------|-----------------------|--------|------------------|
|                                 | L*                    | a*     | t <sub>gel</sub> |
| <b>Linear</b>                   |                       |        |                  |
| $\beta_1$                       | 62,67                 | 6,02   | 4,77             |
| $\beta_2$                       | 55,72                 | 4,04   | 24,47            |
| $\beta_3$                       | 59,10                 | 4,57   | 7,48             |
| <b>Quadrático</b>               |                       |        |                  |
| $\beta_{12}$                    | 11,84                 | 0,66   | -45,16           |
| $\beta_{13}$                    | -                     | -1,74  | 7,56             |
| $\beta_{23}$                    | -11,26                | 7,02   | 47,97            |
| <b>Cúbico especial</b>          |                       |        |                  |
| $\beta_{123}$                   | -67,71                | -      | -147,16          |
| p (regressão)                   | <0,001                | <0,001 | <0,001           |
| p (falta de ajuste)             | 0,99                  | 0,60   | -                |
| R <sup>2</sup>                  | 0,91                  | 0,82   | 0,99             |
| R <sup>2</sup> <sub>ajust</sub> | 0,88                  | 0,76   | 0,99             |

$\beta_1$ : cera de carnaúba;  $\beta_2$ : monoestearato de glicerila;  $\beta_3$ : ácido esteárico;  $\beta_{12}$ : cera de carnaúba e monoestearato de glicerila;  $\beta_{13}$ : cera de carnaúba e ácido esteárico;  $\beta_{123}$ : cera de carnaúba, monoestearato de glicerila e ácido esteárico.

A Figura 18, ilustra os gráficos de contorno para os parâmetros L\*, a\* e o tempo de gelificação das amostras com óleo de linhaça.

Figura 18: Gráficos de contorno para os parâmetros de L\* (A), a\* (B) e tempo de gelificação (C) em misturas de monoestearato de glicerila (MONO), cera de carnaúba (CERA) e ácido esteárico (ÁCIDO) como agentes estruturantes em óleo de linhaça.



Na Tabela 11 estão apresentados os coeficientes de regressão e os resultados da análise de variância para as variáveis de resposta relacionadas à oxidação lipídica, cujos modelos foram considerados significativos.

Tabela 11: Coeficientes de regressão e análise de variância dos modelos matemáticos ajustados para as variáveis de resposta referentes à oxidação lipídica de oleogéis elaborados com óleo de linhaça.

