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

ALINE FOGUEL

Avaliação do desempenho de oleogéis estruturados com ceras vegetais como base lipídica reduzida em ácidos graxos saturados aplicados em cream cheeses

São Paulo
2021

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

ALINE FOGUEL

Avaliação do desempenho de oleogéis estruturados com ceras vegetais como base lipídica reduzida em ácidos graxos saturados aplicados em cream cheeses

Versão Original

Dissertação para obtenção do título de Mestre, pelo Programa de Pós-graduação em Tecnologia Bioquímica Farmacêutica da Universidade de São Paulo, sob orientação da Profa. Dra. Juliana Neves Rodrigues Ract.

São Paulo
2021

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

F655a

Foguel, Aline
Avaliação do desempenho de oleogéis estruturados com ceras vegetais como base lipídica reduzida em ácidos graxos saturados aplicados em cream cheeses / Aline Foguel. - São Paulo, 2021.
122 p.

Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica.
Orientador: Ract, Juliana Neves Rodrigues
Coorientador: da Silva, Roberta Claro

1. Oleogel. 2. Cera de farelo de arroz. 3. Cera de carnaúba. 4. Óleo de soja. 5. Cream cheese. I. T. II. Ract, Juliana Neves Rodrigues, orientador. III. da Silva, Roberta Claro, coorientador.

FOLHA DE AVALIAÇÃO

Aline Foguel

Avaliação do desempenho de oleogéis estruturados com ceras vegetais como base lipídica reduzida em ácidos graxos saturados aplicados em cream cheeses

Aprovada em:

Comissão Julgadora da Dissertação para obtenção do Título de Mestre

Profa. Dra. Juliana Neves Rodrigues Ract
Orientadora/Presidente

_____
1o. examinador

_____
2o. examinador

_____
3o. examinador

_____
4o. examinador

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer e dedicar esta dissertação às seguintes pessoas:

Minha orientadora Profa. Juliana Neves Rodrigues Ract pelo companheirismo, atenção, paciência e disponibilidade. Agradeço por apoiar minhas ideias e aprimorá-las, por me ensinar o que é o mundo acadêmico e como enfrentar imprevistos. Você foi a minha lanterna por todo o caminho.

Minha co-orientadora Profa. Roberta Claro da Silva que me aceitou e me apoiou, não só durante o estágio, mas também em muitos pontos importantes da dissertação, sempre com muito conhecimento e palavras de incentivo.

Minha mãe Cida, irmã Lia e esposa Carolina, que me incentivaram desde o começo. Na verdade, desde que fazer o mestrado ainda era somente uma vontade. Especialmente minha esposa que plantou a semente da pesquisa em mim, obrigada.

Aos professores que tanto me ajudaram, como Marina Ishii, Moisés Teles, Mirna Gigante, Iván Jachmanián e Inar Castro.

Ao técnico de laboratório Alexandre Rodrigues por toda ajuda e paciência nas análises. Aos colegas de laboratório Marsia, Emmanuele, Elaine, Rodolfo, Alex, Zandra, Ezzine e Ivana pelo apoio e pelos dias tão prazerosos que passamos juntos.

Sou extremamente grata à Universidade de São Paulo, especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica, pela oportunidade que me foi concedida. Tenho muito orgulho e prazer de ter vivido esses anos junto de todos os colaboradores, docentes e discentes da FCF.

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

RESUMO

Diante das exigências crescentes das agências regulatórias do mundo todo quanto à redução/eliminação de ácidos graxos *trans* nos alimentos industrializados, bem como da conscientização do consumidor sobre a relação entre alimentação e saúde, o desenvolvimento de alternativas mais saudáveis aos óleos parcialmente hidrogenados e a outras fontes lipídicas com alto grau de saturação se faz necessário. O oleogel, um sistema composto por um óleo preso em uma rede tridimensional formada por um agente estruturante, se apresenta como uma solução promissora. Dentre os diversos agentes estruturantes, as ceras vegetais se destacam por sua excelente capacidade de gelificação de óleos. Contudo, apresentam uma desvantagem sob o aspecto sensorial, pois podem conferir cerosidade e sabor residual desagradável aos alimentos. Com o objetivo de viabilizar o uso das ceras como agentes estruturantes em oleogéis face ao seu excelente desempenho tecnológico, este projeto propõe o estudo e a aplicação de oleogéis à base de óleo de soja (SBO) estruturado com ceras de farelo de arroz (RBW) a 2 e 4 % (m/m) ou carnaúba (CBW) a 3 e 6% (m/m), isoladamente. As matérias-primas foram caracterizadas e o comportamento de gelificação de cada cera foi avaliado por análises de textura por penetração de cone, estabilidade à perda de óleo por centrifugação, energia coesiva por parâmetro de solubilidade de Hansen (HSP) e comportamento de cristalização e fusão por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados mostraram que ambas as ceras são capazes de formar oleogéis estruturalmente estáveis, contudo, o oleogel com 2% de RBW apresentou maior firmeza a 20 °C (190,4 gf/cm²) do que o oleogel com 6% de CBW a 5 °C (186,1 gf/cm²). Ao final de 5 dias, a capacidade de retenção de óleo do oleogel preparado com RBW foi de 100% às concentrações de 2 e 4% (m/m), contra 61 e 99,3% do oleogel elaborado com CBW às concentrações de 3 e 6% (m/m), respectivamente. Esses resultados podem ser explicados pela diferença entre as energias coesivas, ou seja, do grau de interação molecular entre o solvente e o soluto de cada oleogel. De acordo com os resultados de distância, que prevê se o gel formado será forte, fraco ou se não haverá formação de gel, o soluto CBW apresentou menor interação com o óleo (3,3 $MPa^{1/2}$) do que o soluto RBW (3,7 $MPa^{1/2}$). Os oleogéis foram aplicados como ingredientes em diferentes formulações de cream cheese, que foram analisados quanto a diferentes parâmetros de textura e esses resultados foram comparados a uma referência comercial. Nenhuma das amostras produzidas obteve resultados de textura estatisticamente iguais aos do cream cheese comercial (CC), o que pode ser explicado pelas diferenças de formulação e processamento dos produtos. Face aos resultados para textura e estabilidade à perda de óleo dos oleogéis de RBW, este agente estruturante apresentaria maior potencial de aplicação, porém o oleogel CBW6 obteve alta capacidade de retenção de óleo (99,3%) e quando aplicado na formulação de cream cheese (CCBW6) apresentou resultados de firmeza e espalhabilidade mais próximos da amostra de referência, feita com gordura do leite (CMF).

Palavras-chave: oleogel, cera de farelo de arroz, cera de carnaúba, óleo de soja, zero-trans/low-sat, cream cheese, análise sensorial.

FOGUEL, A. Performance evaluation of structured oleogels with vegetable waxes as a reduced lipid base in saturated fatty acids applied in cream cheeses. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

ABSTRACT

Given the growing demands of regulatory agencies around the world regarding the reduction/elimination of trans fatty acids in processed foods, as well as consumer awareness about the relationship between food and health, the development of healthier alternatives to partially hydrogenated oils and others lipid sources with a high degree of saturation are necessary. Oleogel, a system composed of an oil trapped in a three-dimensional network formed by a structuring agent, presents itself as a promising solution. Among the various structuring agents, vegetable waxes stand out for their excellent oil gelling capacity. However, they have a sensory disadvantage, as they can give waxy and unpleasant aftertaste to foods. Aiming at enabling the use of waxes as structuring agents in oleogels in view of their excellent technological performance, this study proposes the evaluation and application of oleogels based on soybean oil (SBO) structured with rice bran wax (RBW) at 2 and 4% (m/m) or carnauba (CBW) at 3 and 6% (m/m). The raw materials were characterized and the gelling behavior of each wax was evaluated by analysis of texture by cone penetration, stability to oil loss by centrifugation, cohesive energy by Hansen solubility parameter (HSP) and crystallization and melting behavior. by differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that both waxes are able to form structurally stable oleogels, however, oleogel with 2% RBW showed greater firmness at 20 °C (190.4 gf/cm²) than oleogel with 6% CBW at 5° C (186.1 gf/cm²). At the end of 5 days, the oil retention capacity of oleogel prepared with RBW was 100% at concentrations of 2 and 4% (m/m), against 61 and 99.3% of oleogel prepared with CBW at concentrations of 3 and 6% (m/m), respectively. These results can be explained by the difference between the cohesive energies, that is, the degree of molecular interaction between the solvent and the solute of each oleogel. According to the distance results, which predicts if the formed gel will be strong, weak or if there will be no gel formation, the CBW solute showed less interaction with the oil (3.3 MPa1/2) than the RBW solute (3 ,7 MPa1/2). Oleogels were applied as ingredients in different cream cheese formulations, which were analyzed for different texture parameters and these results were compared to a commercial reference. None of the samples produced had texture results statistically equal to those of commercial cream cheese (CC), which can be explained by the differences in formulation and processing of the products. Given the results for texture and oil binding capacity of RBW oleogels, this structuring agent would present greater application potential, but CBW6 oleogel obtained high oil biding capacity (99.3%) and when applied in cream cheese formulation (CCBW6) showed firmness and spreadability results closer to the reference sample, made with milk fat (CMF).

Keywords: oleogel, rice bran wax, carnauba wax, soybean oil, zero-trans/low-sat, cream cheese, sensory analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Da esquerda para a direita: Imagens de microscopia de luz polarizada mostrando a morfologia de cristais formados por TAGs de alto ponto de fusão, MAGs (monoacilgliceróis) e cera de girassol, respectivamente. Os cristais de TAGs crescem em todas as dimensões, dando origem a formas quase esféricas, enquanto cristais de agentes estruturantes - MAGs e cera de girassol - apresentam crescimento em uma e/ou duas dimensões (1D e 2D), resultando em formas mais lineares que ajudam na formação de uma rede contínua de uma fase cristalina significativamente menor.....23

Figura 2. Micrografias de transmissão eletrônica da calda de sorvete formulada com oleogel de cera de farelo de arroz (RBW) e monooleato de glicerol como emulsificante. Os cristais de RBW podem ser vistos projetando-se para fora da membrana das gotículas de gordura (apontada por setas). Barra de escala = 1 μm (A e C), 2 μm (B), e 500 nm (D) 27

Figura 3. Gráfico 3D do espaço de Hansen que ilustra os parâmetros δd, δp e δh para amida hidroxiesteárica C12 (LMWG) como agente estruturante e 21 solventes diferentes.....33

Figura 4. Cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 430 GC, utilizado na determinação da composição em ácidos graxos do óleo de soja. 41

Figura 5. Analisador térmico Perkin-Elmer, modelo DSC 4000 (esquerda) e resfriador Intracooler SP (direita) acoplado ao analisador térmico, utilizados na determinação do comportamento e ponto de fusão das amostras. 42

Figura 6. Texturômetro TA.XT Plus com probe acrílico de formato cônico e ângulo de 45°, utilizado na determinação da consistência dos oleogéis. 47

Figura 7. Determinação da capacidade de retenção de óleo. Tubos Eppendorf vertidos sobre papel filtro, contendo os oleogéis de óleo de soja com cera de farelo de arroz a 4% (RBW4) e cera de carnaúba a 6% (CBW6). 49

Figura 8. Controle analítico de pH de amostra da massa base de cream cheese.....50

Figura 9. Dessoragem da massa base (esquerda) e dissolução do sal e das gomas na massa base já dessorada (direita).....51

Figura 10. Fluxograma em 3 fases da produção dos cream cheeses a base de oleogéis (CRBW2, CRBW4, CCBW3 e CCBW6), gordura do leite (CMF) e óleo de soja sem estruturante (CSBO). 52

Figura 11. Curva representativa da análise das propriedades texturais das amostras, firmeza (g), representada pelo pico F1 e espalhabilidade (g.s), representada pela área A1. Figura adaptada do site Texture Analysis Professionals Blog, 2017.....53

Figura 12. Curvas de cristalização da cera de farelo de arroz (RBW), cera de carnaúba (CBW) e óleo de soja (SBO) , demonstrados a partir do fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C). 59

Figura 13. Curvas de fusão da cera de farelo de arroz (RBW), cera de carnaúba (CBW) e óleo de soja (SBO), demonstrados a partir do fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C). 61

Figura 14. Curvas de fusão do óleo de soja (SBO), dos oleogéis com 2% (RBW2) e 4% (RBW4) de cera de farelo de arroz e da cera de farelo de arroz (RBW). 64

Figura 15. Curvas de fusão do óleo de soja (SBO), dos oleogéis com 3% (CBW3) e 6% (CBW6) de cera de carnaúba e da cera de carnaúba (CBW).....65

Figura 16. Curvas de consistências dos oleogéis em função da temperatura. 67

Figura 17. Perda média de massa das amostras por drenagem do óleo de soja em relação ao tempo de análise: inicial (T0), 3 min (T1), 30 min (T2) e 5 dias (T3) a 20 °C. 72
Figura 18. Micrografias de organogéis de cera constituídos por óleo de canola e cera de farelo de arroz (a) e cera de carnaúba (b) nas respectivas concentrações críticas. 74
Figura 19. Firmeza dos cream cheeses comercial e com substituição das frações lipídicas. 77
Figura 20. Espalhabilidade dos cream cheeses comercial e com substituição das frações lipídicas. 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Coletânea de trabalhos de pesquisa publicados nos últimos anos envolvendo aplicação de ceras como agente estruturante em alimentos.---------- 26
Tabela 2. Composição de ceras de farelo de arroz (RBW) e de carnaúba (CBW). ---------- 28
Tabela 3. Parâmetros de Solubilidade de Hildebrand (δt) e Parâmetros de Solubilidade de Hansen (δd, δp, δh) determinados respectivamente pela equação e o Software HSPiP, para ácidos graxos saturados e insaturados. ---------- 32
Tabela 4. Resultados analíticos obtidos por Doan e colaboradores (2017a) de ácidos graxos livres (FFA) e álcoois graxos livres (FAL), porções de ácido graxo de éster (Fração de FA) e porções de álcool graxo de ésteres (Fração de FAL) das ceras de farelo de arroz (RBW) e cera de carnaúba (CBW). Os resultados apresentados em azul foram calculados a partir dos dados de Doan e colaboradores (2017a). A massa molar das subst6ancias foi obtida no PubChem.---------- 45
Tabela 5. Planejamento experimental para estudo do desempenho das ceras e suas respectivas concentrações em oleogéis à base de óleo de soja (SBO). ---------- 46
Tabela 6. Composição em ácidos graxos do óleo de soja (SBO) utilizado como base lipídica dos oleogéis e seus índices de iodo, saponificação e acidez calculados a partir da composição em ácidos graxos. Valores de referência estabelecidos pelo Codex Alimentarius (CODEX, 1999). ---------- 55
Tabela 7. Composição em triacilgliceróis do óleo de soja utilizado neste trabalho (SBO) e do óleo de referência (GUNSTONE et al., 2007).---------- 57
Tabela 8. Temperaturas dos parâmetros de cristalização dos materiais. ---------- 60
Tabela 9. Temperaturas dos parâmetros de fusão dos materiais. ---------- 63
Tabela 10. Temperaturas dos parâmetros de fusão dos materiais e dos oleogéis produzidos com cera de farelo de arroz.---------- 64
Tabela 11. Temperaturas dos parâmetros de fusão dos materiais e dos oleogéis produzidos com cera de carnaúba. ---------- 65
Tabela 12. Consistência dos oleogéis em diferentes temperaturas. ---------- 67
Tabela 13. Capacidade de retenção de óleo dos oleogéis a 20 °C após 3 min (T1), 30 min (T2) e 5 dias (T3). -- 70
Tabela 14. Parâmetros de Solubilidade de Hansen (δt) de óleos de soja de três referências e do óleo de soja deste projeto (SBO).---------- 75
Tabela 15. Parâmetro de solubilidade de Hansen (HSP) dos agentes estruturantes: cera de carnaúba (CBW) e cara de farelo de arroz (RBW). ---------- 75

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA----------12

2 TÓPICOS DE INTERESSE ----------18

2.1 Lipídios e suas estruturas 18

2.2 Oleogéis como alternativa aos métodos tradicionais de modificação de lipídios 19

2.3 Desempenho das ceras como agentes estruturantes em oleogéis 24

2.4 Parâmetros de solubilidade de hansen 30

2.5 Cream cheese 34

2.6 Análise sensorial 35

2.7 Regulamentação para aditivos no brasil 36

2.8 Estudo de cream cheeses comerciais: *"Sensory characterization of commercial cream cheese by the consumer using Check-All-That-Apply (CATA) questions"* 37

3 OBJETIVOS----------39

3.1 Objetivo geral 39

3.2 Objetivos específicos 39

4 MATERIAL E MÉTODOS----------40

4.1 Material 40

4.2 Métodos 40

4.2.1 Caracterização da matéria-prima 40

4.2.2 Planejamento experimental e preparo dos oleogéis 46

4.2.2.1 Caracterização dos oleogéis ---------- 47

4.2.3 Formulação e produção do cream cheese 49

4.2.3.1 Caracterização dos cream cheeses---------- 52

4.3 Análise estatística 54

5 RESULTADOS----------55

5.1 Caracterização do óleo de soja (SBO) 55

5.2 Comportamento de cristalização e fusão dos materiais 58

5.3 Comportamento térmico e ponto de fusão dos oleogéis 63

5.4 Propriedades mecânicas dos oleogéis 66

5.5 Capacidade de retenção de óleo (OBC - *Oil binding capacity*) 69

5.6 Parâmetro de Solubilidade de Hansen (HSP) 74

5.7 Propriedades mecânicas dos cream cheeses com substituição da base lipídica 77

6 CONCLUSÃO ---------- 82

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ---------- 84

ANEXO A – FICHA TÉCNICA DA CERA DE CARNAÚBA ---------- 97

ANEXO B – FICHA TÉCNICA DA CERA DE FARELO DE ARROZ ---------- 99

ANEXO C - ESTUDO DOS CREAM CHEESES COMERCIAIS PUBLICADO DA REVISTA JOURNAL OF SENSORY STUDIES. ---------- 100

ANEXO D – DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO DO COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA (CEP) ---------- 122

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Cada vez mais a população se conscientiza da relação alimentos *vs* saúde e busca produtos mais saudáveis, como aqueles em que houve diminuição ou eliminação de gorduras saturadas e *trans*. Estas já foram comprovadamente reconhecidas como prejudiciais à saúde (MENSINK & KATAN, 1990; WILLETT ET AL., 1993). O consumo de gordura saturada e *trans* é classicamente relacionado com elevação do LDL-c (*Low Density Lipoproteins*), lipoproteínas de baixa densidade, também conhecido como "colesterol ruim" e consequente aumento de risco cardiovascular. As doenças cardiovasculares (DCV) são a principal causa de morte no mundo, perfazendo 30% das mortes globais, taxa praticamente igual à encontrada no Brasil. Mais de 80% das mortes por DCV no mundo ocorrem em países de média e baixa rendas. A substituição das gorduras saturada e *trans* da dieta por óleos mono e polinsaturados é considerada uma estratégia para o melhor controle da hipercolesterolemia e consequente redução da chance de eventos clínicos (SANTOS et al., 2013; DE SOUZA et al., 2015; FDA, 2015).

Em resposta ao risco comprovado que os ácidos graxos *trans* conferem, a agência regulatória americana FDA - *Food and Drug Administration* determinou em 2015 que não há limites seguros para o consumo de gorduras parcialmente hidrogenadas (PHOs) e que as indústrias americanas tinham prazo até junho de 2018 para eliminar esta matéria prima de suas formulações (FDA, 2015). De fato, para a maioria dos usos de PHOs, 18 de junho de 2018 permaneceu a data após a qual os fabricantes não podem adicioná-los aos alimentos. 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 (FDA, 2018a).

Na União Europeia (UE) cada país tem autonomia para estabelecer limites de consumo, porém a EFSA - European Food Safety Authority, órgão que atua na área de segurança alimentar na Europa, alerta para o aumento do risco de DCV para consumo superior a 2% do valor total de energia de gorduras *trans* (CHAVES et al., 2018).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) divulgou em maio de 2018 um plano estratégico de eliminação das gorduras *trans* chamado REPLACE. O objetivo é que até 2023 a gordura *trans* industrial seja eliminada. Este guia apresenta seis passos que devem auxiliar as indústrias nessa evolução (ONU, 2018):

- Revisar as fontes de gordura atuais.

- Promover a substituição destas por gorduras e óleos mais saudáveis.
- Legislar ações regulatórias para eliminar a gordura *trans* das indústrias.
- Avaliar e monitorar o conteúdo de gordura *trans* dos produtos industrializados e o consumo da população.
- Criar ações que conscientizem a indústria de alimentos, políticos, fornecedores e a população sobre os riscos do consumo da gordura *trans*.
- Estruturar um padrão com políticas regulamentares.

No total, 49 países já adotaram medidas que atendem a essa recomendação (ANVISA, 2019). A Comissão de Assuntos Sociais (CAS) aprovou e publicou em maio de 2017 o Projeto de Lei 478/2015, que proíbe o uso de gorduras vegetais parcialmente hidrogenadas em formulações alimentícias. Esta lei entraria em vigor após 3 anos da sua publicação, em 2020 (BRASIL, 2017). No dia 23 de julho de 2019, a Diretoria Colegiada da ANVISA aprovou requisitos para o uso da gordura *trans*, que começaram a valer em 2020, e estabeleceu que sua porcentagem limite deve ser 2% sobre o teor total de gorduras nos alimentos destinados ao consumidor final, o que também é válido para os serviços de alimentação. No dia 17 de maio de 2020, a Anvisa aprovou durante uma reunião da Dicol (Diretoria Colegiada), a adoção gradual de restrição do ingrediente em produtos alimentícios até o seu total banimento, em 2023. O assunto havia sido submetido previamente a uma consulta pública entre agosto e outubro de 2020 (IDEC, 2020).

Atualmente os PHOs vêm sendo substituídos parcial ou totalmente por *blends* elaborados à base de óleo de palma, cuja composição é rica em ácidos graxos saturados, apresentado assim uma textura aproximada às das gorduras *trans*. Contudo, o óleo de palma e suas diversas frações (oleínas e estearinas) enfrentam forte rejeição em algumas regiões do mundo, principalmente na Europa, que argumenta que a produção de óleo de palma causa extenso desmatamento e consequente destruição de habitats de animais nas florestas tropicais do Sudeste Asiático e outras regiões, incluindo a América do Sul. Além disso, outras preocupações são o aumento do veganismo, organismos geneticamente modificados, bem-estar animal e crenças religiosas (PATEL, NICHOLSON & MARANGONI, 2020).

Para cumprir as novas políticas de saúde e exigências das organizações mundiais, fabricantes de alimentos, principalmente de produtos de panificação e confeitaria que usam óleos parcialmente hidrogenados (PHO) como seus principais ingredientes para *shortening*, buscam alternativas para substituir a PHO em seus produtos (ZHAO et al., 2020). Sob o aspecto nutricional, os óleos são melhores se comparados às gorduras, pois contêm ácidos graxos

essenciais que sustentam algumas atividades do organismo, fornecendo substâncias que regulam os processos fisiológicos. Os ácidos graxos essenciais, como os ácidos linoleico e linolênico, são metabolizados para fornecer eicosanoides, substâncias com atividade semelhante a hormônios, que regulam muitas funções corporais. Também estão na sua composição alguns antioxidantes, como os polifenóis, flavonoides, diterpenos e taninos fenólicos, que retardam a oxidação e a deterioração microbiana (GONZALES et al., 2019). Os óleos vegetais são boas fontes naturais de antioxidantes monofenólicos conhecidos como tocoferóis. O consumo de compostos fenólicos encontrados em alimentos está associado a benefícios de saúde, como um efeito anti-inflamatório e efeito anticoagulante sanguíneo (PARK et al., 2018).

