UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica
Área de Tecnologia de Alimentos

Influência do tipo do óleo nas propriedades físicas de oleogéis

Emmanuele Di Fabio

Dissertação para obtenção do Título de Mestre
Orientadoras: Dra. Juliana Neves Rodrigues Ract
Dra. Elena Dibildox Alvarado

São Paulo
2020

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica
Área de Tecnologia de Alimentos

Influência do tipo do óleo nas propriedades físicas de oleogéis

Emmanuele Di Fabio

Versão Original

Dissertação para obtenção do Título de Mestre
Orientadoras: Dra. Juliana Neves Rodrigues Ract
Dra. Elena Dibildox Alvarado

São Paulo
2020

Emmanuele Di Fabio

Influência do tipo do óleo nas propriedades físicas de oleogéis

Comissão Julgadora
da
Dissertação para obtenção do Título de Mestre

Prof. Dr.
orientador / presidente

1º. examinador

2º. examinador

3º. examinador

4º. examinador

São Paulo, 22 de janeiro de 2020.

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

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

D569i Di Fabio, Emmanuele
Influência do tipo do óleo nas propriedades físicas de oleogéis / Emmanuele Di Fabio. - São Paulo, 2020.
79 p.

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

1.oleogel. 2.óleo. 3. gordura trans. 4.cera de candelilla. 5.propriedades físicas. I. T. II. Ract, Juliana Neves Rodrigues, orientador. III. Dibildox-Alvarado, Elena, coorientador.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e as leis universais que facilitam e permitem que nossos desejos se realizem!

A meus familiares, muito deste projeto não teria acontecido sem a ajuda de cada um.

As minhas orientadoras Dras. Juliana Ract e Elena Dibildox Alvarado, que juntas acreditaram e apoiaram minhas ideias e foram a chave para que esse trabalho fosse concluído.

Aos professores da USP, Luiz Antonio Gioielli, Cris Stewart, Jorge Gut, Inar Castro, Marina Ishi, Gabriel Araujo, por disporem do seu tempo e por ajudarem em alguns ensaios e dicas que foram úteis a esse projeto.

A todos amigos dos laboratórios e funcionários do bloco 16, que sempre ajudaram e estiveram presentes nos momentos necessários. Foi um privilégio trabalhar com vocês.

Sou muito grata aos companheiros de laboratório no México, aonde tive a oportunidade de trabalhar e fiz muitos amigos de profissão e para a vida, sempre me lembrarei de vocês (Cecília, Viridiana, Sandra, Diego, Adriana, Gabriela, Karen, Janín, Paulina, Andrés, Nayeli) e aos professores que me receberam em seu laboratório Elena Dibildox Alvarado e Jaime David Pérez, obrigada por tudo!

Aos melhores amigos que alguém poderia desejar, que compreenderam minha constante ausência e estiveram sempre que possível junto nos momentos mais importantes da minha vida (Deise, Jacildo, Felipe, Alan, André, Patrícia, Massao), obrigada pela eterna amizade!

Eu acredito na energia de todos os seres, então aqui deixo meu agradecimento a meu amado felino “Nego”, que nos momentos mais solitários, nas horas de dedicação aos estudos e sem nenhum convívio social, sua presença sempre me fez lembrar o afeto e carinho que fazem parte de mim e que todo esse esforço valeria a pena, sou privilegiada por isto.

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (Capes) – Código de financiamento 001”.

“This research was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (Capes) – Finance code 001”.

“Há três caminhos para o fracasso: não ensinar o que se sabe, não praticar o que se ensina e não perguntar o que se ignora”.

(São Beda)

RESUMO

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

A crescente rejeição às gorduras saturadas e *trans* em decorrência de sua associação com doenças cardiovasculares, entre outras desordens metabólicas de diversas naturezas, tem impulsionado o desenvolvimento de alternativas às gorduras tradicionalmente utilizadas nos processamentos de alimentos. Contudo, o grande desafio reside em conferir funcionalidade tecnológica a lipídios ricos em ácidos graxos insaturados, sendo os oleogéis uma abordagem viável e promissora. Os oleogéis são sistemas constituídos por uma base lipídica composta por óleo no estado líquido estruturada por uma rede tridimensional de moléculas com solubilidade limitada em óleos, chamadas de agentes estruturantes. Estudos recentes relataram a influência do tipo de óleo no processo de formação da rede tridimensional de agentes estruturantes e concluíram que o tamanho da cadeia, a polaridade e a viscosidade do óleo podem afetar grandemente a estrutura do oleogel. Diante disto, o objetivo deste estudo é investigar a influência do tipo de óleo em sua estruturação por cera de candelilla, relacionando as propriedades físicas dos oleogéis formados com diversas características físico-químicas dos óleos que os compõem. Para avaliar esta influência, foram selecionadas bases lipídicas de diferentes composições, como triacilgliceróis de cadeia média (MCT), óleo de girassol alto oleico (HOSO), óleo de girassol (SFO), óleo de linhaça (LSO) e os óleos unicelulares ARASCO e DHASCO, para serem estruturados com cera de candelilla nas concentrações de 1,5, 3,0 e 6,0%. De acordo com as correlações de Pearson estabelecidas, houve uma correlação muito forte ($r^2=0,948$) entre a firmeza e o conteúdo de ácidos graxos saturados dos óleos, o que pode estar relacionado a uma co-cristalização entre a cera e os ácidos graxos saturados, formando uma estrutura mais firme. Uma correlação forte também foi estabelecida entre o tamanho médio das cadeias de ácidos graxos dos óleos, definido pelo índice de saponificação, e a firmeza dos oleogéis ($r^2=0,864$). A densidade dos óleos também apresentou correlação forte com a firmeza dos oleogéis ($r^2=0,858$), assim como a viscosidade apresentou uma forte correlação negativa ($r^2= -0,818$), o que indica que os óleos mais densos e menos viscosos produzem oleogéis mais firmes. Tanto a cera de candelilla pura quanto os oleogéis apresentaram forma polimórfica β' , que equivale à subcélula ortorrômbica, que demonstra que os diferentes óleos não modificaram a microestrutura da rede de cera de candelilla. Os diferentes tipos de óleo exerceram influência sobre o comportamento de fusão dos oleogéis, fator que permitiu associá-lo a um maior conteúdo de gordura sólida a 20 °C e a um maior teor de triacilgliceróis trissaturados, como nos óleos DHASCO e ARASCO. O grau de insaturação dos óleos influenciou o empacotamento da rede estrutural dos oleogéis, o que foi revelado pela menor perda de óleo nos oleogéis com cadeias mais longas, se comparados ao MCT. Por fim, este trabalho contribuiu com a expansão do conhecimento dos sistemas chamados oleogéis, sugerindo que trabalhos futuros pautem as escolhas de matéria-prima para formulação dos oleogéis nas propriedades de seus componentes. Desta forma, maiores avanços poderão ser alcançados nas pesquisas de sistemas coloidais e consequentemente no desenvolvimento de sistemas de alta qualidade nutricional e, ao mesmo tempo, funcionalidade tecnológica adequada.

Palavras-chaves: oleogel, óleo, gordura *trans*, cera de candelilla, propriedades físicas.

ABSTRACT

DI FABIO, E. **Influence of oil type on the oleogels physical properties.** 2020, 79f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

The growing rejection of saturated and *trans* fats as a result of their association with cardiovascular diseases, among other metabolic disorders of various kinds, has driven the development of alternative systems to substitute fats traditionally used in food processing. However, the big challenge lies in providing technological functionality to lipids rich in unsaturated fatty acids, with oleogels being a viable and promising approach. Oleogels are systems made up of a lipid base composed of oil in a liquid state structured by a three-dimensional network of molecules with limited solubility in oils, called oleogelators. Recent studies have reported the influence of the oil type in the formation process of the three-dimensional network of oleogelators and concluded that the fatty acid chain length, the polarity and the viscosity of the oil can greatly affect the structure of the oleogel. In view of this, the objective of this study is to investigate the influence of the oil type in its structuring by candelilla wax, relating the physical properties of the formed oleogels with several physicochemical characteristics of the oils that compose them. To evaluate this influence, lipid bases of different compositions were selected, such as medium chain triglycerides (MCT), high oleic sunflower oil (HOSO), sunflower oil (SFO), linseed oil (LSO) and ARASCO and DHASCO single-cell oils, to be structured with candelilla wax in concentrations of 1.5, 3.0 and 6.0% (w/w). According to the Pearson correlations established, there was a very strong correlation ($r^2 = 0.948$) between the firmness and the saturated fatty acid content of the oils, which may be related to a co-crystallization between the wax and the saturated fatty acids, forming a firmer structure. A strong correlation was also established between the average size of the fatty acid chains of the oils, defined by the saponification value, and the oleogel firmness ($r^2 = 0.864$). The density of the oils also showed a strong correlation with the firmness of the oleogels ($r^2 = 0.858$), as well as the viscosity, which showed a strong negative correlation ($r^2 = -0.818$), indicating that oils with higher density and lower viscosity produce firmer oleogels. Both pure candelilla wax and oleogels presented the β' polymorphic form, which is equivalent to the orthorhombic subcell, demonstrating that the different oils did not modify the microstructure of the candelilla wax network. The different types of oil influenced the melting behavior of oleogels, a factor that allowed it to be associated with a higher solid fat content at 20 °C and a higher content of trisaturated triacylglycerols, as in DHASCO and ARASCO oils. The degree of unsaturation of the oils influenced the packaging of the structural network of oleogels, which was revealed by the higher oil binding capacity in oleogels with longer chains, compared to MCT. Finally, this work contributed to the expansion of knowledge of oleogel systems, suggesting that future work will guide the choices of raw material for formulating oleogels in the properties of their components. Thus, greater advances can be achieved in the research of colloidal systems and, consequently, in the development of high nutritional quality systems allied to adequate technological functionality.

Keywords: oleogel, oil, trans fatty acids, candelilla wax, physical properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Produção mundial de óleos vegetais de 2015/16 a 2019/20. -----	17
Figura 2 – Ilustração esquemática das formas de estruturação de um oleogel. (a) Partícula cristalina. (b) Redes de fibra. (c) Partículas de carga. (d) Mesofase cristalina líquida. (e) Redes poliméricas. -----	23
Figura 3 – Principais agentes estruturantes mencionados em publicações na-----	24
Figura 4 - Morfologia dos cristais de cera de arroz observados por microscopia -----	25
Figura 5 – Composição química típica de cera de candelilla crua e refinada. -----	27
Figura 6 – Curva de deslocamento de força correspondente a firmeza -----	37
Figura 7 - Firmeza dos oleogéis em função da concentração de cera de candelilla a 1,5, 3,0 e 6,0% nas temperaturas de 5 °C (A), 10 °C (B), 15 °C (C) 20 °C (D). -----	49
Figura 8 - Firmeza dos oleogéis em função da concentração de cera de candelilla a 1,5, 3,0 e 6,0% nas temperaturas de 25 °C (E), 30 °C (F), 35 °C (G) e 40 °C (H). -----	50
Figura 9 – Perfil de fusão e cristalização da cera de candelilla pura. -----	53
Figura 10 – Perfil de cristalização dos oleogéis a 6% de cera de candelilla (A) e perfil de fusão dos oleogéis a 6% de cera de candelilla (B). -----	54
Figura 11– Espectro de difração de raio-x da cera de candelilla-----	56
Figura 12 – Representação gráfica do conteúdo de gordura sólida dos oleogéis -----	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estrutura e nomenclatura dos ácidos graxos que constituem os óleos utilizados -	15
Tabela 2 – Bases lipídicas e seus grupos representativos de ácidos graxos. -----	32
Tabela 3 – Perfil de ácidos graxos dos óleos como base lipídica para os oleogéis (g/100 g de amostra). -----	40
Tabela 4 - Perfil de triacilgliceróis dos óleos como base lipídica para os oleogéis (g/100 g de amostra). -----	41
Tabela 5 – Composição físico-química dos óleos. -----	44
Tabela 6 – Escala de interpretação para correlação de Pearson. -----	46
Tabela 7 - Firmeza (gf) dos oleogéis em diferentes temperaturas e concentrações de cera de candelilla. -----	47
Tabela 8 - Resultados das correlações lineares de Pearson e seu respectivo p-valor com base na propriedade de firmeza dos oleogéis obtida à temperatura de 20 °C e as propriedades físico-químicas dos óleos. -----	51
Tabela 9 – Pico do último evento de fusão e entalpia de fusão dos oleogéis preparados com 6% de cera de candelilla. -----	55
Tabela 10 – Resultados da capacidade de ligação com o óleo dos oleogéis em todas as concentrações. -----	57
Tabela 11 – Conteúdo de gordura sólida dos oleogéis preparados com as concentrações de cera a 3,0 e 6,0% dispersos nos óleos as temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35 e 40 °C. -----	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	12
2	REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1	MOLÉCULAS LIPÍDICAS	14
2.2	ÓLEOS E GORDURAS	16
2.3	ASPECTOS TECNOLÓGICO E NUTRICIONAL DOS LIPÍDIOS	18
2.4	OLEOGÉIS	21
2.5	AGENTE ESTRUTURANTE E BASES LIPÍDICAS	26
2.5.1	Cera de candelilla	26
2.5.2	Triacilgliceróis de cadeia média (MCT)	28
2.5.3	Óleo de girassol alto oleico (HOSO)	29
2.5.4	Óleo de girassol (SFO)	29
2.5.5	Óleo de linhaça (LSO)	30
2.5.6	ARASCO	30
2.5.7	DHASCO	31
3	OBJETIVOS	31
3.1	OBJETIVO GERAL	31
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
4	MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1	MATERIAL	32
4.2	MÉTODOS	32
4.2.1	Caracterização dos óleos	32
4.2.1.1	<i>Composição em ácidos graxos</i>	32
4.2.1.2	<i>Índices de iodo e saponificação</i>	33
4.2.1.3	<i>Índice de acidez</i>	33
4.2.1.4	<i>Tensão interfacial</i>	33
4.2.1.5	<i>Viscosidade</i>	34
4.2.1.6	<i>Densidade</i>	34
4.2.1.7	<i>Composição em triacilgliceróis</i>	34
4.2.2	Planejamento experimental	35
4.2.3	Preparo dos oleogéis	35
4.2.4	Caracterização dos oleogéis	35

4.2.4.1	<i>Propriedades térmicas</i>	35
4.2.4.2	<i>Propriedades estruturais</i>	36
4.2.4.3	<i>Propriedades mecânicas</i>	37
4.2.4.4	<i>Capacidade de retenção de óleo (Oil binding capacity)</i>	38
4.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS	39
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS OLEOGÉIS	46
6	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
	ANEXO A – ATIVIDADES EXTRACURRICULARES	78

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os óleos vegetais representam a fonte mais importante de lipídios comestíveis no mundo, porém não apresentam a funcionalidade necessária para a diversidade de aplicações a que se destinam (TORO-VAZQUEZ et al., 2007). Muitos atributos sensoriais em alimentos, como textura, espalhabilidade e sensação na boca, dependem da rede cristalina lipídica, composta principalmente por gorduras de alto ponto de fusão (DASSANAYAKE et al., 2012).

Visando melhorar a plasticidade e a estabilidade oxidativa dos óleos, o processo de hidrogenação parcial vem sendo utilizado há décadas em diversos alimentos, como margarinas, produtos de confeitaria e biscoitos, bem como em *blends* para fritura em redes de *fast food*, entre outras aplicações. Porém, a hidrogenação, um processo que transforma o óleo vegetal em uma gordura semi-sólida, também pode gerar ácidos graxos *trans*. Estes compostos, juntamente com os ácidos graxos saturados, são nutricionalmente indesejáveis por conferirem implicações negativas à saúde, pois seu consumo está relacionado a diversas doenças como a síndrome metabólica, doenças cardiovasculares, diabetes *mellitus* e alguns tipos de câncer (DASSANAYAKE et al., 2012; HUNG et al., 2016; TORO-VAZQUEZ et al., 2013).

Em decorrência dos efeitos adversos causados à saúde pela alta ingestão de gorduras *trans*, vários países estão implantando regulamentações para a eliminação total das gorduras parcialmente hidrogenadas das formulações de alimentos industrializados (HUNG et al., 2016). Em resposta ao risco comprovado oferecido pelo consumo de ácidos graxos *trans*, a FDA determinou em 2015 que não há limites seguros para o consumo de gorduras parcialmente hidrogenadas e que as indústrias americanas têm um prazo até junho de 2018 para eliminar esta matéria-prima de suas formulações. Contudo, a FDA ampliou este prazo em alguns casos, como no dos alimentos produzidos antes de 18 de junho de 2018, para que eles consigam chegar ao final da cadeia de distribuição até 01 de janeiro de 2020. A tolerância também se estendeu para outros casos mais específicos de uso de PHOs (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2018).

No Brasil, o Senado Federal aprovou em abril de 2017 o Projeto de Lei 478/2015, que visa proibir o uso de gorduras vegetais hidrogenadas em formulações alimentícias. Esta lei entrará em vigor após 3 anos da sua publicação (BRASIL, 2015). Dessa forma, o interesse comercial por novas pesquisas em lipídios destinados à alimentação vem aumentando, com o

intuito de conservar as propriedades sensoriais desejadas e ao mesmo tempo melhorar os aspectos nutricionais através da redução dos teores de ácidos graxos saturados e *trans*, assim como dos teores de gordura total dos alimentos, sem prejuízos à funcionalidade tecnológica e à estabilidade oxidativa dos lipídios (BOT; FLÖTER, 2013; MCCLEMENTS; DECKER, 2007).

Uma abordagem que vem ganhando muita atenção nos últimos anos e que visa substituir os ácidos graxos saturados e *trans* simultaneamente é a utilização de agentes estruturantes para fornecer um caráter semi-sólido ao óleo líquido pela formação dos chamados "oleogéis" (DE VRIES et al., 2017). Oleogéis são materiais que apresentam comportamento viscoelástico, constituídos por uma base lipídica composta por óleo no estado líquido estruturada por uma rede tridimensional de moléculas com solubilidade limitada em óleos, chamadas agentes estruturantes (VALOPPI et al., 2017).

Entre os diversos agentes estruturantes estudados, cuidadosamente compilados em revisão publicada por Co e Marangoni (2012), as ceras naturais são consideradas promissoras pela disponibilidade de ceras de grau alimentício, ou seja, aprovadas para consumo humano, pelo custo relativamente baixo devido à baixa concentração de cera necessária para formar géis sólidos, e também por sua capacidade de interação com o óleo (BLAKE; CO; MARANGONI, 2014; PATEL et al., 2015).

O uso de oleogéis em alimentos, contudo, é um assunto que ainda demanda maiores discussões, uma vez que necessidades específicas devem ser consideradas, dependendo da aplicação que se busca. Entre outros diversos fatores, o efeito do tipo de óleo na capacidade de gelificação dos diferentes agentes estruturantes, em especial da cera de candelilla, ainda não foi totalmente elucidado.

Gravelle et al. (2016) demonstraram que as propriedades mecânicas de oleogéis estruturados com o polímero etilcelulose foram influenciadas pela presença de compostos polares oriundos da degradação oxidativa do óleo, bem como de componentes menores de natureza polar e a alta concentração de ácidos graxos livres, no caso de óleos não refinados obtidos por prensagem a frio. Laredo, Barbut e Marangoni (2011) observaram que o grau de insaturação da base lipídica interfere em sua estruturação com etilcelulose, sendo que lipídios mais insaturados resultam em géis mais fortes. Em outros casos, Sawalha et al. (2013) e Calligaris et al. (2014) relataram a influência do tipo de óleo no processo de formação da rede tridimensional da mistura de agentes estruturantes γ -oryzanol + β -sitosterol e concluíram que a polaridade e a viscosidade do óleo interferem na estrutura do oleogel.

Diante disto, o objetivo deste projeto de pesquisa é investigar a influência do tipo de óleo na estrutura e propriedades físicas de oleogéis estruturados com cera de candelilla. A possibilidade de adaptar e prever as propriedades físicas dos oleogéis se faz amplamente necessária, com o objetivo final de selecionar o material de melhor desempenho para a formulação do alimento que se deseja alterar ou desenvolver. Poucos estudos disponíveis na literatura estabelecem essa relação, cuja contribuição pode apresentar impacto comercial, pois poderia minimizar o uso de agentes estruturantes, resultando em economia de matéria-prima, facilitando a adequação das formulações de alimentos aos limites de aditivos permitidos pela legislação, além de prevenir contra aspectos sensoriais indesejados decorrentes da presença dos agentes estruturantes.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MOLÉCULAS LIPÍDICAS

Os lipídios constituem um grupo heterogêneo de compostos que incluem gorduras, óleos, esteroides, ceras, entre outros, que são agrupados por suas propriedades físicas, como uma relativa insolubilidade em água, e pela solubilidade em solventes orgânicos apolares (BOTHAM; MAYES, 2015).