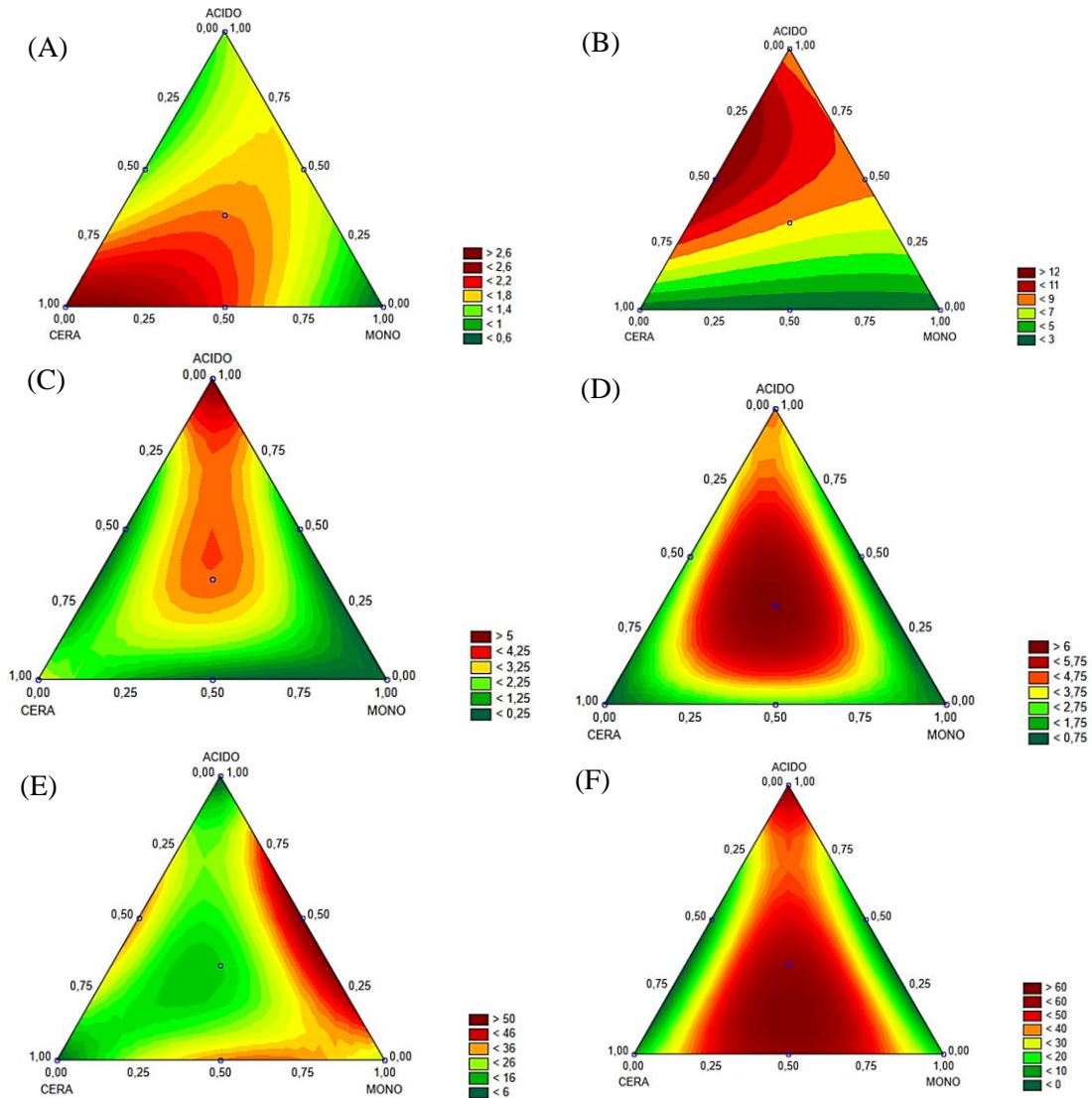
| Coeficiente                     | Variáveis de resposta |        |        |        |         |         |         |
|---------------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
|                                 | Ac d1                 | Ac d4  | Acd8   | Ac d14 | IP d4   | IP d8   | IP d14  |
| Linear                          |                       |        |        |        |         |         |         |
| $\beta_1$                       | 2,76                  | 3,17   | 2,65   | 0,53   | 7,38    | 9,67    | 10,18   |
| $\beta_2$                       | 0,58                  | 2,98   | 0,57   | 0,99   | 25,94   | 12,32   | 12,87   |
| $\beta_3$                       | 1,36                  | 8,17   | 5,74   | 4,49   | 5,98    | 63,14   | 11,38   |
| Quadrático                      |                       |        |        |        |         |         |         |
| $\beta_{12}$                    | 1,70                  | 24,74  | -4,72  | 6,88   | 147,44  | 200,95  | 187,50  |
| $\beta_{13}$                    | -3,11                 | -      | -13,84 | -      | 184,94  | -125,94 | 215,16  |
| $\beta_{23}$                    | 2,67                  | 11,35  | -8,72  | -7,02  | 228,49  | -126,53 | 619,12  |
| Cúbico especial                 |                       |        |        |        |         |         |         |
| $\beta_{123}$                   | 5,56                  | -20,66 | 102,29 | 133,15 | -474,68 | 1014,17 | -775,57 |
| p (regressão)                   | <0,001                | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,01   | <0,001  | <0,001  |
| p (falta de ajuste)             | -                     | -      | -      | 0,48   | -       | -       | -       |
| R <sup>2</sup>                  | 0,99                  | 0,99   | 0,99   | 0,94   | 0,89    | 0,99    | 0,98    |
| R <sup>2</sup> <sub>ajust</sub> | 0,99                  | 0,99   | 0,99   | 0,90   | 0,79    | 0,99    | 0,96    |