Recentemente, a sociedade vem passando por mudanças rápidas nos hábitos de consumo de alimentos, uma vez que a inovação no setor tende a se orientar globalmente pelas tendências do consumo. O Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), em parceria com a FIESP, iniciou em 2008 o estudo Brasil Food Trends 2020 que visou oferecer ao mercado informações estratégicas para a inovação, avaliando as perspectivas até 2020. Em 2010, após o lançamento da publicação Brasil Food Trends 2020, o ITAL criou a Plataforma de Inovação Tecnológica, que gerou a produção de pesquisas sobre tendências em diferentes segmentos industriais do setor de alimentação: ingredientes alimentícios, embalagens, chocolates, balas e confeitos, panificação, bebidas não alcoólicas, leite e derivados, frutas e vegetais, carnes e derivados. Foram identificadas recentes exigências e tendências dos consumidores mundiais de alimentos, agrupando-os em cinco categorias: 1. Sensorialidade e Prazer 2. Saudabilidade e Bem-estar 3. Conveniência e Praticidade 4. Confiabilidade e Qualidade 5. Sustentabilidade e Ética. As tendências observadas já estão ou estarão traduzidas nos hábitos de consumo da população brasileira. Especificamente as tendências de “saudabilidade e bem-estar” originam-se em fatores tais como o envelhecimento das populações, a vinculação de determinadas dietas às doenças, assim como a renda e o estilo de vida, influenciando a busca por hábitos mais saudáveis. Dentre os segmentos de consumo que estão seguindo essas tendências, estão a procura por alimentos funcionais, produtos para dietas e controle do peso, e produtos naturais que estão se sobrepondo ao segmento de produtos orgânicos. O excesso de peso e obesidade nas populações mundiais estimulam a procura e o desenvolvimento de produtos para dietas, com redução ou eliminação de substâncias calóricas. Dessa forma, o segmento diet/light deve continuar sua tendência de crescimento (ITAL, 2010). Entre os ingredientes que estão em perspectiva para saudabilidade e bem-estar estão os substitutos de gorduras, como por exemplo emulsões, óleos estruturados, hidrocoloides, proteína isolada de leguminosas (ZETZL &

MARANGONI, 2014; HOSEINI & LASHKARI, 2021; BAUNE et al., 2021). O combate à obesidade deverá intensificar-se nos próximos anos, logo, as vendas de substitutos de gordura continuarão crescendo, principalmente produtos que equilibrem redução de calorias, qualidade sensorial e preço acessível.

As gorduras e os óleos presentes nos alimentos lhes conferem sabor e textura ao mesmo tempo em que promovem a saciedade. Apesar da recomendação do consumo de fontes lipídicas predominantemente insaturadas, seu comportamento líquido em temperatura ambiente impossibilita muitas aplicações industriais (ROGERS et al., 2014).

Como solução deste problema, são utilizados lipídios com alta funcionalidade tecnológica obtidos através de métodos como interesterificação, mistura, fracionamento e hidrogenação (GUNSTONE et al., 2006). Com a finalidade de garantir características sensoriais e funcionais semelhantes às proporcionadas pelas gorduras parcialmente hidrogenadas, ricas em ácidos graxos *trans*, atualmente a indústria alimentícia as vem substituindo pelas gorduras interesterificadas em razão de suprirem o desejo de controlar a cristalização, textura e funcionalidade dos produtos de aplicação (ROHM et al, 2018). Embora as gorduras interesterificadas sejam isentas de ácidos graxos *trans*, possuem certa quantidade de ácidos graxos saturados, além da modificação na distribuição de ácidos graxos nas posições 1, 2 e 3 da molécula de glicerol, cujas alterações também podem induzir o aumento do risco de desenvolver doenças cardiovasculares (SANTOS et al., 2013).

Mais recentemente, diversos estudos sobre a estruturação de óleos a partir de agentes estruturantes em sistemas conhecidos como oleogéis ou organogéis estão disponíveis na literatura científica (DA SILVA et al., 2018). Um organogel pode ser definido como um líquido orgânico preso em uma rede tridimensional termo reversível (ZETZL & MARANGONI, 2012). Os agentes estruturantes, compostos responsáveis pela formação das redes tridimensionais, são capazes de estruturar solventes orgânicos em concentrações a partir de 0,5%. A formação de organogéis na área de alimentos inclui a aplicação de óleos como solvente orgânico, compostos principalmente por triacilgliceróis (TAGs), sendo então denominados oleogéis. Entre os agentes estruturantes, podem ser citados os mono e diacilgliceróis (MAG e DAG), ácidos graxos livres, álcoois graxos, ceras, ácido 12-hidroxiesteárico (12-HSA), ácido ricinelaídico e misturas de β-sitosterol com γ-orizanol, ácido esteárico com álcool estearílico, lecitina com tri-estearato de sorbitana, assim como ceramidas com etilcelulose (ZETZL & MARANGONI, 2012).

Entre os agentes estruturantes, as ceras vegetais têm se mostrado muito eficientes em estruturar óleos. Ceras como as de candelilla e carnaúba têm grande capacidade de gelificação

de óleos em baixas concentrações, cerca de 1% (TORO-VAZQUEZ et al., 2007; DASSANAYAKE et al., 2011; TORO-VAZQUEZ et al., 2011; BLAKE & MARANGONI, 2015).

As ceras são lipídios que contêm cadeias longas de hidrocarbonetos com ou sem um grupo funcional álcool, éster, cetona ou aldeído. São derivadas de plantas, insetos, animais marinhos ou petróleo. Encontram aplicação nas indústrias de cosméticos, lubrificantes, vernizes, tintas e alimentos (ROCHA et al., 2013). As ceras vegetais e animais são consideradas excelentes agentes estruturantes devido à sua boa capacidade de formação de gel, versatilidade nas aplicações, preço relativamente baixo e abundância comercial (YILMAZ & OGUTCU, 2015).

A escolha das ceras utilizadas neste trabalho, de farelo de arroz e de carnaúba, foi baseada em sua disponibilidade, baixo custo e alto potencial tecnológico como agentes estruturantes. Além disso, são autorizadas para uso como aditivos pela ANVISA (BRASIL, 2009; 2013) e pela FDA (FDA, 2017; 2018b).

Em 2015, o mercado mundial de cera de carnaúba rendeu U$ 246 milhões. No Brasil, a produção total em 2017 foi de 20.580 toneladas (R$ 210.622 de valor de produção) e 19.067 toneladas em 2018 (R$ 203.238 de valor de produção), o que representa 99%, em ambos os períodos, do total de ceras produzidas no país (IBGE, 2018). Semelhante à cera de carnaúba, a cera de farelo de arroz é utilizada na indústria de alimentos, como estruturante de chocolates, revestimentos de frutas, vegetais e queijos, além das indústrias de cosméticos e farmacêutica (FREITAS et al., 2019).

Apesar dessas ceras mostrarem-se muito promissoras como agentes estruturantes, conferem aos oleogéis um indesejável sabor residual (KODALI, 2014). Esse fato também foi abordado por Zetzl e Marangoni (2012) quando citaram que os oleogéis formados a partir de ceras poderiam deixar uma sensação cerosa na boca, o que tornaria o produto inapropriado para a indústria alimentícia.

Para estruturar óleos de forma eficaz, as ceras usadas em níveis próximos ou superiores a 5% da fase oleosa tornam a utilização em alimentos quase impraticável (DASSANAYAKE et al., 2009). Segundo Patel e colaboradores (2013), oleogéis preparados com ceras, substâncias geralmente de alto ponto de fusão, possuem sabor oleoso, ceroso.

Diante deste cenário, este projeto propôs aplicar as ceras de arroz e carnaúba (como agentes estruturantes) na estruturação do óleo de soja (como base lipídica) em baixas concentrações para assim avaliar as propriedades físico-químicas dos oleogéis, viabilizar a

capacidade destes oleogéis como ingredientes em cream cheese zero *trans/low sat* e comparar o produto da aplicação com uma amostra comercial.

2 TÓPICOS DE INTERESSE

2.1 Lipídios e suas estruturas

Os lipídios são compostos orgânicos, em sua maioria não solúveis em água, formados a partir de ácidos graxos e álcoois. Podem ser classificados em simples ou compostos. Os simples são formados apenas por moléculas de carbono, hidrogênio e oxigênio, como o glicerol e as ceras (MARZZOCO & TORRES, 2015). Os lipídios compostos podem ser triacilgliceróis (TAGs), os mais encontrados em óleos e gorduras naturais, formados a partir da reação de esterificação de um glicerol e três ácidos graxos (AGs), fosfolipídios, que apresentam uma molécula de fosfato, e os esteroides, lipídios que possuem um núcleo tetracíclico em sua estrutura. Um exemplo importante é o colesterol. Com relação à forma de apresentação, os lipídios podem ser classificados em óleos ou gorduras, que são, respectivamente, líquidos e sólidos em temperatura ambiente (ZETZL & MARANGONI, 2012). A estrutura da maioria das moléculas lipídicas é definida pelos ácidos graxos, que geralmente têm cadeias lineares e um único grupo funcional carboxila (ácidos monocarboxílicos). A maioria dos ácidos graxos naturais tem cadeias de quatro carbonos até vinte e dois, sendo as de dezesseis e dezoito as mais usualmente encontradas na natureza. Quanto maior a cadeia molecular lipídica, maior o seu ponto de fusão (TAN C.P. & MAN Y.B.C., 2003).

Os ácidos graxos são classificados em saturados, quando contém somente ligações simples, ou insaturados, quando contém uma (monoinsaturado) ou mais (polinsaturado) ligações duplas (MUFA e PUFA, respectivamente). Quanto às estruturas moleculares dos ácidos graxos insaturados, podem-se encontrar duplas ligações entre carbonos nas mais diversas posições na molécula e nas isomerias *cis* ou *trans*. No formato *cis*, o mais comum na natureza, os carbonos da dupla ligação estão localizados no mesmo lado, o que resulta em menor ângulo molecular e influência na sua maior flexibilidade. No formato *trans*, por sua vez, mais encontrado em produtos de origem animal ou que passaram por processos artificiais, os carbonos da dupla ligação estão em lados opostos, resultando em uma cadeia linear e mais rígida, muito semelhante a um ácido graxo saturado, que não contém dupla ligação (SCRIMGEOUR & HARWOOD, 2007).

Recentemente os lipídios dietéticos, que transportam vitaminas lipossolúveis e são fontes de calorias e ácidos graxos essenciais, têm sido reconhecidos por suas ações no cérebro, como o ômega-3 (ácido graxo polinsaturado) que constitui a membrana celular e exerce tarefas essenciais para o funcionamento normal do cérebro. Estes lipídios também têm sido

relacionados com a ativação de vias metabólicas geradoras de energia que influenciam no fator de crescimento de insulina nos níveis hepático e cerebral (MARTINS et al., 2020).

2.2 Oleogéis como alternativa aos métodos tradicionais de modificação de lipídios

Para aplicações na indústria alimentícia, os óleos e gorduras eventualmente passam por transformações físicas, químicas ou enzimáticas com o intuito de melhorar a qualidade nutricional, diminuir o custo de produção, melhorar as propriedades físico-químicas e principalmente conferir texturas semissólidas, com foco nas propriedades sensoriais (GUNSTONE, 2006; MERT & DEMIRKESEN, 2016).

O método físico mais simples e econômico para conseguir uma textura comercialmente interessante é a mistura, que compreende em unir um óleo de aspecto líquido (mais saudável) e uma gordura saturada de consistência semissólida (menos saudável). Porém, além deste método não ser totalmente efetivo nutricionalmente, o valor comercial do produto final depende muito do custo da matéria-prima utilizada (GUNSTONE et al., 2007).

Outro método de modificação lipídica é a hidrogenação, que consiste em adicionar moléculas de hidrogênio às cadeias carbônicas insaturadas dos óleos vegetais, um processo químico desenvolvido e bastante explorado ao longo do século XX (DE HAULT & DEMOULIN, 1984). A hidrogenação de um óleo insaturado proporciona um produto de maior ponto de fusão (mais adequado para emulsões e gorduras para culinária) e de melhor estabilidade oxidativa por ter menos ácidos graxos polinsaturados. Porém, esses benefícios são alcançados às custas de um grande prejuízo nutricional. O nível de ácidos graxos essenciais é reduzido, pois essas modificações incluem saturação de alguns ácidos graxos insaturados, conversão de isômeros *cis* em *trans* e migração de dupla ligação (GUNSTONE et al., 2007). Desde 1995, sabe-se que a hidrogenação parcial dos óleos causa malefícios à saúde por conta dos isômeros *trans*, que são associados diretamente com o aumento de colesterol no sangue, responsáveis por doenças cardíacas (KATAN et al., 1995). A hidrogenação total de óleos também é empregada na indústria alimentícia, farmacêutica e química para o aprimoramento ou padronização das propriedades físicas dos sistemas lipídicos. Os produtos da hidrogenação total são os *hardfats*, obtidos quando todas as ligações duplas dos ácidos graxos são saturadas no processo de hidrogenação catalítica de óleos líquidos, que elimina ácidos graxos insaturados *cis* e *trans*. Esses materiais possuem composição homogênea e são compostos de triacilgliceróis de alto ponto de fusão. Eles consistem em materiais extremamente duros para serem aplicados isoladamente como substitutos lipídicos, porém têm baixo custo para a indústria e podem se

comportar como moduladores, atuando como um iniciador da cristalização, alterando o comportamento e reduzindo o período de indução da cristalização. Em particular, o *hardfat* de soja é caracterizado pela forma polimórfica β, cujo cristal apresenta maior estabilidade, propriedade que proporciona diferentes possibilidades de aplicação em alimentos à base de lipídios (RIBEIRO et al., 2013; RIBEIRO, BASSO & KIECKBUSH, 2013; CHAVES et al., 2018).

Um terceiro método é o fracionamento, procedimento físico pelo qual um óleo é dividido em duas ou mais frações que diferem na composição em ácidos graxos e triacilgliceróis. Este procedimento é alcançado sem perda de material e sem necessidade de refino adicional. As duas frações ampliam o uso do óleo original. Esta técnica é usada principalmente para o óleo de palma, mas tem diversas outras aplicações. Nem sempre é fácil prever o que acontece com componentes menores durante o fracionamento, e isso pode ter consequências imprevistas para a estabilidade oxidativa (GUNSTONE, 2006).

O quarto método é a interesterificação, uma reação que pode ser catalisada por via química ou enzimática e consiste em um rearranjo molecular dos ácidos graxos nas moléculas de triacilglicerol (TAGs) de um óleo ou de um *blend* de óleos, ou ainda a incorporação de outros ácidos graxos. Essas mudanças afetam o comportamento térmico e também podem ter consequências nutricionais. Atualmente, a interesterificação química é o método de escolha para a produção industrial de gorduras zero-*trans*, em que a funcionalidade desta gordura é conferida por ácidos graxos saturados que compõem o *blend* inicial da reação (GUNSTONE, 2006; LEE & AKOH, 1998).

Todos os métodos de modificação lipídica, isoladamente ou em combinação de uns com os outros, não são capazes de suprir a nova demanda nutricional do consumidor por produtos zero-*trans/low-sat*, pois sua funcionalidade é promovida pela presença de ácidos graxos *trans*, quando se usa hidrogenação parcial, ou saturados, quando se usa mistura, fracionamento (através do uso de derivados de palma como fonte de gordura saturada) e/ou interesterificação (MENAA et al., 2013).

Contudo, a crescente rejeição às gorduras saturadas e *trans* em decorrência de sua associação com a obesidade e desordens metabólicas de diversas naturezas, tem impulsionado o desenvolvimento de alternativas às gorduras tradicionalmente utilizadas em formulações de alimentos industrializados, que costumam apresentar ótima funcionalidade tecnológica (GRAVELLE et al., 2016).

Dessa forma, o interesse comercial por novas pesquisas em lipídios destinados à alimentação vem aumentando, com 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, com o mínimo de prejuízo à funcionalidade tecnológica e à estabilidade oxidativa (BOT & FLÖTER, 2011; MCCLEMENTS et al., 2007).

O comportamento natural das gorduras em temperatura ambiente é de cristalização dos triacilgliceróis, formando um material semissólido. Esses triacilgliceróis contêm altos teores de ácidos graxos saturados de cadeia longa e/ou insaturados na conformação *trans*. Devido à possibilidade de alterar a maneira pela qual os lipídios são estruturados, os oleogéis têm grande potencial de serem substitutos das gorduras tradicionais (ROGERS, 2009).

O oleogel é uma das mais recentes alternativas para a estruturação lipídica, pois contém menor quantidade de ácidos graxos saturados e pode ser isento de ácidos graxos *trans*. 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).

A gelificação do óleo, que recentemente tem sido de grande interesse em muitas áreas como a farmacêutica, alimentícia, cosmética, petroquímica, entre outras, é a transformação de um óleo líquido em um gel com propriedades reológicas, como viscoelasticidade, espalhabilidade e firmeza, semelhantes às de uma gordura, porém com baixa quantidade de ácidos graxos saturados e livre de ácidos graxos *trans*. A definição de "gel" foi dada por Jordan Lloyd em 1926, como um produto da interação entre pelo menos dois componentes principais, uma fase líquida e um agente gelificante, e esse sistema tem propriedades mecânicas semelhantes às de um sólido (PEHLIVANOGLU et al., 2018).

O uso de óleos vegetais estruturados como opção de lipídio saudável vem mostrando resultados promissores, como no caso de oleogéis e emulsões, e ganhou importância, pois o óleo líquido é convertido em gel sem alteração do produto quanto à sua composição química. Os oleogéis são comumente relatados como uma mistura de óleos e componentes sólidos lipofílicos (agentes estruturantes) adicionados em baixas concentrações (< 10% em massa) para formar uma rede cristalina que pode reter o óleo líquido (DA SILVA et al., 2019; ZHAO et al., 2020).

Mais recentemente, os oleogéis têm recebido atenção significativa como novos materiais funcionais principalmente devido as suas propriedades viscoelásticas e boa estabilidade oxidativa, mesmo apresentando um alto nível de ácidos graxos insaturados (OH & LEE, 2020). As matérias primas de mais potencial são o óleo de soja, o óleo de girassol alto oleico (HOSO) e o óleo de palma, devido às suas propriedades de estabilidade, composição

química, importância econômica, disponibilidade e custo. O óleo de soja se destaca por sua grande importância no consumo global de óleos vegetais devido as suas qualidades nutricionais, fornecimento ininterrupto, valor econômico expressivo e alta funcionalidade, representando uma matéria prima de particular interesse para a produção de gorduras especiais (CHAVES et al., 2018).

O sistema denominado oleogel é considerado uma forma não convencional de estruturação de lipídios, em oposição à estruturação convencional, em que as propriedades macroscópicas de gorduras plásticas, como textura, conteúdo de gordura sólida e perfil de fusão, são intimamente dependentes de propriedades microscópicas, ou seja, da microestrutura cristalina dos lipídios. Considerando que lipídios comestíveis são formados em sua grande maioria por triacilgliceróis (TAGs), sua composição e distribuição de ácidos graxos ao longo da cadeia de glicerol, bem como o comportamento de cristalização destas moléculas (morfologia dos cristais, polimorfismo etc.) é o que define o comportamento da gordura como material semissólido (DA SILVA et al., 2018).

Quando um lipídio, composto por mistura complexa de TAGs, é submetido ao resfriamento, a solubilidade limitada das moléculas de maior ponto de fusão leva a eventos de nucleação, gerando pequenos cristais que crescem e interagem entre si através de forças não-covalentes, desenvolvendo uma rede cristalina tridimensional contínua. Por fim, os cristais se agregam e formam aglomerados, que por sua vez constituem estruturas maiores a partir de ligações fracas, levando a uma rede macroscópica, caracterizando o processo de estruturação convencional de sistemas lipídicos baseados em TAGs (TANG & MARANGONI, 2007).

Na estruturação não convencional, em lugar dos TAGs, a rede tridimensional é formada por um agente estruturante, cuja capacidade de gelificar um óleo depende de um equilíbrio entre a solubilidade e a insolubilidade deste agente no óleo, ou seja, ele deve ser relativamente insolúvel para que possa cristalizar ou se auto-montar[1] (*self-assembly)*, ao mesmo tempo em que deve ser relativamente solúvel, de modo que possa interagir com as moléculas do óleo. Se um agente estruturante é muito solúvel em um óleo, forma-se uma solução ao invés de um gel, se for muito insolúvel, ele não interagirá com o óleo e formará um precipitado ao invés de um

[1] De acordo com o mecanismo relacionado à estruturação dos TAGs, os agentes estruturantes podem ser classificados em dois grupos - com base nas partículas cristalinas e nos sistemas de auto-montagem (ou auto-associação). As partículas cristalinas estão associadas ao fenômeno clássico de nucleação, crescimento e estabilização da rede cristalina; enquanto nos sistemas de auto-montagem, a estruturação é promovida por um mecanismo de auto-organização molecular de seus componentes na fase orgânica. As interações eletrostáticas covalentes de Van der Waals e as ligações de hidrogênio são exemplos de forças de interação intermolecular dos agentes estruturantes que formam a rede de gel tridimensional. Componentes de estruturas moleculares e químicas semelhantes frequentemente apresentam interações positivas em relação aos fenômenos de partículas dispersas e auto-associação (CHAVES et al., 2018).

gel (CO & MARANGONI, 2012). A Figura 1 ilustra a diferença entre os sistemas convencional e não-convencional de estruturação de óleos.

Figura 1. Da esquerda para a direita: Imagens de microscopia de luz polarizada mostrando a morfologia de cristais formados por TAGs de alto ponto de fusão, MAGs (monoacilgliceróis) e cera de girassol, respectivamente. Os cristais de TAGs crescem em todas as dimensões, dando origem a formas quase esféricas, enquanto cristais de agentes estruturantes - MAGs e cera de girassol - apresentam crescimento em uma e/ou duas dimensões (1D e 2D), resultando em formas mais lineares que ajudam na formação de uma rede contínua de uma fase cristalina significativamente menor

Fonte: Patel & Dewettinck, (2016).

Ainda há poucos estudos sobre a digestibilidade dos oleogéis. Limpimwong e colaboradores (2017) investigaram os efeitos da estrutura da rede cristalina da cera de farelo de arroz no óleo de farelo de arroz, formando um oleogel, durante a digestão lipídica em ratos, comparada à margarina e ao sebo bovino. Após uma dieta rica em gordura por quatro semanas, foi constatado que os camundongos que se alimentaram do oleogel tiveram diminuição dos níveis de TAG no soro e fígado (30%), no acúmulo de tecido adiposo e colesterol total no fígado, além de aumento dos teores excretados de TAG (30%), colesterol total e ácido biliar nas fezes em comparação ao sebo e à margarina. Os autores concluíram que o oleogel não teve efeitos de antiobesidade, mas apresentou efeitos hipolipidêmicos, hipocolesterolêmicos e de proteção hepática atribuídos à estrutura da rede de cristais RBW, além dos benefícios à saúde promovidos pelo óleo de farelo de arroz.

A produção dos oleogéis é simples e de baixo custo. Outra vantagem é que, dependendo da aplicação, as propriedades estruturais e físicas de oleogéis podem ser moduladas por vários fatores, como a concentração dos agentes estruturantes, tipo de óleo vegetal e condições de processamento. Os tipos de agente estruturante e óleo são extremamente importantes para determinar as estruturas cristalinas e as propriedades físicas dos oleogéis (PATEL, 2015; ZHAO et al., 2020). Segundo Patel (2015), a gelificação é significativamente afetada pelos níveis de ácidos graxos saturados e insaturados dos óleos. Os resultados obtidos demonstraram que quando foram utilizados óleos vegetais com maior proporção de ácido graxo saturado, obtiveram-se géis de estrutura mais forte devido aos TAGs de maior ponto de fusão.

Dassanayake e colaboradores (2012) estudaram o comportamento de diferentes óleos vegetais estruturados com cera de farelo de arroz e relataram que a temperatura de fusão e cristalização da cera não foi afetada pelo tipo de óleo, enquanto a viscosidade e a textura do oleogel estavam diretamente relacionadas aos tipos de óleo.

Como parte dos esforços para reduzir os ácidos graxos saturados na dieta, a formação, a caracterização e a aplicação de oleogéis têm recebido atenção de pesquisadores e da indústria de alimentos (DEMIRKESEN et al., 2019). Além de seu potencial como substitutos totais ou parciais de gorduras *trans*/saturadas em diferentes tipos de alimentos, tais como produtos cárneos, de panificação e confeitaria, queijos processados, margarina e chocolates, os oleogéis também podem ser responsáveis por aumentar a biodisponibilidade de algumas substâncias consideradas funcionais, como licopeno, fitosteróis e vitamina E, reforçando assim mais uma aplicação promissora em alimentos (DIBILDOX-ALVARADO et al., 2004; ZETZL et al., 2012; ZETZL & MARANGONI, 2013; GÓMEZ-ESTACA et al., 2019).