Os ácidos graxos são os principais componentes dos lipídios biológicos e consistem em uma cadeia de hidrocarboneto com um grupo terminal formado por um ácido carboxílico. Essa cadeia pode ser insaturada, saturada, cíclica, ramificada, oxigenada, halogenada, azotada ou sulfatada, mas as formas mais abundantes são a saturada e a insaturada, constituindo tecidos vitais de animais e plantas (HERNANDEZ; KAMAL-ELDIN, 2013a).

Com relação às duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, podem ocorrer dois tipos de conformação espacial diferentes (isomeria): se configurados no mesmo lado da molécula, são denominados de *cis*, e de lados opostos, de *trans*. Na natureza, os ácidos graxos são encontrados predominantemente na configuração *cis* (BOTHAM; MAYES, 2015). A nomenclatura dos ácidos graxos é indicada pelo número de átomos de carbono e o número da posição que se encontra a dupla ligação ou outros constituintes, sendo que a posição da dupla ligação é referenciada a partir do grupo carboxílico – COOH. Como exemplo, pode-se mencionar o ácido linoleico, identificado como 18:2, que se refere ao tamanho da cadeia carbônica (18) e o número de insaturações (2), cujo nome sistemático é ácido 9Z, 12Z-

octadecadienoico, onde os dados 9Z e 12Z representam a localização das insaturações na cadeia carbônica (HERNANDEZ; KAMAL-ELDIN, 2013a). A Tabela 1 mostra um resumo dos principais ácidos graxos relacionados com este estudo e sua nomenclatura química.

Tabela 1 – Estrutura e nomenclatura dos ácidos graxos que constituem os óleos utilizados neste estudo (continua).

Estrutura	Nomes sistemáticos
8:0	Ácido Caprílico (n-octanoico)
10:0	Ácido Cáprico (n-decanoico)
12:0	Ácido Láurico (n-dodecanoico)
14:0	Ácido Mirístico (n-tetradecanoico)
16:0	Ácido Palmítico (n-hexadecanoico)
18:0	Ácido Esteárico (n-octadecanoico)
20:0	Ácido Araquídico (n-eicosanoico)
22:0	Ácido Beênico (n-docosanoico)
24:0	Ácido Lignocérico (n-tetracosanoico)
16:1 (n-7)	Ácido Palmitoleico (9Z-hexadecenoico)
18:1 (n-9)	Ácido Oleico (9Z-octadecenoico)
18:2 (n-6)	Ácido Linoleico (9Z,12Z-octadecadienoico)
18:3 (n-3)	Ácido Linolênico (9Z,12Z,15Z-octadecatrienoico)
20:3 (n-6)	Ácido Dihomo- γ -linolênico (8Z,11Z,14Z-eicosatrienoico)
20:4 (n-6)	Ácido Araquidônico (5Z,8Z,11Z,14Z-eicosatetraenoico)
22:6 (n-3)	Ácido Cervônico (4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z-docosa-hexaenoico)

Fonte: Adaptado de Hernandez & Kamal-Eldin (2013).

Alguns ácidos graxos não são sintetizados pelo organismo humano, devido à falta de enzimas endógenas, motivo pelo qual devem ser obtidos através da ingestão pela dieta, sendo então chamados de essenciais. Os ácidos graxos essenciais podem ser agrupados por famílias conhecidas como ω (ômega), que se distinguem pela localização da primeira insaturação, contando a partir do grupo metil da cadeia hidrocarbônica (CALDER, 2014; SIMOPOULOS, 2016).

Dentre as famílias dos ômegas, destacam-se os ω -6 (ácido linoleico – LA 18:2) e os ω -3 (ácido alfa-linolênico – ALA 18:3). Ambos são metabolizados em ácidos graxos de cadeia longa. O ácido linoleico é metabolizado em ácido araquidônico (ARA – 20:4), ácido gama linolênico (GLA – 18:3, ω -6) e ácido linolênico conjugado, enquanto o ácido alfa-linolênico

(ALA) é metabolizado nos ácidos eicosapentaenoicos (EPA - 20:5), e ácido docosaexaenoico (DHA - 22:6) (BÉLIGON et al., 2016; SIMOPOULOS, 2016).

Os ácidos graxos dos grupos ômega são importantes para o funcionamento vital dos tecidos corporais, sendo que sua deficiência pode causar anormalidades nos rins, fígado, alterações de componentes sanguíneos, redução da taxa de crescimento, diminuição da função imune, depressão e alterações na pele (CHAURASIA et al., 2016).

Os ácidos graxos polinsaturados exercem funções importantes na prevenção do câncer, doenças cardiovasculares, doenças autoimunes e inflamatórias, distúrbios cerebrais, obesidade e diabetes (BELLOU et al., 2016; CHAURASIA et al., 2016). Os ácidos graxos ω -3 e ω -6 são precursores de moléculas de sinalização de eicosanoides (HASHEMPOUR-BALTORK et al., 2016), que são mediadores e reguladores da inflamação e imunidade (CALDER, 2012; HASHEMPOUR-BALTORK et al., 2016). Embora ambos desenvolvam as moléculas de sinalização de eicosanoides, os eicosanoides sintetizados a partir dos ácidos graxos ω -6 na ausência de ácidos graxos ω -3 podem ocasionar efeitos pró-inflamatórios, induzindo ao aumento da pressão arterial, obesidade, doenças cardiovasculares e artrite. Desta forma, a dieta deve conter um equilíbrio da proporção destes ácidos graxos (BELLOU et al., 2016; HASHEMPOUR-BALTORK et al., 2016).

2.2 ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras comerciais são naturalmente provenientes de fontes animais e vegetais, sendo esta última representante de aproximadamente 90% dos óleos disponíveis para consumo humano (KODALI, 2014). Conforme relatório da United States Department of Agriculture – USDA (2020), a produção mundial de óleos vegetais aumenta a cada ano como demonstrado na Figura 1.

Figura 1 – Produção mundial de óleos vegetais de 2015/16 a 2019/20.

Fonte: Adaptado de USDA (2020).

Um óleo vegetal é composto em quase sua totalidade por moléculas de triacilgliceróis (TAGs) e cerca de 5% em compostos como monoacilgliceróis, diacilgliceróis, polifenóis, fitoesteróis livres e esterificados, fosfolipídios, tocoferóis, ácidos graxos livres, álcoois triterpenos, tocotrienóis, clorofilas, carotenos, hidrocarbonetos, ceras, gomas, produtos de oxidação, íons metálicos e resíduos de pesticidas (GHAZANI; MARANGONI, 2013). Esses componentes menores são extraídos após o refino, com produto final apresentando por volta de 99% de TAGs em sua composição (GUNSTONE, 2013; KODALI, 2014). Um TAG é composto por uma molécula de glicerol com suas três hidroxilas esterificadas a três ácidos graxos, que podem variar quanto ao tipo ou posição na cadeia de glicerol (HERNANDEZ; KAMAL-ELDIN, 2013b; KODALI, 2014).

Os lipídios comestíveis possuem uma diversificada composição em ácidos graxos (AGs), a grande maioria contendo 18 carbonos. Como exemplo, podem ser citados, os óleos de oliva e canola, que são ricos em ácido oleico, os de milho e soja, que contêm grandes quantidades de ácido linoleico, e o de linhaça, rico em ácido linolênico. Estudos indicam que a posição em que o AG está esterificado ao glicerol tem impacto na qualidade nutricional do óleo (MCCLEMENTS; DECKER, 2007).

As gorduras e os óleos representam importantes fatores nutricionais da dieta e dos hábitos alimentares de toda a população. São o macronutriente com maior densidade energética (9 kcal/g) e, por este motivo, se relacionam com o problema da obesidade.

Contudo, é notória sua contribuição positiva devida às suas propriedades funcionais, por ser fonte de ácidos graxos essenciais e transportar vitaminas lipossolúveis, entre outros fatores (BOT; FLÖTER, 2013; GHAZANI; MARANGONI, 2013; SHAHIDI, 2015).

Dessa forma, o interesse comercial por novas pesquisas em bases lipídicas alimentícias vem aumentando, com intuito de manter a propriedade sensorial desejada ao mesmo tempo em que se busca melhorar os aspectos nutricionais (BOT; FLÖTER, 2013). Entre as estratégias utilizadas, estão o aumento dos níveis de ácidos graxos polinsaturados, como EPA e DHA, a redução do teor de gordura total, a redução de gorduras saturadas juntamente com a eliminação dos ácidos graxos *trans*, sempre levando em consideração a estabilidade oxidativa, já que muitos produtos com base lipídica se apresentam na forma de emulsão ou dispersão, que apresentam instabilidade termodinâmica (MCCLEMENTS; DECKER, 2007).

2.3 ASPECTOS TECNOLÓGICO E NUTRICIONAL DOS LIPÍDIOS

Visando a produção em escala comercial, os óleos vegetais devem ser submetidos a algumas modificações que lhes confirmem aspectos físicos, químicos e nutricionais desejáveis a diversas aplicações. O ponto de fusão e a tendência polimórfica de cristalização do óleo são propriedades físicas a serem consideradas, assim como sua estabilidade oxidativa e composição em ácidos graxos, determinantes das propriedades nutricionais do óleo. Os métodos de modificação são divididos em tecnológicos (mistura, hidrogenação, fracionamento e interesterificação) e biológicos (culturas geneticamente modificadas e produção de óleos unicelulares com alta composição em ácidos polinsaturados) (GUNSTONE, 2008; MENSINK et al., 2016).

O processo de mistura entre gorduras e óleos é um método simples e econômico de melhorar propriedades nutricionais e de textura, além de conferir maior estabilidade oxidativa em óleos para processos industriais. A mistura de diferentes tipos de óleos e gorduras altera o perfil de triacilgliceróis e a composição em ácidos graxos do produto final, o que resulta em mudanças nas propriedades físicas de viscosidade, densidade, conteúdo de gordura sólida, ponto de fumaça e turbidez (ARSLAN et al., 2017; HASHEMPOUR-BALTORK et al., 2016). A mistura pode ser realizada entre óleos e gorduras que já sofreram processos anteriores como hidrogenação ou fracionamento, ou pode ser seguida por processos de interesterificação (GUNSTONE, 2006).

O primeiro cientista a atuar com o processo de hidrogenação em triacilgliceróis voláteis foi o químico francês e vencedor do prêmio Nobel de 1912 Paul Sabatier. Na década anterior, em 1902, o processo de hidrogenação havia sido patenteado pelo químico alemão Wilhelm Normann, usando o mesmo princípio, porém com aplicação em óleos vegetais (KELLENS; CALLIAUW, 2013). Após patentear, ele vendeu seus direitos para a empresa Joseph Crosfield & Sons, cuja licença foi concedida à empresa Jurgens, iniciando o processo de fabricação com sede em Emmerich, na Alemanha, da qual Normann se tornou diretor. Nos Estados Unidos, a empresa Procter & Gamble foi a primeira a aderir ao processo, produzindo o creme vegetal Crisco® a partir de óleo de algodão (DIJKSTRA, 2012).

O processo de hidrogenação catalítica é feito sob condições de pressão, temperatura e agitação controladas, fazendo uso de gás hidrogênio e catalisador metálico, como o níquel, e consiste em reduzir os ácidos graxos insaturados a ácidos graxos saturados (MENAA et al., 2013). Conforme as condições de processamento, obtém-se a hidrogenação parcial ou total. Na hidrogenação parcial, a disponibilidade de hidrogênio e as condições da reação durante o processo provocam a formação de isômeros. A isomeria posicional não causa impacto no comportamento físico do óleo, contudo a geométrica pode ocasionar uma rotação momentânea no eixo C=C e resultar na formação dos ácidos graxos de configuração *trans*. Na hidrogenação total, a adição de dois átomos de hidrogênio à insaturação confere à estrutura uma saturação, que é estável e irreversível (KELLENS; CALLIAUW, 2013; MENAA et al., 2013).

O fracionamento consiste na cristalização parcial do óleo durante uma etapa de resfriamento, seguido da separação das fases cristalizada (estearina) e líquida (oleína). Os parâmetros de processo usados na etapa de cristalização determinam o rendimento do processo, pois é durante a formação dos cristais (super-resfriamento, nucleação e crescimento) que ocorre maior ou menor adsorção da fase líquida na fração sólida. A quantidade de oleína que permanecerá na massa cristalizada depende da forma, número, composição e tamanho dos cristais obtidos (AB LATIP et al., 2013; BOOTELLO et al., 2011).

Após o fracionamento a seco, foram difundidos os métodos de fracionamento por solvente, que usa solventes orgânicos como hexano ou acetona para extrair mais oleína da fase cristalina, e o método Lipofrac® que usa uma solução surfactante e água para arrastar a fase cristalizada para a fase aquosa, posteriormente separadas por centrifugação. Dentre os métodos citados, o fracionamento a seco é o mais utilizado por representar menor custo e por

não gerar resíduos (AB LATIP et al., 2013; GREYT; DIJKSTRA, 2008; KELLENS et al., 2007).

O óleo de palma é o mais utilizado para ser fracionado em todo o mundo, sendo destinado a diversas aplicações em alimentos, como sorvetes, cremes, chantilly, margarina, maionese, gordura, vanaspati, substitutos de leite de coco e queijo. Também tem grande aplicação em frituras devido à estabilidade oxidativa (ZALIHA et al., 2015).

O processo de interesterificação consiste em uma modificação estrutural em óleos causada pelo rearranjo dos ácidos graxos dentro (intraesterificação) e entre (interesterificação) as moléculas do triacilglicerol (BERRY, 2009; MENSINK et al., 2016). Este método já era utilizado na década de 1930 para modificar as propriedades da banha suína visando melhorar sua aplicação em produtos de panificação (BERRY, 2009). As gorduras produzidas por interesterificação, também denominadas de lipídios estruturados, possuem alta gama de aplicação comercial, como em *spreads* (manteiga modificada, margarinas), substituto de manteiga de cacau e em óleos de fritura com maior estabilidade à oxidação, além de serem usadas como produtos nutracêuticos desenvolvidos para a prevenção de doenças e condições metabólicas específicas (ŞAHIN YEŞİLÇUBUK; AKOH, 2017).

Os lipídios estruturados podem ser obtidos por métodos químicos e enzimáticos, geralmente realizados entre gorduras de alto ponto de fusão, como frações do óleo de palma ou óleo vegetal totalmente hidrogenado, e um óleo líquido, formando novos TAGs com textura e perfil de derretimento mais aplicáveis comercialmente (MENSINK et al., 2016). As reações ocorrem com a troca do grupo acil por meio de transesterificação (entre grupos éster), alcóolise (entre éster e álcool) e acidólise (entre éster e ácido) (ŞAHIN YEŞİLÇUBUK; AKOH, 2017). A síntese por via química requer uso de catalisadores de bases fortes, como hidróxidos de metais alcalinos ou metilato de sódio, e possui menor custo (XIE; ZANG, 2017). A síntese enzimática, por sua vez, pode ser seletiva por tipo de ácido graxo e regioespecífica e utiliza lipases provenientes de microrganismos, como *Penicillium roquefortii*, *Mucor miehei* e *Candida cylindracea* (ŞAHIN YEŞİLÇUBUK; AKOH, 2017). A pioneira a usar o método enzimático foi a empresa Unilever, que buscava um substituto para a manteiga de cacau com menores custos de produção (BERRY, 2009).

Entre todos os métodos de modificação de lipídios mencionados, verifica-se sempre a necessidade da presença de ácidos graxos saturados e/ou *trans* para manter a funcionalidade tecnológica em produtos industrializados. Considerando o aspecto nutricional, o consumo destes tipos de ácidos graxos em excesso está relacionado ao aumento do colesterol LDL-c

plasmático, que consequentemente aumenta o risco cardiovascular (SANTOS et al., 2013). Devido ao impacto que essas gorduras causam à saúde pública, muitos estudos são realizados, visando associar o risco de doenças crônicas com a ingestão desses lipídios, relacionando a mortalidade por doenças cardiovasculares com a ingestão de gorduras saturadas e principalmente com gorduras *trans*. Por outro lado, a substituição de 5% de energia de ácidos graxos saturados por ácido linoleico ω -6 está associada com uma redução de 9% do risco de doenças cardiovasculares e de 13% na mortalidade (SOUZA et al., 2015), mas outros autores sugerem um equilíbrio entre os consumos de ácido linolênico ω -3 e linoleico ω -6, com melhores resultados (RAMSDEN et al., 2010).

Diante deste cenário, surge a necessidade de desenvolvimento de novas gorduras que visem substituir os óleos parcialmente hidrogenados e gorduras com alto grau de saturação, como os óleos de palma e coco, que fornecem uma alta aplicabilidade tecnológica em relação a textura, estabilidade oxidativa, palatabilidade, entre outros. Além disso, a formação de compostos tóxicos e carcinogênicos durante o refino (GE - glicidil ésteres e 3-MCPD-2-3-monocloropropanediol) ocorre com maior frequência nos óleos ricos em ácidos graxos saturados, como os de palma e coco (EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY, 2016; PATEL, 2017; PATEL; DEWETTINCK, 2016).

Os oleogéis despontam como uma opção promissora para substituir gorduras consideradas inadequadas para consumo sob o ponto de vista nutricional, uma vez que neste sistema coloidal a qualidade nutricional dos óleos não se altera (CO; MARANGONI, 2012).

2.4 OLEOGÉIS

Os óleos vegetais comestíveis são reconhecidos pelos benefícios que promovem em termos nutricionais, mas como em temperatura ambiente se encontram no estado líquido, suas propriedades físicas não se adequam às necessidades de aplicação tecnológica (LIM; HWANG; LEE, 2017).

Desenvolver um sistema que proporcione uma estruturação similar à apresentada pelas gorduras tradicionais, que possuem altos teores de ácidos graxos saturados e/ou *trans*, representa nos dias de hoje um grande desafio para a indústria de alimentos. Entre as alternativas mais recentes, os oleogéis têm sido considerados uma abordagem viável e promissora (DOAN et al., 2018; LIM; HWANG; LEE, 2017; PATEL; DEWETTINCK, 2016; WANG et al., 2016).

Um gel é composto por duas fases, um solvente líquido e um agente estruturante, responsável pela estrutura tridimensional. A polaridade da fase líquida diferencia esses sistemas em hidrogéis, quando a fase contínua é composta por solventes polares, e organogéis, no caso de solventes orgânicos (JIMENEZ-COLMENERO et al., 2015; SAGIRI et al., 2014). Um oleogel consiste em um tipo específico de organogel, quando o solvente orgânico utilizado é um óleo (DAVIDOVICH-PINHAS; BARBUT; MARANGONI, 2016).

Os oleogéis consistem em uma rede supramolecular tridimensional formada por um agente estruturante capaz de aprisionar mais de 90% de óleo, produzindo um oleogel com propriedades de um material semi-sólido (DOAN et al., 2015; JANG et al., 2015; LIM; HWANG; LEE, 2017; TAVERNIER et al., 2017). Estas estruturas supramoleculares são estabilizadas por interações não covalentes como forças de van der Waals, pontes de hidrogênio, empilhamento π - π e forças eletrostáticas. A princípio, essas interações favorecem o crescimento de fibras em uma dimensão (1D), que então se conectam formando numerosas estruturas bidimensionais (2D), que por sua vez se aglomeram formando a estrutura tridimensional capaz de reter o óleo (DANIEL; RAJASEKHARAN, 2003; SINGH; AUZANNEAU; ROGERS, 2017).

A estruturação é definida conforme o tipo de formação molecular do agente estruturante, como na estruturação por partículas cristalinas ou fibrilas (Figura 2a e b), característico das estruturas formadas por ceras (BLAKE; CO; MARANGONI, 2014; TORO-VAZQUEZ et al., 2007), ácidos graxos e álcoois graxos (DANIEL; RAJASEKHARAN, 2003) e surfactantes como monoestearato de sorbitana (SINGH et al., 2015). Os agentes estruturantes também podem se organizar como partículas de carga (do termo inglês *particle filler*) (Figura 2c), como no caso de partículas de sílica (WHITBY; ONNINK, 2014), como mesofase cristalina líquida (Figura 2d) (NIKIFORIDIS, 2015) ou ainda como redes poliméricas, como as macromoléculas de etilcelulose (Figura 2e) (GRAVELLE; BARBUT; MARANGONI, 2012; ZETZL; MARANGONI; BARBUT, 2012).