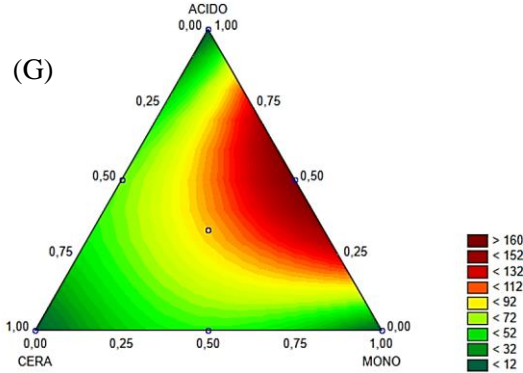
$\beta_1$ : cera de carnaúba;  $\beta_2$ : monoestearato de glicerila;  $\beta_3$ : ácido esteárico;  $\beta_{12}$ : cera de carnaúba e monoestearato de glicerila;  $\beta_{13}$ : cera de carnaúba e ácido esteárico;  $\beta_{123}$ : cera de carnaúba, monoestearato de glicerila e ácido esteárico.

As misturas ternárias apresentaram os maiores efeitos nos índices de acidez e peróxidos

Na Figura 19 estão representados os gráficos de contorno para os parâmetros de índice de acidez e peróxidos durante os dias de armazenamento para amostras em óleo de linhaça, e ilustra a tendência a misturas com ácidos esteárico e as ternárias a estes altos valores de índice de acidez e peróxidos.

Figura 19: Gráficos de contorno para os parâmetros de acidez D1 (A), D4 (B), D8 (C) e D14 (D) e de índice de peróxidos D4 (E), D8 (F) e D14 (G) em misturas de monoestearato de glicerila (MONO), cera de carnaúba (CERA) e ácido esteárico (ÁCIDO) como agentes estruturantes em óleo de linhaça.





Na Figura A, fica representado que logo no primeiro dia amostras com cera de carnaúba e monoestearato de glicerila apresentou o maior índice de acidez, mas não foi um comportamento contínuo. A partir do segundo dia de análise se observa que amostras com misturas de ácido esteárico e cera de carnaúba aumentou a acidez e esse comportamento com mais tendência agora (Figura C) foram para amostras com apenas ácido esteárico. Finalizado os dias de análises, as misturas terminaram com maior índice de acidez, e as com CC e MG mantiveram seu comportamento desde o segundo dia de análise com menores valores.

A análise de peróxidos indicou que os índices maiores ficaram em amostras com MG e AE no dia 4, e partir deste ponto as misturas apresentaram maiores valores, e terminando com maiores índices novamente em amostras com MG e AE. Os menores valores em todos os dias foram em amostras que continham cera e monoestearato de glicerila isolado.

## 6 CONCLUSÃO

Embora os oleogéis como sistemas lipídicos sejam alvos de estudo na área de alimentos há algumas décadas, ainda há muitos aspectos a serem explorados e desafios a serem superados em sua aplicação em produtos. Neste trabalho demonstrou-se que o uso de diferentes fontes lipídicas e agentes estruturantes teve influência sobre as propriedades finais dos oleogéis.

As formulações com monoestearato de glicerila apresentaram o maior tempo de gelificação, mas a cera de carnaúba foi o estruturante que apresentou a melhor capacidade de ligação de óleo independente do óleo empregado. No entanto, a que apresentou a OBC menor foram as adicionadas de ácido esteárico, que pode ser justificado pela sua microestrutura, pois se formam cristais em forma de agulha que é a estrutura menos estável comparada as outras amostras que se formaram em esferas.

As formulações foram afetadas em relação a cor com o emprego dos diferentes óleos, óleo de linhaça resultou em amostras com a maior tendência a cor amarela isso se dá devido a cor do próprio óleo. E amostras com cera de carnaúba apresentaram a maior tendência ao branco.

Com relação ao comportamento térmico, as amostras de misturas de estruturantes com óleo de canola indicaram um aumento na temperatura de estabilidade e uma maior temperatura *onset*, mas não superior a que empregava apenas cera de carnaúba. Mas, em formulações com óleo de linhaça tanto no TG como DSC foram amostras com cera de carnaúba que indicaram o melhor resultado.

Os diferentes tipos de óleos exerceram influência sobre o comportamento reológico das amostras. O óleo de linhaça reduziu a estabilidade e a relação estruturante:óleo afetou a curvas de rampa de temperatura. Amostras com cera de carnaúba e monoestearato de glicerila foram mais estáveis apresentando seu ponto de fluxo a uma temperatura mais alta, que garante uma maior estabilidade para possível emprego futuro em alimentos.