2.3 Desempenho das ceras como agentes estruturantes em oleogéis

Para a produção de oleogéis, além da base lipídica (óleo), utiliza-se um ou mais agentes estruturantes, o que proporciona a formação de uma rede cristalina. As propriedades de cada gel, como viscosidade, dureza e ponto de fusão, podem variar, o que significa que é possível desenvolver diferentes produtos finais dependendo do agente estruturante e do método utilizado (ZETZL et al., 2014). Os agentes estruturantes são geralmente moléculas de baixo peso molecular e que em concentrações relativamente baixas são capazes de estruturar óleos, podendo apresentar diferentes composições químicas, tais como tri, di e monoacilgliceróis, álcoois graxos, ceras, ésteres de ceras e monoestearato de sorbitana, sendo estes usados de forma isolada ou simultânea (HUGHES et al., 2009). Macromoléculas, como polímeros, também são usados e possuem excelente capacidade gelificante. A principal representante desta classe de substâncias é a etilcelulose (GRAVELLE et al., 2016).

Muitos atributos sensoriais de alimentos (por exemplo, espalhabilidade, consistência, firmeza) dependem da rede de cristais de TAGs. Contudo, no caso dos oleogéis, existe uma certa dificuldade em prever o tipo de estrutura dos cristais dos agentes estruturantes e como eles se comportarão nas diversas proporções e condições nos oleogéis (DASSANAYAKE, et al., 2012). Esses agentes estruturantes permitem a combinação de duas fases distintas em um sistema quase homogêneo. A composição da fase contínua e dos agentes estruturantes, bem

como suas interações, determinam a estrutura do produto final e, consequentemente, suas propriedades físicas (CERDEIRA et al., 2006).

Para atuar como agente estruturante em alimentos, os materiais devem atender a alguns requisitos, como possuir moléculas com propriedades lipofílicas mas que ao mesmo tempo interajam entre si, formando redes cristalinas, exibir preferencialmente propriedades termorreversíveis, ser de origem natural, e apresentar status GRAS (DOAN et al., 2015). Uma maneira de desenvolver oleogéis com possíveis aplicações no desenvolvimento de produtos alimentícios é o uso de ceras, incluindo as ceras de carnaúba, candelilla, farelo de arroz e abelha, entre outras, que cumprem os requisitos mencionados.

Em alguns estudos, foi observado que as ceras se apresentaram como um dos agentes estruturantes mais eficientes, devido à sua capacidade de cristalizar mesmo em baixas concentrações. Sua rede cristalina está associada à sua forte capacidade de retenção de óleo (HWANG et al., 2012; PATEL et al., 2013; PEHLIVANOGLU et al., 2018; ZHAO et al, 2020).

A cera de farelo de arroz, assim como outras ceras vegetais, como a cera de carnaúba, mostrou potencial para muitas aplicações em cosméticos, produtos farmacêuticos, alimentos, polímeros e produtos de couro (WIJARNPRECHA et al., 2018). Ceras como as de girassol, abelha e farelo de arroz, em particular, chamaram a atenção da indústria alimentícia, dada a origem natural desses materiais e a possibilidade de incluí-los na formulação de produtos *clean label* (JANA & MARTINI, 2016b).

Algumas ceras (principalmente carnaúba e parafina) são usadas como revestimento comestível ou não comestível de frutas e legumes (como maçã, abacate, pimentão, melão, pepino, berinjela, toranja, limão, laranjas, maracujá, pêssego, abacaxi, abóbora, batata doce, tomate, nabo, mandioca etc.). O revestimento de frutas e legumes com cera prolonga sua vida útil, evitando a perda de umidade e protegendo-os contra pragas e patógenos (MOREAU et al., 2018).

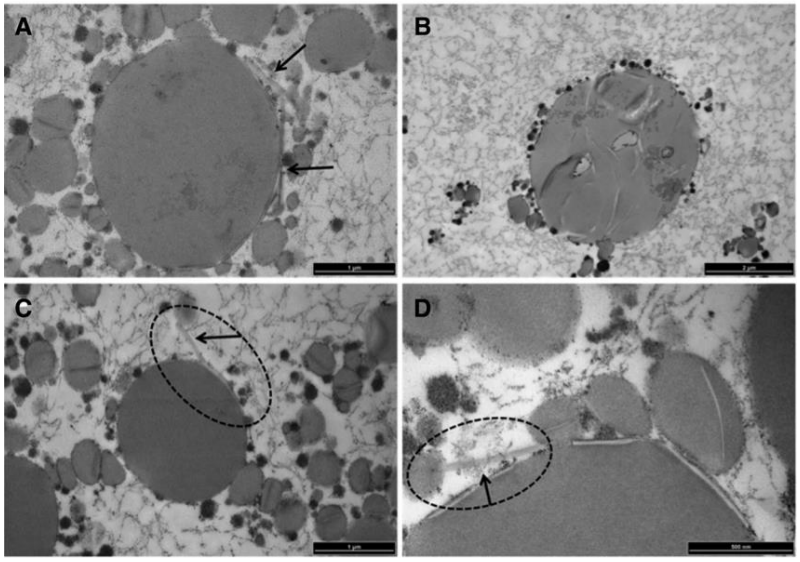
As ceras são consideradas lipídios por apresentarem comportamento apolar e serem solúveis em solventes orgânicos. São utilizadas como agentes estruturantes em oleogéis que, por sua vez, têm sido estudados por seu uso potencial como substitutos de gorduras *trans* e saturadas. O uso desses sistemas em vários produtos alimentícios vem sendo explorado e alguns estão listados na Tabela 1. Esses estudos mostraram que o comportamento de cristalização e as propriedades físicas dos diferentes oleogéis usados para aplicação em alimentos dependem fortemente do tipo de cera, bem como de sua concentração e do óleo utilizado como base lipídica (JANA & MARTINI, 2016a).

Tabela 1. Coletânea de trabalhos de pesquisa publicados nos últimos anos envolvendo aplicação de ceras como agente estruturante em alimentos.

Referência Bibliográfica	Formulação dos oleogéis	Uso em produto alimentício
Zulim Botega et al., 2013a	Óleo de girassol alto oleico e cera de farelo de arroz	Sorvete
Zulim Botega et al., 2013b	Óleo de girassol alto oleico e ceras de farelo de arroz, cadelilla e carnaúba	Sorvete
Yilmaz & Ogutcu, 2015a	Óleo de avelã e cera de abelha	Margarina
Yilmaz & Ogutcu, 2015b	Óleo de avelã, cera de abelha e cera de girassol	Cookie
Bemer et al., 2016	Combinados de óleos vegetais, cera de farelo de arroz e etilcelulose	Cream Cheese
Hwang, Singh & Lee, 2016	Óleo de linhaça, azeite de oliva, óleo de soja, cera de candelilla, cera de abelha, cera de farelo de arroz e cera de girassol	Cookie
Lim et al., 2017	Óleo de semente de uva e cera de candelilla	Assados, muffins
Kim et al., 2017	Óleo de canola e cera de carnaúba	Bolo
Silva et al., 2018	Óleo de girassol, gordura vegetal interesterificada, cera de candelilla e monoacilgliceróis	Margarina
Doan et al., 2017b	Óleo de farelo de arroz, óleo de palma e cera de girassol	Margarina
Moghtadaei, Soltanizadeh & Goli, 2018	Óleo de gergelim e cera de abelha	Hambúrguer de carne bovina
Hwang, Halliinan & Maleky, 2018	Óleo de soja, cera de farelo de arroz e cera de girassol	Queijos processados
Demirkesen & Mert, 2019	Óleo de girassol e cera de abelha	Produtos de confeitaria
Gómez-Estaca et al., 2019	Mistura salgada de azeites de oliva, linhaça e peixe, etilcelulose e cera de abelha	Patês
Oh & Lee, 2020	Óleo de soja e cera de candelilla	Noodle
Zhao et al., 2020	Óleo de gérmen de milho prensado, óleo de milho refinado e cera de farelo de arroz	Cookies
Rodríguez-Hernández et al., 2021	Óleo de cártamo alto oleico, cera de candelilla, monoglicerídeos e etilcelulose	Shortening
Conty, Theierl, & Flöter, 2021	Óleo de canola, gordura de palma, cera de girassol, etilcelulose, β-sitosterol e γ-oryzanol	Tempero pronto em tablete

As ceras são substâncias quimicamente complexas que podem conter várias classes químicas, como ésteres de cera (WEs), ésteres fenólicos, alcanos ou hidrocarbonetos (HCs), ácidos graxos livres (FFAs), álcoois graxos livres (FALs), cetonas e esteróis. Os ésteres possuem cadeias longas que, ao interagirem entre si, cristalizam, formando barreiras que aprisionam os óleos vegetais em sua rede cristalina. Esses cristais podem interferir diretamente em algumas características físicas, como o comportamento de derretimento, a elasticidade e a dureza do oleogel (HWANG et al., 2018). A Figura 2 mostra o posicionamento dos *clusters* (grupos de cristais) da cera de farelo de arroz, aprisionando óleo de girassol alto oleico. A formação dessa barreira se deve ao fato de ocorrer uma interação física entre a estrutura cristalina da cera e o óleo.

Figura 2. Micrografias de transmissão eletrônica da calda de sorvete formulada com oleogel de cera de farelo de arroz (RBW) e monooleato de glicerol como emulsificante. Os cristais de RBW podem ser vistos projetando-se para fora da membrana das gotículas de gordura (apontada por setas). Barra de escala = 1 μm (A e C), 2 μm (B), e 500 nm (D)



Fonte: Zulim-Botega e colaboradores (2013).

HCs e FFAs contribuem com a consistência e a estabilidade dos oleogéis à base de cera. Cadeias mais curtas de FFAs (<16 carbonos) resultam na cristalização das ceras a baixas temperaturas, o que pode limitar sua capacidade na aplicação de alimentos. Os FALs têm uma função importante na estruturação do óleo, entretanto, a forte ligação de hidrogênio entre os FALs de cadeia longa (> 30 carbonos) comprometem as ligações de hidrogênio entre ceras e óleo, dificultando a gelificação (DOAN et al., 2017a).

A composição das ceras vegetais é influenciada por fatores genéticos, ambientais e climáticos, como a espécie, a frequência de chuvas, a localização geográfica das culturas das

plantas, o crescimento em estufa *vs* área externa, as condições de extração das ceras, como a temperatura, o solvente usado, a fonte e o histórico do farelo. Mesmo em uma única espécie, a composição da cera também pode variar, pois também sofre alteração dependendo da data da colheita da planta (MOREAU et al., 2018; VALI et al., 2005).

Essa diversidade química dificulta uma caracterização precisa da estrutura e das propriedades das ceras vegetais, pois a presença de impurezas influencia significativamente a gelificação (BLAKE, CO & MARANGONI, 2014). Na Tabela 2 estão apresentadas as composições das ceras de farelo de arroz e de carnaúba utilizadas no estudo de Blake, Co e Marangoni (2014), segundo fornecedores, e as publicadas por Doan e colaboradores (2017a), determinadas experimentalmente.

Devido à presença de uma maior concentração de FFA e FAL, a cera de carnaúba (CBW) apresenta uma composição mais complexa comparada à de arroz (RBW, composta por 92-97% de WE), explicando assim a sua maior faixa de fusão (ZULIM-BOTEGA et al., 2013).

Tabela 2. Composição de ceras de farelo de arroz (RBW) e de carnaúba (CBW).

Componentes	Proporção (%, m/m)			
	RBW[A]	CBW[A]	RBW[B]	CBW[B]
Ésteres de ceras (WE)	92,0– 97,0	84,0– 85,0	93,40	62,05
Ácidos graxos livres (FFA)	0,0– 2,0	3,0 - 3,5	6,00	6,80
Álcoois livres (FAL)	-	2,0– 3,0	0,22	30,74
Hidrocarbonetos (HC)	-	1,5 – 3,0	0,29	0,41
Resina/outros	3,0– 8,0	6,5 – 10,0	-	-

RBW = Cera de farelo de arroz; CBW = Cera de carnaúba.
A = Fonte: Blake, Co & Marangoni (2014); B = Fonte: Doan e colaboradores (2017a).

Algumas ceras vegetais são obtidas durante a purificação e refino de óleos vegetais. A cera de farelo de arroz (RBW) é obtida por resfriamento gradual seguida por centrifugação ou filtração de óleo de farelo de arroz. A RBW apresenta faixa de fusão entre 77 e 79 °C, índice de acidez entre 3 e 8 mg KOH/g, índice de iodo entre 8 e 15 g I_2/100 g e índice de saponificação entre 80 e 90 mg KOH/g (MOREAU et al., 2018; DASSANAYAKE et al., 2009). A RBW mostrou-se promissora como agente estruturante de vários óleos (TORO-VAZQUEZ et al., 2007) e, quando comparada a outras ceras vegetais, proporcionou um dos melhores resultados, por exemplo em concentrações de 1 a 4% em óleo de canola (BLAKE, CO & MARANGONI, 2014).

Por sua vez, a cera de carnaúba é obtida pela extração com solvente da folha da palmeira brasileira *Copernicia prunifera* e está disponível comercialmente na forma de pó ou em flocos, em tons variando de amarelo a marrom, com leve odor e faixa de fusão de 80 a 85 °C (MOREAU et al., 2018; BLAKE, CO & MARANGONI, 2014). Segundo Freitas e colaboradores (2019), a cera de carnaúba é a cera vegetal mais importante e viável em termos econômicos, com ótimo potencial de aplicação e que se encontra em condições de exploração econômica. O primeiro produto obtido com a extração do material ceroso das folhas é denominado pó de carnaúba e passa a ser matéria-prima básica para a produção da cera. O Brasil tem alta produção do pó de carnaúba, sendo que a grande maioria é exportada, ou seja, o baixo nível de consumo interno mostra a possível falta de importância do uso dessa cera para a cadeia produtiva alimentar brasileira. A investigação da cera de carnaúba pode ser um incentivo para ampliar as possibilidades de aplicações dessa matéria-prima.

Segundo o fabricante da amostra utilizada neste trabalho, seu índice de acidez está entre 2 e 7 mg KOH/g, índice de iodo entre 5 e 14 g I_2/100 g e índice de saponificação entre 78 e 95 mg KOH/g. Ambas são aditivos alimentares considerados seguros pela FDA (Food and Drug Administration) e seu uso não possui limitações além de boas práticas de fabricação (HWANG, et al., 2014).

Apesar dos resultados bastante positivos apresentados por estes trabalhos, entre tantos outros, o aspecto sensorial negativo das ceras raramente é mencionado. Alguns autores simplesmente sugerem que uma análise sensorial deveria ser realizada para confirmar a aceitação do produto pelo potencial consumidor (JANA & MARTINI, 2016b). Outros parecem um tanto inconclusivos, como o de Ogutcu e Yilmaz (2015), que estudaram o enriquecimento de oleogéis à base de azeite de oliva estruturados com cera de abelha e de girassol, utilizando componentes bioativos (β-caroteno e vitaminas D_3 e E) e aromatizantes (morango, banana e manteiga). Os autores apresentam resultados de análise sensorial, mas não estabelecem limites máximos de uso para evitar problemas de aceitação das amostras, tampouco propõem estratégias para contorná-lo.

Bemer e colaboradores (2016) produziram cream cheese com oleogel de cera de farelo de arroz (RBW) e etilcelulose (EC) combinados a óleos vegetais. Quatro formulações foram desenvolvidas, duas contendo RBW e duas com EC, e comparadas com amostras comerciais. Na análise composicional, além de as amostras de oleogel mostrarem uma redução de aproximadamente 25% no teor de gordura total, as preparadas com RBW exibiram valores de dureza, espalhabilidade e viscosidade comparáveis aos da amostra do produto comercial. Estes

resultados mostraram principalmente o potencial do uso de RBW em oleogéis e o destacaram como uma alternativa saudável à gordura saturada neste tipo de aplicação.

2.4 Parâmetros de solubilidade de hansen

Oleogéis são compostos por pequenas moléculas de agentes estruturantes que inicialmente devem se auto-montar por meio de interações não covalentes específicas em objetos 1D e depois formar estruturas 3D que aprisionam o óleo líquido, formando um material semissólido. A auto-montagem molecular constrói estruturas supramoleculares unindo molécula por molécula, formando um sistema coloidal semissólido durante a cristalização lipídica (ROGERS, 2018).

A estrutura físico-química dos oleogéis depende do tipo de óleo, do agente estruturante e de sua concentração. Entre os fatores que se diferenciam estão o ponto de fusão, a morfologia do cristal e a elasticidade do material. Estas diferenças podem acontecer devido às diferentes microestruturas formadas durante a cristalização. Este fato mostra que mais pesquisas são necessárias para entender, por exemplo, o efeito da solubilidade da cera em diferentes óleos e o efeito que as microestruturas das ceras e óleos podem ter sobre a cristalização do sistema (MARTINI et al., 2015).

As interações entre agente estruturante e solvente são estabelecidas para que desempenhem um papel central na formação de oleogéis. Para entender e medir as forças de ligação entre solventes e solutos durante a sua interação, existem dois parâmetros de solubilidade, o de Hildebrand e o derivado deste, o Parâmetro de Solubilidade de Hansen (HSP), que também pode-se aplicar para agentes estruturantes. O parâmetro de Hildebrand é limitado, pois não é capaz de quantificar interações intermoleculares específicas, como o HSP. Ambos são frequentemente utilizados para prever a miscibilidade entre dois compostos, mas apenas o HSP avalia a capacidade do solvente em interagir com o soluto via dispersão ou Van der Waals (δd), momento dipolar ou polaridade (δp) e ligação de hidrogênio (δh) (ROGERS, 2018).

O componente dispersivo δd é predominante em solventes simples de baixa polaridade que estão no momento dipolo-induzido. O δp explica as interações de grupos polares no solvente incapazes de formar ligações de hidrogênio em moléculas (HANSEN, 2007).

De La Peña e colaboradores (2016) calcularam o HSP usando duas abordagens: a primeira assume que as contribuições para a dispersão, polaridade e ligação de hidrogênio podem ser subdivididas em porções maiores (isto é, ácidos graxos e ésteres metílicos de ácidos graxos), enquanto a segunda abordagem assume que os óleos vegetais são compostos por

misturas de TAGs simples em mesmas frações de massa que os ácidos graxos (p.ex., um óleo que contém 20% de ácido oleico teria 20% de TAGs do tipo OOO). Os HSPs obtidos usando as duas abordagens são comparadas com valores de referência determinados no software Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP), mas somente na segunda abordagem foram obtidos valores semelhantes.

Segundo Hansen (2007), o quadrado do parâmetro total de Hildebrand (δt) é a soma dos quadrados dos componentes δd, δp e δh, o que gera a equação de Hansen:

$$\delta t^2 = \delta d^2 + \delta p^2 + \delta h^2$$

No software HSPiP, pode-se calcular o HSP de ácidos graxos, assim como dos triacilgliceróis, através do SMILE (simplified molecular-input line-entry), da massa molecular de cada molécula e sua fração molar. Quando diferentes AGs e TAGs estão presentes na composição, deve-se considerar a porcentagem de cada molécula dentro da composição total. A Tabela 3 mostra como o software apresenta o resultado de HSP de alguns dos principais ácidos graxos. É importante observar que os HSP nem sempre são capazes de prever o resultado da gelificação, porém são um parâmetro importante que pode nortear quais seriam os melhores estruturantes para cada solvente, bem como explicar o porquê de um estruturante ser capaz de gelificar um solvente e outro não ou indicar qual apresentaria um resultado mais efetivo (ROGERS, 2018).

Gao e colaboradores (2012) também observaram que os solventes que formaram oleogel apresentaram δd dentro da estreita faixa de 14 a 20 $MPa^{1/2}$. Abaixo de 14 $MPa^{1/2}$, o solvente estaria no estado gasoso e acima de 20 $MPa^{1/2}$, no estado sólido entre 20 e 30 °C. O δd é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia de carbono, enquanto que o δh é inversamente proporcional.

Através do HSP, existe uma abordagem direcionada que pode identificar e selecionar estruturantes novos e de grau alimentício quando comparados com estruturantes conhecidos de diferentes energias coesivas. O conceito de densidade de energia coesiva foi aprimorado por Hansen em 1967, fazendo referência à quantidade de energia necessária para a coesão total das moléculas, relacionando os diferentes tipos de interação intermolecular (δd, δp, δh).

No HSP, também se segue a lógica citada por Co e Marangoni (2012) sobre a formação de gel: se um agente estruturante é muito solúvel em um óleo, forma-se uma solução ao invés de um gel; se for muito insolúvel, ele não interagirá com o óleo e formará um precipitado ao invés de um gel.

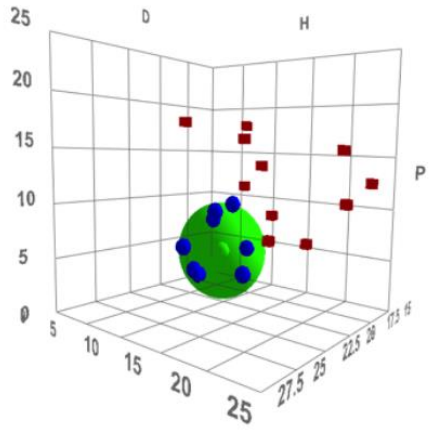
Tabela 3. Parâmetros de Solubilidade de Hildebrand (δt) e Parâmetros de Solubilidade de Hansen (δd, δp, δh) determinados respectivamente pela equação e o Software HSPiP, para ácidos graxos saturados e insaturados.

Ácidos graxos saturados					Ácidos graxos insaturados				
Número de carbonos: duplas ligações	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	Número de carbonos: duplas ligações	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t
4:0	16,0	6,5	12,9	21,6	16:1	16,5	3,4	6,4	18,0
5:0	16,0	6,0	11,9	20,8	16:3	17,1	3,2	7,2	18,8
6:0	16,1	5,5	11,1	20,3	18:1	16,5	3,1	5,7	17,7
7:0	16,1	5,2	10,3	19,8	18:2	16,8	3,1	6,2	18,2
8:0	16,1	5,1	9,5	19,4	18:3	17,0	3,2	6,5	18,5
9:0	16,2	4,4	8,7	18,9	18:4	17,3	2,9	6,8	18,8
10:0	16,2	4,2	8,3	18,7	20:1	16,6	2,6	5,3	17,6
11:0	16,2	4,1	7,9	18,5	20:2	16,8	2,6	5,7	17,9
12:0	16,2	4,0	7,4	18,3	20:3	17,0	3,2	6,5	18,5
13:0	16,3	3,6	6,8	18,0	20:4	17,2	2,8	6,5	18,6
14:0	16,3	3,4	6,6	17,9	20:5	17,4	2,9	6,7	18,9
15:0	16,3	3,3	6,3	17,8	21:5	17,4	2,6	6,3	18,7
16:0	16,3	3,4	6,0	17,7	22:1	16,5	2,7	4,8	17,4
17:0	16,3	3,0	5,6	17,5	22:4	17,2	2,4	6,0	18,4
18:0	16,3	3,3	5,5	17,5	22:5	17,4	2,5	6,2	18,6
19:0	16,3	2,8	5,2	17,3	22:6	17,6	2,5	6,6	19,0
20:0	16,3	2,9	5,0	17,3	24:1	16,5	2,3	4,5	17,3
21:0	16,3	2,6	4,7	17,2	24:4	17,1	2,4	5,5	18,1
22:0	16,3	2,5	4,6	17,1	24:6	17,5	2,3	6,0	18,6
23:0	16,3	2,5	4,5	17,1					
24:0	16,2	2,6	4,3	17,0					
25:0	16,3	2,3	4,0	16,9					

Esse fato é representado graficamente no software Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) em regiões específicas, delimitadas pela junção dos resultados de δd, δp e δh, e ilustradas por esferas 3D. A esfera representa um conjunto de compostos que têm um mesmo comportamento: solúveis, insolúveis ou gel, resultados de análises experimentais. Para a formação de gel, os HSPs do solvente e do estruturante não podem estar muito próximos dentro do espaço de Hansen, pois formariam soluções, mas também não podem estar muito distantes, pois formariam precipitados, devendo ocupar uma área intermediária do gráfico 3D. Raynal e Bouteiller (2011) avaliaram o comportamento de gelificação e perceberam que, com poucas exceções, o HSP do solvente e do estruturante eram semelhantes.

A Figura 3 foi produzida pelo software HSPiP e exemplifica os espaços delimitados de cada grupo. Os pontos azuis são os solventes gelificados que formam a esfera de gelificação verde e os pontos vermelhos representam todos os solventes que não gelificaram.

Figura 3. Gráfico 3D do espaço de Hansen que ilustra os parâmetros δd, δp e δh para amida hidroxiesteárica C12 (LMWG) como agente estruturante e 21 solventes diferentes



Fonte: Bonnet e colaboradores (2014).