Figura 2 – Ilustração esquemática das formas de estruturação de um oleogel. (a) Partícula cristalina. (b) Redes de fibra. (c) Partículas de carga. (d) Mesofase cristalina líquida. (e) Redes poliméricas.

Fonte: Adaptado de Davidovich-Pinhas, Barbut e Marangoni (2016).

Os agentes estruturantes são, em sua maioria, compostos de baixa massa molar capazes de gelificar solventes orgânicos. Uma particularidade interessante destas moléculas é sua capacidade de estruturar e imobilizar matrizes líquidas de triacilgliceróis, ainda que presentes em concentrações muito baixas, de 0,5 a 2,0 % em massa, característica esta que poderia ser aproveitada em diversas aplicações na indústria de alimentos, desde a produção de margarinas e outras emulsões até a solubilização, estabilização e *delivery* de compostos nutracêuticos lipossolúveis (HUGHES et al., 2009; KIRILOV et al., 2008).

Um agente estruturante deve evitar a migração do óleo e atender a alguns requisitos para aplicações em alimentos, como (CO; MARANGONI, 2012; TAVERNIER et al., 2017):

- Satisfazer exigências normativas para uso em alimentos;
- Ter custo acessível e pronta disponibilidade;
- Apresentar poder estruturante em baixas concentrações;
- Ter versatilidade para diversas aplicações.

Entre os agentes estruturantes de grau alimentício, as ceras naturais estão entre as mais promissoras, pois além de satisfazer as exigências citadas, são capazes de formar uma rede estável com alta capacidade de retenção de óleo, mesmo em concentrações muito baixas. O alto ponto de fusão, a baixa polaridade e o comprimento longo da cadeia carbônica nas ceras são os principais fatores que contribuem com suas propriedades de cristalização (DOAN et al., 2015; MERT; DEMIRKESEN, 2016). A Figura 3 apresenta os agentes estruturantes mais estudados, segundo Patel (2017).

Estudos de oleogéis usando cera de candelilla como agente estruturante comprovaram a formação de géis estáveis a partir de 1% de cera, utilizando óleo de soja e de cártamo como solventes (HWANG et al., 2012; RAMIREZ-GOMEZ et al., 2016; TORO-VAZQUEZ et al.,

2007, 2013). Em comparação com um óleo estruturado pelo processo de hidrogenação, que necessita de um teor mínimo de 18% de ácidos graxos *trans* para que ocorra a gelificação (HWANG et al., 2012), a estruturação com cera mostra-se uma opção mais vantajosa econômica e nutricionalmente, possibilitando a substituição de uma gordura com altos teores de ácidos graxos saturados e/ou *trans* usada em grandes concentrações por um óleo altamente insaturado (TORO-VAZQUEZ et al., 2009).

Figura 3 – Principais agentes estruturantes mencionados em publicações na década de 2005 a 2015 no campo de estruturação de óleos comestíveis.

Fonte: Adaptado de Patel (2017).

Produtos *zero-trans* e com baixo teor de ácidos graxos saturados, como margarinas (DOAN et al., 2018; ÖĞÜTCÜ; YILMAZ, 2014; PEHLIVANOGLU; DEMIRCI; TOKER, 2017), biscoitos (JANG et al., 2015; MERT; DEMIRKESEN, 2016; YILMAZ; ÖĞÜTCÜ, 2015), sorvetes (BOTEGA et al., 2013), bolos (OH et al., 2017), chocolates (FAYAZ et al., 2017) e gorduras para fritura (LIM et al., 2017), foram desenvolvidos a partir de oleogéis de ceras.

As ceras vegetais são agentes estruturantes capazes de gelificar óleos em baixas concentrações, variando entre 1 e 4% (m/m), com grande eficiência (BLAKE; CO; MARANGONI, 2014). O mecanismo de cristalização das ceras é um processo complexo pelo fato destas serem compostas por diferentes substâncias, podendo conter em sua estrutura

diversos tipos de materiais com propriedades gelificantes, tais como ácidos graxos livres, hidrocarbonetos (n-alcanos), ésteres de cera, álcoois graxos, cetonas e esteróis. A morfologia dos cristais das ceras também é influenciada por seu comportamento de cristalização, pois depende da composição e do comprimento das cadeias de seus constituintes químicos mais abundantes (DOAN et al., 2016).

Os cristais de cera de candelilla possuem forma de plaquetas (Figura 4), quando observados por microscopia eletrônica de varredura, apesar de outras técnicas de microscopia mais comumente utilizadas, como a de luz polarizada, sugerirem que estes apresentem formato de agulhas. Estas agulhas, na verdade, correspondem à visão das bordas das plaquetas, ou seja, a uma visão lateral. Se comparados às ceras de farelo de arroz e girassol, também muito utilizadas em oleogéis, os cristais são menores e dispersos de forma mais homogênea (BLAKE; MARANGONI, 2015). Estudos sobre a cristalização de ceras indicam que, no caso da cera de candelilla, a gelificação do sistema coloidal a que correspondem os oleogéis ocorre somente após o final da cristalização desta cera, sugerindo que a formação do gel resulta de uma reorganização da fase cristalina em temperaturas mais baixas. A formação destas partículas é atribuída à alta concentração de hidrocarbonetos com cadeia carbônica linear (PATEL, 2015; TORO-VAZQUEZ et al., 2007).

Figura 4 - Morfologia dos cristais de cera de arroz observados por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

Fonte: Adaptado de Blake & Marangoni (2015).

Um aspecto a ser considerado neste tipo de sistema estruturante é o comportamento de fases de seus componentes, pois a formação do oleogel também depende do tipo do solvente que será gelificado, devendo haver um equilíbrio entre a solubilidade e a insolubilidade do agente estruturante no solvente. Se este for muito solúvel, será formada uma solução, e não um gel, enquanto que se for muito insolúvel, não haverá interação com o solvente e se

formará um precipitado. A natureza química do solvente, portanto, pode modificar a morfologia microestrutural da rede e, conseqüentemente, as propriedades térmicas e reológicas dos géis (CO; MARANGONI, 2012). Este estudo visa correlacionar a influência do solvente, comparando seis óleos com diferentes propriedades físico-químicas, com características de textura, perfil de derretimento e estabilidade à migração do óleo do oleogel formado utilizando diferentes concentrações de cera de candelilla. Assim como neste estudo, a influência do solvente vem sendo avaliada por outros grupos de pesquisa quanto ao tamanho da cadeia do ácido graxo (CERQUEIRA et al., 2017; MARTINS et al., 2016), com óleos de diferentes propriedades (DE VRIES et al., 2017; GRAVELLE et al., 2016; PATEL, 2015; VALOPPI et al., 2017) e também com solventes orgânicos de diferentes grupos funcionais (DASGUPTA et al., 2011; GAO; WU; ROGERS, 2012; WU et al., 2013).

As diversas possibilidades de aplicação atuais e futuras dos oleogéis compreendem a restrição da mobilidade e da migração de óleo, a substituição de gorduras saturadas e *trans*, a estabilização de emulsões, a capacidade de controlar as taxas de liberação de compostos nutracêuticos, a estabilidade à temperatura de produtos derivados de chocolate e também a transformação de óleos líquidos em novas matrizes comestíveis (HUGHES et al., 2009; PATEL, 2017).

2.5 AGENTE ESTRUTURANTE E BASES LIPÍDICAS

2.5.1 Cera de candelilla

A cera natural de candelilla é extraída a partir das folhas da planta da família *Euphorbiaceae*, com cultivo realizado em regiões semidesérticas dos Estados Unidos, México e partes da América Central e América do Sul (EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY, 2012; TORO-VAZQUEZ et al., 2007).

Foi primeiramente registrada pelo botânico J. G. Zuccarini por volta de 1829, com o nome de *Euphorbia antisiphilitica*, na época reconhecida por tratar sintomas da sífilis. Mais adiante, por volta de 1909, passou a ser chamada por *Euphorbia cerifera*, quando foi associada à sua propriedade de formar cera (CANDELILLA INSTITUTE, 2013).

A propriedade da planta de produzir cera é ativada como resposta adaptativa por crescer em condições extremas de seca devido ao calor das regiões desérticas em que a espécie é cultivada. Desta forma, a cera depositada na superfície do caule evita a perda de

água e de energia calórica (FLORES-DEL ANGEL et al., 2013; MORALES-CEPEDA et al., 2015). Na planta, a cera constitui aproximadamente de 1,5 a 2,5% do peso seco total. Para atender a demanda mundial, são colhidas mais de 150.000 toneladas da planta anualmente (FLORES-DEL ANGEL et al., 2013).

O processo de extração da cera consiste em remover a planta pela raiz e mergulhá-la em uma solução de ácido sulfúrico 0,3% (v/v) sob aquecimento realizado em caldeirões de ferro chamados de “pailas”. A solução ácida é aquecida até entrar em ebulição e isto favorece a remoção da cera que envolve o caule da planta. Após a separação, a cera se desprende da planta e flutua na superfície da paila, em forma de uma espuma de cor amarela, conhecida como “cerote”. Este cerote é transferido para outro recipiente e solidificado em condição ambiente. Depois, é reduzido em pedaços menores e passa novamente pelo processo de fusão em solução ácida para melhor remoção de impurezas e matérias orgânicas provenientes do processo de extração. Até esta etapa, se produz o que é chamado de cera crua, comercializada como matéria prima. Posteriormente, a cera crua é submetida a processos de refino, como o de filtração, para a obtenção de um produto mais puro, conforme a necessidade comercial a que se destina (CANDELILLA INSTITUTE, 2013; ROJAS-MOLINA et al., 2011). A Figura 5 apresenta a composição típica das ceras de candelilla crua e refinada:

Figura 5 – Composição química típica de cera de candelilla crua e refinada.

Fonte: Adaptado de Candelilla Institute (2013).

A cera refinada pode se apresentar em tons que variam de amarelo a marrom, sendo dura e quebradiça, com ponto de fusão por volta de 68,5-72,5 °C (KOWALCZYK; BARANIAK, 2014). Sua composição química varia entre 50-57% de hidrocarbonetos, 20-29% de ésteres de alto peso molecular, 12-14% de álcoois e esteróis, 7-9% de ácidos graxos livres, 0,7% de resíduos inorgânicos e de 0,5-1% de umidade (KOWALCZYK; BARANIAK, 2014; TORO-VAZQUEZ et al., 2007). Entre os constituintes majoritários estão os hidrocarbonetos classificados como n-alcanos, que possuem cadeia carbônica longa (entre 29-33 carbonos), sendo o principal o hentriacontano ($C_{31}H_{64}$) com 75,9%, seguido do tritriacontano ($C_{33}H_{68}$) com 9,9%, nonacosano ($C_{29}H_{60}$) e triacontano ($C_{30}H_{62}$), ambos com 4,2% e dotriacontano ($C_{32}H_{66}$) com 2,8%, dos teores totais (ALVAREZ-MITRE et al., 2012; TORO-VAZQUEZ et al., 2013). A capacidade de formação de gel em solvente orgânico apresentada pela cera de candelilla foi atribuída à sua alta concentração de n-alcanos (PATEL, 2015; TORO-VAZQUEZ et al., 2007, 2009, 2013).

Comercialmente, a cera de candelilla está entre as ceras naturais mais importantes, sendo considerada GRAS pela FDA, e seu uso na indústria de alimentos se dá como revestimento em vegetais e frutas, bebidas e produtos de confeitaria (KOWALCZYK; BARANIAK, 2014). Como aditivo alimentar também é utilizada com a função de ser um agente de vitrificação e aglutinante em gomas de mascar (TORO-VAZQUEZ et al., 2007).

2.5.2 Triacilgliceróis de cadeia média (MCT)

Os triacilgliceróis de cadeia média (MCT) consistem em uma mistura de triacilgliceróis ricos em ácidos graxos de cadeia média saturada, como caprílico (C8:0) e cáprico (C10:0) (WALKER et al., 2017). Este tipo de ácido graxo costuma estar presente nos óleos de coco e palmiste ou na gordura do leite (COLEMAN, QUINN, CLEGG, 2016).

O efeito do seu consumo tem sido muito estudado, principalmente seu potencial efeito na perda de peso e melhora do perfil lipídico no sangue, podendo reduzir os níveis de colesterol. O consumo de lipídios estruturados contendo MCT juntamente com ácidos graxos polinsaturados (PUFAs) resultaram em melhor absorção dos PUFAs, consequentemente auxiliando na regulação dos processos inflamatórios e trombóticos associados a um menor risco de doenças cardiovasculares (BHAVSAR; ST-ONGE, 2016; GENG et al., 2016). São considerados potenciais moduladores da saúde cardiovascular, designados como um alimento funcional que atua no consumo de energia (ST-ONGE et al., 2014). Foram reconhecidos

como GRAS pela FDA em 1994 e desde então vêm sendo utilizados como um suplemento alimentar, em dietas enterais, orais e também em fórmulas infantis (CHE MAN, MANAF, 2006).

2.5.3 Óleo de girassol alto oleico (HOSO)

Nos anos 90, a busca por satisfazer a demanda industrial por um óleo extraído de sementes e com alta estabilidade e valor nutricional levou à comercialização de óleos híbridos com alto teor de ácido oleico. Comparados ao óleo de girassol regular, que contém cerca de 50% de ácido oleico, os híbridos podem conter teores muito mais altos, chegando a 89% deste ácido graxo em sua composição (ALBERIO et al., 2016).

Sua composição em ácidos graxos é de aproximadamente 75-90% de ácido oleico, 2,1-17,0% de ácido linoleico, 2,6-5,0% de ácido palmítico e teores abaixo de 2% dos ácidos araquídico, behênico e lignocérico (GROMPONE, 2011). Esta composição química resulta em excelente estabilidade oxidativa e confere sabor aos alimentos, motivo pelo qual tem sido muito aplicado na fabricação de biscoitos e em frituras industriais (RIBEIRO et al., 2017).

2.5.4 Óleo de girassol (SFO)

O girassol está entre as cinco maiores colheitas de oleaginosas do mundo, ao lado da soja, colza, algodão e amendoim, com uma produção mundial entre 2014/2015 estimada em 23 milhões de hectares, divididos entre 72 países, com valor estimado de aproximadamente US\$ 20 bilhões (SEILER; QI; MAREK, 2017).

A composição em ácidos graxos do óleo de girassol pode variar entre 5-8% de ácido palmítico (C16:0), 2,5-7,0% de ácido esteárico (C18:0), 13-40% de ácido oleico (C18:0), 40-74% de ácido linoleico (C18:2) e menos de 0,3% de ácido linolênico (C18:3). Seu valor nutricional provém de sua composição em ácidos graxos poli-insaturados, que podem representar até 90% dos ácidos graxos totais no óleo, devido em grande parte ao ácido graxo essencial linoleico, seu principal componente (GROMPONE, 2005).

2.5.5 Óleo de linhaça (LSO)

Apesar de muitas espécies do gênero *Linum* serem associadas à linhaça, somente a subespécie *L. usitatissimum* é cultivada com objetivo comercial de extração de óleo (SHIM et al., 2015). O maior produtor de linhaça é o Canadá, representando cerca de 80% da comercialização mundial, com grandes tendências de crescimento para China, Estados Unidos, Índia e Etiópia (TUNCEL; UYGUR; YUCEER, 2017).

O teor de óleo na semente pode variar entre 35 e 45%, grande parte constituída de ácidos graxos polinsaturados, principalmente o ácido alfa-linolênico - ALA; C18:3 (n-3) - que pode constituir mais de 50% do total dos ácidos graxos no óleo. Além deste, possui 16-20% de ácido oleico, 13-18% de ácido linoleico, cerca de 6% de ácido palmítico e 3% de ácido esteárico (LUDVÍKOVÁ; GRIGA, 2015; SHIM et al., 2014).

O principal benefício relacionado ao consumo do óleo de linhaça é devido a seu alto teor do ácido graxo essencial alfa-linolênico, precursor dos ácidos graxos polinsaturados eicosapentaenoico (EPA) e ácido docosahexaenoico (DHA), que demonstraram o efeito de vasodilatação, que promove proteção cardiovascular (DALEPRANE et al., 2010).

2.5.6 ARASCO

O óleo extraído do fungo *Mortierella alpina* recebeu nomenclatura de ARASCO, que é proveniente do nome em inglês ARA-rich *Single Cell Oil*, caracterizado por ser fonte de ácido araquidônico (C20:4, n-6), podendo conter até 55% deste nutriente, sem que ocorra a formação do ácido eicosapentaenoico (EPA). É constituído de uma mistura de mono e triacilgliceróis, contendo cerca de 20% de ácido oleico (PANDE et al., 2013).

O ARA é um importante ácido graxo predominante nos fosfolipídios do cérebro humano e em outras membranas celulares importantes, como músculo e fígado (ÁLVAREZ; AKOH, 2016; LEWIS et al., 2016). É precursor de compostos hormonais, como prostaglandinas e eicosanoides, e responsável pela síntese de novas proteínas nos tecidos e pela defesa contra o estresse oxidativo. Na saúde infantil, exerce efeitos sobre a modulação da resposta inflamatória relacionada à asma, dermatite atópica, eczema e alergias alimentares (FALK et al., 2017).

2.5.7 DHASCO

O DHA é um ácido graxo polinsaturado de cadeia longa e um importante componente estrutural do cérebro humano e de membranas celulares, encontrado principalmente na matéria cinzenta do cérebro e na retina do olho, sendo desta forma essencial nas funções biológicas neurais e visuais (ÁLVAREZ; AKOH, 2016; BÉLIGON et al., 2016; LEWIS et al., 2016). Dentre os benefícios associados à promoção da saúde estão a redução da pressão arterial, redução do risco da doença de Alzheimer, efeitos anti-inflamatórios sobre a artrite reumatoide, entre outras doenças crônicas (BELLOU et al., 2016; CHAURASIA et al., 2016).

O nome DHASCO provém do inglês DHA-rich *Single Cell Oil*, que se refere ao óleo extraído da espécie de microalga marinha *Cryptocodinium cohnii* e tem como seu principal componente de interesse nutricional o ácido graxo essencial docosahexaenoico (DHA - C22:6, ω -3), apresentando cerca de 40% deste componente (FOOD STANDARDS AUSTRALIA NEW ZEALAND, 2003). Além do DHA, os principais ácidos graxos presentes nesse óleo são os ácidos oleico (~22%) e mirístico (~10%) (PANDE et al., 2013).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é estudar a influência do tipo de óleo, definido por suas características físico-químicas, sobre as propriedades térmicas, mecânicas e estruturais de oleogéis estruturados por cera de candelilla em diferentes concentrações.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as características físico-químicas dos seis diferentes óleos selecionados para este estudo;
- Preparar oleogéis com os diferentes óleos utilizando como agente estruturante a cera de candelilla em três concentrações (1,5%, 3,0% e 6,0% em massa);
- Analisar as propriedades físicas dos oleogéis resultantes;
- Estabelecer correlações entre as propriedades físicas dos oleogéis e as características dos óleos que os compõem.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Foram utilizados lipídios comerciais representativos de diferentes tipos de óleos destinados à formulação de alimentos, conforme Tabela 2 como base lipídica dos oleogéis. Para a estruturação desses óleos, foi utilizado como agente estruturante a cera de candelilla. Todos os reagentes necessários para as análises possuem grau analítico, pelo menos.

Tabela 2 – Bases lipídicas e seus grupos representativos de ácidos graxos.