Por fim, a contribuição deste trabalho foi a de expandir o conhecimento dos sistemas chamados oleogéis, sugerindo que trabalhos futuros pautem escolhas de matéria-prima para formulação de oleogéis nas propriedades de seus componentes.

## REFERÊNCIAS

- ALEJANDRE, M.; ASTIASARÁN, I.; ANSORENA, D.; BARBUT, S. Using canola oil hydrogels and organogels to reduce saturated animal fat in meat batters. **Food Research International**, v.122, p.129-136, 2019.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices**, v.4, 1990.
- BARROSO, N.G. **Interações entre ceras e monoglicerídeo para estruturação de óleo de linhaça**. Dissertação – Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2020.
- BASCUAS, S.; MOREL, P.; HERNANDO, I.; QUILES, A.; Recent trends in oil structuring using hydrocolloids. **Food Hydrocolloids**, v. 118, 2021.
- 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**, v.10, p.456-465,2015.
- BORRIELLO,A.; MIELE,N.A.; MASI,P.;AIELLO,A.;CAVELLA,S. Effect of fatty acid composition of vegetable oils on crystallization and gelation kinetics of oleogels based on natural wax. **Food Chemistry**, 375, 2018.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 51 de 17 de março de 2021.Instrução normativa complementar que dispõe sobre os requisitos sanitários para óleos e gorduras vegetais, **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília,2021.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 45 de 12 de dezembro de 2012. Regulamento técnico sobre aditivos em alimentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 12 de dezembro, 2012.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 54, de 12 de novembro de 2012: aprova regulamento técnico sobre Informação Nutricional Complementar, nos termos do Anexo desta Resolução. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, de 12 novembro. 2012.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Nota Técnica: Ações do governo brasileiro sobre as gorduras trans, 2008.
- CALDONAZO, F.P.L. **Propriedades térmicas e texturais de oleogéis a base de óleo de amêndoa de Macaúba**. 2019. 24 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.
- CALLIGARIS, S. Effect of Oil Type on Formation, Structure and Thermal Properties of  $\gamma$ -oryzanol e  $\beta$ -sitoesterol – Based Organogels. **Food Biophysics**, v.9, n.1, p.69-75,2014.



CARVALHO, A.J. Caracterização de géis termoreversíveis de SEBS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, p. 1-7, 2000.

CARVALHO, L.M. **Gordura trans: dever de informação**. Dissertação (Mestrado) 2018. 60f. – Faculdade de Direito, Universidade de Brasília, Brasília 2018.

CORZZINI, S.C.S. **Cristalização da manteiga de cacau e seus substitutos no chocolate**. 2017 Dissertação (Mestrado). Campinas, 2017.

COUTO, B.P.I.M. **Avaliação estrutural e reológica de emulsões preparadas com óleo de *Dipterix alata* Vog. (Baru), estabilizadas com goma arábica e quitosana**. 2014. 29f. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, Goiás, 2014.

DASSANAYAKE, K.S.L.; DHARMA R.K.; UENO.S.; SATO,K.; Crystallization kinetics of organogels prepared by rice brans wax and vegetable oils. **Journal of Science**, v.1, p.1-9, 2012.

DI FABIO, E. **Influência do tipo do óleo nas propriedades físicas de oleogéis**. 2020. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

DOAN, C.D.; TO, C.M.; VRIEZE, M.; LYNEN, F.; DANTHINE, S.; BROWN, A.; DEWETTINICK, K.; PATEL, A.R. Chemical profiling of the major components in natural waxes to elucidate their role in liquid oil structuring. **Food Chemistry**, v.214, p.717-725, 2017.

DOAN, C.D.; PATEL, A.R.; TAVERNIER, I.; DE CLERCQ, N.; RAEMDONCK, K. V.; DE WALLE, D.V.; DELBAERE, C.; DEWETTINCK, K. The feasibility of wax-based oleogel as a potential costructurant with palm oil in low-saturated fat confectionery fillings. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.118, p.1903–1914, 2019.

DOS SANTOS, G. M.; DE BRITO, M. M.; DE LIMA SOUSA, P. V.; DOS ANJOS BARROS, N. V. Determinação do índice de acidez em óleos de soja comercializados em supermercados varejistas. **Revista Ciência e Saúde On-line**, v. 2, n. 2, 2017.