Hansen determinou a equação da distância que mede o raio (R) entre os HSPs (δt) dos solventes e dos solutos dentro do espaço de Hansen, sendo importante para formar as esferas no HSPiP e para comparar o grau de interação entre as substâncias testadas:

$$R = \sqrt{(4 \times (\delta d2 - \delta d1)^2 + (\delta p2 - \delta p1)^2 + (\delta h2 - \delta h1)^2)}$$

Onde:

R = raio de distância entre o HSP do solvente e o HSP do estruturante;

δd1; δp1; δh1 = parâmetros do solvente;

δd2; δp2; δh2 = parâmetros do agente estruturante.

Para este estudo, a importância do HSP é a de quantificar a energia de ligação entre o óleo de soja e os agentes estruturantes RBW e CBW. Assim, será possível comparar as forças de ligação entre os oleogéis de diferentes agentes estruturantes e de mesmo agente, porém com diferentes concentrações, além de conferir se os resultados experimentais da análise de textura condizem com os resultados do HSP.

2.5 Cream cheese

O cream cheese é uma emulsão láctea de óleo em água e seu processo inclui operações comuns e muito utilizadas na indústria de laticínios: tratamento térmico, acidificação por cultura láctea e homogeneização. É um tipo muito popular de queijo fresco especialmente na América do Norte, Ásia e Oceania. Especificamente na América do Norte, o cream cheese é um dos queijos macios mais consumidos e é frequentemente usado como ingrediente alimentar em muitas receitas caseiras e industriais (PHADUNGATH, 2005). Este produto não precisa de amadurecimento, ou seja, pode ser consumido imediatamente após a produção e resfriamento. Também conta com a vantagem de ser estável por pelo menos três meses em temperaturas entre 4 e 8 °C, portanto, é adequado para estudos sensoriais (COUTOULY et al., 2014).

Os cream cheeses podem ser classificados basicamente em dois tipos, com base nos diferentes teores de gordura na mistura inicial ou na composição final. Estes são o double-cream cheese, com 9 a 11% de teor de gordura na mistura inicial, e o single-cream cheese com 4,5 a 5% de teor de gordura na mistura inicial (GUINEE et al., 1993).

Segundo o Codex Alimentarius (WHO/FAO, 2012), o cream cheese é um queijo macio, espalhável em temperatura ambiente ou refrigerado (7 a 20 °C), não maturado e sem casca, de cor branca próximo ao amarelo claro, textura suave, levemente escamoso, com acidez levemente lática, sabor e aroma diacetilados e alta umidade. Pode ser consumido como acompanhamento de saladas, sanduíches, ou como ingrediente de diversas receitas. Alguns defeitos que este produto pode apresentar são olhaduras, sabores desagradáveis, como amargo, sulfeto, levedura e não natural. A textura do produto não deve conter grumos ou manchas, e não deve mostrar nenhuma indicação de rachaduras ou securas. A publicação do *Codex Alimentarius* promoveu a padronização do cream cheese como um produto que deve apresentar pelo menos 25% de gordura no extrato seco, sem limite máximo, umidade de no mínimo 67% no extrato desengordurado e extrato seco de no mínimo 22% (WHO/FAO, 2012).

O USDA (1994) estabeleceu limites para a classificação dos cream cheeses, sendo que o pH do produto tradicional deve estar entre 4,4 e 4,9, o do cream cheese com gordura reduzida

entre 4,4 e 5,1 e o do light entre 4,4 e 5,2. Quanto ao teor lipídico total, o produto final tradicional deve conter no mínimo 27%, enquanto o produto com gordura reduzida deve apresentar entre 20% e 16,5% e o light no máximo 16,5%. Quanto ao teor de umidade, o tradicional deve apresentar valor inferior a 55% e o com gordura reduzida e light não mais que 70%. O teor de sal não deve ser superior a 1,4% para nenhum dos cream cheeses.

Na Inglaterra, o teor de gordura deve ser de 45 a 65%; valores acima são considerados double ou triple cream cheese. No Canadá deve ser de no mínimo 30% de gordura e na França há ainda a classificação triple cream que deve apresentar pelo menos 75% de gordura em base seca (PHADUNGATH, 2005; SANCHEZ et al., 1996).

A legislação brasileira não regulamenta o cream cheese, logo, a padronização das amostras deste projeto será feita com base na legislação americana. Será utilizada uma composição baseada no *Codex Alimentarius* com mínimo de 25% de gordura no extrato seco e pH final de ~4,8.

2.6 Análise sensorial

A avaliação sensorial é uma técnica utilizada para evocar, medir, analisar e interpretar as respostas dos seres humanos a quaisquer produtos, percebidos pelos sentidos da visão, olfato, tato, paladar e audição (SIDEL & STONE, 1993). A análise sensorial pode ser aplicada a uma gama de produtos, incluindo alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos, de limpeza, papel, tecidos, tabaco, automóveis etc.

Dentre os métodos de avaliação sensorial podemos destacar a **análise descritiva**, na qual um painel de analistas treinados é formado para descrever a intensidade de diferentes atributos sem avaliar a preferência entre os produtos. A análise descritiva fornece resultados analíticos. A indústria de alimentos tem cada vez mais o desafio de atender às expectativas do consumidor e os métodos sensoriais descritivos permitem a identificação, a descrição e a quantificação dos aspectos sensoriais de um alimento comercial, o que auxilia as marcas na definição do seu posicionamento estratégico de mercado. Esses métodos são utilizados para desenvolver novas fórmulas, controlar a qualidade e identificar se o produto sofre alterações sensoriais quando há mudança de ingredientes ou quando é estocado (ALCANTARA & FREITAS-SÁ, 2018). Os **testes afetivos**, também denominados testes de aceitação, são submetidos a um grande número de provadores (consumidores em geral ou público alvo do produto) e têm como resultado a aceitação ou não do produto. Por sua vez, os **testes de discriminação**, muitas vezes referidos como testes de diferença, são projetados para medir a

probabilidade de que dois produtos sejam perceptivelmente diferentes. Este teste é geralmente melhor como uma ferramenta de triagem de amostras, pelo alto risco de que as amostras possam ser ligeiramente diferentes quando nenhum resultado de diferença for encontrado.

Existem poucos estudos que abordam a análise sensorial de cream cheeses. A maior parte dos estudos avalia mudanças ocorridas nos atributos sensoriais de produtos alimentícios em função de alterações em formulações ou processos de produção (WENDIN et al., 2000; JEON et al., 2012; COUTOULY et al., 2014; BAHRAMI et al., 2015; BEMER et al., 2016). A metodologia mais comum das análises sensoriais é a análise descritiva quantitativa (WENDIN et al., 2000; BRIGHENTI et al, 2008; JEON et al., 2012).

Foi realizado um estudo, presente no Anexo C, que compara cream cheeses comerciais por análise sensorial com o objetivo de compreender as preferências dos seus consumidores, realizando uma sequência de testes sensoriais. Adicionalmente foram feitas análises de textura a fim de comparar os resultados deste estudo com os cream cheeses produzidos com oleogéis.

2.7 Regulamentação para aditivos no brasil

Um ponto que não pode deixar de ser mencionado no contexto dos oleogéis é a regulamentação de aditivos, considerando que os agentes estruturantes são muitas vezes classificados como tal e, portanto, as concentrações em que podem ser utilizados são limitadas pelos órgãos responsáveis. Além disso, o consumidor vem se tornando mais consciente da relação alimentação *vs* saúde e muitos já desenvolveram o hábito de ler rótulos e fazer suas escolhas baseadas nas informações contidas neles.

No Brasil, em 1923, foi criado o Regulamento do Departamento Nacional de Saúde (RDNS), pelo Ministério da Justiça e Negócios Interiores, com mais de mil artigos sobre higiene de alimentos (BRASIL, Decreto n. 16.300, de 31 de dez. de 1923). Através das pesquisas, descobertas, aprimoramento e inovação tecnológica, a indústria de alimentos brasileira passou por mudanças significativas desde os anos 50 em seus métodos e produtos. Com a finalidade de proporcionar um produto com melhores propriedades sensoriais e maior validade, intensificou-se cada vez mais a procura e o uso de aditivos naturais e artificiais. Houve a necessidade de regulamentar o uso e o limite máximo de cada aditivo, devido às consequências negativas que poderiam trazer à saúde dos consumidores (POLÔNIO & PERES, 2009).

O Decreto Lei n° 986, de 21 de outubro de 1969, caracteriza todo aditivo intencional como “qualquer substância ou mistura, dotada ou não de valor nutritivo, adicionada com a finalidade de impedir alterações, manter, conferir ou intensificar seu aroma, cor e sabor, e

modificar ou manter seu estado físico geral, ou exercer qualquer ação exigida para uma boa tecnologia de fabricação do alimento". A função da regulamentação do uso de aditivos é de apresentar os alimentos em que podem ser aplicados e os limites máximos deste uso.

Entre os agentes estruturantes utilizados neste trabalho, não há limite estabelecido para o uso da cera de farelo de arroz e da cera de carnaúba pela FDA nos Estados Unidos (FDA, 2017; 2018b). A FDA concluiu que o uso da cera de farelo de arroz, que é uma cera estruturalmente menos complexa comparada à cera de carnaúba, poderia ser similarmente aprovada. No Brasil, a ANVISA estabelece o limite para o uso de cera de carnaúba em 0,01% da formulação com função glaceante (RDC Nº 8, 2013) e *quantus satis* como agente lubrificante, de moldagem ou desmoldagem (RDC Nº 27, 2009). O Decreto n° 3.029 torna o uso do farelo de arroz possível na indústria alimentícia, colocando-o como coadjuvante de tecnologia com suas respectivas funções para produtos de frutas e de vegetais e agente de clarificação, filtração e floculação (Decreto n. 3.029, de 16 de abril de 1999).

Ainda, segundo a ANVISA, "para que um aditivo alimentar ou coadjuvante de tecnologia seja aprovado no Brasil, são consideradas referências internacionalmente reconhecidas, como o Codex Alimentarius, a União Europeia e, de forma complementar, a FDA. Esse critério é estabelecido pela legislação brasileira – Portaria SVS/MS n. 540/1997 – e pelo MERCOSUL – GMC/RES. N° 52/98".

O uso de ceras como agentes estruturantes em oleogéis ainda não está regulamentado.

2.8 Estudo de cream cheeses comerciais: *"Sensory characterization of commercial cream cheese by the consumer using Check-All-That-Apply (CATA) questions"*

Foi realizado um estudo de cream cheeses comerciais durante o estágio de dois meses na North Carolina Agricultural and Technical State University (A&T), sob a supervisão da Professora Dra. Roberta Claro da Silva e de acordo com as diretrizes do Conselho de Revisão Institucional da Universidade A&T sobre os Seres Humanos. Este estudo foi publicado na revista *Journal of Sensory Studies* em abril de 2021, em formato de artigo regular. Cinco marcas de cream cheeses passaram por análises sensoriais e de textura para entender a preferência do consumidor e caracterizar o produto.

A análise sensorial foi composta por três fases, sendo estas: teste Duo-Trio para a seleção dos provadores, quatro reuniões de grupo focal para a escolha dos atributos sensoriais que melhor definem os cream cheeses, e o Check All That Apply (CATA), que utiliza os atributos escolhidos pelo grupo focal, cuja metodologia ainda não foi aplicada em cream cheeses em

outros trabalhos disponíveis na literatura da área. O CATA é o principal método do estudo e o mais adequado para entender o consumidor e coletar informações sobre sua percepção, pois permite a escolha de todos os atributos possíveis na descrição do produto a partir de uma lista apresentada (ALCANTARA & FREITAS-SÁ, 2018).

A metodologia utilizada na análise de textura dos produtos comerciais será a mesma na caracterização das diversas formulações de cream cheeses: quatro com oleogéis, uma com gordura do leite e uma com óleo sem agente estruturante.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Diante deste cenário, este projeto propôs aplicar as ceras de arroz e carnaúba (como agentes estruturantes) na estruturação do óleo de soja (como base lipídica) em baixas concentrações para assim avaliar as propriedades físico-químicas dos oleogéis, viabilizar a capacidade destes oleogéis como ingredientes em cream cheese zero *trans/low sat* e comparar o produto da aplicação com uma amostra comercial.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Preparar oleogéis estruturados com ceras de arroz e carnaúba em diferentes concentrações (como agentes estruturantes), utilizando óleo de soja (como base lipídica);
- ✓ Determinar propriedades físico-químicas dos oleogéis, selecionando os mais adequados para utilização em uma formulação de cream cheese zero *trans/low sat*;
- ✓ Selecionar um cream cheese comercial, a partir de análises sensoriais realizadas com consumidores, para usá-lo como referência nas análises das formulações produzidas com oleogéis;

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

Óleo de soja refinado (SBO), adquirido no comércio local, foi utilizado como base lipídica para o preparo dos oleogéis, que foram estruturados por ceras de farelo de arroz (RBW) e carnaúba (CBW) doadas pela Aboissa Commodity Brokers e pela Indústria Química Anastácio, respectivamente. A ghee (MF), fabricada por Ghee Me More - Brasil, rica em ácidos graxos saturados, adquirida no comércio local, foi utilizada como base lipídica para a formulação controle de cream cheese. Para a estabilização da fase aquosa, foram utilizadas as gomas Xantana 80 e Guar 250 doadas pelo fabricante (Danisco, Brasil). Para a acidificação do sistema, foi utilizada a cultura láctea lática tipo "O" (*Lactococcus lactis* subsp. *lactis* e *Lactococcus lactis* subsp. *cremoris*), doada pela SACCO Brasil. Os demais materiais são o leite desnatado e sal de cozinha adquiridos no comércio local.

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização da matéria-prima

- *Composição em ácidos graxos do óleo de soja*

O preparo de ésteres metílicos de ácidos graxos foi executado segundo Menezes e colaboradores (2013), visando à análise por cromatografia em fase gasosa das amostras de óleo. A análise foi realizada em triplicata, em cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 430 GC, equipado com injetor automático, detector de ionização de chama e "Varian's Galaxie Chromatography Software", ilustrado na Figura 4. Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida SP-2560 (Supelco, USA), com 100 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e contendo 0,2 µm de polietilenoglicol em seu interior. As condições foram: injeção split, razão de 50:1; gás de arraste: hélio, à vazão de 1,5 mL/min; gás make-up: hélio, a 30 mL/min; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do detector: 280 °C. O forno foi mantido inicialmente a 140 °C por 5 min e, então, aquecido a 4°C/min até 240 °C e mantido isotermicamente por 40 min.

Figura 4. Cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 430 GC, utilizado na determinação da composição em ácidos graxos do óleo de soja.

A composição qualitativa do óleo de soja foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos e por normalização de área, sendo expressa como porcentagem em massa.

- *Composição em triacilgliceróis do óleo de soja*

A partir da composição em ácidos graxos, foi determinada a composição em triacilgliceróis pelo software Integrated Bio Sourced Search (IBSS) desenvolvido por Heintz e colaboradores (2014). Nos resultados estão apresentados os TAGs do óleo de soja (SBO) e os de um óleo de referência, com finalidade comparativa.

- *Comportamento térmico e ponto de fusão das matérias primas*

Os comportamentos de fusão do óleo e das ceras foram estudados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em Analisador Térmico Perkin-Elmer, modelo DSC 4000 (Perkin-Elmer, Waltham, EUA), ilustrado na

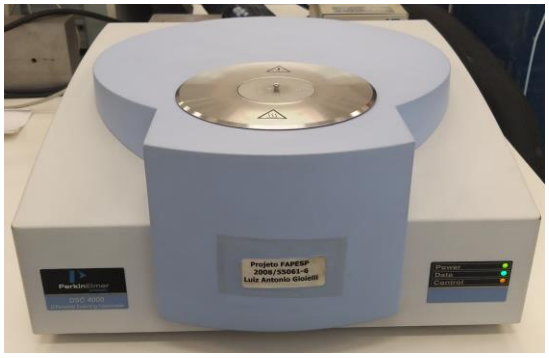
Figura 5. As amostras foram pesadas em aproximadamente 5 mg, colocadas em células de alumínio e em seguida, hermeticamente fechadas (recipiente BO14-3017 e tampa BO14-3003, Perkin-Elmer). Para o óleo de soja, foi utilizada programação de temperatura segundo método Cj 1-94 da AOCS (AOCS, 2009) a seguir:

- isoterma de 80 °C por 10 minutos para a completa destruição dos núcleos de cristais de gordura;
- resfriamento até -60 °C à velocidade de 10 °C/min;
- isoterma à temperatura de -60 °C por 30 minutos para estabilização da estrutura cristalina;
- aquecimento até 80 °C à velocidade de 5 °C/min;
- isoterma a 80 °C por 5 min.

Para as ceras foi aplicado o mesmo método, com uma alteração na programação de temperatura máxima (inicial e final), de 80 °C para 120 °C, já que as ceras são materiais de alto ponto de fusão (50 - 80 °C) e cristalizam rapidamente quando colocadas em temperatura ambiente (TORO-VAZQUEZ et al., 2007).

O tratamento de dados foi realizado pelo programa Pyris (Perkin-Elmer) e as curvas de fusão foram analisadas quanto ao início (*onset*) e final (*end*) dos eventos, temperatura dos picos (*peak*) e entalpia (ΔH). As amostras foram analisadas em triplicata e apresentadas em médias com desvio padrão.

Figura 5. Analisador térmico Perkin-Elmer, modelo DSC 4000 (esquerda) e resfriador Intracooler SP (direita) acoplado ao analisador térmico, utilizados na determinação do comportamento e ponto de fusão das amostras.



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

➢ *Índices de iodo e saponificação do óleo de soja*

O índice de iodo (IV, do inglês *Iodine Value*) de um óleo é uma propriedade química que reflete o grau de insaturação dos ácidos graxos que o compõem. O iodo se relaciona com as moléculas de ácidos graxos através da insaturação da cadeia. Quanto mais centigramas de iodo forem absorvidos por grama de óleo, maior é a insaturação deste (GUNSTONE, 2008). O índice de iodo foi calculado de acordo com o Método Cd 1c-85, segundo normas da American Oil Chemists' Society (2017), a partir da equação a seguir.

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

O índice de saponificação (SV, do inglês *Saponification Value*), por sua vez, está relacionado ao tamanho médio das cadeias destes ácidos graxos. Quanto maior o tamanho da cadeia do ácido graxo, menor é o índice de saponificação (GUNSTONE, 2008). O índice de saponificação do óleo foi calculado de acordo com a equação a seguir, disponível no Método Cd 3a-94 das normas da American Oil Chemists' Society (2017).

$$SV = \frac{3 * 56{,}1 * 1000}{[(Mm\,wt * 3) + 92{,}09] - (3 * 18)}$$

Onde:

Mm wt = Massa molar média dos ácidos graxos;

56,1 = Massa molar de KOH;

92,09 = Massa molar do glicerol;

18 = Massa molar da água.

➢ *Índice de acidez do óleo de soja*

O índice de acidez do óleo foi determinado em triplicata por titulação. Utilizou-se a solução de NaOH 0,1 N, segundo método oficial da AOCS Ca 5a-40 (2017). O índice de acidez corresponde à quantidade (em mg) de base NaOH necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em1 g de gordura.

➢ *Parâmetro de Solubilidade de Hansen (HSP) do óleo de soja*

Foi aplicado o método de La Peña-Gil e colaboradores (2016), que calcularam o HSP do óleo de soja através do software HSPiP (4th Edition, v.4.1.07) alimentado com a composição

em ácidos graxos do óleo, o grupo molecular dos TAGs, seus SMILES e peso molecular. SMILES (*simplified molecular input line entry specification*) é um sistema que pode representar moléculas através de uma notação linear de caracteres que representa os elementos correspondentes às fórmulas esqueléticas das moléculas. No presente trabalho, o software IBSS foi utilizado para o cálculo dos HSPs junto da composição em ácidos graxos do óleo de soja, o grupo molecular dos TAGs, seus SMILES e massa molecular. Após definir os parâmetros δd, δp e δh, foi utilizada a equação de Hansen para calcular o δt.

Com finalidade comparativa, foi calculado o δt de um óleo de soja de referência através de sua composição em TAGs reportada por Gunstone e colaboradores (2007).

- *Parâmetro de Solubilidade de Hansen das ceras de farelo de arroz e carnaúba*

O HSP foi calculado a partir da composição química das ceras de carnaúba e de farelo de arroz publicada por Doan e colaboradores (2017a), cuja análise foi realizada por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) equipada com Detector UV-vis e detector evaporativo de dispersão de luz (Tabela 2). Nessa análise foram detectados os quatro principais grupos lipídicos das ceras, sendo estes os ésteres (WEs), os ácidos graxos livres (FFA), os álcoois graxos livres (FALs) e os hidrocarbonetos (HCs). Uma segunda análise da composição das ceras realizada por esses autores foi a identificação do comprimento da cadeia dos seus componentes químicos através de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os pesquisadores observaram que componentes de cadeia curta, componentes insaturados e componentes de cadeia ímpar estavam presentes em quantidades muito baixas, indicando que a porção dos ácidos graxos consistia em grande parte de componentes com cadeias entre 16 e 32 átomos de carbono. Os valores dos hidrocarbonetos graxos e componentes menores foram desconsiderados por estarem presentes numa porção muito baixa na composição de ambas as ceras e os valores foram renormalizados.

Para o cálculo do HSP das ceras, foram necessários os SMILES dos FFAs, FALs e WEs. A composição renormalizada das ceras quanto a FFA, FAL e fração de WE, quantificada na Tabela 4, representam respectivamente 6,02%, 0,22%, 93,76% na RBW e 6,83%, 30,84% e 62,31% na CBW. Nesta tabela foram acrescentadas a proporção de cada ácido graxo no total e a sua massa molar, informações indispensáveis para o cálculo dos δd, δp e δh. O δt foi calculado segundo a equação de Hansen.

Tabela 4. Resultados analíticos obtidos por Doan e colaboradores (2017a) de ácidos graxos livres (FFA) e álcoois graxos livres (FAL), porções de ácido graxo de éster (Fração de FA) e porções de álcool graxo de ésteres (Fração de FAL) das ceras de farelo de arroz (RBW) e cera de carnaúba (CBW). Os resultados apresentados em azul foram calculados a partir dos dados de Doan e colaboradores (2017a). A massa molar das subst6ancias foi obtida no PubChem.

Grupo Molecular	**RBW**		**CBW**		**Massa Molar (g/mol)**
FFA	% no grupo molecular	% no total	% no grupo molecular	% no total	
C16	22,92	1,38	18,43	1,26	256,4
C18	6,12	0,37	20,27	1,38	284,5
C20	9,60	0,58	12,05	0,82	312,5
C22	19,34	1,16	7,16	0,49	340,6
C24	31,28	1,88	17,64	1,20	368,6
C26	3,71	0,22	7,03	0,48	396,7
C28	3,69	0,22	12,06	0,82	424,7
C30	3,35	0,20	5,36	0,37	452,8
FAL	% no grupo molecular	% no total	% no grupo molecular	% no total	
C24	26,04	0,06	/	/	354,7
C26	26,91	0,06	/	/	382,7
C28	16,63	0,04	6,59	2,03	410,8
C30	15,84	0,03	14,39	4,44	438,8
C32	9,75	0,02	67,50	20,83	466,9
C34	4,84	0,01	11,53	3,56	494,9
WE	% no grupo molecular	% no total	% no grupo molecular	% no total	
FA					
C16	9,47	4,44	18,39	5,73	284,5
C18	5,45	2,56	20,25	6,31	312,5
C20	25,18	11,81	19,43	6,05	340,6
C22	29,35	13,76	14,79	4,61	368,6
C24	30,54	14,32	27,15	8,46	256,43
FAL					
C18	3,00	1,41	15,39	4,79	270,5
C22	7,42	3,48	3,46	1,08	326,6
C24	31,58	14,80	4,06	1,26	354,7
C26	25,66	12,03	1,94	0,61	382,7
C28	14,69	6,88	3,54	1,10	410,8
C30	11,96	5,61	13,43	4,19	438,8
C32	5,69	2,67	58,17	18,12	466,9
Total		100%		100%	

Fonte: adaptado de Doan e colaboradores (2017a).