Base lipídica	Grupos representativos
Triacilgliceróis de Cadeia Média (MCT) (Vitafor, Brasil)	Saturados de cadeia média (C8:0 e C10:0)
Óleo de girassol alto oleico (HOSO) (Bunge, Brasil)	Monoinsaturados de cadeia longa (C18:1)
Óleo de girassol (SFO) (Cargill, Brasil)	Di-insaturados de cadeia longa (C18:2)
Óleo de linhaça (LSO) (Vital Âtman, Brasil)	Tri-insaturados de cadeia longa (C18:3)
ARASCO (ARA) (Martek/DSM, EUA)	Polinsaturados de cadeia longa (C20:4)
DHASCO (DHA) (Martek/DSM, EUA)	Polinsaturados de cadeia longa (C22:6)
Cera de Candelilla (CW) (Multiceras, México)	Hidrocarbonetos cadeia longa (>C30:0)

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização dos óleos

4.2.1.1 Composição em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos dos óleos teve como objetivo determinar sua identidade, revelando, principalmente, o teor do ácido graxo presente em maior quantidade, o que o caracterizou como representante do grupo ao qual pertence. O preparo de ésteres metílicos de ácidos graxos foi executado segundo Menezes et al. (2013), visando à análise por cromatografia em fase gasosa. A análise foi realizada em cromatógrafo a gás Varian GC, (modelo 430 CG, Varian Chromatograph Systems, Califórnia, EUA), equipado com injetor automático, detector de ionização de chama e “Varian’s Galaxie Chromatography Software”.

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

4.2.1.2 Índices de iodo e saponificação

O índice de iodo de um óleo é uma propriedade química que reflete o grau de insaturação dos ácidos graxos que o compõem. O índice de saponificação, por sua vez, está relacionado ao tamanho médio das cadeias destes ácidos graxos. Os índices de iodo e saponificação dos óleos foram calculados a partir de suas composições em ácidos graxos, de acordo com os métodos Cd 1c-85 e Cd 3a-94, respectivamente, segundo normas da American Oil Chemists' Society (2017).

4.2.1.3 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado por titulação, utilizando-se solução de NaOH 0,1 N, segundo método oficial da AOCS Ca 5a-40 (2017).

4.2.1.4 Tensão interfacial

A tensão interfacial foi mensurada em triplicata à temperatura de 20 °C usando um tensiômetro (modelo K9, Krüss Digital Tensiometer, Hamburg, Alemanha), pelo método do anel Du Noüy (DE VRIES et al., 2017). Um anel de platina foi inserido em uma amostra contendo 10 mL de água ultrapura (milli-Q, Millipore) e 10 mL de óleo, contida em um béquer de 50 mL. O aparelho mede a tensão necessária para que este anel, ao ser retirado da água lentamente, rompa a tensão entre as fases.

4.2.1.5 Viscosidade

A viscosidade dos óleos foi mensurada utilizando um reômetro modular compacto Anton Paar (modelo MCR 302, Anton Paar Strasse 208654, Graz, Áustria) com geometria de placas paralelas (diâmetro 50mm – PP50 Anton Paar) e espessor de amostra de 1mm. A temperatura das amostras foi mantida a 20 °C, controlada por um controlador de temperatura Peltier (H-PTD 200, Anton Paar, Alemanha), localizado na base do equipamento. Para a determinação da viscosidade foram adicionados $2,0 \pm 0,2$ mL de amostra na placa inferior, ajustada a um GAP de 1 mm, onde a amostra ficou acondicionada por 5 minutos na temperatura de análise, sob força normal de 0 N. Para análise de dados foi utilizado o software Start Rheoplus US200/32 versão 3.61 em modo rotacional, usando uma taxa de corte de fluxo entre 0,5 a 500 s^{-1} (MOSCHAKIS; PANAGIOTOPOULOU; KATSANIDIS, 2016).

4.2.1.6 Densidade

A densidade foi determinada em triplicata em um picnômetro volumétrico padrão de 25 mL à temperatura de 20 °C. As pesagens foram feitas usando uma balança analítica Mettler-Toledo (modelo AL204, Mettler-Toledo, Columbus, OH), com incerteza de $\pm 0,0001\text{g}$. O picnômetro foi previamente calibrado com água destilada (FLAUZINO et al., 2010).

4.2.1.7 Composição em triacilgliceróis

As amostras de óleo foram dissolvidas em clorofórmio na proporção de 10 mg / mL visando à análise por cromatografia em fase gasosa, segundo método modificado AOCS Ce 5-86 (2017). A análise foi realizada em cromatógrafo a gás Agilent GC, (modelo 7890A, Agilent Technologies). Foi utilizada uma coluna DB-17HT, contendo 50% de fenil-metil-polisiloxano e dimensões de 30 m de comprimento x 0,32 mm de diâmetro interno e uma película de 0,15 μm . As condições foram: injeção split, razão de 50:1; gás de arraste: hélio, à vazão de 1,36 mL/min; temperatura do injetor: 360 °C; temperatura do detector: 370 °C. O forno foi mantido inicialmente a 200 °C e, então, foi aquecido a 25 °C/min até 300 °C, depois foi aquecido até 350 °C à taxa de 30 °C/min. As análises foram realizadas em duplicata e a identificação dos triacilgliceróis (TAGs) foi obtida por comparação com os padrões analíticos Supelco (triglicerídeos saturados TRI 11-1KT), considerando o número de átomos de carbono

total (CN), incluindo os carbonos do glicerol. Para um mesmo número de átomos de carbono a identificação foi calculada segundo método AOCS Ce 5b-89 (2017), com base no número de carbono equivalente (ECN). A quantificação foi realizada pelo software B.0402 (Agilent ChemStation), valores reportados como média e desvio padrão.

4.2.2 Planejamento experimental

A influência das propriedades físico-químicas dos óleos discriminadas no item 4.2.1 sobre a estruturação foi avaliada a partir de resultados das análises de propriedades térmicas, mecânicas e estruturais de oleogéis preparados utilizando os diferentes óleos como bases lipídicas e a cera de candelilla como agente estruturante às concentrações de 1,5, 3,0 e 6,0%. Foram avaliadas as relações entre as diferentes propriedades de caracterização dos óleos e as propriedades mecânicas dos oleogéis por correlação de Pearson.

4.2.3 Preparo dos oleogéis

Para o preparo dos oleogéis, a base lipídica e o agente estruturante foram pesados em um béquer em balança analítica. O agente estruturante foi então adicionado à base lipídica e a mistura foi aquecida em estufa de aquecimento até que se observasse o início do derretimento do agente estruturante. Em seguida, o béquer contendo a mistura foi transferido para um agitador magnético e esta foi mantida sob agitação constante até atingir entre 80-85 °C, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos. Após este procedimento as amostras foram acondicionadas em frascos com tampa e armazenadas sob refrigeração (ROGERS; WRIGHT; MARANGONI, 2008).

4.2.4 Caracterização dos oleogéis

4.2.4.1 Propriedades térmicas

Os comportamentos de fusão e cristalização dos oleogéis foram estudados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em Analisador Térmico TA Instruments (modelo DSC-2920, New Castle, Delaware, EUA), equipado com um sistema de refrigeração que utiliza gás nitrogênio para arraste. Os oleogéis preparados 24 h antes e mantidos à temperatura de 20 °C foram pesados em células de alumínio hermeticamente fechadas, na quantidade entre

5,0 e 8,0 mg. A programação de temperatura foi realizada segundo método Cj 1-94 da AOCS (2017), descrita a seguir:

- isoterma de 80 °C por 10 minutos para a completa destruição dos núcleos de cristais de gordura;
- resfriamento até -40 °C à velocidade de 10 °C/min;
- isoterma à temperatura de -40 °C por 30 minutos para estabilização da estrutura cristalina;
- aquecimento até 80 °C à velocidade de 5 °C/min;

O tratamento de dados foi realizado pelo programa Universal Analysis 2000 (TA Instruments), a partir de termogramas correspondentes ao fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C). Assim, foram avaliados onset, peak, end e as entalpias de cristalização e fusão (J/g) obtidas pela área sob a curva, onde a primeira derivada do fluxo de calor se separou da linha base e retornou novamente.

4.2.4.2 Propriedades estruturais

Entre as propriedades estruturais, foram determinados o conteúdo de gordura sólida (CGS) e a forma polimórfica dos oleogéis.

O conteúdo de gordura sólida foi determinado por ressonância magnética nuclear de baixa resolução, utilizando o equipamento Minispec, com potência de 20 MHz (modelo Mq20, Bruker Analytik, Rheinstetter, Alemanha), segundo o método oficial Cd 16b-93 da AOCS (2017). Para realizar a leitura, os organogéis foram acondicionados em tubos de vidro (1 cm diâmetro x 20 cm de altura) até a altura de 4 cm, e mantidos a 20 °C até o momento da leitura. A temperatura foi controlada com um banho de controle de temperatura programável (Presto LH 45; Julabo, Alemanha). A interpretação dos dados foi realizada com auxílio do software Minispec V2.20 (Bruker Analytic).

A forma polimórfica da cera de candelilla pura e dos oleogéis com 6% de cera (MCT, HOSO e DHA) foram avaliados pela técnica de difração de raio-x (WAXS – wide-angle X-ray scattering). Para o ensaio, as amostras foram fundidas conforme item 4.2.3 e transferidas com auxílio de uma pipeta pasteur de vidro aquecida à mesma temperatura das amostras para cerdas de alumínio no tamanho 2,7 cm x 1,8 cm. Em seguida, foram mantidas

em câmara BOD a 20 °C por 24 h. A análise foi realizada após este período em um difratômetro PANalytical (modelo XpertPro, Phillips Analytical), equipado com um ânodo de cobre (K α 1, $\lambda=1.54$ Å) e um detector X'Celerator. Os espectros foram obtidos a uma faixa de ângulo de incidência entre 3 e 35° a uma velocidade de 2°/min e os dados obtidos foram analisados com o software Xpert-Pro (LÓPEZ-MARTÍNEZ et al., 2014). Foi calculada a distância interplanar d a partir dos ângulos de difração 2θ , conforme a equação da Lei de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$).

4.2.4.3 Propriedades mecânicas

Amostras de oleogéis foram analisadas em triplicata, por testes de compressão única com probe cilíndrico de acrílico com 10 mm de diâmetro, utilizando um analisador de textura TA.XT-Plus (Stable Micro Systems, EUA). Amostras contidas em béqueres de 50 mL foram fundidas em estufa a cerca de 80 °C, devidamente agitadas em agitador magnético (IKA RCT basic), mantidas à temperatura de análise (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 45 °C) por 24 h. O procedimento foi realizado nas seguintes condições: distância da penetração = 5 mm; velocidade = 25 mm/min, com célula de carga de 1kg. Curvas de deslocamento foram obtidas em relação à força aplicada (gramas-força) em função da profundidade de penetração e a firmeza foi considerada como a força necessária para perfurar as amostras, conforme Figura 6 (CALLIGARIS et al., 2014).

Figura 6 – Curva de deslocamento de força correspondente a firmeza do oleogel com 6,0% de candelilla em óleo de girassol alto oleico, mensurados a temperatura de 20 °C.

4.2.4.4 Capacidade de retenção de óleo (*Oil binding capacity*)

A estabilidade dos oleogéis com relação à retenção de óleo em sua estrutura (OBC, do inglês *Oil Binding Capacity*), considerando que a exsudação é um fenômeno comumente observado nestes sistemas, foi determinada. Tubos Eppendorf de 2 mL vazios foram pesados e em seguida preenchidos com 1,5 mL de amostras de oleogéis previamente fundidas a 80 °C. Os tubos contendo as amostras foram então pesados novamente e mantidos a 20 °C por 24 h. Em seguida, foram centrifugados a 15000 RPM durante 30 min a 20 °C. A centrífuga foi condicionada a 20 °C antes de cada análise. Os tubos foram invertidos sobre papel filtro, e mantidos por 30 min, permitindo a drenagem do óleo liberado. Por fim, os tubos contendo a amostra restante foram pesados novamente e a OBC calculada a partir da seguinte equação, conforme YILMAZ e ÖĞÜTCÜ (2014):

$$OBC = 100 - [(b - a) - (c - a)] \times 100 / (b - a)$$

Onde:

OBC = estabilidade à 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)

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram expressos em média e desvio padrão. As análises estatísticas iniciaram com a avaliação do gráfico de resíduos da probabilidade normal e histograma de resíduos para avaliar sua normalidade, e passaram pelo teste de Levene para verificar a homogeneidade das variâncias. Os dados que atenderam aos dois requisitos foram submetidos à análise de variância ANOVA e teste de comparação entre médias de Tukey, adotando-se $\alpha = 0,05$. Os resultados que não atenderam ao requisito de homogeneidade das variâncias foram submetidos à análise de variância ANOVA WELCH com comparação de médias realizada pelo teste de Games-Howell, ao mesmo nível de significância que os anteriores. Por fim, os resultados que não se enquadraram em uma distribuição normal foram comparados pelo teste

não paramétrico de Kruskal-Wallis e as médias foram comparadas pela diferença expressa do valor Z.

Para a realização dos cálculos estatísticos foram utilizados os softwares Minitab 18, Statistica 13 e Origin 2019.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS

A Tabela 3 apresenta o perfil de ácidos graxos de cada óleo, que foram selecionados em função dos ácidos graxos predominantes em sua constituição. Assim, o MCT é composto somente pelos ácidos graxos de cadeia média caprílico (C8:0) e cáprico (C10:0), o óleo de girassol alto oleico (HOSO) possui principalmente o ácido oleico (C18:1), o óleo de girassol (SFO) é o que possui o maior teor de ácido linoleico (C18:2), o óleo de linhaça (LSO) possui grande proporção de ácido linolênico (C18:3), o ARASCO é considerado fonte de ácido araquidônico (C20:4) e o DHASCO possui predomínio do ácido docosahexaenoico (DHA, C22:6) (CERQUEIRA et al., 2017; MARTINS et al., 2016).

Os triacilgliceróis de cadeia média (MCT) constituem um óleo totalmente incolor, inodoro e que difere dos tradicionais óleos extraídos de coco, pois este se mantém líquido mesmo em condições de refrigeração. Neste estudo, o MCT é composto pelos ácidos caprílico (54,7%) e cáprico (45,3%), resultado semelhante ao obtido por Fasolin e colaboradores (2018). Esta peculiaridade de componentes é devida ao processo de obtenção realizado a partir da destilação do óleo de coco, seguido da mistura nas proporções adequadas dos ácidos graxos para serem esterificados com glicerina, assim formando o triacilglicerol (VALOPPI et al., 2017; TRAUL et al., 2000).

O alto teor de ácido oleico do óleo de girassol alto oleico (HOSO), que foi de 81,8% (m/m), está de acordo com o *Codex Alimentarius*, que estabelece o intervalo entre 75,0 e 90,7% desse ácido graxo em sua composição. Esse alto teor é propositalmente conferido, para proporcionar maior estabilidade oxidativa e aplicabilidade nas gorduras usadas em panificação (WILSON, 2015).

O óleo de girassol (SFO) utilizado neste trabalho pode ser classificado como um óleo médio oleico, que possui entre 43,1 e 71,8% de ácido oleico, segundo o *Codex Alimentarius*. Contudo, sua característica para escolha neste estudo é que entre os demais óleos, ele possui o

maior teor de ácido linoleico de 43,7%, dentro do intervalo 18,7 a 45,3% estabelecido pelo (CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, 2019).

Tabela 3 – Perfil de ácidos graxos dos óleos como base lipídica para os oleogéis (g/100 g de amostra).

Ácido graxo	MCT	HOSO	SFO	LSO	ARASCO	DHASCO
C8:0	54,7 ± 0,0	-	-	-	-	0,4 ± 0,0
C10:0	45,3 ± 0,0	-	-	-	-	1,2 ± 0,0
C12:0	-	-	-	-	-	4,9 ± 0,0
C14:0	-	-	-	-	0,2 ± 0,0	12,1 ± 0,0
C16:0	-	3,7 ± 0,0	4,9 ± 0,0	5,8 ± 0,0	8,6 ± 0,0	10,9 ± 0,0
C16:1	-	-	-	-	0,1 ± 0,0	2,5 ± 0,0
C18:0	-	3,1 ± 0,0	3,1 ± 0,0	4,7 ± 0,0	7,8 ± 0,1	0,7 ± 0,0
C18:1	-	81,8 ± 0,1	48,2 ± 0,0	17,3 ± 0,0	22,1 ± 0,6	21,4 ± 0,0
C18:2	-	11,4 ± 0,1	43,7 ± 0,0	13,3 ± 0,0	7,3 ± 0,0	1,1 ± 0,0
C18:3	-	-	-	58,9 ± 0,0	0,1 ± 0,0	-
C20:0	-	-	-	-	3,1 ± 0,1	-
C20:2	-	-	-	-	0,6 ± 0,0	-
C20:3	-	-	-	-	2,9 ± 0,0	-
C20:4	-	-	-	-	44,5 ± 0,4	-
C22:0	-	-	-	-	1,6 ± 0,0	-
C22:6	-	-	-	-	-	44,8 ± 0,1
C24:0	-	-	-	-	1,0 ± 0,0	-
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Saturados	100,0 ± 0,1	6,9 ± 0,0	8,1 ± 0,0	10,5 ± 0,0	22,4 ± 0,2	30,1 ± 0,1
Monoinsaturados	0,0 ± 0,0	81,8 ± 0,1	48,2 ± 0,0	17,3 ± 0,0	22,2 ± 0,6	23,9 ± 0,0
Polinsaturados	0,0 ± 0,0	11,3 ± 0,1	43,7 ± 0,0	72,2 ± 0,0	55,4 ± 0,5	46,0 ± 0,1
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

MCT = triacilgliceróis de cadeia média; HOSO = Óleo de girassol alto oleico; SFO = Óleo de girassol; LSO = Óleo de linhaça; ARASCO = *Single cell oil* rico em ácido araquidônico (ARA); DHASCO = *Single cell oil* rico em ácido docosahexaenoico (DHA).

Valores expressos em média ± desvio padrão, n=3.

O óleo de linhaça (LSO) utilizado neste estudo possui 58,9% (m/m) de ácido linolênico, mais alto do que o obtido em outros estudos (entre 47,1 – 54,6%), o óleo de linhaça marrom prensado a frio (LSO) de coloração amarelada e odor característico, demonstrou maior teor de ácido linolênico comparado a outros estudos (entre 47,1 e 54,6%)

(KASOTE; BADHE; HEGDE, 2013; SINGH et al., 2013). Segundo Gunstone e Harwood (2007), o óleo de linhaça costuma apresentar entre 35 e 60% (m/m) de ácido linolênico.

Proveniente de matrizes biológicas capazes de produzir óleo como substrato de fermentação, os óleos ARASCO e DHASCO possuem uma composição muito específica, com predominância dos ácidos graxos araquidônico (44,5%) e docosaheptaenoico (44,8%), conforme preconiza a literatura. Além disto, ambos possuem mais de 20% do ácido oleico em sua composição, explicado pelo processo produtivo onde se realiza uma mistura com óleo de girassol alto oleico, que neste caso aumenta o rendimento do óleo e ao mesmo tempo confere mais estabilidade oxidativa (BOROWITZKA, 2013; RATLEDGE, 2004; SABIHI; KUMAR, 2012).

Na Tabela 4 são apresentados os grupos de triacilgliceróis em função de seu grau de saturação.

Tabela 4 - Perfil de triacilgliceróis dos óleos como base lipídica para os oleogéis (g/100 g de amostra).

Óleos	Distribuição dos Triacilgliceróis				Σ
	SSS	SSU	SUU	UUU	
MCT	100,00 $\pm$ 0,40	-	-	-	100,00
HOSO	0,57 $\pm$ 0,01	11,33 $\pm$ 0,00	11,52 $\pm$ 0,03	76,58 $\pm$ 0,06	100,00
SFO	0,54 $\pm$ 0,00	14,05 $\pm$ 0,18	11,47 $\pm$ 0,12	73,94 $\pm$ 0,80	100,00
LSO	-	9,54 $\pm$ 0,84	7,99 $\pm$ 0,40	82,47 $\pm$ 3,03	100,00
ARA	12,82 $\pm$ 0,14	7,46 $\pm$ 0,10	8,75 $\pm$ 0,24	70,97 $\pm$ 0,48	100,00
DHA	20,62 $\pm$ 0,60	21,54 $\pm$ 0,21	4,70 $\pm$ 0,06	53,04 $\pm$ 0,64	100,00

MCT = triacilgliceróis de cadeia média; HOSO = Óleo de girassol alto oleico; SFO = Óleo de girassol; LSO = Óleo de linhaça; ARASCO = *Single cell oil* rico em ácido araquidônico (ARA); DHASCO = *Single cell oil* rico em ácido docosaheptaenoico (DHA).

Valores expressos em média $\pm$ desvio padrão, n=2.