EISA, A.H.; LAUFER, S.; KLIGVASSER, J.R.; PINHAS, M.D. Stabilization of ethyl-cellulose oleogel network using lauric acid. **European Journal Of Lipid Science and Tchnology**, v.122, p. 1541-4337, 2020.

ESTACA, J.G.; HERRERO, A.M.; HERRANZ, B.; ÁLVAREZ, M.D.; COLMENERO, F.J.; COFRADES, S. Characterization of ethyl cellulose and beeswax oleogels and their suitability as fat replacers in healthier lipid pâtés development. **Food Hydrocolloids**, v. 87, p. 960-969, 2019.

FENNEMA, O.R.; PARKIN, K.; DAMODARAN, S. **Food Chemistry**, New York, Marcel Dekker Inc., 4 ed. 2018.

FERREIRA, V.F. Carnauba: More than two centuries generating jobs. **Brazilian Journal of Development**, v.7, n.9, p.92852-93870, 2021.

FUENTES, A.H.P. **Avaliação da qualidade de óleos de soja, canola, milho e girassol durante o armazenamento.** Dissertação – Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

FOGUEL, A. **Avaliação do desempenho de oleogéis estruturados com ceras vegetais como base lipídica reduzida em ácidos graxos saturados aplicados em cream cheeses.** 80 f. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

GAISFORD, S.; KETT, V.; HAINES, P. Principles of thermal analysis and calorimetry. **Royal society of chemistry**, v.2, p. 67-79, 2019.

GALVÃO, L.E. **Extração supercrítica do óleo de linhaça: construção do extrator, estudo de parâmetros de processo, avaliação química e antioxidante do produto.** 2009. 142f. Tese (Doutorado) – Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

GALLEGO, R.; ARTEAGA, J.F.; VALENCIA, C.; FRANCO, J.M. Rheology and thermal degradation of isocyanate-functionalized methyl cellulose-based oleogels. **Carbohydrate polymers**, v.98,n.1,p.152-160,2013.

GAUDINO, N.; GHANZANI, M.S.; CLARK, S.; MARANGONI, G.A.; ACEVEDO, C.N. Development of lecithin and stearic acid based oleogels and oleogel emulsions for edible semisolid applications. **Food Research International**, v.116, p.79-89,2019.

GAUDINO, N.; GHANZANI, S.M.; CLARK, S.; MARANGONI, A.G.; ACEVEDO, N.C. **Food Research International**, v.116, p. 79-89, 2019.

GIACOMOZZI, A.S.; CARRÍN, M.E.; PALLA, C.A. Muffins Elaborated with Optimized Monoglycerides Oleogels: From Solid Fat Replacer Obtention to Product Quality Evaluation. **Journal of food science**, v.83, p.1505-1515, 2018.

GODOI, K.P.R. **Desenvolvimento e caracterização de organogéis a partir de óleo de soja com diferentes estruturantes lipídicos.** Dissertação — Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2018.

GRAVELLE, A.J.; WEISS, J.; BARBUT, S.; MARANGONI, A.G. Structure and properties of an ethylcellulose and stearyl alcohol/stearic acid (EC/SO: SA) hybrid oleogelator system. **Lipid Science and Technology**, v. 119, p. 1700-1769, 2017.

GUPTA, S. IVVALA, J. GREWAL, H.S. Development of natural wax based durable superhydrophobic coatings. **Industrial Crops and Product**, v.171, p. 113871, 2021.

HAN, W.; CHAI, X.; LIU, Y.; XU, Y.; TAN, C. Crystal network structure and stability of beeswax-based oleogels with different polyunsaturated fatty acid oils. **Food Chemistry**, v. 381, 2022.

HAWNG, H.; SINGH, M.; LEE, S. Properties of Cookies Made with Natural Wax–Vegetable Oil Organogels. **Journal Food Science**, v. 81, p.1045-1054,2016.

HUGHES, P. A.; BRIERLEY, S. M.; MARTIN, C. M.; BROOKES, S. J.; LINDEN, D. R.; BLACKSHAW, L. A. Post-inflammatory colonic afferent sensitisation: Different

subtypes, different pathways and different time courses. **Gut**, v. 58, p. 1333–1341, 2009.