➢ *Distância entre o HSP do SBO e os HSPs das ceras CBW e RBW*

Após determinar as forças de coesão δd, δp, δh do óleo de soja e das ceras, foi possível calcular o raio (R) entre o δt do solvente e de cada um dos solutos pela equação da distância, apresentada abaixo.

$$R = \sqrt{(4 \times (\delta d2 - \delta d1)^2 + (\delta p2 - \delta p1)^2 + (\delta h2 - \delta h1)^2)}$$

Onde:

R = raio de distância entre o HSP do solvente e o HSP do estruturante

δd1; δp1; δh1 = parâmetros do solvente

δd2; δp2; δh2 = parâmetros do agente estruturante

4.2.2 Planejamento experimental e preparo dos oleogéis

Neste estudo, foi utilizado o planejamento experimental apresentado na Tabela 5. Todas as amostras de oleogéis foram analisadas quanto ao comportamento térmico e ponto de fusão, textura e capacidade de retenção de óleo. A descrição detalhada dos métodos para a caracterização dos oleogéis está apresentada no item 4.2.2.1.

Tabela 5. Planejamento experimental para estudo do desempenho das ceras e suas respectivas concentrações em oleogéis à base de óleo de soja (SBO).

Identificação da amostra	Concentração (%, m/m)	Tipo de cera
CBW3	3,0	Carnaúba
CBW6	6,0	Carnaúba
RBW2	2,0	Farelo de arroz
RBW4	4,0	Farelo de arroz

Os quatro oleogéis foram preparados em recipientes de vidro pelo aquecimento da base lipídica a 100 °C seguido da adição do agente estruturante na concentração estipulada. As misturas foram mantidas em temperatura constante, sob agitação por agitador magnético IKA RCT basic e IKA Works USA durante 15 min e cada amostra foi dividida em 5 béqueres de 50 mL. Em seguida, foram armazenadas em refrigerador comum a 5 °C (ROGERS, WRIGHT & MARANGONI, 2008).

4.2.2.1 Caracterização dos oleogéis

➢ *Análise de textura dos oleogéis*

As amostras de oleogéis foram analisadas em quintuplicata por um teste de penetração única com cone acrílico de 45° utilizando um analisador de textura *TA.XT Plus (Stable Micro Systems, EUA*), ilustrado na Figura 6. As análises foram realizadas às temperaturas de 5 a 35 °C, com intervalos de 5 °C.

Figura 6. Texturômetro TA.XT Plus com probe acrílico de formato cônico e ângulo de 45°, utilizado na determinação da consistência dos oleogéis.

As amostras contidas em béqueres de 50 mL foram fundidas a 100 °C e mantidas nessa temperatura por 30 minutos. Foram devidamente agitadas com um bastão de vidro e em seguida condicionadas em estufa a 20 °C, onde permaneceram por 24 h. Após esse período, foram transferidas para outra estufa à temperatura de análise, onde permaneceram por 24 h. O procedimento foi realizado nas seguintes condições: distância da penetração = 10 mm; velocidade = 2 mm/s; tempo = 5 s (RODRIGUES et al., 2004). Nas amostras em que houve penetração do cone maior que 10 mm, as medições foram desconsideradas, representadas na tabela pelo valor 0 (zero). A consistência das amostras foi calculada a partir da seguinte equação, proposta por Haighton (1959):

$$C = K.\frac{W}{p^{1,6}}$$

Onde:

C = consistência (yield value) (gf/cm^2)

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

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

p = profundidade de penetração (0,1 mm)

- *Estabilidade ao aprisionamento de óleo*

Para análise da estabilidade quanto ao aprisionamento de óleo na estrutura dos oleogéis (OBC, do inglês *Oil Binding Capacity*), foi utilizado o método proposto por Da Pieve e colaboradores (2010), realizado em quintuplicata. Tubos Eppendorf de 2 mL vazios foram identificados, pesados e em seguida preenchidos com 1,5 mL de cada amostra de oleogel previamente fundida a 100 °C. Os tubos contendo as amostras foram então pesados novamente e mantidos a 20 °C por 48 h. Em seguida, foram centrifugados a 10.000 RPM por 15 min a 20 °C, sendo a centrífuga previamente acondicionada a esta temperatura. Inicialmente (tempo T1), os tubos foram invertidos sobre papel filtro, onde permaneceram por 3 minutos, permitindo a drenagem do óleo liberado. Em seguida, os tubos foram invertidos sobre papel filtro e pesados novamente em mais dois períodos, 30 minutos (T2) e 5 dias (T3), de modo a permitir a avaliação do aprisionamento de óleo das amostras ao longo do tempo.

Durante toda a análise, as amostras foram mantidas a 20 °C. Por fim, os valores de OBC foram calculados a partir da seguinte equação, conforme Yilmaz e Ogutcu (2014). A Figura 7 mostra os tubos vertidos sobre o papel filtro antes da pesagem.

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

Onde:

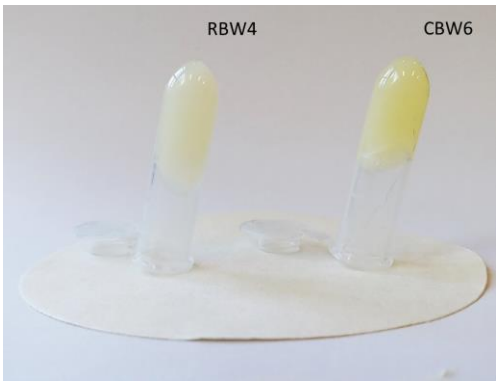
OBC = estabilidade à retenção de óleo (%, m/m)

a = massa dos tubos Eppendorf vazios (g);

b = massa dos tubos contendo 1,5 mL de amostra (g);

c = massa dos tubos contendo amostra após a centrifugação (g).

Figura 7. Determinação da capacidade de retenção de óleo. Tubos Eppendorf vertidos sobre papel filtro, contendo os oleogéis de óleo de soja com cera de farelo de arroz a 4% (RBW4) e cera de carnaúba a 6% (CBW6).



- Comportamento térmico e ponto de fusão dos oleogéis

O comportamento térmico e o ponto de fusão dos oleogéis foram analisados conforme descrito no item 4.2.1.

4.2.3 Formulação e produção do cream cheese

Inicialmente foi preparado aproximadamente 1 kg de uma cultura láctea com leite desnatado (11%), água destilada (88,9%) e cultura tipo "O" *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* e *Lactococcus lactis* subsp. *cremoris* (0,1%), misturada com agitação manual moderada em um béquer. A mistura foi mantida em estufa a 30 °C por 8 horas para multiplicar a quantidade de microrganismos. Esta cultura láctea foi utilizada para produzir uma massa base de cream cheese fermentada. Para a acidificação da massa, a cultura láctea foi adicionada ao leite desnatado em uma proporção em massa de 1:9, respectivamente, em temperatura ambiente e a mistura foi mantida em estufa a 30 °C por aproximadamente 10 horas. Foram coletadas amostras para o controle analítico de pH realizado com phmetro (Orion Star A211, Thermo Scientific) em intervalos de 30 minutos nas primeiras horas e em intervalos de 15 minutos nas últimas horas, como mostra a Figura 8.

Figura 8. Controle analítico de pH de amostra da massa base de cream cheese.

Ao atingir pH 4,8, atingiu-se o final do processo de acidificação e então foi feito o corte do gel sob aquecimento lento e agitação moderada até a massa atingir 54 °C. Em seguida, a massa foi dessorada em tecido musseline e mantida em câmara fria (4 - 7 °C) por 18 horas, como mostra a Figura 9.

O soro foi descartado e a massa dessorada foi pasteurizada a 75 °C por 30 minutos em agitador Thermomix TMS-1 na velocidade 4 (~3.600 rpm). A massa foi mantida em freezer (-23 °C) por três dias até o momento da incorporação das bases lipídicas.

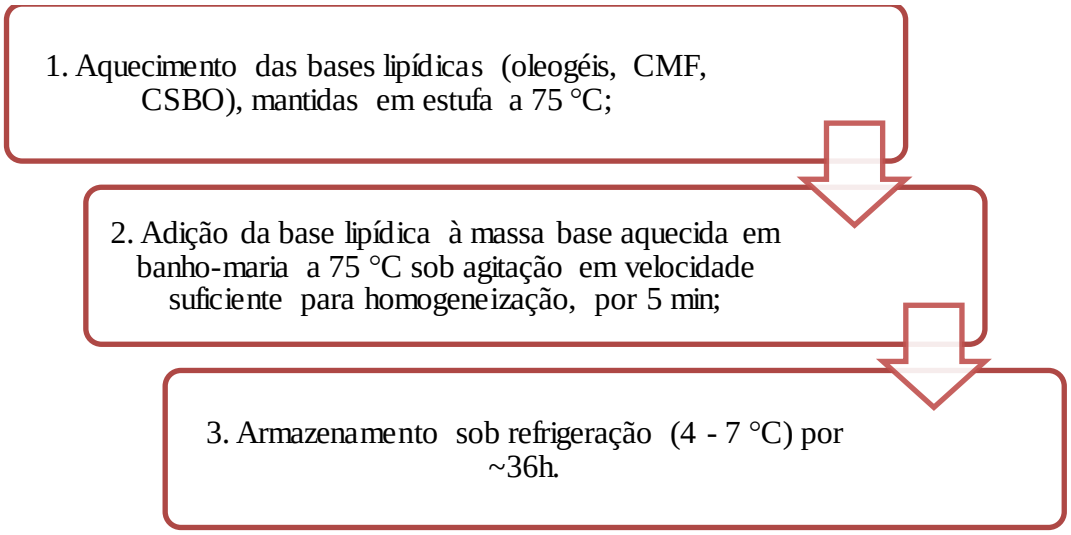
Para o preparo dos cream cheeses, a massa base foi descongelada e adicionada de sal (0,7%, m/m) e gomas xantana (0,34%, m/m) e guar (0,16%, m/m) em temperatura ambiente e então aquecida até 80 °C em banho-maria sob agitação moderada com haste por cinco minutos para a dissolução das gomas, como mostra a Figura 9.

Este processamento foi desenvolvido em conjunto com pesquisadores do Laboratório de Leite e Derivados da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, segundo experiência prévia do grupo e adaptações dos trabalhos de Wendin e colaboradores (2000), Bemmer e colaboradores (2016), Tako e Nakamura (1985) e Garcia-Ochoa e colaboradores (2000).

Figura 9. Dessoragem da massa base (esquerda) e dissolução do sal e das gomas na massa base já dessorada (direita).

Por fim, a massa base foi dividida em seis porções de 170 g cada. O processamento para incorporação de cada base lipídica às porções de massa base está representado no fluxograma da Figura 10. Todas as amostras de cream cheese foram padronizadas com 15% de base lipídica para que contivessem a mesma porcentagem de gorduras totais do cream cheese comercial de referência. As seis bases lipídicas utilizadas foram as seguintes: duas com oleogel de cera de farelo de arroz (CRBW2 e CRBW4), duas com oleogel de cera de carnaúba (CBW3 e CBW6) em diferentes concentrações (conforme descrito no item 4.2.2), uma contendo apenas óleo de soja (SBO) (sem agente estruturante) e uma com a gordura do leite anidra (MF), que foi considerada a formulação controle.

Figura 10. Fluxograma em 3 fases da produção dos cream cheeses a base de oleogéis (CRBW2, CRBW4, CCBW3 e CCBW6), gordura do leite (CMF) e óleo de soja sem estruturante (CSBO).



CRBW2 = Cream cheese de oleogel com 2% de cera de farelo de arroz; CRBW4 = Cream cheese de oleogel com 4% de cera de farelo de arroz; CCBW3 = Cream cheese de oleogel com 3% de cera de carnaúba; CCBW6 = Cream cheese de oleogel com 6% de cera de carnaúba; CMF = Cream cheese de gordura do leite; CSBO = Cream cheese de óleo de soja sem estruturante. Processamento adaptado de BEMER et al., 2016.

O preparo dos oleogéis para posterior incorporação à massa base tem como objetivo dissolver as ceras, devido ao alto ponto de fusão desses materiais, para que assim seja possível realizar a mistura das bases oleosa e aquosa, ambas na mesma temperatura. A temperatura de 75 °C na mistura foi escolhida considerando a importância de atingir uma temperatura superior aos pontos de fusão dos oleogéis.

4.2.3.1 Caracterização dos cream cheeses

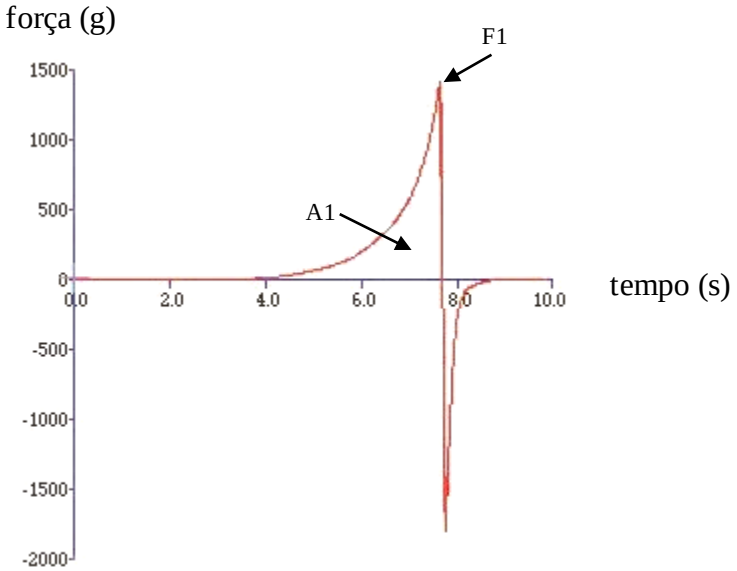
➢ *Análise de textura dos cream cheeses*

Foram analisadas uma amostra de cream cheese comercial (CC), retirada do artigo do Anexo C, assim como as amostras dos cream cheeses produzidos com substituição da base lipídica, utilizando o texturômetro TA.XT Plus (Stable Micro Systems, EUA) com um método específico para determinação de espalhabilidade e consistência para pastas, cremes, margarinas e outros produtos, disponível na biblioteca do software Exponent v.6 (Stable Micro Systems, EUA).

Para todas as amostras foi utilizado um probe cônico de 90°, que penetrou a amostra contida em um recipiente cônico. As análises foram realizadas após armazenamento a 4 °C e 20 °C por 24 h. Os cream cheeses foram forçados a fluir, espalhando-se entre as duas superfícies

cônicas. Os parâmetros de teste foram: distância de 15 mm, velocidade de pré-teste de 10,0 $mm.s^{-1}$, velocidade de teste de 3,0 $mm.s^{-1}$ e velocidade de pós-teste de 10,0 $mm.s^{-1}$. Uma representação da curva típica obtida a partir do teste de penetração única é apresentada na Figura 11 (adaptada de TEXTURE ANALYSIS PROFESSIONALS BLOG, 2017). Os resultados de espalhabilidade (g.s) e firmeza (g) foram apresentados como média e desvio padrão de 5 repetições (Da Silva et al., 2018).

Figura 11. Curva representativa da análise das propriedades texturais das amostras, firmeza (g), representada pelo pico F1 e espalhabilidade (g.s), representada pela área A1. Figura adaptada do site Texture Analysis Professionals Blog, 2017.



➢ *Análise sensorial*

Em vista a pandemia de COVID-19, não foi possível a realização da análise sensorial das amostras de cream cheese, porém acreditamos que os resultados apresentados podem incentivar a aplicação industrial das ceras como agentes estruturantes, estimulando o uso de oleogéis pela indústria de alimentos e promovendo a valorização de produtos de origem nacional, como o óleo de soja e a cera de carnaúba.

4.3 Análise estatística

A determinação das médias e do desvio padrão dos resultados de textura para firmeza e espalhabilidade foram calculados pelo software Exponent v.6 (Stable Micro Systems, EUA). Uma análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey foram conduzidos para determinar as diferenças estatísticas entre médias, ao nível de significância de 5%, no software GraphPad Prism. Os resultados obtidos na análise de textura foram avaliados e comparados com características físico-químicas de sistemas semelhantes disponíveis na literatura.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização do óleo de soja (SBO)

A Tabela 6 mostra a composição em ácidos graxos do óleo de soja e seus respectivos índices de iodo, saponificação e acidez. Na mesma tabela estão apresentados os valores de referência preconizados na literatura.

O óleo é composto principalmente por ácidos graxos de cadeia longa, principalmente o oleico e o linoleico, presentes em maior quantidade (79,9% juntos). Os ácidos graxos mono e polinsaturados estão presentes em maior quantidade (84,6% juntos), contra apenas 14,9% de ácidos graxos saturados. A composição em ácidos graxos do óleo analisado está de acordo com o que preconiza a literatura (GUNSTONE, 2013; CODEX, 1999).

Tabela 6. Composição em ácidos graxos do óleo de soja (SBO) utilizado como base lipídica dos oleogéis e seus índices de iodo, saponificação e acidez calculados a partir da composição em ácidos graxos. Valores de referência estabelecidos pelo Codex Alimentarius (CODEX, 1999).

Ácidos graxos	Proporção (%, m/m)	
	SBO	CODEX STAN 210-1999
C16:0 (P)	10,8 ± 0,2	8,0 – 13,5
C18:0 (S)	4,1 ± 0,1	2,0 – 5,4
C18:1 (O)	27,3 ± 0,1	17 – 30
C18:2 (L)	52,6 ± 0,3	48,0 – 59,0
C18:3 (Ln)	5,2 ± 0,1	4,5 – 11,0
Total	100,0	
Saturados	15,4 %	
Monoinsaturados	28,1 %	
Polinsaturados	56,5 %	
Propriedades químicas	SBO	CODEX STAN 210-1999
Índice de Iodo (g iodo/100 g)	128,22	124 - 139
Índice de saponificação (mg KOH/g)	192,67	189 - 195
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,1	Máx. 0,6

SBO = Óleo de soja

O índice de iodo do óleo de soja pode variar entre 124 e 139 g de I_2/100g, o índice de saponificação pode variar entre 189 e 195 mg KOH/g óleo e o índice de acidez de óleos refinados deve ser de no máximo 0,6 mg KOH/g. Todos os resultados obtidos mantiveram-se na faixa preconizada (CODEX STAN 210-1999), sendo esses 128,22 g de I_2/100g, 192,67 mg KOH/g óleo e 0,1 mg KOH/g, respectivamente.

O perfil de triacilgliceróis do SBO está representado na Tabela 7, calculado através do software IBSS. A composição em TAGs de um óleo de referência (GUNSTONE et al., 2007) obtida por cromatografia líquida de alta eficiência e fase reversa (RP-HPLC) foi utilizada como referência. Como as composições dos óleos são semelhantes, ambos foram utilizados para calcular os parâmetros de solubilidade de Hansen, apresentados no item 5.6.

Tabela 7. Composição em triacilgliceróis do óleo de soja utilizado neste trabalho (SBO) e do óleo de referência (GUNSTONE et al., 2007).

Triacilgliceróis	Proporção (% m/m)	
	SBO	GUNSTONE et al., 2007
LLL	15,85	17,06
LLLn / LLnL / LnLL	4,73	7,22
LOL / OLL / LLO	24,53	17,28
LOLn / OLLn / OLnL / LnLO	4,89	6,12
LPL / PLL / LLP	10,38	13,56
LSL / SLL / LLS	3,66	2,95
OLO / OOL / LOO	12,66	8,97
OOLn	0,84	---
OOO	2,18	3,50
OPL / PLO / POL / LOP	10,71	10,39
OPO / POO	2,76	3,17
OSL / SLO / SOL / LOS	3,78	3,61
PLP / PPL	2,26	---
PPO	0,78	---
LnLP	--	3,93
LnOP	--	2,18
Total	100	100
SSS	--	--
III	65,7	60,2
SII	31,3	39,8
SSI	3	--

SBO = óleo de soja; O = ácido oleico; S = ácido esteárico; P = ácido palmítico; L = ácido linoleico; Ln = ácido linolênico; SSS = triacilgliceróis trissaturados; III = triacilgliceróis tri-insaturados; SII = triacilgliceróis monossaturados; SSI = triacilgliceróis monoinsaturados.

A composição do SBO contém uma variedade maior de TAGs somando 27 configurações contra 13 do óleo de referência. Entretanto, ao comparar a porcentagem dos grupos de triacilgliceróis dos dois óleos, SSS, III, SII e SSI, os valores são semelhantes.

Pehlivanoglu e colaboradores (2018) observaram que a mínima diferença dos níveis de ácidos graxos saturados e insaturados de um óleo implica no resultado da sua gelificação.

Quanto maior a saturação, mais fortalecida será a estrutura do gel devido à presença de TAGs de maior ponto de fusão. Foi observado também que níveis mais baixos de TAGs de baixo ponto de fusão promovem a formação de maior massa cristalina de cera. Nos seus resultados foi confirmado que a maior massa cristalina da cera era formada no óleo com mais TAGs saturados quando comparado a um óleo com menos TAGs saturados com a mesma concentração de cera.

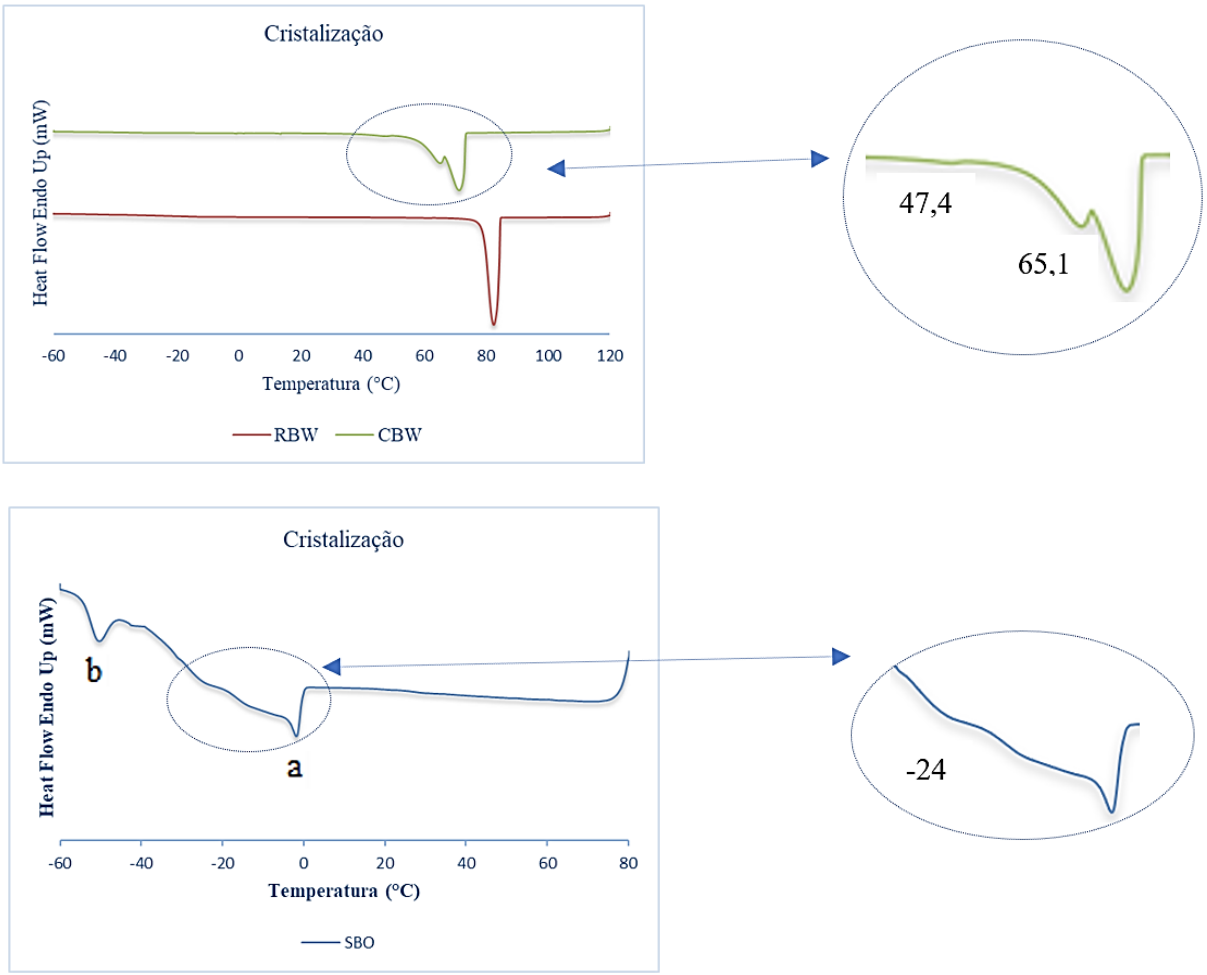
Dassanayake e colaboradores (2012) relataram que propriedades físicas do oleogel como viscosidade e dureza estavam altamente relacionadas aos tipos de óleo, aumentando proporcionalmente ao nível de saturação de cada óleo.