Quanto ao perfil dos triacilgliceróis (TAGs) que constituem os óleos, o MCT é composto exclusivamente de TAGs triessaturados, compostos pelos ácidos caprílico (Cp) e cáprico (Ca), entre eles 19,8% de tricaprilina (CpCpCp), 7,2% de tricaprina (CaCaCa), 42,77% de CpCaCp e 30,27 de CaCpCa. Desta forma, sua constituição em TAGs está compatível com o perfil em ácidos graxos, com cerca de 54% de Cp e 46% de Ca. Os resultados encontrados são similares aos da literatura, com exceção do teor de CaCaCa, que foi exclusivo neste óleo, mas é pertinente a sua constituição em ácidos graxos, sendo que a literatura utilizou um óleo com 30% de Ca (LOPEZ-HERNANDEZ; GARCIA; HILL, 2005).

O óleo de girassol alto oleico (HOSO) é o terceiro com maior teor de triacilgliceróis dissaturados, composto por POS (10,38%) e PLP (0,59%). Os teores de TAGs dissaturados e trinsaturados somam 88,1% da constituição total deste óleo, com maior teor de trioleína OOO (64,2%), seguido por PLL (8,05%), OOL (5,74%), OLL (3,69%), POO (1,78%) e PLO (1,33%). Os valores obtidos são similares aos demonstrados na literatura, com exceção dos TAGs dissaturados, presentes em menor quantidade em outros óleos, com POS (0,5%) e PLL (0,3%) e maior teor de POO (11,1%) e SOO (8,2%) (LEDEA-LOZANO et al., 2019).

O óleo de girassol (SFO) possui, entre os demais óleos, o menor teor de TAGs trissaturados, sendo esta pequena quantidade representada pelo PPS em 0,5%. Contudo, é o segundo óleo com maior teor de TAGs dissaturados, com maiores teores de (POS) 6,14% e (PSL) 5,79%. É o segundo maior na composição em dissaturados, representados pelos TAGs (POO) com 0,82%, (PLO) com 6,61% e (PLL) com 3,54%. Seus TAGs trissaturados são constituídos somente por ácido oleico e linoleico, sendo estes (OOO) com 31,68%, (OOL) com 11,16%, (OLL) com 16,59% e (LLL) com 11,29%. Um óleo de girassol regular apresenta diferença no conteúdo dos TAGs trinsaturados, pois sua maior composição é de linoleico (LLL) com 40,2%, OLL com 26,9% e OOL com 12,6%. Desta forma, fica bem nítida a diferença do óleo em estudo com seu maior conteúdo em ácido oleico (WANG et al., 2019).

O óleo de linhaça (LSO), possui o segundo menor teor de TAGs dissaturados, constituído pelos saturados palmítico e esteárico e com o insaturado linolênico (Ln), o qual representa 9,54% de PLnS em sua composição. Entre todos os óleos, este é o que apresenta o maior teor de TAGs trinsaturados e dissaturados, que somam mais de 90% de sua constituição. Os dissaturados são formados pelos ácidos palmítico e linolênico e representam 8,0% com o TAG (LnPLn). O restante de sua composição em triacilgliceróis é de trinsaturados, com maior teor de LnOLn (31,8%), LnOL (19,1%), LnLnLn (12,3%), LLLn (11,8%) e LnLLn (7,4%). O óleo de linhaça em estudo é de cultivar brasileiro, e apesar da literatura demonstrar que os mesmos conjuntos de TAGs estão presentes em cultivares plantados em outros países, as concentrações de cada tipo de TAGs são diferentes dos resultados apresentados, com maiores teores para LnLnLn na faixa de (13,1 – 29,8%), LnLLn (12,2 – 16,7%), LnOLn (4,8 – 15,3%), LLLn (4,1 – 15,1%), LnLnP (5,8 – 7,4%) e LnOL (5,9 – 7,7%). Estas diferenças também podem estar associadas a processos oxidativos (HERCHI et al., 2012).

O óleo ARASCO é sintetizado por microalgas em processo industrial. Os resultados obtidos para o perfil de triacilgliceróis estão em conformidade com o perfil de ácidos graxos

que constituem este óleo. Este óleo foi o terceiro que apresentou o maior teor de TAGs triessaturados, na proporção de 12,8% de PSS. Alguns ácidos graxos saturados de cadeia longa também fazem parte de sua constituição, como o ácido araquídico (A) e beênico (Be), que juntos com o ácido insaturado de cadeia longa eicosatrienoico (Ach3), compõem 7,46% dos TAGs dissaturados presentes no óleo. No total, este óleo possui mais de 20% de TAGs di e triessaturados. Contudo, sua maior composição é rica em triessaturados de cadeia longa, compostos pelo ácido araquidônico (AA) e oleico (O), que juntos representam o TAG (AAOAA), representando 71,0% neste óleo. Os ácidos graxos palmítico (P) e linoleico (L), formam o TAG (PLL) que representa 8,75% do conteúdo de dissaturado. No total, este óleo contém aproximadamente 80,0% dos seus TAGs totais entre di e triessaturados. A literatura menciona o perfil em ácidos graxos para este óleo, porém sua constituição é diferente, formada por 49% de ARA, 11% do ácido lignocérico, 8,8% de ácido palmítico e 7,56% do ácido esteárico, o que altera sua constituição nos TAGs, sendo que o óleo utilizado neste estudo apresenta uma maior constituição dos TAGs pelos ácidos araquidônico, oleico, linoleico e palmítico (ABED et al., 2018).

No processo de refino do óleo DHASCO, o óleo resultante é misturado a óleo de girassol alto oleico e a proporção de DHA é padronizada a 40% (p/p) (WYNN et al., 2010). Este óleo é o segundo com maior teor de TAGs triessaturados e o maior em relação ao teor de dissaturados, passando de 30% da sua constituição em TAGs composta por ácidos graxos saturados. Em relação aos demais, sua composição se diferencia pela presença de ácido láurico (La). O grupo dos triessaturados é composto por PMM (11,75%), CaMP (5,25%) e LaMM (3,14%). Já os dissaturados são representados por LaOP (13,1%) e POM (7,84%). Em relação aos dissaturados e triessaturados, são maiores os teores de ácido docosahexaenoico (D), oleico e uma pequena quantidade do ácido palmitoleico (Po). Os triessaturados mais abundantes são DOD (38,04%), seguido por DOO (7,66%), DDD (4,23%) e PoLPo (3,12%). No grupo dos dissaturados, só foi encontrado o DPD (4,70%). A literatura tem poucos relatos sobre a constituição deste tipo de óleo. Espécies como *Schizochytrium sp.* também são reconhecidas na produção de SCOs (*single cell oils*) com altos teores de ácidos graxos polinsaturados, principalmente o DHA. Seu óleo possui uma constituição similar ao DHASCO em relação aos tipos de ácidos graxos, com algumas exceções. Os TAGs formam muitos arranjos diferentes e isto o torna um óleo muito diversificado, pois possui baixos teores de cada arranjo. Se comparar os TAGs destes dois óleos, é possível identificar alguns em comum, mas com concentrações diferentes, como DPD (4,50%), POM (4,22%), PMM (2,86%) e DDD (1,54%) (ZHANG et al., 2016).

Os resultados apresentados na Tabela 5 são referentes aos parâmetros físico-químicos dos óleos e serão melhor detalhados por tipo de óleo.

Tabela 5 – Composição físico-química dos óleos.

Óleos	Iodo	Saponificação	Acidez	Viscosidade	Densidade	Tensão Interfacial
	g I ₂ /100g óleo	mg KOH/g óleo	mg KOH/g	Pa.s	20°C/ 20°C da água)	mN/m
MCT	0,0± 0,0 ^f	330,7±0,0 ^a	0,14±0,00 ^d	0,027±0,001 ^f	0,9456±0,0001 ^a	21,4± 0,3 ^c
HOSO	90,0± 0,1 ^e	190,8±0,0 ^d	0,14±0,00 ^{cd}	0,073±0,004 ^a	0,9182±0,0001 ^e	22,2± 0,2 ^b
SFO	117,2±0,0 ^d	191,4±0,0 ^c	0,14±0,00 ^{cd}	0,061±0,001 ^b	0,9143±0,0002 ^f	23,8± 0,1 ^a
LSO	192,0±0,1 ^b	192,7±0,0 ^b	0,37±0,00 ^a	0,042±0,002 ^d	0,9298±0,0002 ^c	7,3± 0,3 ^f
ARA	182,3±0,9 ^c	183,2±0,0 ^f	0,21±0,00 ^c	0,050±0,004 ^c	0,9268±0,0002 ^d	10,2± 0,1 ^e
DHA	222,9±0,2 ^a	187,0±0,0 ^e	0,28±0,00 ^b	0,033±0,002 ^e	0,9359±0,0001 ^b	15,4± 0,3 ^d

MCT = triacilgliceróis de cadeia média; HOSO = Óleo de girassol alto oleico; SFO = Óleo de girassol; LSO = Óleo de linhaça; ARASCO = *Single cell oil* rico em ácido araquidônico (ARA); DHASCO = *Single cell oil* rico em ácido docosahexaenoico (DHA).

Valores expressos em média ± desvio padrão, n=3. **Acidez n=2.

Médias que diferem de letra na mesma coluna, são significativamente diferentes (p<0,05).

A legislação brasileira estipula o índice de acidez com o valor máximo de 0,6 mg KOH/g para os óleos refinados e 4,0 mg KOH/g para óleos prensados a frio. Conforme estes parâmetros, todos os resultados obtidos para os óleos em estudo estão em conformidade com a legislação (BRASIL, 2005).

A polaridade dos óleos foi relacionada com o parâmetro de tensão interfacial, que reduz à medida que o óleo possui mais componentes polares em sua composição. Em conformidade com a literatura, os resultados revelam que óleos com alto grau de refino, como MCT, HOSO e SFO, possuem menor teor de componentes menores que poderiam aumentar a sua polaridade. Por outro lado, óleos como o de linhaça, que é extraído por processo de prensagem a frio, possuem um alto teor de compostos menores que, por consequência, aumentam a sua polaridade. Os óleos ARASCO e DHASCO passam por processo de refino, contudo compostos como pigmentos não são totalmente extraídos desses óleos, além do uso de antioxidantes que previnem sua oxidação e por consequência tendem a aumentar a polaridade destes óleos, que junto ao de linhaça apresentaram menor tensão interfacial (DE VRIES et al., 2017).

Em relação aos demais parâmetros, os triacilgliceróis de cadeia média (MCT), apresentam um valor máximo de 0,5 a 1,0 g I₂/100g óleo para o índice de iodo, uma faixa de

325 a 350 para o índice de saponificação, entre 0,940 e 0,960 20 °C/ 20 °C de água para densidade mg KOH/g óleo e de 0,024 a 0,032 Pa.s para a viscosidade (TRAUL et al., 2000). A tensão interfacial está em acordo com a literatura, que expressa uma faixa entre 17 a 24,7 mN/m (FISHER; MITCHELL; PARKER, 1985; WALKER et al., 2017).

O óleo de girassol alto oleico é descrito na literatura com parâmetros como índice de iodo g I²/100g óleo na faixa entre 78 a 90 e índice de saponificação que abrange uma faixa de 182 a 194 g I²/100g óleo (CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, 2019). A densidade relativa a 20 °C abrange uma faixa de 0,915 a 0,920 20 °C/ 20 °C de água, resultado em conformidade com a literatura (DICTYAR et al., 2017). A viscosidade para este óleo já foi mencionada na literatura como 0,096 Pa.s medidos a 10 °C e 0,052 a 0,063 Pa.s medidos a 25 °C (GARCÍA-ZAPATEIRO et al., 2013; SANTOS; SANTOS; SOUZA, 2005).

O óleo de girassol (SFO) é caracterizado pela literatura com um teor entre 94 a 122 g I²/100g óleo para o índice de iodo, de 190 a 191 mg KOH/g óleo para o índice de saponificação e a densidade entre 0,914 a 0,916 20 °C/ 20 °C de água (CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, 2019; GROMPONE, 2011). A viscosidade já foi relatada na faixa entre 0,044 a 0,064 Pa.s, portanto o resultado está de acordo com o que preconiza a literatura (KIM et al., 2010; KUMAR; SINGH; TARSIKKA, 2013). A tensão interfacial deste óleo já foi testada, na condição de temperatura a 25 °C e apresentou o valor de 23,91 m/Nm, em conformidade com os resultados aqui apresentados (FISHER; MITCHELL; PARKER, 1985).

O óleo de linhaça é proveniente da espécie marrom, obtido por processo de extração a frio que preserva as características de qualidade eminentes do óleo, mas que também podem variar conforme o clima e região de cultivo. Os resultados obtidos estão alinhados com a literatura, com a densidade na faixa de 0,924 - 0,936 20 °C/ 20 °C de água, índice de iodo entre 170 – 203 g I²/100g óleo e índice de saponificação entre 188 – 196 mg KOH/g óleo (KOCHHAR, 2011). A viscosidade deste óleo já foi mencionada na literatura no valor de 0,046 Pa.s, um valor bem próximo ao encontrado neste estudo (VALOPPI et al., 2017).

A *U.S Environmental Protection Agency* (EPA) estabelece alguns parâmetros para os ácidos araquidônico e docohexaenoico, predominantes nos óleos ARASCO e DHASCO. Isto resulta em uma densidade similar dos óleos, na faixa de 0,929 – 0,938 20 °C/ 20 °C de água para o ARA e 0,944 – 0,948 20 °C/ 20 °C de água para o DHA. Os resultados obtidos se encontram um pouco abaixo desta faixa, porém estas foram estabelecidas para o componente puro (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2019). Pela especificidade destes óleos, somente alguns parâmetros são registrados na literatura, como o índice de

saponificação (183,4 a 183,9 mg KOH/g óleo) e de acidez (0,1 - 0,2 mg KOH/g) para o ARASCO (HEMPENIUS, 1997). A tensão interfacial para diglicerídeos do ácido docosahexaenoico foi mensurada e o resultado de 15mN/m é similar ao óleo neste estudo (REIS et al., 2008).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS OLEOGÉIS

As propriedades mecânicas dos oleogéis foram descritas como o parâmetro de firmeza, relacionado à força do gel ou força de ruptura do gel, conforme descrito por (TORO-VAZQUEZ et al., 2007).

Foram realizadas correlações entre esta propriedade mecânica e as características avaliadas nos óleos. A interpretação da força relativa à correlação foi realizada conforme escala descrita na Tabela 6 proposta por (SCHOBER; BOER; SCHWARTE, 2018).

Tabela 6 – Escala de interpretação para correlação de Pearson.

Abordagem convencional	Escala de interpretação
0,00 – 0,10	Correlação insignificante
0,10 – 0,39	Correlação fraca
0,40 – 0,69	Correlação moderada
0,70 – 0,89	Correlação forte
0,90 – 1,00	Correlação muito forte

Fonte: Adaptado de Schober, Boer e Schwarte (2018).

Os valores expressos na Tabela 7 representam os ensaios de firmeza realizados com todos os oleogéis.

Tabela 7 - Firmeza (gf) dos oleogéis em diferentes temperaturas e concentrações de cera de candelilla.

CERA	ÓLEO	Firmeza (gf) obtida em diferentes escalas de temperatura (° C) ± DP							
		5	10	15	20	25	30	35	40
1,5%	MCT	45,3±0,7 ^c	63,6±1,0 ^b	26,7±2,1 ^{cd}	27,8±2,2 ^b	5,0±0,5 ^b	NG	NG	NG
	HOSO	75,6±6,0 ^a	59,9±3,3 ^{bc}	27,7±0,4 ^{cd}	18,3±1,0 ^c	NG	NG	NG	NG
	SFO	37,9±2,5 ^c	76,4±2,4 ^a	30,1±1,6 ^{bc}	17,0±1,2 ^c	NG	NG	NG	NG
	LSO	21,1±3,3 ^d	23,0±1,5 ^d	19,8±1,2 ^d	18,9±0,4 ^c	10,1±0,8 ^a	NG	NG	NG
	ARA	37,3±3,0 ^c	52,2±4,7 ^c	36,4±2,4 ^b	17,8±0,2 ^c	NG	NG	NG	NG
	DHA	63,9±2,4 ^b	73,1±5,4 ^a	67,1±6,3 ^a	37,0±1,0 ^a	12,0±0,9 ^a	NG	NG	NG
3,0%	MCT	117,0±8,6 ^{bc}	137,4±10,1 ^b	165,6±11,4 ^a	93,6±5,7 ^{bc}	108,9±9,9 ^a	37,0±3,7 ^{ab}	16,6±0,7 ^a	NG
	HOSO	132,1±4,4 ^b	96,9±7,3 ^c	119,0±10,8 ^{bc}	79,6±6,6 ^{cd}	49,6±1,5 ^d	19,7±1,3 ^e	4,1±0,1 ^c	NG
	SFO	137,7±2,0 ^b	121,8±4,3 ^{bc}	109,4±9,5 ^{bc}	88,5±11,4 ^c	58,5±0,7 ^{cd}	28,8±0,1 ^{cd}	4,9±0,3 ^c	NG
	LSO	91,0±6,6 ^c	94,5±6,6 ^c	81,1±3,5 ^d	62,5±0,9 ^d	34,4±1,3 ^e	22,8±1,4 ^{de}	16,8±1,3 ^a	NG
	ARA	146,8±7,7 ^b	196,8±25,5 ^a	100,1±13,7 ^{cd}	111,6±8,0 ^{ab}	69,1±6,6 ^c	33,5±2,1 ^{bc}	NG	NG
	DHA	221,8±24,3 ^a	206,8±15,7 ^a	135,6±9,5 ^b	123,5±8,9 ^a	88,6±8,6 ^b	42,2±4,5 ^a	7,4±0,3 ^b	NG
6,0%	MCT	417,5±29,7 ^a	478,2±29,6 ^a	338,6±17,3 ^b	385,7±17,0 ^a	283,8±7,2 ^a	275,0±8,6 ^a	118,2±7,5 ^b	20,0±1,6 ^c
	HOSO	372,1±4,3 ^{ab}	354,2±33,2 ^{bc}	277,8±18,3 ^c	230,0±21,3 ^d	161,2±7,9 ^d	139,2±5,8 ^d	95,3±0,4 ^c	4,0±0,6 ^e
	SFO	356,1±10,7 ^{ab}	289,1±39,5 ^c	254,6±3,9 ^c	258,5±9,2 ^{cd}	205,5±19,7 ^{bc}	184,2±4,2 ^c	102,3±9,7 ^c	7,7±0,5 ^d
	LSO	341,1±7,7 ^b	331,1±16,6 ^c	277,3±11,8 ^c	255,7±12,8 ^{cd}	177,3±13,9 ^{cd}	246,8±28,6 ^{ab}	126,9±3,6 ^b	23,7±1,8 ^b
	ARA	330,9±37,4 ^b	359,1±40,1 ^{bc}	330,8±16,9 ^b	268,0±6,1 ^{bc}	232,3±17,7 ^b	184,5±18,1 ^c	124,3±0,1 ^b	20,2±0,9 ^c
	DHA	342,0±44,3 ^b	422,5±12,8 ^{ab}	406,6±33,3 ^a	304,7±9,9 ^b	203,0±1,2 ^{bc}	210,4±15,5 ^{bc}	155,1±3,0 ^a	27,7±1,3 ^a

MCT = triacilgliceróis de cadeia média; HOSO = Óleo de girassol alto oleico; SFO = Óleo de girassol; LSO = Óleo de linhaça; ARASCO = *Single cell oil* rico em ácido araquidônico (ARA); DHASCO = *Single cell oil* rico em ácido docosahexaenoico (DHA).

Valores expressos em média ± desvio padrão. Médias que diferem de letra na mesma coluna e mesma concentração de cera são significativamente diferentes (p<0,05), n=3.

NG = Não gelificou.