HUNTER, J.E.; ZHANG, J.; ETHERTON, P.M.K. Cardiovascular disease risk of dietary stearic acid compared with trans, other saturated, and unsaturated fatty acids: a systematic review. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 91, n.1, p. 46-63, 2010.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. *Giolito - Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial*. 2. ed. São Paulo: **Giz Editorial**, 2014.

JORGE, N.; MALACRIDA, C.R.; ANGELO, P.M. ANDREO, D. Composição centesimal e atividade antioxidante do extrato de sementes de maracuja (*Passiflora edulis*) em óleo de soja. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.39, n.4, p.380-385, 2009.

JUNG, D.; OH, I.; LEE, J.; LEE,S. Utilization of butter and oleogel blends in sweet pan bread for saturated fat reduction: Dough rheology and baking performance. **Food Science and Technology**. v.125, 2020.

JUNIOR, F.R.P.; PICHETTI, F.R. Desenvolvimento de cookieisento de gorduras trans e glúten. **Unoesc & Ciência – ACBS**.v.10, p. 51-58, 2019.

JUNIOR, P.R.F.; PICHETTI, R.F. Desenvolvimento de cookie isento de gordura Trans e Glúten. **Unosec e Ciência**, v.10, p.51-58,2019.

KAUR, D.; TALLMAN, D.A.; KHOSLA. The health effects of saturated fats e the role of whole foods and dietary patterns. **Diabetes & Metabolic Syndrome: Clinical Research & Reviews**, v.14, p. 151-153, 2020.

KIM, J.Y.; LIM,J.;LEE,J.;HAWNG,H.S.;LEE,S. Utilization of oleogels as a replacement for solid fat in aerated baked goods: Physicochemical, rheological, and tomographic characterization. **Journal of Science**, v. 82, n.2, p.445-452, 2017.

KHIABANI, A.A.; TIBIBIAZAR, M. ROUFEGARINEJAD, L.; HAMISHEHKAR, H.; ALIZADEH, A. Preparation and characterization of carnauba wax/adipic acid oleogel: A new reinforced oleogel for application in cake and beef burger. **Food Chemistry**, v. 333, 2020.

KLIGVASSER, J.R.; PINHAIS, M.D. The role of hydrogen bonds in TAG derivative-based oleogel structure and properties. **Food Chemistry**, v. 334, 2021.

LAERDO, T.; BARBUT, S.; MARANGONI, A.G. Molecular interactions os polymer oleogelation. **Soft Matter**, v. 7, p. 2734-2743, 2011.

LI, L.; LIU, G.; Corn oil-based oleogels with different gelation mechanism as novel cocoa butter alternatives in dark chocolate. **Journal of Food Engineering**, v.263, p.114-122, 2019.

LI, L.; LIU, G.; LIN, Y. Physical and bloom stability of low-saturation chocolates with oleogels based on different gelation mechanisms. **Food Science and Technology**, v.140, 2021.

LI,X.; SHI,J.; SCANLON,M.; XUE,S.J.; LU,J. Effects of pretreatments on physicochemical and structural properties of proteins isolated from canola seeds after oil extraction by supercritical-CO<sub>2</sub> process. **Food Science and Tecnology**,v.137, 2021.

LIU, X.; GAO, Y.; XU, H.; HAO, Q.; LIU, G.; WANG, Q. Inactivation of peroxidase and polyphenol oxidase in red beet (*Beta vulgaris* L.) extract with continuous high pressure carbon dioxide. **Food Chemistry**, v. 119, p. 108-113, 2010.

LIU,N.; LU,Y.; ZHANG,Y.; GAO, Y.; MAO,L. Surfactant addition to modify the structures of ethylcellulose oleogels for higher solubility and stability of curcumin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.165, p.2286-2294, 2020.

LOPES, R.V.V. **Poliuretanas obtidas a partir dos óleos de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) e maracujá (*Passiflora edulis* Sims f. *Flavicarpa* Degener) – preparação e caracterização**. Tese – Doutorado. Universidade de Brasília, 2009.

MARAGONI, G.A.; MATICCE, D.K. Oleogels in Food. **Encyclopedia of Food Chemistry**, v.2, p.255-259, 2019.

MARTIN, A.C.; ALMEIDA, V.V; RUIZ, M.R.; VISENTAINER, J.E.L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N.E, VISENTAINER, J.V. Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Revista Nutrição**, v.19, p. 761-770,2006.