5.2 Comportamento de cristalização e fusão dos materiais

Nas análises por calorimetria exploratória diferencial, a área dos picos corresponde à entalpia (ΔH) da transição de fase do material analisado. O pico principal (representado por *peak*) é o ponto mais distante da linha base, cujo fluxo de calor detectado durante a análise foi mais intenso (MARANGONI, 2004). No caso deste trabalho, o pico principal representa a temperatura em que uma maior porção de moléculas lipídicas cristalizou ou fundiu. Os picos secundários correspondem a grupos moleculares que apresentaram um fluxo de calor expressivo em uma determinada temperatura, mas não maior que o grupo do pico principal.

A Figura 12 mostra o comportamento de cristalização das ceras de farelo de arroz (RBW) e de carnaúba (CBW) e do óleo de soja (SBO). O destaque permite a visualização dos picos secundários e suas respectivas temperaturas

Figura 12. Curvas de cristalização da cera de farelo de arroz (RBW), cera de carnaúba (CBW) e óleo de soja (SBO) , demonstrados a partir do fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C).



Durante o resfriamento, foi registrado um pico principal de cristalização para cada cera sendo que a CBW apresentou dois picos secundários (conforme destaques). No caso do óleo de soja (SBO), foram registrados dois picos principais, (a) e (b), sendo (a) o que obteve maior fluxo de calor, e um pico secundário (conforme destaque).

A Tabela 8 mostra que inicialmente a temperatura de cristalização das ceras é muito superior à do óleo; em temperatura ambiente as ceras são sólidas e o óleo é líquido.

Tabela 8. Temperaturas dos parâmetros de cristalização dos materiais.

	Onset (°C)	End (°C)	Peak (°C)	ΔH (J/g)
SBO (a)	-0,10 ± 0,09	-8,92 ± 0,51	-1,85 ± 0,09	-20,07 ± 1,01
SBO (b)	-45,29 ± 0,61	-54,11 ± 0,10	-50,31 ± 0,11	-22,40 ± 4,08
RBW	84,60 ± 0,02	78,03 ± 1,00	81,89 ± 0,53	-144,37 ± 11,10
CBW	73,28 ± 0,17	64,83 ± 0,41	71,35 ± 0,17	-112,99 ± 13,74

SBO (a) = primeiro pico de cristalização do óleo de soja; SBO (b) = segundo pico de cristalização do óleo de soja; RBW = cera de farelo de arroz; CBW = pico principal da cera de carnaúba

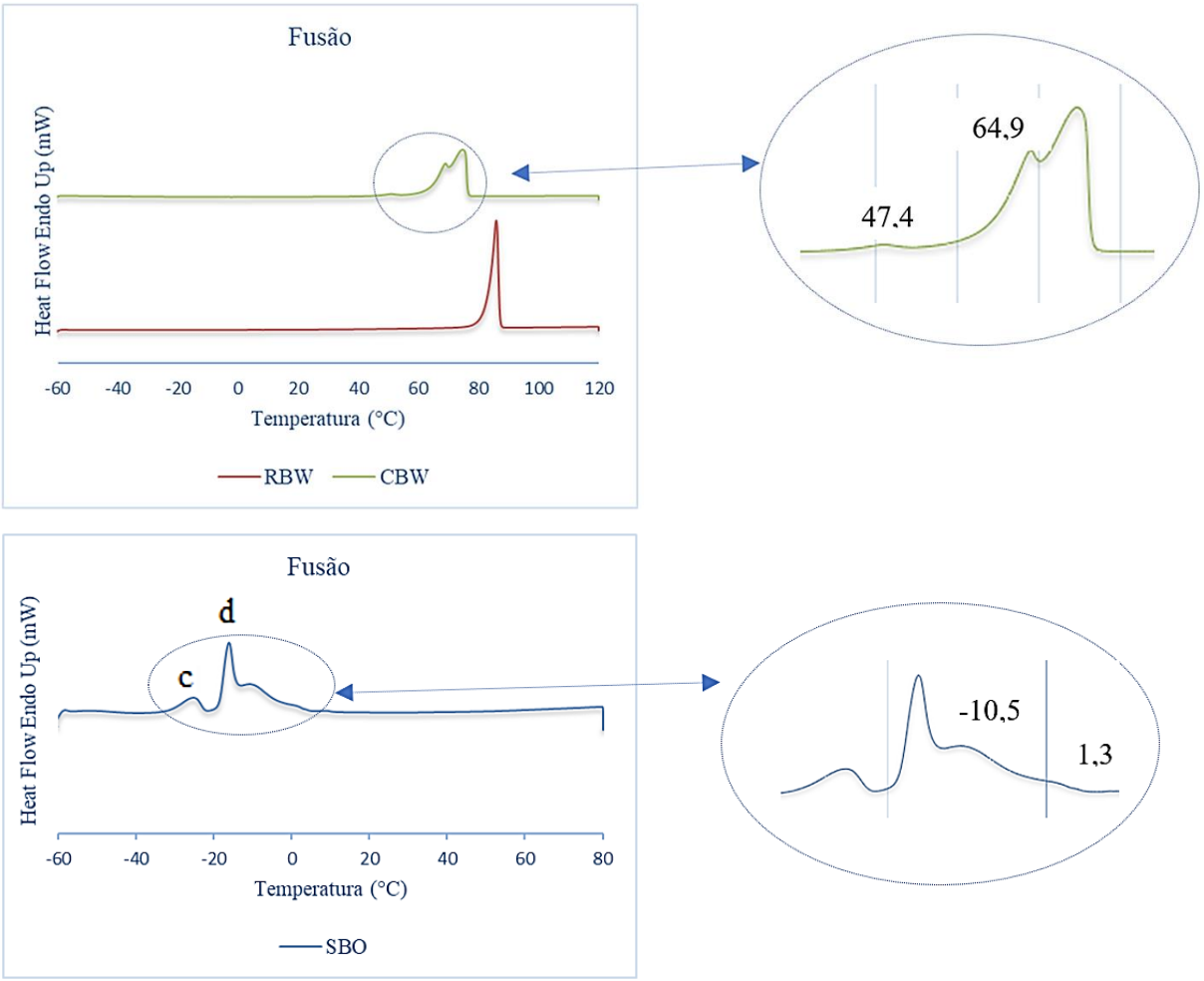
Considerando a temperatura inicial de cristalização (representada por "*onset*"), a ordem de cristalização dos materiais é RBW, CBW e SBO, sendo suas temperaturas 84,60 °C, 73,28 °C e -0,10 °C, respectivamente.

Quando uma amostra é composta majoritariamente por um grupo molecular ou por um único grupo molecular, o pico está posicionado dentro de uma faixa estreita de temperatura, com as temperaturas do início da formação de cristais (*onset)* e do fim (*end*) mais próximas. Quando a amostra apresenta uma composição complexa, ocorre a formação de cristais diversos e o pico é mais amplo, de *onset* e *end* mais distantes (MARANGONI, 2004).

A RBW apresentou apenas um pico principal, comportamento que se aproxima ao de uma substância pura. Conforme apresentado anteriormente (Tabela 2), a RBW geralmente é composta por por mais de 90% de ésteres. A CBW apresentou uma faixa de temperatura maior, pois costuma conter uma composição mais complexa (Tabela 2). As faixas de temperatura se iniciam no *onset* do primeiro pico e terminam no *end* do último pico. A faixa de cada material corresponde aos valores aproximados de 6,6 °C da RBW, 38,5 °C da CBW e 54 °C do SBO. Esses dados confirmam que quanto maior a faixa de temperatura, maior a complexidade da composição de cada material.

A Figura 13 mostra o comportamento dos materiais na fase endotérmica. O destaque permite melhor visualização dos picos secundários e suas respectivas temperaturas.

Figura 13. Curvas de fusão da cera de farelo de arroz (RBW), cera de carnaúba (CBW) e óleo de soja (SBO), demonstrados a partir do fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C).



O intervalo de fusão e a forma da curva resultam de efeitos combinados entre a composição de ácidos graxos, polimorfismo e histórico térmico (KAISERSBERGER, 1989). A característica de transição de fase mais importante dos óleos e gorduras é o seu ponto de fusão. Geralmente, as temperaturas de fusão dos ácidos graxos aumentam com o aumento do comprimento da cadeia e diminuem com o aumento da insaturação (ROOS & DRUSCH, 2015).

Durante o aquecimento das ceras (-60 a 120 °C), foi registrado um pico principal para cada uma delas, sendo que a CBW apresentou dois picos secundários (conforme destaque). No trabalho de Dassanayake e colaboradores (2009) também foi registrado um pico secundário na análise da CBW. A formação desses picos secundários, de ponto de fusão mais baixo que do pico principal, correspondem provavelmente aos cerca de 30% (m/m) de álcoois graxos livres e cerca de 7% (m/m) de ácidos graxos livres, cujas cadeias são menores comparadas aos ésteres

que compõem o pico principal (cerca de 62% m/m) de maior cadeia e consequentemente maior ponto de fusão.

As curvas de fusão das ceras têm faixas de temperaturas mais restritas comparadas ao óleo devido à sua composição química majoritária mais simples. Dassanayake e colaboradores (2009) apontam que após o refino das ceras, sua composição se limita a ácidos graxos, álcoois graxos e ésteres, especialmente a RBW, cuja composição é, quase na totalidade, formada por ésteres de cadeia longa. Esse grupo de pesquisadores realizou a análise térmica da CBW, RBW e cera de candelilla por DSC, aquecendo as amostras a 100 °C, resfriando a 0 °C e reaquecendo a 100 °C. Os resultados apresentados foram similares aos deste trabalho, sendo que a RBW formou um único pico de faixa restrita de temperatura e a CBW formou um pico com a faixa de temperatura mais ampla e um pico secundário.

Durante o aquecimento do SBO (-60 a 80 °C) foram registrados dois picos principais (c; d) e dois picos secundários (conforme destaque da figura). Considerando a composição do SBO (Tabela 6 e Tabela 7) e as temperaturas de fusão dos ácidos graxos em TAGs dadas no trabalho de Knothe e Dunn (2009), o pico principal "c" pode ter sido formado pelos TAGs totalmente insaturados cujos pontos de fusão são mais baixos, principalmente TAGs que contêm o ácido linolênico. O pico principal mais expressivo "d" e o secundário (*peak* -10,5 °C) podem ter sido formados por influência dos TAGs que contêm o ácido linoleico, principal ácido graxo do SBO (52,6 %) cujo ponto de fusão é -12,70 °C. O segundo pico secundário (*peak* 1,3 °C) pode ter sido formado por TAGs que contêm o ácido oleico, que compõe 27,3 % do SBO e tem ponto de fusão 1,04 °C. No trabalho de Nassu e Gonçalves (1999) o comportamento térmico do SBO foi analisado pelo método cuja sequência das temperaturas foi 80, -50 e 80 °C. Os resultados apresentaram um pico principal e dois secundários compreendidos na faixa de -30 e -5 °C enquanto o SBO deste trabalho apresentou os picos principais e secundários compreendidos entre -31,32 e -13,72°C.

A Tabela 9 apresenta as temperaturas registradas durante a análise endotérmica dos materiais.

Tabela 9. Temperaturas dos parâmetros de fusão dos materiais.

	Onset (°C)	End (°C)	Peak (°C)	ΔH (J/g)
SBO (c)	-31,32 ± 0,10	-22,25 ± 0,03	-25,23 ± 0,05	5,03 ± 0,36
SBO (d)	-18,60 ± 0,02	-13,72 ± 0,08	-16,04 ± 0,09	31,24 ± 0,95
RBW	82,83 ± 0,07	87,79 ± 0,62	85,96 ± 0,08	145,08 ± 11,83
CBW	63,40 ± 0,27	76,22 ± 0,33	74,50 ± 0,19	112,81 ± 13,36

SBO (c) = primeiro pico de fusão do óleo de soja; SBO (d) = segundo pico de fusão do óleo de soja; RBW = cera de farelo de arroz; CBW = pico principal da cera de carnaúba

Os pontos de fusão das amostras representados pelo *end* são, do menor para o maior, SBO -13,72 °C, CBW 77,22 °C e RBW 87,79 °C. Alguns trabalhos apresentaram resultados similares aos encontrados. Segundo Shahidi (2005), o comportamento térmico dos óleos e gorduras naturais ocorre em uma grande faixa de temperatura e o ponto de fusão do SBO costuma ser abaixo e próximo de 0 °C. Nassu e Gonçalves (1999) observaram um pico de fusão do óleo de soja a -25 °C.

As ceras apresentaram ponto de cristalização (RBW = 84,6 °C; CBW = 73,28 °C) menor que o ponto de fusão (RBW = 87,79 °C; CBW = 76,22 °C), como também ocorreu no trabalho de Blake, Co e Marangoni (2014). Esses autores registraram por DSC que as quatro ceras refinadas analisadas (carnaúba, candelilla, farelo de arroz e girassol) apresentaram o ponto de cristalização menor que o ponto de fusão. Esse fato pode ser explicado pela composição do material. Ross e Drusch (2015) apontaram que quando uma substância é pura, ela cristaliza abaixo da temperatura de fusão. Comparando a composição das ceras com a do óleo, cuja temperatura de cristalização foi maior que a de fusão, são quimicamente mais simples após os processos de refino, principalmente a de arroz.

5.3 Comportamento térmico e ponto de fusão dos oleogéis

A Figura 14 e a Tabela 10 mostram os picos de fluxo de calor e as temperaturas dos materiais cera de farelo de arroz (RBW) e óleo de soja (SBO) e dos oleogéis produzidos com esses materiais em diferentes concentrações do agente estruturante (RBW2 e RBW4) durante sua fusão.

Figura 14. Curvas de fusão do óleo de soja (SBO), dos oleogéis com 2% (RBW2) e 4% (RBW4) de cera de farelo de arroz e da cera de farelo de arroz (RBW).

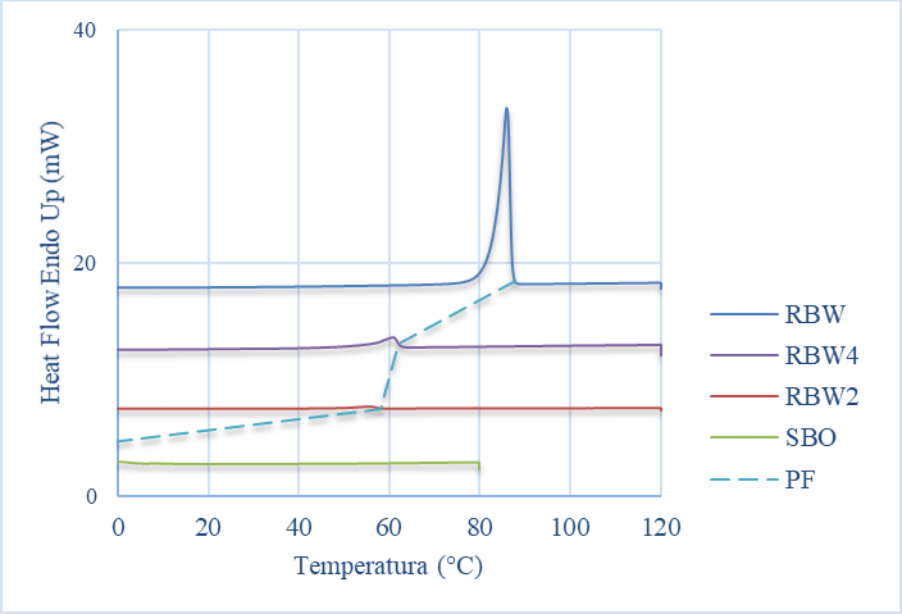


Tabela 10. Temperaturas dos parâmetros de fusão dos materiais e dos oleogéis produzidos com cera de farelo de arroz.

	Onset (°C)	End (°C)	Peak (°C)	ΔH (J/g)
RBW	82,83 ± 0,07	87,79 ± 0,62	85,96 ± 0,08	145,08 ± 11,83
RBW4	54,30 ± 0,48	61,93 ± 0,72	60,32 ± 0,54	8,73 ± 2,83
RBW2	49,17 ± 0,34	58,01 ± 0,19	55,77 ± 0,52	2,44 ± 0,60
SBO	-18,60 ± 0,02	-13,72 ± 0,08	-16,04 ± 0,09	31,24 ± 0,95

RBW = Cera de farelo de arroz; RBW4 = oleogel com 4% de cera de farelo de arroz; RBW2 = oleogel com 2% de cera de farelo de arroz; SBO = óleo de soja

Os pontos de fusão de cada material e dos oleogéis foram interpretados como o ponto final do evento de fusão (*end*) do último pico. As temperaturas de fusão diminuíram quando a concentração do agente estruturante diminuiu, apresentando a ordem crescente de ponto de fusão SBO < RBW2 < RBW4 < RBW. Esse fato também foi constatado em outros estudos que analisaram oleogéis produzidos com RBW (DASSANAYAKE et al., 2009) e outras ceras como as de girassol (HWANG et al., 2012) e candelilla (TORO-VAZQUEZ et al., 2007).

A Figura 15 e a Tabela 11 mostram os picos de fluxo de calor e as temperaturas dos materiais cera de carnaúba (CBW) e do óleo de soja (SBO) e dos oleogéis produzidos com esses materiais em diferentes concentrações do agente estruturante (CBW3 e CBW6) durante sua

fusão. Esses resultados demonstraram que as temperaturas de fusão diminuíram quando a concentração do agente estruturante diminuiu, apresentando a ordem crescente dos pontos de fusão SBO < CBW3 < CBW6 < CBW. O mesmo ocorreu no trabalho de Blake, Co e Marangoni (2014) onde, dentre outros oleogéis, o produzido com CBW e óleo de canola apresentou diminuição da temperatura de fusão quando a concentração do agente estruturante diminuiu.

Figura 15. Curvas de fusão do óleo de soja (SBO), dos oleogéis com 3% (CBW3) e 6% (CBW6) de cera de carnaúba e da cera de carnaúba (CBW).

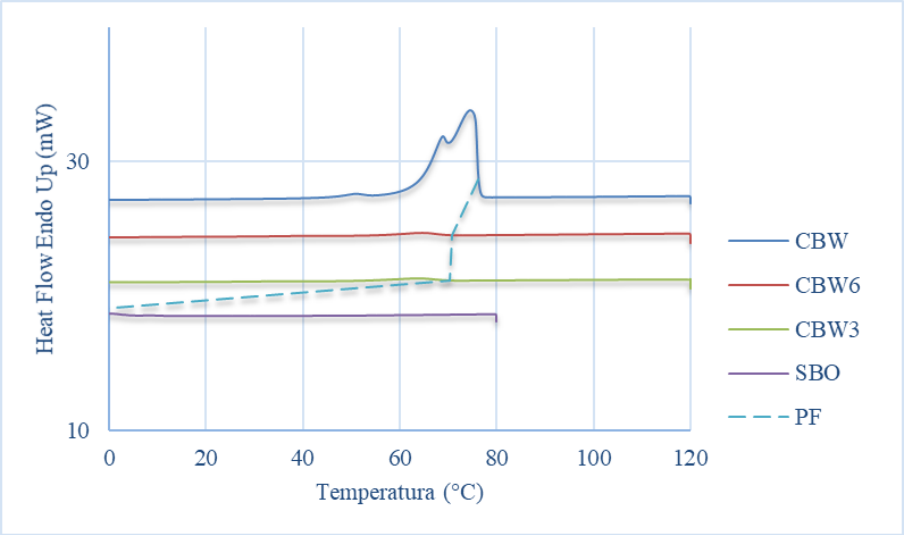


Tabela 11. Temperaturas dos parâmetros de fusão dos materiais e dos oleogéis produzidos com cera de carnaúba.

	Onset (°C)	End (°C)	Peak (°C)	ΔH (J/g)
CBW	63,40 ± 0,27	76,22 ± 0,33	74,50 ± 0,19	112,81 ± 13,36
CBW6	55.20 ± 5,80	70.80 ± 1,29	65.07 ± 2,88	5.70 ± 1,42
CBW3	52.50 ± 3,09	70.22 ± 0,28	63.49 ± 0,76	4.87 ± 2,10
SBO	-18,60 ± 0,02	-13,72 ± 0,08	-16,04 ± 0,09	31,24 ± 0,95

CBW = Cera de carnaúba; CBW6 = oleogel com 6% de cera de carnaúba; CBW3 = oleogel com 3% de cera de carnaúba; SBO = óleo de soja

Pode-se observar que a presença do óleo influencia o comportamento térmico dos agentes estruturantes dependendo da composição e concentração. Os oleogéis de cada cera foram analisados com uma concentração mais baixa (RBW2 e CBW3) e com o dobro dessa concentração (RBW4 e CBW6). Os oleogéis produzidos com CBW sofreram menos alteração de comportamento térmico (0,58 °C) com o aumento da concentração da cera comparado ao

produzido com RBW (3,93 °C). Do ponto de fusão da RBW para o RBW4 ocorreu uma queda de 25,86 °C enquanto que da CBW para a CBW6 a queda foi de 5,42 °C. O mesmo comportamento foi observado no trabalho de Blake, Co e Marangoni (2014), cujo ponto de fusão da RBW diminuiu ~10 °C quando utilizada como estruturante do óleo de canola e o ponto de fusão da CBW diminuiu ~3 °C quando utilizada como agente estruturante no mesmo óleo e concentração.

A entalpia de fusão (Delta H) pode ser usada como parâmetro para estimar a quantidade de massa cristalina nos oleogéis e pode ser influenciada pela concentração do agente estruturante (DOAN et al., 2017a; ZHAO et al., 2020). Os Delta Hs dos oleogéis aumentaram com o aumento de concentração das ceras. O mesmo comportamento foi notado no estudo de Wang e colaboradores (2019) com oleogéis a base de óleo de algas e monoacilgliceróis e Zhao e colaboradores (2020) com oleogéis a base de óleo de milho e RBW.

5.4 Propriedades mecânicas dos oleogéis

A consistência dos oleogéis está apresentada na Tabela 12 e as curvas de consistência dos oleogéis em função da temperatura está apresentada na Figura 16.

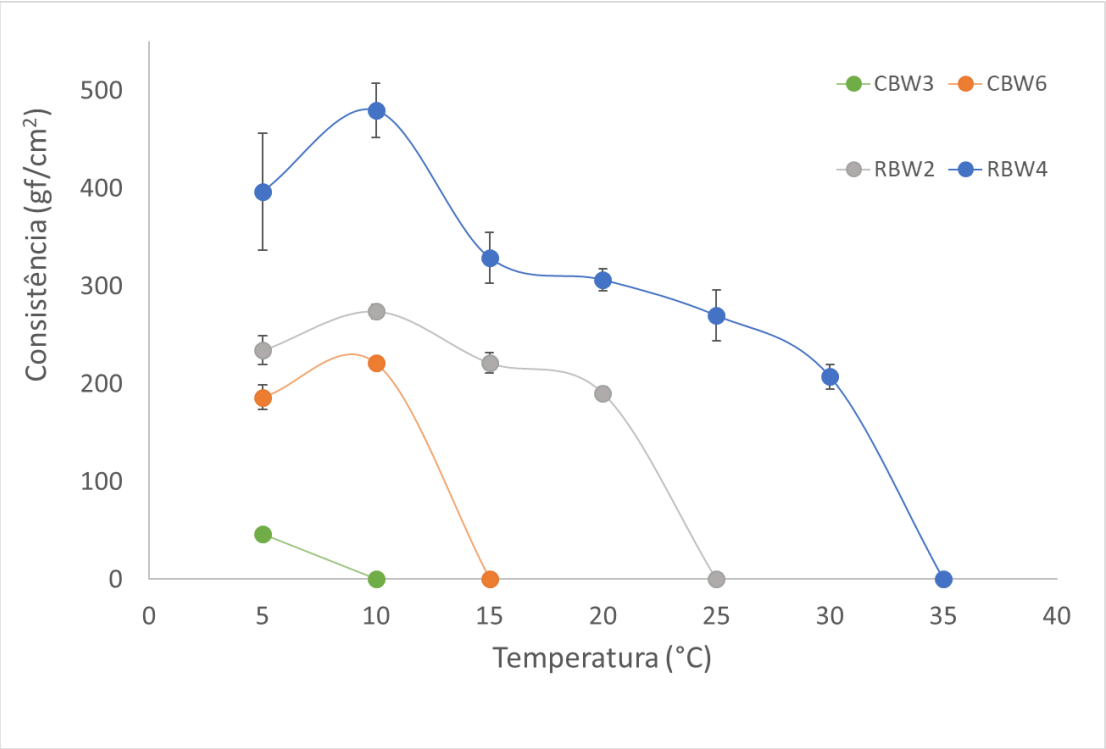
Os oleogéis estruturados com cera de farelo de arroz (RBW2 e RBW4) apresentaram maior consistência que os preparados com cera de carnaúba (CBW3 e CBW6) em todas as temperaturas de análise, mesmo em concentração mais baixa. Considerando as quatro amostras, a RBW4 apresentou a maior consistência e em uma maior faixa de temperatura e a CBW3 a menor consistência em uma menor faixa de temperatura.