A cera de candelilla apresentou boa interação com todas as bases lipídicas em estudo e foi possível verificar a formação de gel em todas as concentrações de CW à temperatura de 20 °C ou, em alguns casos, até mesmo em temperaturas inferiores. Além disso, constatou-se uma correlação muito forte entre a propriedade de firmeza e as concentrações do agente estruturante a 20 °C ($r^2=0,96$). Em concentrações menores, de 1,5 e 3,0%, a cera promoveu melhor estruturação nos óleos de maior cadeia, sendo DHASCO para 1,5% e DHASCO e ARASCO para 3,0%. Por outro lado, o gel mais firme para a maior concentração de cera (6,0%) foi o preparado com MCT, que contém os ácidos graxos de menor cadeia entre todos. Estes óleos que resultam em géis mais fortes (MCT, ARASCO e DHASCO) apresentam como propriedade em comum os maiores teores de ácidos graxos saturados entre os demais. Contudo, nas temperaturas maiores de cada concentração que formaram gel, com exceção para a concentração de 3,0%, os óleos DHA e LSO apresentaram os géis mais firmes. Este resultado era esperado para o óleo DHA pela tendência de ser ou estar entre os géis mais fortes, contudo o óleo LSO foi um resultado inesperado, pois sua firmeza sempre se apresentou entre ou sendo a menor em todas as concentrações e temperaturas mensuradas. Em estudo sobre o efeito do tipo do óleo sobre a formação de oleogéis estruturados por γ -orizanol e β -sitosterol, o oleogel preparado com óleo de linhaça contendo 5% de agente estruturante alcançou o menor tempo de gelificação, entre cinco óleos avaliados (CALLIGARIS et al., 2014). Este resultado foi explicado pelos autores com uma correlação encontrada entre o resultado da firmeza e as ligações cruzadas entre os formações sólidas tubulares dos agentes estruturantes.

A Figura 7 representa a firmeza dos oleogéis mensurados a 5, 10, 15 e 20 °C e a Figura 8 representa a firmeza dos oleogéis mensurados a 25, 30, 35 e 40 °C.

Figura 7 - Firmeza dos oleogéis em função da concentração de cera de candelilla a 1,5, 3,0 e 6,0% nas temperaturas de 5 °C (A), 10 °C (B), 15 °C (C) 20 °C (D).

MCT = triacilgliceróis de cadeia média; HOSO = Óleo de girassol alto oleico; SFO = Óleo de girassol; LSO = Óleo de linhaça; ARASCO = *Single cell oil* rico em ácido araquidônico (ARA); DHASCO = *Single cell oil* rico em ácido docosahexaenoico (DHA).

Figura 8 - Firmeza dos oleogéis em função da concentração de cera de candelilla a 1,5, 3,0 e 6,0% nas temperaturas de 25 °C (E), 30 °C (F), 35 °C (G) e 40 °C (H).

MCT = triacilgliceróis de cadeia média; HOSO = Óleo de girassol alto oleico; SFO = Óleo de girassol; LSO = Óleo de linhaça; ARASCO = *Single cell oil* rico em ácido araquidônico (ARA); DHASCO = *Single cell oil* rico em ácido docosahexaenoico (DHA).

As propriedades físico-químicas dos óleos foram correlacionadas com a firmeza dos oleogéis com 1,5, 3,0 e 6,0% de cera e os valores das correlações de Pearson estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados das correlações lineares de Pearson e seu respectivo p-valor com base na propriedade de firmeza dos oleogéis obtida à temperatura de 20 °C e as propriedades físico-químicas dos óleos.

Cera	Iodo	Saponificação	Viscosidade	Densidade	Tensão Interfacial
	g I ₂ / 100g óleo	mg KOH/g óleo	Pa.s	20°C/ 20°C da água)	mN/m
1,5%	0,134	0,289	-0,708	0,698	0,019
	0,596	0,245	0,001	0,001	0,939
3,0%	0,249	-0,040	-0,329	0,275	-0,005
	0,318	0,875	0,183	0,269	0,984
6,0%	-0,488	0,864	-0,818	0,858	0,183
	0,040	0,000	0,000	0,000	0,466

No caso dos oleogéis preparados com 1,5% de CW, considerando a temperatura de 20 °C, a viscosidade foi inversamente proporcional à firmeza dos oleogéis, ou seja, quanto menor foi a viscosidade do óleo, maior foi a firmeza do gel, marcada por uma forte correlação negativa de Pearson ($r^2 = -0,708$), conforme critério previamente determinado no início do item 5.2. O teor de ácidos graxos saturados também apresentou correlação nesta concentração, contudo foi uma correlação positiva moderada ($r^2 = 0,486$).

A firmeza dos oleogéis preparados com 3,0% de CW não apresentaram correlação com nenhuma das propriedades físico-químicas de nenhum dos óleos.

Os oleogéis de maior concentração de agente estruturante, 6,0%, foram os que apresentaram as maiores correlações e, portanto, sofreram maior influência dos parâmetros dos óleos em sua estruturação. O teor de ácidos graxos saturados foi a propriedade que mais afetou a firmeza do gel, com uma correlação muito forte ($r^2 = 0,948$). O tamanho da cadeia dos ácidos graxos, representado pelo índice de saponificação, foi a segunda propriedade que resultou em géis mais firmes com uma forte correlação ($r^2 = 0,864$), seguido pela densidade ($r^2 = 0,858$). Também foi observada uma forte correlação negativa para a viscosidade ($r^2 = -0,818$).

A cera de candelilla ainda não foi profundamente estudada quanto ao efeito do solvente em sua estruturação, contudo os resultados obtidos podem ser comparados ao que já foi relatado para outros agentes estruturantes na literatura. Por exemplo, o teor dos ácidos graxos saturados nos óleos ainda não foi correlacionado com as propriedades mecânicas de oleogéis, contudo estudos do sinergismo entre triacilgliceróis totalmente hidrogenados e a cera de candelilla já foram realizados. Nesse caso, foram observadas poucas alterações nas

propriedades térmicas dos géis mas mudanças significativas nas propriedades mecânicas, como no módulo elástico (G'), evento associado a uma co-cristalização entre a tripalmitina e os cristais de CW (MORALES-RUEDA et al., 2009). Portanto, a forte correlação entre os ácidos graxos saturados e a firmeza do gel pode ser explicada desta forma. Com exceção do óleo MCT, o ácido graxo saturado em maior quantidade em todos os óleos foi o ácido palmítico e os óleos com maiores conteúdos desse ácido graxo também resultaram em oleogéis mais firmes.

A seleção dos óleos desse estudo também se deu em grande parte pelo tamanho das cadeias dos ácidos graxos de sua composição, pois estudos anteriores já haviam verificado que oleogéis preparados com ácidos graxos de cadeia longa apresentavam a propriedade de gel em concentrações menores de agentes estruturantes e em temperaturas mais altas do que sistemas com óleos de cadeia média nas mesmas condições. Na avaliação de diferentes solventes na estruturação de oleogéis, os óleos de cadeia longa e média também tiveram o mesmo resultado, sendo os de cadeia longa os solventes que apresentaram oleogéis com maior firmeza (CERQUEIRA et al., 2017; MARTINS et al., 2016).

A influência da densidade sobre a formação de oleogéis estruturados por polímeros foi estudada e um maior volume molar (densidade) foi relacionado a géis mais fracos, pois na interação polímero-solvente esse volume maior afeta o afastamento das cadeias poliméricas que, por sua vez, reduz o número de interações físicas da rede, reduzindo a força do gel. Para a cera foi verificado um efeito oposto a este, porém coerente com os resultados encontrados pois a densidade possui uma correlação negativa muito forte com a viscosidade ($r^2 = -0,929$), ou seja, quanto menor for a viscosidade e quanto maior for a densidade, mais forte foi o gel (LAREDO; BARBUT; MARANGONI, 2011). O efeito entre a viscosidade e a firmeza foi mais associado às interações moleculares na formação de rede, sendo que uma viscosidade menor permite maior interação entre as moléculas durante o processo de cristalização e essas zonas de junção resultam em géis mais fortes, como encontrado para este agente estruturante (CALLIGARIS et al., 2014).

Visando conhecer melhor as propriedades térmicas dos oleogéis foram realizados os ensaios de calorimetria exploratória diferencial e o perfil de fusão e cristalização dos oleogéis foi traçado. A Figura 9 representa o perfil de fusão e cristalização da cera de candelilla pura. A Figura 10 apresenta os perfis de cristalização e fusão para os oleogéis preparados com 6% de cera de candelilla utilizando as seis bases lipídicas. Foram realizados os ensaios para todas as concentrações de cera mencionadas neste trabalho (1,5, 3,0 e 6,0%), contudo os fenômenos

térmicos decorrentes dos diferentes tipos de óleo utilizados puderam ser melhor observados nos oleogéis preparados com a maior concentração de agente estruturante (6,0%).

Figura 9 – Perfil de fusão e cristalização da cera de candelilla pura.

O termograma de fusão da cera de candelilla mostrou uma endotermia de T_m (temperatura de fusão – pico) de 64,41 °C e outros dois picos em 59,7 e 72,8 °C e um ΔH_m (entalpia de fusão) de 132,95 J/g. O valor de T_m obtido é próximo ao da fusão do composto puro hentriacontano (67,05 °C), principal componente desta cera. Os outros picos obtidos no termograma já foram relacionados a outros n-alcanos presentes nesta cera, como o nonacosano (fusão de 63,7 °C) e tritriacontano (fusão de 71,2 °C) (RUMBLE, 2019; TORO-VAZQUEZ et al., 2007).

O termograma de cristalização da cera de candelilla mostrou uma grande exotermia com uma T_c (temperatura de início da cristalização) de 68,63 °C, com outros dois picos de temperatura de 58,7 e 52,3 °C e ΔH_c (entalpia de cristalização) de 131,2 J/g. Como ocorre com a fusão, estes picos que aparecem muito próximos são resultados do empacotamento molecular misto entre o hentriacontano e os componentes menores presentes na cera (TORO-VAZQUEZ et al., 2007).

Apesar de não serem idênticos aos de outras ceras, os termogramas da CW mostram as mesmas transições durante as variações do fluxo de calor em relação à temperatura. Este fenômeno já foi visto em estudos realizados com a cera de abelha, que apresentou quatro transições durante o processo de aquecimento e que foram associados ao evento de polimorfismo da subcélula ortorrômbica desta cera, a mesma encontrada na candelilla. A fase rotacional que ocorre pode causar uma mudança conformacional, fator já encontrado em estudos de n-alcenos (GAILLARD et al., 2011; NOZAKI; HIKOSAKA, 2000).

Figura 10 – Perfil de cristalização dos oleogéis a 6% de cera de candelilla (A) e perfil de fusão dos oleogéis a 6% de cera de candelilla (B).

Os termogramas apresentados foram submetidos a uma ampliação na escala para permitir melhor visualização dos fenômenos térmicos decorrentes, pois na escala original, a cristalização forma um pico pequeno, mas ainda bem marcado e visível, enquanto que a fusão ocorre em uma série de eventos dispersos, apresentando um termograma plano e de difícil interpretação. Em outro estudo feito com 3% de CW em óleo de cártamo alto oleico, o termograma apresentou início da cristalização abaixo de 40 °C e a fusão até no máximo 42 °C (MORALES-RUEDA et al., 2009).

As curvas de calorimetria de cristalização dos oleogéis com 6% de cera de candelilla demonstram um aspecto similar ao da CW pura, com a diferença que as transições relacionadas à rotação do n-alceno hentriacontano ficam menos visíveis, já que a CW está diluída nos óleos. Contudo, ainda é possível observar um evento exotérmico importante e somente uma pequena saliência referente a outro pico, anteriormente relacionado aos componentes menores da cera. A cristalização dos diferentes oleogéis iniciou-se em 43,14 °C

(MCT), 41,49 °C (HOSO), 41,95 °C (SFO), 43,51 °C (LSO), 43,06 °C (ARA) e 44,56 °C (DHA). Apesar do deslocamento ser visível nos termogramas, as respectivas temperaturas não são significativamente diferentes.

As curvas de calorimetria de fusão dos oleogéis evidenciam melhor os três picos mencionados na fusão da cera pura, com exceção do óleo MCT, que apresentou uma quarta fase, que pode estar relacionada ao seu alto teor de ácidos graxos saturados. A critério de comparação, foi utilizado o último evento de fusão, relacionado ao pico do último composto fundido no oleogel, conforme dados expressos na Tabela 9.

Tabela 9 – Pico do último evento de fusão e entalpia de fusão dos oleogéis preparados com 6% de cera de candelilla.

Óleos	Tpico (°C)	ΔH_m (J/g)
MCT	65,175 $\pm$ 0,064 ^b	2,055 $\pm$ 0,104 ^b
HOSO	66,495 $\pm$ 0,106 ^b	4,440 $\pm$ 0,050 ^b
SFO	66,515 $\pm$ 0,304 ^{ab}	6,715 $\pm$ 0,388 ^{ab}
LSO	67,495 $\pm$ 0,008 ^a	7,227 $\pm$ 0,030 ^a
ARA	66,895 $\pm$ 0,233 ^{ab}	4,920 $\pm$ 0,090 ^b
DHA	67,215 $\pm$ 0,191 ^{ab}	4,821 $\pm$ 0,028 ^b

MCT = triacilgliceróis de cadeia média; HOSO = Óleo de girassol alto oleico; SFO = Óleo de girassol; LSO = Óleo de linhaça; ARASCO = *Single cell oil* rico em ácido araquidônico (ARA); DHASCO = *Single cell oil* rico em ácido docosahexaenoico (DHA).

Valores expressos em média $\pm$ desvio padrão, n=2.

Médias que diferem de letra na mesma coluna, são significativamente diferentes (p<0,05).

Estes resultados tiveram diferenças significativas (p<0,002) para o oleogel LSO, que apresentou a maior temperatura de fusão, e os oleogéis MCT e HOSO, que apresentaram as menores temperaturas de fusão, estatisticamente iguais entre si. A menor temperatura de fusão do oleogel HOSO pode ser explicada por sua composição em triacilgliceróis, já que ele contém 64% de trioleína, fator relacionado a géis mais fracos termicamente (CALLIGARIS et al., 2014). Valoppi e colaboradores (2017) associaram eventos térmicos ao grau de cristalização do agente estruturante (10% de monoglicerídeos), o que reflete em uma menor massa de agente estruturante cristalizada na matriz que apresenta menor entalpia de fusão. De acordo com esse achado, os resultados de entalpia descritos na Tabela 9 seguem esse padrão, pois quanto maior a entalpia de fusão maior foi a fusão do material e vice-versa.

Para estudo do polimorfismo dos oleogéis elaborados neste estudo, foram selecionados os oleogéis que obtiveram maiores diferenças no ensaio de firmeza, para saber se o óleo

afetou a formação cristalina, alterando a morfologia dos cristais da CW. Assim, foram submetidos à análise de difração de raio-x os oleogéis com conteúdo de 6% de cera de candelilla, elaborados a partir dos óleos MCT, HOSO e DHA, e a cera de candelilla pura, submetida às mesmas condições que os oleogéis, apresentados na Figura 11.

Para o espectro de difração de raio-x da cera de candelilla, foram identificados dois picos de alta intensidade na região de amplo ângulo ($21,3^\circ$ a $23,6^\circ$), característicos do alcano de cadeia longa (C31) n-hentriacontano, principal componente da cera de candelilla. As distâncias interplanares d calculadas, $4,18 \text{ \AA}$ e $3,78 \text{ \AA}$, foram similares às da forma polimórfica β' de triacilgliceróis como a tripalmitina ($4,19 \text{ \AA}$ e $3,82 \text{ \AA}$) e do oleogel com óleo de cártamo alto oleico e 8% de cera de candelilla ($4,14 \text{ \AA}$ e $3,74 \text{ \AA}$), equivalente à subcélula ortorrômbica (PÉREZ-MARTÍNEZ et al., 2019; SERRATO-PALACIOS et al., 2015).

De acordo com os espectros de raio-x apresentados, os óleos de diferentes composições não tiveram propriedades capazes de modificar a nanoestrutura da rede no sistema, resultados similares aos encontrados na literatura (CALLIGARIS et al., 2014).

Figura 11– Espectro de difração de raio-x da cera de candelilla e dos oleogéis com MCT, HOSO e DHA em 6% de cera.

Quanto à capacidade de retenção de óleo (OBC), Blake, Co e Marangoni (2014a) explicam duas maneiras de avaliar essa relação com os parâmetros observados durante o ensaio. Esta propriedade pode ser avaliada em curto prazo de tempo (componente rápido), onde o óleo exsudado pode ser considerado como o óleo não ligado no aprisionamento físico, o que explica seu fácil escoamento. Por outro lado, se avaliado em longo espaço de tempo (componente lento), este corresponde ao óleo ligado, adsorvido na superfície sólida do oleogel, mas que é liberado do material (BLAKE; CO; MARANGONI, 2014).

Os resultados de OBC a curto prazo de tempo estão apresentados na Tabela 10. Os oleogéis nas concentrações de 3,0 e 6,0% de cera de candelilla não apresentaram perda significativa de óleo, sendo a OBC igual a 100%. Na concentração de 1,5%, os resultados estiveram sempre acima de 99%, o que reflete uma excelente capacidade de retenção de óleo por parte da CW.

Tabela 10 – Resultados da capacidade de ligação com o óleo dos oleogéis em todas as concentrações.

	OBC (% , m/m)		
	CW 1,5%	CW 3,0%	CW 6,0%
MCT	99,53 ± 0,14 ^c	99,99 ± 0,02 ^a	99,99 ± 0,01 ^a
HOSO	99,99 ± 0,01 ^a	99,99 ± 0,01 ^a	99,99 ± 0,01 ^a
SFO	99,94 ± 0,10 ^b	99,99 ± 0,01 ^a	99,99 ± 0,02 ^a
LSO	99,60 ± 0,50 ^b	99,99 ± 0,01 ^a	99,99 ± 0,01 ^a
ARA	99,90 ± 0,08 ^b	99,98 ± 0,01 ^a	99,99 ± 0,01 ^a
DHA	99,99 ± 0,01 ^a	100,00 ± 0,00 ^a	100,00 ± 0,00 ^a

MCT = triacilgliceróis de cadeia média; HOSO = Óleo de girassol alto oleico; SFO = Óleo de girassol; LSO = Óleo de linhaça; ARASCO = *Single cell oil* rico em ácido araquidônico (ARA); DHASCO = *Single cell oil* rico em ácido docosahexaenoico (DHA).

Valores expressos em média ± desvio padrão, n=5.

Os resultados estatísticos mostram diferenças significativas para o óleo MCT, que teve maior perda de óleo, e DHA e HOSO, que tiveram menor teor de perda. Óleos com maior grau de insaturação podem formar um empacotamento junto à rede estrutural, o que restringe seu escoamento. Isso pode explicar o fato do DHA ter menor perda enquanto que o MCT teve a maior perda e este não contém nenhum ácido graxo insaturado, inclusive sua cadeia menor facilita o escoamento pelos espaçamentos entre a rede (LAREDO; BARBUT; MARANGONI, 2011).

A Tabela 11 apresenta o conteúdo de gordura sólida (CGS) dos oleogéis e as diferenças estatísticas em função do tipo de óleo.

Os CGSs dos oleogéis preparados com 3% de cera de candellila apresentaram diferenças significativas (p -valor=0,001) quando preparados com os óleos DHA, ARA e LSO (que não apresentaram diferença significativa entre si) e o óleo HOSO, enquanto que para os oleogéis preparados com 6% de cera houve diferença significativa a nível de confiabilidade de 95% (p -valor = 0,000) entre oleogéis preparados com os óleos DHA e LSO (sem diferença significativa entre si) e o óleo HOSO. A semelhança entre esses resultados para os óleos com maior e menor conteúdo de gordura sólida pode ser atribuída ao grau de saturação do sistema, já que existe uma proporção de mais de 20% de triacilgliceróis trissaturados no óleo DHASCO e 12% no óleo ARASCO, enquanto o óleo HOSO possui menos de 0,6% de trissaturados em sua composição. Além disto, já foi relatado que a trioleína pode demorar de 4 a 48 h para formar uma rede estruturada na presença de um agente estruturante e o alto teor deste componente nos óleos HOSO (64%) e SFO (32%), pode explicar o menor conteúdo de gordura sólida, pois todos os oleogéis foram preparados nas mesmas condições de 24 h, o que pode não ter sido suficiente para a automontagem total com o agente estruturante (CALLIGARIS et al., 2014). O óleo LSO não possui uma alta concentração de trissaturados, mas os resultados das análises térmicas demonstraram que, entre os óleos, este foi o que apresentou a maior entalpia de fusão e isto foi associado a um maior conteúdo de massa cristalina, que pode resultar nesse maior conteúdo de gordura no estado sólido.

Tabela 11 – Conteúdo de gordura sólida dos oleogéis preparados com as concentrações de cera a 3,0 e 6,0% dispersos nos óleos as temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35 e 40 °C.