MENG, ZONG. Effects of thickening agents on the formation and properties of edible oleogels based on hydroxypropyl methyl cellulose. **Food chemistry**, v.246, p.137-149, 2018.

MOGHTADAEI, M.; SOLTANIZADEH, N.; GOLI, H.A.S. Production of sesame oil oleogels based on beeswax and application as partial substitutes of animal fat in beef burger. **Food Research International**, v. 108, p. 368-377, 2018.

MOURA, S.C.S.R.; VISSOTTO, F.Z.; RUFFI, C.R.G.; JÚNIOR, P.A. Physical and rheological properties of fruits products. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.19, e2015086, 2016.

OGUTCU, M.; YILMAZ, E. Characterization of hazelnut oil oleogels prepared with sunflower and carnauba waxes. **International Journal Food Properties**, v.18, p.1741–1755, 2015.

PAN. J.; TANG.L.; DONG,Q.; LI,Y.; ZHANG,H. Effect of oleogelation on physical properties and oxidative stability of camellia oil-based oleogels and oleogel emulsions. **Food Research International**, v. 140, 2021.

RAMIREZ,A.J.; CARTER,V.E.J.; TERELA,Y.C.; GARCIA,A.; CRUZ,R. Effect os candelilla wax canola oil oleogel on the rheology, texture, thermal properties and in

in vitro starch digestibility of wheat sponge cake bread. **Food Science and Technology**, v.130, p. 114-169, 2020.

PATEL, A.R. A colloidal gel perspective for understanding oleogelation. **Food Science**, v. 25, p. 1 – 7, 2017.

PEDROUSO, M.L.; LORENZO, J.M.; GULLÓN, B.; CAMPAGNOL, P.C.B.; FRANCO, D. Novel strategy for developing healthy meat products replacing saturated fat with oleogels. **Current Opinion in Food Science**, v.40, p. 40-45, 2021.

PERNETTI, M.; MALSSSEN, K. F. V.; FLÖTER, E.; B.A. Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 12, n. 4-5, p. 221-231, 2007.

PINHO, D.M.M.; SUAREZ, P.A.Z. A hidrogenação de óleos e gorduras e suas aplicações industriais. **Revista Virtual de Química**, v.5, n.1, p. 47-62, 2013.

QU, K.; QIU, H.; ZHANG, H.; YIN, X. Characterization of physically stable oleogels transporting active substances rich in resveratrol. **Food Bioscience**, v.49, 2022.

RIBEIRO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química dos alimentos: Tecnologia**. São Paulo, 2d, 2018.

RIOS, V.R.; PESSANHA, F.D.M.; ALMEIDA, F.P.; VIANA, L.C.; LANNES, S.C.S Application of fats in some foods products. **Food Science and Technology**, v.34, p.3-15, 2015.

ROCHA, B.C.J. **Obtenção e caracterização de organogéis de óleo de soja preparados com cera de cana-de-açúcar e suas frações**. Dissertação – Mestrado. Universidade Federal de Lavras, 2012.

RODRIGUES, L.B.O. **Estudos reológicos e de textura dos géis de amido de araruta (Manta arundinaceae L.) e dos géis adicionados de sacarose e concentrado protéico de soro**. Dissertação – Mestrado, Universidade Estadual do Oeste da Bahia, 2014.

RODRIGUES, T.; CASTEJON, L.V. Pesquisa e publicação sobre o processo de hidrogenação de óleo em margarinas utilizando catalisadores. **Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento**, v.10, n.7, 2021.

SÁNCHEZ, R. Rheology of oleogels based on sorbitan and glyceryl monostearates and vegetable oils for lubricating applications. **Grasas y Aceites**, v. 62, n. 3, p. 328–336, 2018.

SANTANA, M.C.A.; RODRIGUES, J.F.H.; BULCÃO, L.F.A. Lipídeos: classificação e principais funções fisiológicas. **Revista Eletrônica de Veterinária**, v.18, n.8, 2017.

SASÓN, M.D.S. **Desenvolvimento de oleogéis a base de óleo de girasol alto oleico estruturados por monoésterato de sorbitana e cera de candelilla**. Dissertação – mestrado. Universidade São Paulo, 2019.

SAWALHA,H.; VEREMA,P.;BOT,A.;FLOTTER,E.;LINDEN,E. **Food Biophysics**, v. 6, p.20–25, 2011.