Tabela 12. Consistência dos oleogéis em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Consistência (gf/cm²)			
	CBW3	CBW6	RBW2	RBW4
5	46,2 ± 5,1	186,1 ± 12,7	233,9 ± 14,6	396,6 ± 59,8
10	0,0	220,8 ± 2,1	273,9 ± 7,2	479,5 ± 28
15	0,0	0,0	221,2 ± 10,8	328,9 ± 25,9
20	0,0	0,0	190,4 ± 6,6	306,2 ± 11,4
25	0,0	0,0	0,0	269,6 ± 26
30	0,0	0,0	0,0	207,1 ± 12,6
35	0,0	0,0	0,0	0,0

CBW3 = oleogel com 3% de cera de carnaúba; CBW6 = oleogel com 6% de cera de carnaúba; RBW2 = oleogel com 2% de cera de farelo de arroz; RBW4 = oleogel com 4% de cera de farelo de arroz.

Figura 16. Curvas de consistências dos oleogéis em função da temperatura.



A consistência do oleogel formado com 3% de cera de carnaúba (CBW3) pôde ser medida apenas a 5 °C, pois a partir de 10 °C a amostra já não apresentava consistência suficiente

para ser medida pelo aparelho (penetração do cone na amostra > 1 cm). No caso de CBW6, a consistência pôde ser medida até 10 °C, o que mostra a proporcionalidade entre o aumento da concentração do agente estruturante e o aumento da consistência do oleogel. Com exceção do oleogel CBW3, que apresentou consistência somente a 5 °C, as demais amostras (CBW6, RBW2 e RBW4) apresentaram seus maiores valores de consistência a 10 °C. Com o aumento da temperatura de análise, a partir de 15 °C, as consistências dos oleogéis RBW2 e RBW4 diminuíram progressivamente até não serem mais registradas pelo aparelho, sendo as últimas detectadas a 20 °C e 30 °C, respectivamente.

Estes resultados assemelham-se aos de Dassanayake e colaboradores (2009), que analisaram as propriedades físicas de oleogéis estruturados com cera de farelo de arroz e cera de carnaúba com o mesmo óleo vegetal e demonstram que a RBW apresentou maior consistência que a CBW na mesma temperatura (20 °C) e concentração. Outro resultado observado foi o aumento da consistência dos oleogéis com o aumento da concentração do agente estruturante. O oleogel de RBW obteve estrutura cristalina mais forte, mesmo em menor concentração, comparando com o oleogel de CBW. O fato foi justificado principalmente pela melhor dispersão de cristais longos e finos como agulhas, parecidos com fibras devido ao emaranhado formado, dispersos na fase do óleo líquido. Os cristais da RBW, observados por microscopia óptica, formaram uma rede cristalina emaranhada capaz de reter grandes quantidades de óleo líquido. Assim, foi necessário menos cera para gelificar o óleo em comparação com uma cera com uma morfologia não semelhante a agulha (DASSANAYAKE et al., 2009).

Hwang e colaboradores (2012) exploraram as capacidades de gelificação de ceras de plantas, animais e petróleo em óleo de soja. Seus resultados indicam que a pureza química é determinante para uma boa gelificação. Também concluíram que os ésteres de cera com cadeias alquílicas mais longas gelificam o óleo de soja com maior eficácia, sugerindo que estes exibirão gelificação superior em comparação às ceras que contém ésteres de cadeia mais curta. Considerando que os ácidos e álcoois graxos de cadeias muito longas contêm 20 carbonos ou mais e que os ésteres são formados a partir da junção desses dois grupos moleculares, podemos considerar que os ésteres de cadeia longa têm a cadeia formada de no mínimo 40 carbonos. A soma dos ésteres da RBW, de pelo menos 40 carbonos, apresentados na Tabela 4, mostra que esta cera contém 78,54% de ésteres de cadeia longa contra 39,04% da CBW.

Segundo Dassanayake e colaboradores (2012), o efeito da concentração de cera na dureza e na viscosidade também é explicado pelo comportamento do cristal, tamanho, forma e cinética térmica. Os cristais em formato de fibra formam uma forte rede de gel, levando os

oleogéis a altos pontos de fusão e cristalização. Níveis mais altos de RBW formam cristais fibrosos comparativamente mais longos, o que ajuda a criar uma rede de cristal forte, formando oleogéis mais viscosos e duros.

Blake, Co e Marangoni (2014) apresentaram a RBW como uma cera de altos teores de ésteres (> 90%), o que torna a sua composição química mais homogênea. Observaram que a sua morfologia cristalina é uma das principais razões pela qual é considerada um agente estruturante eficiente e capaz de formar oleogéis em baixas concentrações. As formas de fibra dos seus cristais são consideradas ideais para gelificação, pois a área de superfície do cristal é muito maior do que um cristal em forma de esfera ou plaqueta. Essa alta área de superfície permite a maior interação entre as moléculas do agente estruturante e do solvente, influenciando nas propriedades físicas do oleogel.

5.5 Capacidade de retenção de óleo (OBC - *Oil binding capacity*)

A Tabela 13 apresenta a capacidade de retenção de óleo dos oleogéis à temperatura de 20 °C após 3 min, 30 min e 5 dias de inversão dos tubos contendo as amostras. Os três tempos de análise foram assim definidos, pois segundo Blake, Co e Marangoni (2014), a capacidade de retenção de óleo pode ser examinada sob duas perspectivas diferentes, durante um longo período (24h ou mais), chamada de "*long-term oil-binding*", e durante um curto período, chamada "*short-term oil-binding*". A primeira perspectiva é apropriada em situações que envolvem armazenamento, onde a estabilidade a longo prazo de um material é necessária, sendo desejável ter o mínimo possível de exsudação de óleo. É interessante que os oleogéis tenham estruturas estáveis para a futura aplicação nas formulações de cream cheeses, visando a durabilidade do produto.

Tabela 13. Capacidade de retenção de óleo dos oleogéis a 20 °C após 3 min (T1), 30 min (T2) e 5 dias (T3).

Capacidade de retenção de óleo (%)			
RBW2	T1	T2	T3
RBW21	100,0	100,0	100,0
RBW22	100,0	100,0	100,0
RBW23	100,0	100,0	100,0
RBW24	100,0	100,0	100,0
RBW25	100,0	100,0	100,0
Média	100,0	100,0	100,0
Desvio Padrão	0,0	0,0	0,0
RBW4	T1	T2	T3
RBW41	100,0	100,0	100,0
RBW42	100,0	100,0	100,0
RBW43	100,0	100,0	100,0
RBW44	100,0	100,0	100,0
RBW45	100,0	100,0	100,0
Média	100,0	100,0	100,0
Desvio Padrão	0,0	0,0	0,0
CBW3	T1	T2	T3
CBW31	66,7	62,1	61,0
CBW32	69,1	61,7	61,5
CBW33	68,6	62,5	60,5
CBW34	70,5	61,6	61,4
CBW35	68,6	65,7	65,2
Média	68,7	62,7	61,9
Desvio Padrão	1,4	1,7	1,9
CBW6	T1	T2	T3

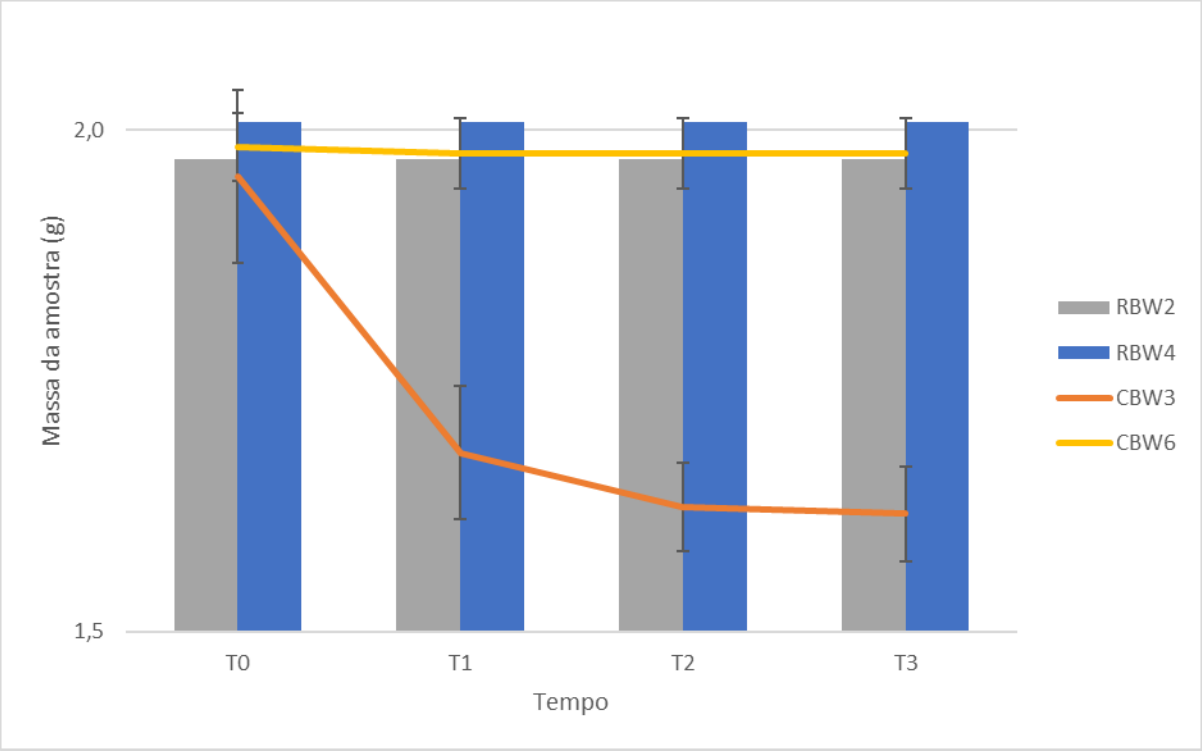
CBW61	100,0	100,0	100,0
CBW62	98,8	98,8	98,8
CBW63	98,5	98,5	98,5
CBW64	98,9	98,9	98,9
CBW65	100,0	100,0	100,0
Média	99,3	99,3	99,3
Desvio Padrão	0,7	0,7	0,7

RBW2 = oleogel com 2% de cera de farelo de arroz; RBW2 de 1 a 5 = 5 amostras do RBW2
RBW4 = oleogel com 4% de cera de farelo de arroz; RBW4 de 1 a 5 = 5 amostras do RBW4
CBW3 = oleogel com 3% de cera de camaúba; CBW3 de 1 a 5 = 5 amostras do CBW3
CBW6 = oleogel com 6% de cera de camaúba; CBW6 de 1 a 5 = 5 amostras do CBW6

As amostras de oleogéis produzidas com cera de farelo de arroz nas concentrações de 2 e 4% (RBW2 e RBW4, respectivamente), obtiveram capacidade de retenção de óleo de 100% nos três tempos de análise. As amostras produzidas com cera de carnaúba a 6% de concentração (CBW6) apresentaram capacidade de retenção de óleo de 99,3% após 3 min da inversão dos tubos e não apresentaram mais perda de óleo em T2 e T3. Os oleogéis com 3% de cera de carnaúba (CBW3) apresentaram OBC de 68,7% em T1 e continuaram perdendo óleo em todos os tempos de análise, até OBC de 61,9%.

O Figura 17 mostra a média de massa perdida de cada amostra de acordo com o tempo de análise, sendo que os oleogéis de cera de farelo de arroz (RBW 2 e 4) estão apresentados em barras e os oleogéis de cera de carnaúba (CBW 3 e 6) estão apresentados em linhas.

Figura 17. Perda média de massa das amostras por drenagem do óleo de soja em relação ao tempo de análise: inicial (T0), 3 min (T1), 30 min (T2) e 5 dias (T3) a 20 °C.



Enquanto as massas das amostras de cera de farelo de arroz não se alteraram em todos os tempos de análise, a CBW6 teve perda de 0,34% somente em T1 e a CBW3 teve perda de 14,08% em T1, 3,21% em T2 e 0,42% em T3. Pôde-se observar nos resultados dos oleogéis de cera de carnaúba que à medida que a quantidade de agente estruturante aumenta, a perda de massa por drenagem do óleo diminui.

Os resultados de comportamento térmico dos oleogéis mostraram o Delta H crescente RBW2 < CBW6 < CBW3 < RBW4, sendo os valores 2,44; 4,87; 5,70 e 8,73 J/g, respectivamente. Considerando os resultados de consistência, capacidade de retenção de óleo (OBC) dos oleogéis e que o Delta H pode ser usado como parâmetro para estimar a quantidade de massa cristalina nos oleogéis (ZHAO et al., 2020), pode-se afirmar que mesmo com uma menor quantidade de cristais formados, o RBW2 apresentou maior consistência e OBC que os oleogéis de cera de carnaúba. A justificativa é a forma de cristalização da cera de farelo de arroz, cujos ésteres cristalizam em um estado sólido mais ordenado, tornando a rede cristalina mais eficaz (BLAKE, CO & MARANGONI, 2014).

Blake e colaboradores (2014) perceberam que, entre outros agentes estruturantes, o aumento de 1% para 2% da cera de candelilla fez com que houvesse maior retenção do óleo. Ambos os oleogéis analisados passaram pelo mesmo método de OBC, que compreendia em

utilizar funis de vidro revestidos de papel filtro com 100 g da amostra. O funil foi posicionado acima de um recipiente no qual pingava o óleo que drenava do gel. A quantidade de óleo no recipiente foi medida em diferentes intervalos de tempo, sempre na mesma temperatura (40 °C).

Um estudo sobre a OBC, utilizando como método a centrifugação do oleogel estruturado com cera de farelo de arroz, foi realizado por Blake e Marangoni (2015). Foram analisados oleogéis quanto às suas capacidades de retenção de óleo de amendoim, sob cisalhamento, utilizando as ceras de farelo de arroz, candelilla e girassol como agentes estruturantes, em suas concentrações críticas e adicionando um estabilizante comercial. A OBC do óleo de amendoim foi medida em quatro ciclos de centrifugação por 30 minutos cada e velocidade rotativa máxima de 14.000 rpm. Após cada ciclo de centrifugação, o óleo exsudado foi decantado e a massa da amostra foi registrada. A partir dos resultados, pôde-se concluir que a RBW consegue reter mais óleo comparando com outras ceras, em processos que incluíram cisalhamento.

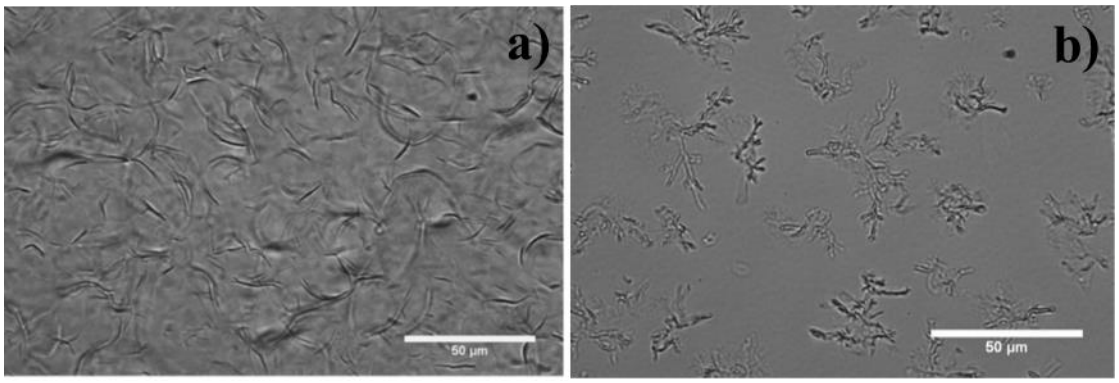
Huang e colaboradores (2018) investigaram o potencial de aplicação de 4 oleogéis de óleo soja com os agentes estruturantes cera de farelo de arroz e cera de girassol, ambos com concentrações de 0,5% e 1%, como substitutos da gordura do leite em produtos de queijo processado (PCP). Um pequeno disco da amostra de PCP feito com oleogel, (10 mm de diâmetro e espessura de 3 mm) pesando em média 900 mg, foi colocado no centro de um disco de papel de filtro em temperatura ambiente. O papel filtro foi pesado sem a amostra e após absorver o óleo exsudado da amostra. O resultado observado foi que a perda de óleo diminuiu aumentando a concentração de cera em ambos os oleogéis.

Além da concentração da cera nos oleogéis, sua composição também pode influenciar a capacidade de retenção de óleo. Ceras compostas principalmente por ésteres de cadeia longa possuem cristais que podem afetar outras propriedades físicas, como comportamento de fusão, elasticidade e dureza, o que influencia a OBC dos oleogéis (HUANG et al., 2018).

Dassanayake e colaboradores (2009) notaram que comparando os oleogéis de RBW, CBW e candelilla (CLX), o RBW exibiu uma capacidade de auto-montagem comparativamente alta e isso é confirmado pela dimensão mais longa do cristal. O efeito do tipo de cera nas propriedades mecânicas pode ser explicado pelo comportamento do cristal e sua forma. Os cristais semelhantes a fibras levam a uma formação de rede de gel mais forte, seguida por altos pontos de fusão e cristalização que causam alta viscosidade e géis duros. Os cristais fibrosos comparativamente mais longos (20–50 µm) do RBW formam uma melhor rede de gel, pois permite aprisionar grandes volumes de óleo. A morfologia cristalina da CBW e da CLX difere da RBW, com estruturas esferulíticas com diâmetro inferior a 10 µm, que não são propícias à

formação de oleogéis. A Figura 18 ilustra a morfologia dos cristais de RBW (esquerda) e CBW (direita) em uma fase contínua de óleo vegetal, segundo Blake, Co e Marangoni (2014).

Figura 18. Micrografias de organogéis de cera constituídos por óleo de canola e cera de farelo de arroz (a) e cera de carnaúba (b) nas respectivas concentrações críticas.



Fonte: Blake, Co & Marangoni (2014).

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

5.6 Parâmetro de Solubilidade de Hansen (HSP)

- *HSP do óleo de soja*

A Tabela 14 apresenta o valor de δt do SBO e dos óleos de referência. De la Peña e colaboradores (2016) apresentaram o δt do óleo de soja calculado com o software HSPiP e calculado através de seis equações. Os resultados obtidos foram semelhantes, principalmente aos de Gunstone e Harwood (2007).

Tabela 14. Parâmetros de Solubilidade de Hansen (δt) de óleos de soja de três referências e do óleo de soja deste projeto (SBO).

	δd ($MPa^{½}$)	δp ($MPa^{½}$)	δh ($MPa^{½}$)	δt ($MPa^{½}$)
SBO	16	4,1	2,7	16,7
De la Peña et al., 2016 (HSPiP)	16,5	2	2,7	16,84
De la Peña et al., 2016 (equações)	16,4	1,8	6	17,56
Gunstone & Harwood, 2007	16	4	2,5	16,68

- *HSP das ceras de carnaúba (CBW) e de farelo de arroz (RBW)*

Na Tabela 15 estão apresentados os HSPs de dispersão (δd), polaridade (δp), ligação de hidrogênio (δh) e total (δt) das ceras.

Tabela 15. Parâmetro de solubilidade de Hansen (HSP) dos agentes estruturantes: cera de carnaúba (CBW) e cara de farelo de arroz (RBW).

Ceras	δd ($MPa^{1/2}$)	δp ($MPa^{1/2}$)	δh ($MPa^{1/2}$)	δt ($MPa^{1/2}$)
CBW	16,6	1,0	3,7	16,99
RBW	16,7	0,6	2,4	16,85

Esse resultado se aproximou aos de Raynal e Bouteiller (2011) que estudaram a capacidade de gelificação de alguns agentes estruturantes de baixa massa molecular (LMWG). Os estruturantes que formaram gel têm baixos δp e δh (~5 $MPa^{1/2}$) e alto δd (~15 $MPa^{1/2}$). Rogers (2018) apontou em sua revisão algumas semelhanças entre os 34 estudos que compilou. As ceras de carnaúba e de farelo de arroz acompanharam 85% dos agentes estruturantes que apresentaram 16.0 <δd> 17.5 $MPa^{1/2}$, 5% que apresentaram δp< 5 $MPa^{1/2}$ e 5% que apresentaram δh< 5 $MPa^{1/2}$.

- *Distância entre o HSP do SBO e os HSPs das ceras CBW e RBW*

A ciência da distância é importante, pois pode prever o comportamento experimental do oleogel, independente da concentração: se for curta (< 5 $MPa^{1/2}$) o gel é fraco ou soluto e solvente formam uma solução; se for longa (~15 $MPa^{1/2}$) soluto e solvente são insolúveis; caso

a distância seja próxima de 10 $MPa^{1/2}$, estima-se que haverá formação de gel forte (DIEHN et al., 2014).

O resultado da distância (R) entre o solvente e a cera de carnaúba foi de 3,3 $MPa^{1/2}$ e do solvente e a cera de farelo de arroz foi de 3,7 $MPa^{1/2}$, o que se aproxima do trabalho de Raynal e Bouteiller (2011), cuja distância (raio dos LMWG que formaram gel) foi de 3,2 $MPa^{1/2}$. Ambas apresentaram valores abaixo de 5 $MPa^{1/2}$, o que prevê um gel fraco ou a formação de uma solução. As ceras utilizadas contêm como maior fração da sua composição os ésteres de cera (WEs), como mostrou a Tabela 2. Segundo os valores apresentados pelas referências desta tabela (BLAKE, CO & MARANGONI, 2014; DOAN et al., 2017a), a cera de arroz é formada por aproximadamente 90% de WEs e a cera de carnaúba, entre 62,05 e 85% de WEs. Huang e colaboradores (2018), apontaram que as capacidades de cristalização e gelificação de ceras naturais são explicadas por sua complexidade, mas também é observado que altas proporções de WEs na sua composição resultarão em um gel com grande capacidade de armazenamento, porém frágil ao sofrer cisalhamento. Nos experimentos deste estudo, notou-se a formação de gel, porém os resultados das distâncias preveem uma possível fragilidade da rede.

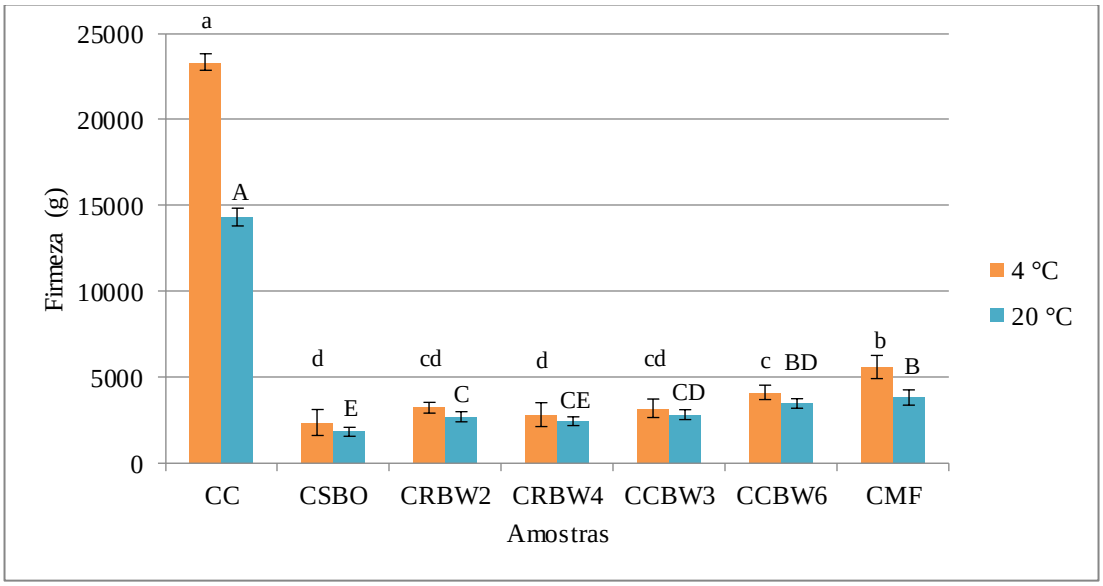
A Tabela 12 e a Tabela 13 mostram que os oleogéis preparados com RBW resultaram em géis mais firmes e estáveis que os oleogéis feitos com CBW, mesmo em concentração mais baixa. A maior estabilidade dos oleogéis de cera de farelo de arroz não era esperada, já que é composta por mais ésteres que a cera de carnaúba (93,76 e 62,31%, respectivamente). Isso pode ser explicado pela quantidade de álcool graxo livre (FAL) da cera de carnaúba (30,87%, enquanto a de arroz apresenta 0,22%). A forte ligação de hidrogênio entre os FALs de cadeia longa (> 30 carbonos) comprometem as ligações de hidrogênio entre ceras e os óleos, dificultando a gelificação (DOAN et al., 2017a). Quando presentes em uma emulsão, FFA e FAL, se acumulam na interface óleo/água, onde podem diminuir a tensão facial e afetar a estabilidade do óleo (MCCLEMENTS, 2015).