Conteúdo de Gordura Sólida (%) – Média ± Desvio Padrão												
Óleos	10 °C		20 °C		25 °C		30 °C		35 °C		40 °C	
	3%	6%	3%	6%	3%	6%	3%	6%	3%	6%	3%	6%
MCT	2,398 ± 0,084 ^{abc}	5,018 ± 0,147 ^a	2,241 ± 0,080 ^{ab}	4,813 ± 0,104 ^{bc}	2,016 ± 0,056 ^a	4,754 ± 0,081 ^a	1,769 ± 0,036 ^b	4,222 ± 0,029 ^a	1,412 ± 0,071 ^b	3,584 ± 0,055 ^b	0,752 ± 0,046 ^b	2,852 ± 0,079 ^b
HOSO	2,284 ± 0,059 ^c	4,748 ± 0,066 ^a	2,066 ± 0,022 ^b	4,576 ± 0,074 ^c	1,695 ± 0,015 ^a	4,495 ± 0,048 ^b	1,554 ± 0,088 ^c	4,025 ± 0,082 ^a	1,047 ± 0,021 ^c	3,583 ± 0,012 ^b	0,742 ± 0,118 ^b	2,750 ± 0,038 ^b
SFO	2,467 ± 0,132 ^{abc}	4,814 ± 0,053 ^a	2,234 ± 0,040 ^{ab}	4,618 ± 0,076 ^{bc}	1,941 ± 0,072 ^a	4,504 ± 0,071 ^b	1,729 ± 0,026 ^b	4,093 ± 0,033 ^a	1,324 ± 0,054 ^b	3,578 ± 0,205 ^{ab}	0,734 ± 0,065 ^b	2,785 ± 0,120 ^b
LSO	2,568 ± 0,101 ^{ab}	5,109 ± 0,080 ^a	2,447 ± 0,149 ^a	5,097 ± 0,074 ^a	2,178 ± 0,086 ^a	4,915 ± 0,093 ^a	1,990 ± 0,065 ^a	4,541 ± 0,149 ^a	1,621 ± 0,102 ^a	4,017 ± 0,124 ^{ab}	1,043 ± 0,092 ^a	3,142 ± 0,104 ^a
ARA	2,356 ± 0,123 ^{bc}	4,964 ± 0,068 ^a	2,339 ± 0,096 ^a	4,817 ± 0,080 ^b	2,052 ± 0,057 ^a	4,666 ± 0,103 ^c	1,788 ± 0,016 ^b	4,242 ± 0,058 ^a	1,350 ± 0,049 ^b	4,029 ± 0,035 ^a	1,034 ± 0,075 ^a	3,088 ± 0,074 ^a
DHA	2,630 ± 0,072 ^a	5,253 ± 0,287 ^a	2,434 ± 0,018 ^a	5,182 ± 0,109 ^a	2,329 ± 0,188 ^a	4,928 ± 0,076 ^a	2,013 ± 0,066 ^a	4,698 ± 0,258 ^a	1,623 ± 0,096 ^a	4,138 ± 0,024 ^a	1,148 ± 0,058 ^a	3,303 ± 0,049 ^a

MCT = triacilgliceróis de cadeia média; HOSO = Óleo de girassol alto oleico; SFO = Óleo de girassol; LSO = Óleo de linhaça; ARASCO = *Single cell oil* rico em ácido araquidônico (ARA); DHASCO = *Single cell oil* rico em ácido docosaheptaenoico (DHA).

Valores expressos em média ± desvio padrão. Médias que diferem de letra na mesma coluna são significativamente diferentes (p<0,05), n=3.

A Figura 12 apresenta o CGS em função da temperatura dos oleogéis preparados com 6% de cera de candelilla. É possível observar uma diminuição mais acentuada do CGS dos oleogéis após atingirem a temperatura de 25 °C. O mesmo efeito foi verificado por outros autores, porém com oleogéis preparados com 10% de cera de candelilla dispersos em óleo de canola, que também manteve um CGS praticamente constante até atingir a temperatura de 35 °C, maior que o valor encontrado, porém o conteúdo de estruturante também maior. Após isto, houve uma diminuição rápida até o conteúdo zero obtido na temperatura de 70 °C (LIM; HWANG; LEE, 2017).

Figura 12 – Representação gráfica do conteúdo de gordura sólida dos oleogéis preparados com 6% de cera de candelilla dispersa em cada tipo de óleo.

6 CONCLUSÃO

O objetivo inicial deste trabalho foi correlacionar as propriedades físico-químicas de diferentes óleos comestíveis comerciais com algumas propriedades dos seus respectivos oleogéis estruturados por cera de candelilla em diferentes concentrações. Os oleogéis preparados com 6,0% de cera de candelilla permitiram avaliar melhor a influência das características dos óleos sobre a firmeza dos oleogéis. De acordo com as correlações de Pearson estabelecidas, houve uma correlação muito forte ($r^2=0,948$) entre a firmeza e o conteúdo de ácidos graxos saturados dos óleos, o que pode estar relacionado a uma co-cristalização entre a cera e os ácidos graxos saturados, formando uma estrutura mais firme. Uma correlação forte também foi estabelecida entre o tamanho médio das cadeias de ácidos graxos dos óleos, definido pelo índice de saponificação, e a firmeza ($r^2=0,864$). A densidade dos óleos também apresentou correlação forte com a firmeza dos oleogéis ($r^2=0,858$), assim como a viscosidade apresentou uma forte correlação negativa ($r^2=-0,818$), o que indica que os óleos mais densos e menos viscosos produzem oleogéis mais firmes. Tanto a cera de candelilla pura quanto os oleogéis apresentaram forma polimórfica β' , que equivale à subcélula ortorrômbica, que demonstra que os diferentes óleos não modificaram a nanoestrutura da rede de cera de candelilla. Os diferentes tipos de óleo exerceram influência sobre o comportamento de fusão dos oleogéis, que foi revelada pela diferença significativa da entalpia de fusão e do pico do último evento térmico do oleogel preparado com óleo de linhaça, que foram estatisticamente maiores que nos outros oleogéis. Esse fenômeno pode ser devido a uma maior massa cristalina formada com esse óleo, fator que permitiu associá-lo a um maior conteúdo de gordura sólida a 20 °C. Um maior teor de triacilgliceróis trissaturados nos óleos DHASCO e ARASCO resultou em um maior conteúdo de gordura sólida nestes oleogéis. O grau de insaturação dos óleos influenciou no empacotamento da rede estrutural dos oleogéis, o que foi revelado pela menor perda de óleo nos oleogéis com cadeias mais longas, se comparados ao MCT.

Por fim, a contribuição deste trabalho foi a de expandir o conhecimento dos sistemas chamados oleogéis, sugerindo que trabalhos futuros pautem as escolhas de matéria-prima para formulação dos oleogéis nas propriedades de seus componentes. Desta forma, maiores avanços poderiam ser alcançados nas pesquisas de sistemas coloidais e consequentemente no desenvolvimento de sistemas de alta qualidade nutricional e, ao mesmo tempo, funcionalidade tecnológica adequada. De acordo com os resultados apresentados, a firmeza e a estabilidade

com relação à exsudação de óleo de oleogéis estruturados com cera de candelilla podem ser incrementadas se forem utilizadas em sua formulação óleos com maiores conteúdos de ácidos graxos saturados, desde que a proporção no produto final seja vantajosa se comparada com as gorduras utilizadas atualmente, com maior tamanho de cadeia dos ácidos graxos, com menor viscosidade e maior densidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS¹

AB LATIP, R. et al. Palm-based diacylglycerol fat dry fractionation: effect of crystallisation temperature, cooling rate and agitation speed on physical and chemical properties of fractions. **PeerJ**, v. 1, p. e72, mar. 2013.

ABED, S. M. et al. Synthesis of structured lipids enriched with medium-chain fatty acids via solvent-free acidolysis of microbial oil catalyzed by *Rhizomucor miehei* lipase. **LWT - Food Science and Technology**, v. 93, p. 306–315, 2018.

ALBERIO, C. et al. A new sunflower high oleic mutation confers stable oil grain fatty acid composition across environments. **European Journal of Agronomy**, v. 73, p. 25–33, 2016.

ÁLVAREZ, C. A.; AKOH, C. C. Enzymatic Synthesis of High sn-2 DHA and ARA Modified Oils for the Formulation of Infant Formula Fat Analogues. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 3, p. 383–395, 2016.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and recommended practices of the AOCS**. Disponível em: <<https://www.aocs.org/attain-lab-services/methods/methods/method-detail?productId=111532>>. Acesso em: 01 fev 2018.

ARSLAN, F. N. et al. A study on monitoring of frying performance and oxidative stability of cottonseed and palm oil blends in comparison with original oils. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 3, p. 704–717, 2017.

BÉLIGON, V. et al. Microbial lipids as potential source to food supplements. **Current Opinion in Food Science**, v. 7, p. 35–42, 2016.

BELLOU, S. et al. Microbial oils as food additives : recent approaches for improving microbial oil production and its polyunsaturated fatty acid content. **Current Opinion in Biotechnology Elsevier**, v. 37, p. 24–35, 2016.

BERRY, S. E. E. Triacylglycerol structure and interesterification of palmitic and stearic acid-rich fats : an overview and implications for cardiovascular disease. **Nutrition Research Reviews**, v. 22, p. 3–17, 2009.

¹ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

BHAVSAR, N.; ST-ONGE, M.-P. The diverse nature of saturated fats and the case of medium-chain triglycerides : how one recommendation may not fit all. **Current opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care**, v. 19, n. 2, p. 81–87, 2016.

BLAKE, A. I.; CO, E. D.; MARANGONI, A. G. Structure and Physical Properties of Plant Wax Crystal Networks and Their Relationship to Oil Binding Capacity. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 91, n. 6, p. 885–903, 2014.

BOOTELLO, M. A. et al. Dry Fractionation and Crystallization Kinetics of High-Oleic High-Stearic Sunflower Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, n. 10, p. 1511–1519, 2011.

BOROWITZKA, M. A. High-value products from microalgae — their development and commercialisation. **Journal of Applied Phycology**, v. 25, n. 3, p. 743–756, 2013.

BOT, A.; FLÖTER, E. Application of Edible Oils. In: HAMM, W.; HAMILTON, R. J.; CALLIAUW, G. (Eds.). . **Edible Oil Processing**. 2. ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2013. p. 223–249.

BOTEGA, D. C. Z. et al. Development of Formulations and Processes to Incorporate Wax Oleogels in Ice Cream. **Journal of Food Science**, v. 78, n. 12, p. C1845–C1851, 2013.

BOTHAM, K. M.; MAYES, P. A. Lipids of Physiologic Significance. In: RODWELL, V. W. et al. (Eds.). . **Harper's Illustrated Biochemistry**, 30e. 30. ed. New York, NY: McGraw-Hill Education, 2015. p. 213–215.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC n. 207, de 22 de Setembro de 2005**. Aprova o Regulamento Técnico para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0270_22_09_2005.html>. Acesso em: 5 abr. 2018.

BRASIL. **Projeto de Lei do Senado n.478, de 2015**. Altera o Decreto-Lei nº 986, de 21 de outubro de 1969, que institui normas básicas sobre alimentos, para vedar a gordura trans em alimentos, e dá outras providências. Disponível em: <<https://www25.senado.leg.br/web/atividade/materias/-/materia/122314>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

CALDER, P. C. The role of marine omega-3 ($n-3$) fatty acids in inflammatory processes , atherosclerosis and plaque stability. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 56, n. 7, p. 1073–1080, 2012.

CALDER, P. C. Very long chain omega-3 (n-3) fatty acids and human health. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 10, p. 1280–1300, 2014.

CALLIGARIS, S. et al. Effect of Oil Type on Formation , Structure and Thermal Properties of γ -oryzanol and β -sitosterol-Based Organogels. **Food Biophysics**, v. 9, n. 1, p. 69–75, 2014.

CANDELILLA INSTITUTE. **Candelilla Plant**. Disponível em: <http://www.candelilla.org/?page_id=528 - CANDELILLA INSTITUTE 2013>. Acesso em: 8 maio. 2017.

CERQUEIRA, M. A. et al. Structural and mechanical properties of organogels: Role of oil and gelator molecular structure. **Food Research International**, v. 96, p. 161–170, 2017.

CHAURASIA, S. et al. A Review on Lipase Catalysed Synthesis of DHA Rich Glyceride from Fish Oils. **Research and Scientific Innovation Society RSIS**, v. III, n. IA, p. 9–19, 2016.

CO, E. D.; MARANGONI, A. G. Organogels : An Alternative Edible Oil-Structuring Method. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, n. 5, p. 749–780, 2012.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, C. 201-1999. **Codex Standard for Named Vegetable Oils**. Disponível em: <<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en>>. Acesso em: 4 nov. 2019.

DALEPRANE, J. B. et al. Dietary flaxseed supplementation improves endothelial function in the mesenteric arterial bed. **Food Research International**, v. 43, n. 8, p. 2052–2056, 2010.

DANIEL, J.; RAJASEKHARAN, R. Organogelation of plant oils and hydrocarbons by long-chain saturated FA, fatty alcohols, wax esters, and dicarboxylic acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, p. 417–421, 2003.

DASGUPTA, D. et al. Solvent-mediated fiber growth in organogels. **Soft Matter**, v. 7, n. 19, p. 9311, 2011.

DASSANAYAKE, L. S. K. et al. Crystallization Kinetics of Organogels Prepared by Rice Bran Wax and Vegetable Oils. **Journal of Oleo Science**, v. 61, n. 1, p. 1–9, 2012.

DAVIDOVICH-PINHAS, M.; BARBUT, S.; MARANGONI, A. G. Development, Characterization, and Utilization of Food-Grade Polymer Oleogels. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 7, n. 1, p. 65–91, 2016.

DE VRIES, A. et al. The effect of oil type on network formation by protein aggregates into oleogels. **RSC Adv.**, v. 7, n. 19, p. 11803–11812, 2017.

DICHTYAR, A. et al. Research of the effects of technological factors on the quality indices of high oleic sunflower oil. **Food Production Technology**, v. 5, n. 3, p. 40–48, 2017.

DIJKSTRA, A. J. Kinetics and mechanism of the hydrogenation process – the state of the art. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 114, n. 9, p. 985–998, jun. 2012.

DOAN, C. D. et al. Evaluating the Oil - Gelling Properties of Natural Waxes in Rice Bran Oil : Rheological , Thermal , and Microstructural Study. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 92, n. 6, p. 801–811, 2015.

DOAN, C. D. et al. Physical compatibility between wax esters and triglycerides in hybrid shortenings and margarines prepared in rice bran oil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 98, p. 1042–1051, 2018.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY, E. Scientific Opinion on the re-evaluation of candelilla wax (E 902) as a food additive. **EFSA Journal**, v. 10, n. 11, p. 2946, nov. 2012.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY, E. Risks for human health related to the presence of 3- and 2- monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidic fatty acid esters in food. **EFSA Journal**, v. 14, n. 5, p. 4426, 2016.

FALK, M. C. et al. Developmental and reproductive toxicological evaluation of arachidonic acid (ARA) -Rich oil and docosahexaenoic acid (DHA) -Rich oil. **Food and Chemical Toxicology**, v. 103, p. 270–278, 2017.

FASOLIN, L. H. et al. Thermodynamic, rheological and structural properties of edible oils structured with LMOGs: Influence of gelator and oil phase. **Food Structure**, v. 16, p. 50–58, 2018.

FAYAZ, G. et al. Potential application of pomegranate seed oil oleogels based on monoglycerides, beeswax and propolis wax as partial substitutes of palm oil in functional chocolate spread. **LWT - Food Science and Technology**, v. 86, p. 523–529, 2017.

FISHER, L. R.; MITCHELL, E. E.; PARKER, N. S. Interfacial Tensions of Commercial Vegetable Oils with Water. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 1201–1202, 1985.

FLAUZINO, R. D. et al. Flow properties and tube friction factor of milk cream: Influence of temperature and fat content. **Journal of Food Process Engineering**, v. 33, n. 5, p. 820–836, 2010.

FLORENCE, A. C. R. et al. Organic milk improves Bifidobacterium lactis counts and bioactive fatty acids contents in fermented milk. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 89–95, 2012.

FLORES-DEL ANGEL, M. et al. Morphology , viability and germination of candelilla seeds (*Euphorbia antisiphilitica* Zucc .). **Journal of Experimental Botany**, v. 82, p. 161–167, 2013.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, F. **Final Determination Regarding Partially Hydrogenated Oils (Removing Trans Fat)**. Disponível em: <<https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/final-determination-regarding-partially-hydrogenated-oils-removing-trans-fat>>. Acesso em: 5 nov. 2019.

FOOD STANDARDS AUSTRALIA NEW ZEALAND (FSANZ). **Dhasco and Arasco Oils As Sources of Long-Chain Polyunsaturated Fatty Acids in Infant Formula: Safety Assessment**. Food Standards Australia New Zealand, 2003. Disponível em: <[https://www.foodstandards.gov.au/publications/documents/DHASCO and ARASCO in infant formula.pdf](https://www.foodstandards.gov.au/publications/documents/DHASCO%20and%20ARASCO%20in%20infant%20formula.pdf)>. Acesso em: 3 mar. 2018.

GAILLARD, Y. et al. Green material composites from renewable resources : Polymorphic transitions and phase diagram of beeswax / rosin resin. **Thermochimica Acta**, p. 90–97, 2011.

GAO, J.; WU, S.; ROGERS, M. A. Harnessing Hansen solubility parameters to predict organogel formation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 25, p. 12651, 2012.

GARCÍA-ZAPATEIRO, L. A. et al. Chemical , thermal and viscous characterization of high-oleic sunflower and olive pomace acid oils and derived estolides. **Grasas y Aceites**, v. 64, n. 5, p. 497–508, 2013.

GENG, S. et al. Medium-chain triglyceride ameliorates insulin resistance and inflammation in high fat diet - induced obese mice. **European Journal of Nutrition**, v. 55, n. 3, p. 931–940, 2016.

GHAZANI, S. M.; MARANGONI, A. G. Minor Components in Canola Oil and Effects of Refining on These Constituents : A Review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, n. 7, p. 923–932, 2013.

GRAVELLE, A. J. et al. Influence of solvent quality on the mechanical strength of ethylcellulose oleogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, n. 1, p. 169–179, 2016.

GRAVELLE, A. J.; BARBUT, S.; MARANGONI, A. G. Ethylcellulose oleogels: Manufacturing considerations and effects of oil oxidation. **Food Research International**, v. 48, n. 2, p. 578–583, 2012.

GREYT, W. D.; DIJKSTRA, A. J. Fractionation and Interesterification. In: DIJKSTRA, A. J.; HAMILTON, R. J.; HAMM, W. (Eds.). . **Trans Fatty Acids**. Wiley Online Books. [s.l: s.n.].

GROMPONE, M. A. Sunflower oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.). . **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6 th ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd, 2005. p. 655–730.

GROMPONE, M. A. Sunflower Oil. In: GUNSTONE, F. D. (Ed.). . **Vegetable oils in Food Tecnology**. 2. ed. [s.l.] Blackbell Publishing Ltd, 2011. p. 138–166.

GUNSTONE, F. D. Modified Oils. In: SHAHIDI, F. (Ed.). . **Nutraceutical and Specialty Lipids and their Co-Products**. 5. ed. [s.l.] Taylor & Francis, 2006. p. 315.

GUNSTONE, F. D. Extraction, Refining, and Modification Processes. In: **Oils and Fats in the Food Industry: Food Industry Briefing Series**. [s.l.] Blackwell Publishing, Ltd, 2008. p. 26–36.

GUNSTONE, F. D. Composition and Properties of Edible Oils. In: HAMM, W.; HAMILTON, R. J.; CALLIAUW, G. (Eds.). . **Edible Oil Processing**. Second ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2013. p. 1–39.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L. Occurence and characterization of oils and fats. In: GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L. (Eds.). . **The Lipid Handbook**. 3rd Editio ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. p. 37–141.

HASHEMPOUR-BALTORK, F. et al. Vegetable oil blending : A review of physicochemical , nutritional and health effects. **Trends in Food Science & Technology**, v. 57, p. 52–58, 2016.

HERCHI, W. et al. Changes in the triacylglycerol content of flaxseeds during development using liquid chromatography- atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry (LC-APPI-MS). **African Journal of Biotechnology**, v. 11, n. 4, p. 904–911, 2012.

HERNANDEZ, E. M.; KAMAL-ELDIN, A. Chemical and Physical Properties of Lipids. In: **Processing and Nutrition of Fats and Oils**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2013a. p. 17–38.