SCHEX, R. Analysis of carotenoids and  $\alpha$ -tocopherol in Costa Rican *Acrocomia aculeata* fruits of varying maturity stages. **Food Research International**, v. 105, p. 645-653, 2018.

SHAIK, H.M.; MALSSSEN,V.K.F.; ALVES,M.S.; KALNIN,D.;LINDEN, D.V.E. Crystal network for edible oil organogels: Possibilities and limitations of the fatty acid and fatty alcohol systems. **Food Research International**, v.40, p. 1185- 1193, 2007.

SILVA, T. L. T.; CHAVES, K. F.; FERNANDES, G. D.; RODRIGUES, J. B.; BOLINI, H. M. A.; ARELLANO, D. B. Sensory and technological evaluation of margarines with reduced saturated fatty acid contents using oleogel technology. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 95, p. 673-685, 2018.

SILVA,K.L. **O controle de gordura trans em produtos de panificação comercializados nas lanchonetes do campus sede da Universidade Federal de Santa Catarina**. Dissertação - Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

SILVA,T.L.T.; DANTHINE, S. Influence of sonocrystallization on lipid crystals multicomponent oleogels structuration and physical properties. **Food Research International**, v. 154, 2022.

SULLIVAN,C.M.; BARBUT,S.; MARANGONI, A.G. Edible oleogels for the oral delivery of lipid soluble molecules: Composition and structural design considerations. **Trend in Food Science & Technology**, v. 57, p. 59-73, 2016.

TANG, Y.R.; GHOSH, S. Stability and rheology of canola protein isolate- stabilized concentrated oil-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, v.113,2021.

TANTI, R.; BARBUT, S.; MARANGONI, A.G. Hydroxypropyl methylcellulose and methylcellulose structured oil as a replacement for shortening in sandwich cookie creams. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 329-337, 2016.

THAKUR,D.; SINGH,A.; PRABHAKAR, P.K.; MEGHWAL, UPADHYAY,A. Optimization and characterization of soybean oil-carnauba wax oleogel. **Food Science and Technology**, v. 157, 2022.

USLU,K.E.; YILMAZ, E. Preparation and characterization of glycerol monostearate and polyglycerol stearate oleogels with selected amphiphiles. **Food Structure**, v.28, p. 100192, 2021.

UVANESH,K.; SAGIRI,S.S.; SENTHILGURU,K.; PRAMANIK,K.; BANERJEE,S.;ARFAT,S.;ALZHRANI,M.;PAL,K. Effect of span 60 on the microstructure, crystallization kinetics, and mechanical properties of stearic acid oleogels: An in-depth analysis. **Journal of Food Science**, v. 81, p. 380-387, 2016.

WADA, J.K.A. **Produção de gorduras alimentícias zero trans utilizando óleo de palma, estearina de palma e óleo de soja totalmente hidrogenado**. 117f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

WANG, D.D.; MSC, M.; LI, Y.; CHIUVE, S.E. Association of specific dietary fats with total and cause-specific mortality. **JAMA Internal Medicine**, v. 178, n. 8, p. 1194 – 1204, 2016.

WIJARNPRECHA, K. Structure and rheology of oleogels made from rice bran wax and rice bran oil. **Food Research International**, v. 112, p. 199–208, 2018.

YANG, D.; WANG, G.; ZHANG, G. Thermal analysis for single-pass multi-layer GMAW based additive manufacturing using infrared thermography. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 244, p. 215-224, 2017.

YILMAZ, E.; OGUTCU, M.; YUCEER, K. Y. Physical Properties, Volatiles Compositions and Sensory Descriptions of the Aromatized Hazelnut Oil- Wax Organogels, **Journal of Food Science**, v.9, p. 2035-2044, 2015.

ZHENG, H.; DENG, L.; QUE, F.; FENG, F.; ZHANG, H. Physical characterization and antimicrobial evaluation of glycerol monolaurate organogels. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 502, p. 19 – 95, 2016.

ZHU, Q.; GAO, J.; HAN, L.; HAN, K.; WEI, W.; WU, T.; LI, J.; ZHANG, M. Development and characterization of novel bigels based on monoglyceride-beeswax oleogel and high acyl gellan gum hydrogel for lycopene delivery. **Food Chemistry**, v.365, 2021.