HERNANDEZ, E. M.; KAMAL-ELDIN, A. Biochemical and Bioactive Properties of Fats and Oils. In: **Processing and Nutrition of Fats and Oils**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2013b. p. 39–63.

HUGHES, N. E. et al. Potential food applications of edible oil organogels. **Trends in Food Science & Technology**, v. 20, n. 10, p. 470–480, 2009.

HUNG, W. et al. Endogenous formation of trans fatty acids : Health implications and potential dietary intervention. **Journal of Functional Foods**, v. 25, p. 14–24, 2016.

HWANG, H.-S. et al. Organogel Formation of Soybean Oil with Waxes. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, n. 4, p. 639–647, 2012.

JANG, A. et al. Evaluation of canola oil oleogels with candelilla wax as an alternative to shortening in baked goods. **Food Chemistry**, v. 187, p. 525–529, 2015.

JIMENEZ-COLMENERO, F. et al. Novel applications of oil- structuring methods as a strategy to improve the fat content of meat products. **Trends in Food Science & Technology**, v. 44, n. 2, p. 177–188, 2015.

KASOTE, D. M.; BADHE, Y. S.; HEGDE, M. V. Effect of mechanical press oil extraction processing on quality of linseed oil. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 10–13, 2013.
KELLENS, M. et al. Palm oil fractionation. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 336–349, 2007.

KELLENS, M.; CALLIAUW, G. Oil Modification Processes. In: HAMM, W.; HAMILTON, R. J.; CALLIAUW, G. (Eds.). . **Edible Oil Processing**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2013. p. 153–196.

KIM, J. et al. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake. **Food Chemistry**, v. 118, n. 2, p. 398–402, 2010.

KIRILOV, P. et al. A new type of colloidal dispersions based on nanoparticles of gelled oil. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 328, n. 1–3, p. 1–7, 2008.

KOCHHAR, S. P. Minor and Speciality Oils. In: GUNSTONE, F. D. (Ed.). . **Vegetable Oils in Food Tecnology: Composition, Properties and Uses**. 2. ed. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2011. p. 291–341.

KODALI, D. R. Trans Fats: Health, Chemistry, Functionality, and Potential Replacement Solutions. In: KODALI, D. R. (Ed.). . **Trans Fats Replacement Solutions**. Illinóis - USA: [s.n.]. p. 1–40.

KOWALCZYK, D.; BARANIAK, B. Effect of candelilla wax on functional properties of biopolymer emulsion films - A comparative study. **Food Hydrocolloids**, v. 41, p. 195–209, 2014.

KUMAR, D.; SINGH, A.; TARSIKKA, P. S. Interrelationship between viscosity and electrical properties for edible oils. **Journal of Food Science and Technology**, v. 50, n. 3, p. 549–554, 2013.

LAREDO, T.; BARBUT, S.; MARANGONI, A. G. Molecular interactions of polymer oleogelation. **Soft Matter**, v. 7, p. 2734–2743, 2011.

LEDEA-LOZANO, O. E. et al. Characterization of different ozonized sunflower oils II . Triacylglycerol condensation and physical properties. **Grasas y Aceites**, v. 70, n. 4, p. 1–12, 2019.

LEWIS, K. D. et al. Toxicological evaluation of arachidonic acid (ARA) -rich oil and docosahexaenoic acid (DHA) -rich oil. **Food and Chemical Toxicology**, v. 96, p. 133–144, 2016.

LIM, J. et al. Evaluation of soybean oil-carnauba wax oleogels as an alternative to high saturated fat frying media for instant fried noodles. **LWT - Food Science and Technology**, v. 84, p. 788–794, 2017.

LIM, J.; HWANG, H.-S.; LEE, S. Oil-structuring characterization of natural waxes in canola oil oleogels : rheological , thermal , and oxidative properties. **Applied Biological Chemistry**, v. 60, n. 1, p. 17–22, 2017.

LOPEZ-HERNANDEZ, A.; GARCIA, H. S.; HILL, C. J. Lipase-catalysed Transesterification of Medium-chain Triacylglycerols and a Fully Hydrogenated Soyben Oil. **Food Chemistry and Toxicology**, v. 70, n. 6, p. 365–372, 2005.

LÓPEZ-MARTÍNEZ, A. et al. Comparing the crystallization and rheological behavior of organogels developed by pure and commercial monoglycerides in vegetable oil. **Food Research International**, v. 64, p. 946–957, 2014.

LUDVÍKOVÁ, M.; GRIGA, M. Transgenic Flax / Linseed (*Linum usitatissimum* L .) – Expectations and Reality. **Czech Journal of Genetics and Plant Breeding**, v. 4, p. 123–141, 2015.

MARTINS, A. J. et al. Beeswax organogels: Influence of gelator concentration and oil type in the gelation process. **Food Research International**, v. 84, p. 170–179, 2016.

MCCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Lipids. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.; FENNEMA, O. R. (Eds.). . **Fennema's Food Chemistry**. 4. ed. Boca Raton: Boca Raton CRC Press/Taylor & Francis, 2007. p. 155–216.

MENAA, F. et al. Technological Approaches to Minimize Industrial Trans Fatty Acids in Foods. **Journal of Food Science**, v. 78, n. 3, p. R377–R386, mar. 2013.

MENEZES, R. S. et al. Avaliação da potencialidade de microalgas dulcícolas como fonte de matéria-prima graxa para a produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 10–15, 2013.

MENSINK, R. P. et al. The Increasing Use of Interesterified Lipids in the Food Supply and Their Effects on Health Parameters. **Advances in Nutrition**, v. 7, n. 4, p. 719–729, jul. 2016.

MERT, B.; DEMIRKESEN, I. Reducing saturated fat with oleogel/shortening blends in a baked product. **Food Chemistry**, v. 199, p. 809–816, 2016.

MORALES-CEPEDA, A. B. et al. Preparation and characterization of candelilla fiber (*Euphorbia antisiphilitica*) and its reinforcing effect in polypropylene composites. **Cellulose**, v. 22, n. 6, p. 3839–3849, 2015.

MORALES-RUEDA, J. A. et al. Thermo-mechanical properties of candelilla wax and dotriacontane organogels in safflower oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 111, n. 2, p. 207–215, 2009.

MOSCHAKIS, T.; PANAGIOTOPOULOU, E.; KATSANIDIS, E. Sunflower oil organogels and organogel-in-water emulsions (part I): Microstructure and mechanical properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 73, p. 153–161, 2016.

NIKIFORIDIS, C. V. Lipid mesophase nanostructures. In: MARANGONI, A. G.; PINK, D. (Eds.). . **Edible Nanostructures: A Bottom-up Approach**. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2015. p. 114–143.

NOZAKI, K.; HIKOSAKA, M. Mechanism of primary nucleation and origin of hysteresis in the rotator phase transition of an odd n-alkane. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 1239–1252, 2000.

ÖĞÜTCÜ, M.; YILMAZ, E. Oleogels of virgin olive oil with carnauba wax and monoglyceride as spreadable products. **Grasas y Aceites**, v. 65, n. 3, 2014.

OH, I. K. et al. Assessing the effectiveness of wax-based sunflower oil oleogels in cakes as a shortening replacer. **LWT - Food Science and Technology**, v. 86, p. 430–437, 2017.

PANDE, G. et al. Enzymatic Synthesis of Extra Virgin Olive Oil Based Infant Formula Fat Analogues Containing ARA and DHA: One-Stage and Two-Stage Syntheses. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 10590–10598, 2013.

PATEL, A. R. et al. Rheological Profiling of Organogels Prepared at Critical Gelling Concentrations of Natural Waxes in a Triacylglycerol Solvent. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 19, p. 4862–4869, 2015.

PATEL, A. R. Natural Waxes as Oil Structurants. In: PATEL, A. R. (Ed.). . **Alternative Routes to Oil Structuring**. [s.l.] Springer, Cham, 2015. p. 15–28.

PATEL, A. R. Oil Structuring: Concepts, Overview and Future Perspectives. In: PATEL, A. R. (Ed.). . **Edible Oil Structuring: Concepts, Methods and Applications**. Food Chemistry, Function and Analysis. [s.l.] Royal Society of Chemistry, 2017. p. 3–18.

PATEL, A. R.; DEWETTINCK, K. Edible oil structuring: an overview and recent updates. **Food & Function**, v. 7, n. 1, p. 20–29, 2016.

PEHLIVANOGLU, H.; DEMIRCI, M.; TOKER, O. S. Rheological properties of wax oleogels rich in high oleic acid. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 3, p. S2856–S2867, 2017.

PÉREZ-MARTÍNEZ, J. D. et al. Structuration, elastic properties scaling, and mechanical reversibility of candelilla wax oleogels with and without emulsifiers.pdf. **Food Research International**, v. 122, p. 471–478, 2019.

RAMIREZ-GOMEZ, N. O. et al. Phase behavior , structure and rheology of candelilla wax / fully hydrogenated soybean oil mixtures with and without vegetable oil. **Food Research International**, v. 89, n. 1, p. 828–837, 2016.

RAMSDEN, C. E. et al. n -6 Fatty acid-specific and mixed polyunsaturate dietary interventions have different effects on CHD risk : a meta-analysis of randomised controlled trials. **British Journal of Nutrition**, v. 104, n. 11, p. 1586–1600, 2010.

RATLEDGE, C. Fatty acid biosynthesis in microorganisms being used for Single Cell Oil production. **Biochimie**, v. 86, n. 11, p. 807–815, 2004.

REIS, P. et al. Adsorption of Polar Lipids at the Water - Oil Interface. **Langmuir**, v. 24, n. 11, p. 5781–5786, 2008.

RIBEIRO, M. D. M. M. et al. Comparison between enzymatic and chemical interesterification of high oleic sunflower oil and fully hydrogenated soybean oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 119, n. 2, p. 1–9, 2017.

ROGERS, M. A.; WRIGHT, A. J.; MARANGONI, A. G. Crystalline stability of self-assembled fibrillar networks of 12-hydroxystearic acid in edible oils. **Food Research International**, v. 41, n. 10, p. 1026–1034, 2008.

RUMBLE, J. R. (ED.). Properties of Fatty Acids and their Methyl Esters. In: **CRC Handbook of Chemistry and Physics (Internet Version 2019)**. 100th Edit ed. Boca Raton, Florida: CRC Press / Taylor & Francis, 2019.

SABIKHI, L.; KUMAR, M. H. S. Fatty Acid Profile of Unconventional Oilseeds. In: HENRY, J. (Ed.). . **Advances in Food and Nutrition Research**. Haryana, India: Elsevier Inc., 2012. v. 67p. 141–184.

SAGIRI, S. S. et al. Organogels as Matrices for Controlled Drug Delivery: A Review on the Current State. **Soft Materials**, v. 12, n. 1, p. 47–72, 2014.

ŞAHİN YEŞİLÇUBUK, N.; AKOH, C. C. Biotechnological and Novel Approaches for Designing Structured Lipids Intended for Infant Nutrition. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 94, p. 1005–1034, 2017.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 401–405, 2005.

SANTOS, R. D. et al. I Diretriz sobre o consumo de gorduras e saúde cardiovascular. **Sociedade Brasileira de Cardiologia**, v. 100, p. 40, jan. 2013.

SAWALHA, H. et al. The influence of the type of oil phase on the self-assembly process of γ -oryzanol + β -sitosterol tubules in organogel systems. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 3, p. 295–300, 2013.

SCHOBER, P.; BOER, C.; SCHWARTE, L. A. Correlation Coefficients: Appropriate Use and Interpretation. **Anesthesia & Analgesia**, v. 126, n. 5, p. 1763–1768, 2018.

SEILER, G. J.; QI, L. L.; MAREK, L. F. Utilization of Sunflower Crop Wild Relatives for Cultivated Sunflower Improvement. **Crop Science**, v. 57, n. 3, p. 1083–1101, 2017.

SERRATO-PALACIOS, L. L. et al. Phase Behavior and Structure of Systems Based on Mixtures of n - Hentriacontane and Melissic Acid. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 92, n. 4, p. 533–540, 2015.

SHAHIDI, F. Omega-3 fatty acids and marine oils in cardiovascular and general health : A critical overview of controversies and realities. **Journal of Functional Foods**, v. 19, p. 797–800, 2015.

SHIM, Y. Y. et al. Flaxseed (*Linum usitatissimum* L .) bioactive compounds and peptide nomenclature : A review *. **Trends in Food Science & Technology**, v. 38, p. 5–20, 2014.

SHIM, Y. Y. et al. Flaxseed (*Linum usitatissimum* L .) oil processing and selected products. **Trends in Food Science & Technology**, v. 43, n. 2, p. 162–177, 2015.

SIMOPOULOS, A. P. An Increase in the Omega-6 / Omega-3 Fatty Acid Ratio Increases the Risk for Obesity. **Nutrients**, v. 8, n. 3, p. 1–17, 2016.

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

SINGH, K. K. et al. Selected Engineering and Biochemical Properties of 11 Flaxseed Varieties. **Food Bioprocess Technology**, v. 6, p. 598–605, 2013.

SINGH, V. K. et al. Development and Characterization of Sorbitan Monostearate and Sesame Oil-Based Organogels for Topical Delivery of Antimicrobials. **AAPS PharmSciTech**, v. 16, n. 2, p. 293–305, 2015.

SOUZA, R. J. DE et al. Intake of saturated and trans unsaturated fatty acids and risk of all cause mortality , cardiovascular disease , and type 2 diabetes : systematic review and meta-analysis of observational studies. **BMJ**, v. 351, p. 1–16, 2015.

ST-ONGE, M. P. et al. Impact of medium and long chain triglycerides consumption on appetite and food intake in overweight men. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 68, p. 1134–1140, 2014.

TAVERNIER, I. et al. Sequential crystallization of high and low melting waxes to improve oil structuring in wax-based oleogels. **RSC Adv.**, v. 7, p. 12113–12125, 2017.

TORO-VAZQUEZ, J. F. et al. Thermal and Textural Properties of Organogels Developed by Candelilla Wax in Safflower Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 11, p. 989–1000, 2007.

TORO-VAZQUEZ, J. F. et al. The Effect of Tripalmitin Crystallization on the Thermomechanical Properties of Candelilla Wax Organogels. **Food Biophysics**, v. 4, n. 3, p. 199–212, 2009.

TORO-VAZQUEZ, J. F. et al. Physical properties of organogels and water in oil emulsions structured by mixtures of candelilla wax and monoglycerides. **Food Research International**, v. 54, n. 2, p. 1360–1368, 2013.

TUNCEL, N. B.; UYGUR, A.; YUCEER, Y. K. The Effects of Infrared Roasting on HCN Content , Chemical Composition and Storage Stability of Flaxseed and Flaxseed Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 94, n. 6, p. 877–884, 2017.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Chemistry Dashboard: Arachidonic acid**. Disponível em:
<<https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?search=DTXSID4040420>>. Acesso em: 11 dez. 2019a.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Chemistry Dashboard: Docosaheaxenoic acid**. Disponível em:
<<https://comptox.epa.gov/dashboard/DTXSID5040465> >. Acesso em: 11 dez. 2019.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE, U. **Oilseeds: World Markets and Trade**. Disponível em:

<<https://usda.library.cornell.edu/concern/publications/tx31qh68h?locale=en>>. Acesso em: 19 jan. 2020.

VALOPPI, F. et al. Influence of oil type on formation, structure, thermal, and physical properties of monoglyceride-based organogel. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 119, n. 2, p. 1–10, 2017.

WALKER, R. M. et al. Improvements in the formation and stability of fish oil-in-water nanoemulsions using carrier oils: MCT, thyme oil, & lemon oil. **Journal of Food Engineering**, v. 211, p. 60–68, 2017.

WANG, F. C. et al. Novel trans fat replacement strategies. **Current Opinion in Food Science**, v. 7, p. 27–34, 2016.

WANG, X. et al. Detection of Edible Plant Oil Adulteration by Triacylglycerol Profiles Using an Atmospheric Pressure Chemical Ionization Source and MS3 Ion Trap Mass Spectrometry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 121, p. 1–8, 2019.

WHITBY, C. P.; ONNINK, A. J. Rheological properties and structural correlations in particle-in-oil gels. **Advanced Powder Technology**, v. 25, n. 4, p. 1185–1189, 2014.

WILSON, R. F. Overview of Trait-Modified Oils. In: ORTHOEFER, F. T.; LIST, G. L. (Eds.). . **Traid-Modified Oils in Foods**. Raleigh, NC: John Wiley & Sons, Ltd, 2015. p. 13–33.

WU, S. et al. Influence of solvent on the supramolecular architectures in molecular gels. **Soft Matter**, v. 9, n. 25, p. 5942, 2013.

WYNN, J. et al. Production of Single Cell Oils by Dinoflagellates. In: COHEN, Z.; RATLEDGE, C. (Eds.). . **Single Cell Oils (Second Edition)**. Second Edi ed. [s.l.] AOCS Press, 2010. p. 115–129.

XIE, W.; ZANG, X. Covalent immobilization of lipase onto aminopropyl-functionalized hydroxyapatite-encapsulated- γ -Fe₂O₃ nanoparticles : A magnetic biocatalyst for interesterification of soybean oil. **Food Chemistry**, v. 227, p. 397–403, 2017.

YILMAZ, E.; ÖĞÜTCÜ, M. Properties and Stability of Hazelnut Oil Organogels with Beeswax and Monoglyceride. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 91, p. 1007–1017, 2014.

YILMAZ, E.; ÖĞÜTCÜ, M. The texture, sensory properties and stability of cookies prepared with wax oleogels. **Food & Function**, v. 6, n. 4, p. 1194–1204, 2015.

ZALIHA, O. et al. Palm Oil Crystallisation: A Review. **Journal of oil palm research**, v. 27, n. 2, p. 97–106, jun. 2015.

ZETZL, A. K.; MARANGONI, A. G.; BARBUT, S. Mechanical properties of ethylcellulose oleogels and their potential for saturated fat reduction in frankfurters. **Food Funct.**, v. 3, n. 3, p. 327–337, 2012.

ZHANG, T. et al. Composition and Structure of Single Cell Oil Produced by *Schizochytrium limacinum* SR31. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, p. 1337–1346, 2016.

ANEXO A – ATIVIDADES EXTRACURRICULARES

- Conclusão da Prática Profissionalizante: “Tecnologias para o desenvolvimento de lipídios funcionais e nutracêuticos”, sob coordenação da profa. Juliana Neves Rodrigues Ract, realizada no período de 02/2017 a 05/2017, na Faculdade de Ciências Farmacêuticas – USP, com duração de 240h.
- Participação no Treinamento de End Note Basic, realizado pela Biblioteca do Conjunto das Químicas – USP, em 27 de abril de 2017.
- Participação no Curso: Margarinas Especiais, realizado no dia 5 de agosto de 2017, na Academia Bunge.
- Participação no Congresso “Analítica Latin America”, realizado nos dias 26 e 27 de setembro de 2017, no São Paulo Expo.
- Participação no Seminário, “Anti-inflammatory mechanisms of ômega-3 fatty acids in obesity and insulin resistance”, na Faculdade de Ciências Farmacêuticas, no dia 05 de abril de 2018.
- Participação no Congresso Óleos e Gorduras - International Meeting on Fats and Oil Processing: Recent Advances in *Trans* Fat Alternatives. Realizado nos dias 15, 16 e 17 de maio de 2018, no centro de convenções Expo. D. Pedro, Campinas, SP. Apresentação do trabalho: “Influência do perfil de ácidos graxos sobre propriedades físicas de oleogéis”, na forma de pôster.
- Estágio acadêmico realizado na Universidad Autónoma de San Luís Potosí, México. Realizado no período de 10/2018 a 11/2018. Realização dos ensaios de calorimetria exploratória diferencial, ressonância magnética nuclear, cromatografia para medição do perfil em triacilgliceróis e difração de raio-x de amplo ângulo. Estágio orientado e supervisionado pela professora Dra. Elena Dibildox Alvarado, co-orientadora deste projeto.
- Participação no workshop Scopus, ScienceDirect e Mendeley. Realizado no dia 16 de abril de 2019, no Auditório de História Nicolau Sevcenko – USP, com duração de 3 horas.
- Participação no Congresso Internacional da AOCS – AOCS Latin American Congress and Exhibition on Fats, Oils and Lipids. Realizado nos dias 08, 09, 10 e 11 de outubro de 2019, Foz do Iguaçu. Apresentação do trabalho: “Effect of oil type on candelilla wax oleogel system”, na forma de pôster.