Os resultados das distâncias (R) entre o solvente e os solutos, que mostram maior interação molecular nos oleogéis de RBW do que nos oleogéis de CBW, também podem explicar o comportamento térmico das amostras. O óleo exerceu maior influência sobre o ponto de fusão (PF) da RBW do que da CBW, provavelmente devido à diferença das energias coesivas de cada amostra. O PF dos oleogéis de RBW é aproximadamente 34% menor do que do seu estruturante, enquanto o PF dos oleogéis de CBW é aproximadamente 8,5% menor do que do seu estruturante. A maior interação do óleo com a RBW, comparando com a CBW também pode explicar a maior consistência dos oleogéis em todas as temperaturas de análise (5 a 30 °C), mesmo em menores concentrações.

5.7 Propriedades mecânicas dos cream cheeses com substituição da base lipídica

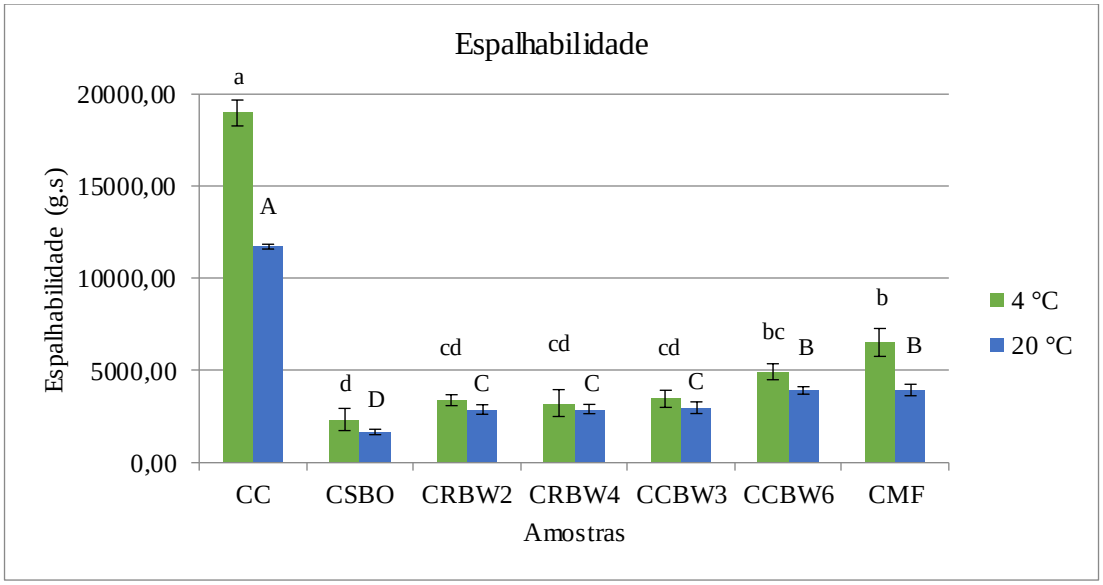
A Figura 19 e a Figura 20 apresentam os resultados de firmeza (g) e espalhabilidade (g.s), respectivamente, dos cream cheeses comercial e formulados com substituição da fase lipídica. A amostra produzida com a gordura do leite (CMF) e a amostra comercial mais aceita pelos consumidores (CC), conforme resultados publicados no artigo apresentado no Anexo C, foram utilizadas como referências nos resultados de textura.

Figura 19. Firmeza dos cream cheeses comercial e com substituição das frações lipídicas.



CC = Cream cheese comercial; CSBO = Cream cheese de óleo de soja sem estruturante; CRBW2 = Cream cheese de oleogel com 2% de cera de farelo de arroz; CRBW4 = Cream cheese de oleogel com 4% de cera de farelo de arroz; CCBW3 = Cream cheese de oleogel com 3% de cera de carnaúba; CCBW6 = Cream cheese de oleogel com 6% de cera de carnaúba; CMF = Cream cheese de gordura do leite. Letras minúsculas diferentes representam resultados de firmeza diferentes entre amostras analisadas a 4 °C. Letras maiúsculas diferentes representam resultados de firmeza diferentes entre amostras analisadas a 20 °C.

Figura 20. Espalhabilidade dos cream cheeses comercial e com substituição das frações lipídicas.



CC = Cream cheese comercial; CSBO = Cream cheese de óleo de soja sem estruturante; CRBW2 = Cream cheese de oleogel com 2% de cera de farelo de arroz; CRBW4 = Cream cheese de oleogel com 4% de cera de farelo de arroz; CCBW3 = Cream cheese de oleogel com 3% de cera de carnaúba; CCBW6 = Cream cheese de oleogel com 6% de cera de carnaúba; CMF = Cream cheese de gordura do leite. Letras minúsculas diferentes representam resultados de espalhabilidade diferentes entre amostras analisadas a 4 °C. Letras maiúsculas diferentes representam resultados de espalhabilidade diferentes entre amostras analisadas a 20 °C.

Considerando os resultados de firmeza, todas as amostras apresentaram valores a 4 °C iguais ou maiores do que a 20 °C. As amostras de referência CC e CMF são as que mais sofreram interferência na firmeza com a alteração da temperatura de análise. Esse fato certamente ocorreu devido à composição química da base lipídica dessas amostras, a gordura do leite. Sua composição de ácidos graxos e triacilgliceróis é complexa e rica em AG saturados. Seu comportamento de fusão varia entre −40 e 40 ° C, o que interfere diretamente no seu perfil de textura (DOS SANTOS et al., 2020). A base lipídica das demais amostras é composta de óleo de soja (CSBO) ou óleo de soja com a adição das ceras, materiais cujas faixas de fusão e cristalização não coincidem com as temperaturas de análise (4 e 20 °C).

Com relação à influência dos agentes estruturantes na análise de firmeza a 4 °C, as amostras feitas com oleogéis apresentaram resultados iguais à amostra sem agente estruturante (CSBO), com exceção da amostra CCBW6 que apresentou maior firmeza que da amostra CSBO. Já a 20 °C, as amostras feitas com os oleogéis obtiveram resultados estatisticamente diferentes da amostra CSBO, com exceção da amostra CRBW4 que apresentou firmeza igual à amostra CSBO.

Comparando as amostras feitas com oleogel de cera de farelo de arroz em diferentes concentrações (CRBW2 e CRBW4), os resultados de firmeza nas duas temperaturas de análise

são estatisticamente iguais. O mesmo aconteceu com as amostras feitas com oleogel de cera de carnaúba (CCBW3 e CCBW6). Este resultado revela que o aumento da porcentagem dos agentes estruturantes não influenciou a firmeza do produto nas duas temperaturas, sendo assim possível aplicar metade da quantidade dos estruturantes sem comprometer a firmeza. Na análise de firmeza a 4 e 20 °C, considerando as quatro amostras feitas com oleogéis, as amostras CRBW2, CRBW4 e CCBW3 são estatisticamente iguais.

Com relação à firmeza da amostra feita com a gordura do leite (CMF) a 4 e 20 °C, seu resultado foi maior do que a amostra sem agente estruturante e as amostras feitas com oleogéis, com exceção da CCBW6 a 20 °C que se igualou a CMF, provavelmente devido a maior fração utilizada de estruturante dentre todas as amostras de oleogéis (6%). A maior firmeza da amostra CMF em relação às amostras CSBO, CRBW2, CRBW4 e CCBW3 pode ser explicada pela sua base lipídica, a gordura do leite, rica em AG saturados.

A firmeza da amostra comercial (CC) foi maior que a firmeza de todas as demais amostras, a base de oleogéis, óleo sem agente estruturante (CSBO) e gordura do leite (CMF) em ambas as temperaturas de análise, o que provavelmente é um resultado das diferenças no processamento para sua obtenção, bem como nas suas formulações.

Considerando os resultados de espalhabilidade e tendo em vista que a espalhabilidade representa a força necessária para espalhar a amostra, ou seja, quanto menor a força aplicada, mais espalhável é o cream cheese (BEMER et al., 2016), pode-se observar que todas as amostras apresentaram valores a 4 °C iguais ou menores que a 20 °C. As amostras de referência CC e CMF são as que mais sofreram interferência na espalhabilidade com a alteração da temperatura de análise. Esse fato pode ser explicado pela interferência da temperatura nas características de textura na base lipídica dessas amostras, a gordura do leite. Sua composição rica em AG saturados e complexa em triacilgliceróis, com o aumento da temperatura de análise, sofre fusão de parte dos cristais de gordura e consequentemente, a diluição de parte da rede cristalina (DEMAN, 1983).

Avaliando a influência dos agentes estruturantes sobre a espalhabilidade a 4 °C, as amostras feitas com oleogéis obtiveram resultados iguais aos da amostra sem agente estruturante (CSBO), com exceção da amostra CCBW6 que apresentou menor espalhabilidade, comparada à CSBO. A 20 °C, todas as amostras feitas com os oleogéis apresentaram menor espalhabilidade do que a amostra CSBO. Pode-se afirmar que o uso das ceras influenciou mais a espalhabilidade dos cream cheeses a base de oleogel a 20 °C do que a 4 °C.

Com relação à espalhabilidade a 4 °C das quatro amostras feitas com oleogéis, todas apresentaram resultados estatisticamente iguais. A 20 °C, entre as diferentes amostras feitas com oleogéis, somente a amostra CCBW6 obteve menor espalhabilidade.

Tendo em vista que as amostras feitas com oleogel de cera de farelo de arroz em diferentes concentrações (CRBW2 e CRBW4) não apresentaram diferença estatística de espalhabilidade nas duas temperaturas de análise, considera-se possível aplicar a menor fração do estruturante (2%) sem comprometer a espalhabilidade do produto. Os resultados de Bemer e colaboradores (2016) mostraram igualdade estatística em todas as análises de textura (firmeza, espalhabilidade, adesividade e viscosidade) com cream cheeses de RBW com 1% e 2% de estruturante.

Considerando que a espalhabilidade das amostras feitas com oleogel de cera de carnaúba em diferentes concentrações (CCBW3 e CCBW6) apresentaram resultados iguais a 4 °C e diferentes a 20 °C, entende-se que a temperatura pode ter influenciado na estrutura da rede cristalina deste oleogel. O aumento da temperatura de análise também influenciou o resultado de consistência dos oleogéis feitos com cera de carnaúba (CBW3 e CBW6), que diminuiu com o aumento da temperatura da análise (de 5 para 20 °C), como mostra a Figura 16.

Com relação à espalhabilidade da amostra feita com a gordura do leite (CMF) analisada a 4 e 20 °C, seu resultado foi menor do que a amostra sem agente estruturante e as amostras feitas com oleogel, com exceção da CCBW6, que se igualou à CMF, provavelmente devido à maior fração utilizada de agente estruturante entre todas as amostras de oleogéis (6%). A menor espalhabilidade da amostra CMF em relação às amostras CSBO, CRBW2, CRBW4 e CCBW3, pode ser explicada pela sua base lipídica, a gordura do leite, rica em AG saturados.

A espalhabilidade da amostra comercial (CC) foi menor que a espalhabilidade de todas as demais amostras à base de oleogéis, óleo sem agente estruturante (CSBO) e gordura do leite (CMF) em ambas as temperaturas de análise.

A amostra CMF, mesmo apresentando resultados de textura diferentes da amostra CC, foi a que mais se aproximou nos resultados de firmeza e espalhabilidade, tanto a 4 °C quanto a 20 °C, dos resultados da amostra comercial (CC). O que poderia justificar é o uso da gordura do leite como base lipídica.

A diferença entre os resultados de textura das amostras CC e CSBO pode ser justificada pelo fato de a amostra SBO ter como base lipídica o óleo de soja, cuja composição química é rica em ácidos graxos e TAGs insaturados, que não cristalizam entre 4 e 20 °C, como a gordura do leite.

A diferença entre os resultados de textura das amostras CC e as produzidas com os diferentes oleogéis pode ser explicada pela força da rede cristalina. Como observado no item 5.6, que apresenta as distâncias entre o HSP do SBO e os HSPs das ceras CBW e RBW, os resultados mostraram uma possível fragilidade na rede dos oleogéis. Tal fragilidade pode facilitar o rompimento da rede com o cisalhamento da amostra durante a análise de textura.

Das amostras feitas com oleogéis, a CCBW6 foi a que que mais se aproximou da amostra feita com gordura do leite (CMF), sendo a única que apresentou valores de firmeza a 20 °C e espalhabilidade a 4 e 20 °C iguais aos da amostra CMF. A CCBW6 também foi a amostra, entre as elaboradas com oleogéis, que mais se diferenciou da amostra sem agente estruturante (CSBO), sendo estatisticamente diferente em firmeza e espalhabilidade, a 4 e 20 °C. O que poderia justificar estes resultados de textura é o fato de que a amostra CCBW6 é a amostra feita com oleogel que contém a maior fração de agente estruturante (6%).

Considerando que em ambas as análises de textura (firmeza e espalhabilidade), nas duas temperaturas de análise, nenhuma das diferentes amostras se igualou aos resultados da amostra comercial, pode-se afirmar que a padronização da fração da base lipídica (15%) não é o único fator que determina a textura de um produto. As diferenças dos resultados de textura certamente ocorreram devido aos diferentes processos de fabricação e formulação dos produtos.

Os oleogéis de cera de carnaúba (CBW3 e CBW6) apresentaram menor firmeza e maior espalhabilidade que os de cera de farelo de arroz (RBW2 e RBW4) quando analisados isoladamente, porém, quando inseridos na formulação do cream cheese, os resultados se inverteram. O cream cheese é descrito como um alimento lácteo acidificado, produzido em várias etapas, ou também como um gel de emulsão estabilizada com proteína acidificada, que devido aos vários processos de fabricação o tornam um sistema complexo. Estudos anteriores mostraram que a textura dos queijos é significativamente afetada pela composição química (BRIGHENTI et al., 2008; 2018), então uma possível justificativa seriam as novas interações dos oleogéis quando inseridos neste sistema complexo, o cream cheese.

6 CONCLUSÃO

Embora os oleogéis como sistema lipídico sejam alvo de estudo na área de alimentos há algumas décadas, poucos trabalhos se dedicaram a explorar os desafios de sua aplicação. Neste trabalho de pesquisa, diferentes oleogéis foram aplicados como bases lipídicas alternativas em uma formulação base de cream cheese. O uso de diferentes fontes lipídicas e agentes estruturantes teve influência sobre as propriedades de textura do produto final.

Com relação ao comportamento térmico, os oleogéis de RBW apresentaram pontos de fusão mais baixos do que os de CBW, o que poderia ser vantajoso na prevenção da ocorrência de sensações desagradáveis na boca durante o consumo, como textura granulada e sabor ceroso. Além disso, foi possível aplicar metade da quantidade de agente estruturante sem que isso resultasse em uma alteração significativa da textura das amostras formuladas com oleogel de cera de farelo de arroz (CRBW2 em comparação com CRBW4). Por outro lado, a textura do produto final se mostrou inferior à da formulação de referência (CMF), o que sugere que a RBW pode apresentar menos capacidade de estruturação desse sistema.

As amostras dos oleogéis com cera de farelo de arroz em ambas as concentrações (RBW2 e RBW4) apresentaram 100% de capacidade de retenção de óleo (OBC), e em seguida está a amostra com cera de carnaúba a 6% de concentração (CBW6), com 99,3% de capacidade. Supõe-se que as amostras de cream cheese produzidas com estes oleogéis teriam uma estrutura mais estável, o que beneficiaria um produto comercial.

A formulação de cream cheese elaborada com o oleogel de cera de carnaúba a 6% (CCBW6) apresentou os resultados de textura mais semelhantes aos da amostra de referência (CMF), elaborada com gordura do leite como fração lipídica. Já as demais amostras feitas com oleogéis (CRBW2, CRBW4 e CCBW3) apresentaram resultados estatisticamente iguais em si e diferentes da CMF em todas as análises de textura. O uso dos agentes estruturantes interferiu na textura dos cream cheeses, fazendo com que o produto tivesse menos alterações de textura quando expostos a temperatura ambiente.

Considerando os resultados de OBC dos oleogéis e os resultados de textura dos cream cheeses de firmeza e espalhabilidade, a amostra CCBW6 seria a mais adequada dentre as demais estudadas, para a aplicação no produto cream cheese.

Por fim, este trabalho demonstra o potencial de uso de oleogéis estruturados com ceras de arroz e carnaúba em formulações de cream cheese ou, ainda, em uma variedade de produtos lácteos para melhorar seu perfil de ácidos graxos sob o ponto de vista nutricional. A avaliação

sensorial desses produtos se faz imprescindível em trabalhos futuros visando a aumentar as chances de aceitação do consumidor e garantir o sucesso na comercialização do produto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCANTARA, M. D., & FREITAS-SÁ, D. D. G. C. Metodologias sensoriais descritivas mais rápidas e versáteis–uma atualidade na ciência sensorial. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21, p. 1-12, 2018.

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY. Official Methods and recommended pratices of the American Oil Chemist's Society. Champaign, USA. **AOCS press,** 2017.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Aprovada CP sobre gorduras trans industriais, de 23 de julho de 2019. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/noticias> Acesso em: 09 out. 2019.

ARES, G., GIMÉNEZ, A., BARREIRO, C., & GÁMBARO, A. Use of an open-ended question to identify drivers of liking of milk desserts. Comparison with preference mapping techniques. **Food Quality and Preference**, v.21, p. 286-294, 2010.

ARES, G.; ANTÚNEZ, L.; GIMENEZ, A.; ROIGARD, C. M.; PINEAU, B.; HUNTER, D. C.; JAEGER, S. R. Further investigations into the reproducibility of check-all-that-apply (CATA) questions for sensory product characterization elicited by consumers. **Food Quality and Preference**, v. 36, p. 111–121, 2014.

BAHRAMI, M., AHMADI, D., BEIGMOHAMMADI, F., & HOSSEINI, F. Mixing sweet cream buttermilk with whole milk to produce cream cheese. **Irish Journal of Agricultural and Food Research**, v.54, n.2 , p.73-78, 2015.

BAUNE, M. C., SCHROEDER, S., WITTE, F., HEINZ, V., BINDRICH, U., WEISS, J., & TERJUNG, N. Analysis of protein-network formation of different vegetable proteins during emulsification to produce solid fat substitutes. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 15, n. 3, p. 2399-2416, 2021.

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

BLAKE, A.I.; CO, E.D.; MARANGONI, A.G. Structure and physical properties of plant wax crystal networks and their relationship to oil biding capacity. **Journal of the American Oil Chemist' Society**, v.91, p.885-903, 2014.

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

BLAKE, A.I. & MARANGONI, A.G. Plant wax crystals display platelet-like morphology. **Food Structure**, v. 3, p. 30-34, 2015b.

BONNET, J., SUISSA, G., RAYNAL, M., & BOUTEILLER, L. Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters: dos and don'ts. **Soft Matter**, v. 10, n. 18, p. 3154-3160, 2014.

BOT, A.; FLOTER, E. Edible oleogels: Structure and health implications. Illinois, USA: **AOCS Press**. p.119-149, 2011.

BRASIL. Decreto n.16.300, de 31 de dezembro de 1923. Aprova o regulamento do Departamento Nacional de Saúde Pública. **Diário Oficial da União**, Rio de Janeiro, 1 fev. 1924. Seção1 p. 3199.

BRASIL. Projeto de Lei do Senado n° 478/2015, 2017. Disponível em:<https://www25.senado.leg.br/web/atividade/materias/-/materia/122314> Acessado em: 09 out. 2019.

BRASIL. Decreto n.27, de 26 de maio de 2009. A Secretaria de Vigilância Sanitária aprova a extensão do uso de cera de carnaúba como coadjuvante de tecnologia. **Diário Oficial da União**, Brasília, 26 mai. 2009.

BRASIL. Decreto n.3029, de 16 de abril de 1999. A Secretaria de Vigilância Sanitária aprova o Regulamento da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 19 abr.1999. Seção 1, p. 1

BRASIL. Decreto-Lei n.986, de 21 de outubro de 1969. Institui normas básicas sobre alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasilia, 21 out. 1969. Seção 1 p. 8935.

BRASIL. Portaria n.540, de 27 de outubro de 1997. A Secretaria de Vigilância Sanitária aprova o Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares - definições, classificação e emprego. **Diário Oficial da União**, Brasília, 28 out. 1997.

BRASIL. RDC n.8, de 6 de março de 2013. A Secretaria de Vigilância Sanitária dispõe sobre a aprovação de uso de aditivos alimentares para produtos de frutas e de vegetais e geleia de mocotó. **Diário Oficial da União**, Brasília, 6 mar. 2013.

BRIGHENTI, M., GOVINDASAMY-LUCEY, S., LIM, K., NELSON, K., & LUCEY, J. A. Characterization of the rheological, textural, and sensory properties of samples of commercial US cream cheese with different fat contents. **Journal of Dairy Science**, v. 91, n. 12, p. 4501-4517, 2008.

CERDEIRA, M., MARTINI, S., CANDAL, R. J., HERRERA, M. L. Polymorphism and growth behavior of low-trans fat blends formulated with and without emulsifiers. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 6, p. 489–496, 2006.

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

CO, E.D.; MARANGONI, A.G. Organogels: An alternative edible oil-structuring method. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, p. 749-780, 2012.

CODEX ALIMENTARIUS. Codex Standard for Named Vegetable Oils. Codex-Stan 210, 1999. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/004/y2774e/y2774e04.htm#bm4.1>. Acesso em: 08 abril 2019.

CONTY, Valentina; THEIERL, Sophia; FLÖTER, Eckhard. Improving the Nutritional Profile of Culinary Products: Oleogel-based Bouillon Cubes. **Food & Function**, 2021.

COUTOULY, A., RIAUBLANC, A., AXELOS, M., & GAUCHER, I. Effect of heat treatment, final pH of acidification, and homogenization pressure on the texture properties of cream cheese. **Dairy science & technology**, v. 94, n. 2, p. 125-144, 2014.

DA PIEVE, S.; CALLIGARIS, S.; NICOLI, M. C.; MARANGONI, A. G. Shear nanostructuring of monoglyceride organogels. **Food Biophysics**, v. 5, n. 3, p. 211-217, 2010.

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

DASSANAYAKE, L.S.K.; KODALI, D.R.; UENO, S.; SATO, K. Crystalization kinetics of organogels prepare by rice bran wax and vegetable oils. **Journal of Oleo Science**, v. 61. p. 1-9, 2012.

DASSANAYAKE, L.S.K.; KODALI, D.R.; UENO, S.; SATO, K. Physical properties of rice bran wax in bulk and organogels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, p. 1163, 2009.

DE FREITAS, C. A. S., DE SOUSA, P. H. M., SOARES, D. J., DA SILVA, J. Y. G., RATHINARAJ B., S., & GUEDES, M. I. F. Carnauba wax uses in food-a review. **Food chemistry**, 2019.

DE HAULT, E.D.; DEMOULIN, A. Partial hydrogenation of polyunsaturated fatty materials. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, p. 195-200, 1984.

DEMIRKESEN, I; MERT, B. Utilization of Beeswax Oleogel-Shortening Mixtures in Gluten-Free Bakery Products. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 2019.

DE SOUZA, R. J.; MENTE A.; MAROLEANU A.; COZMA A. I.; HA V.; KISHIBE T.; ULERYK E.; BUDYLOWSKI P.; SCHÜNEMANN H.; BEYENE J.; ANAND S. S. 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. h3978, 2015.

DIBILDOX-ALVARADO, E.; RODRIGUES, J.N.; GIOIELLI, L.A.; TORO-VAZQUEZ, J.F.; MARANGONI, A.G. Effects of crystalline microstruture on oil migration in a semisolid fat matrix. **Crystal Growth & Design**, v. 4, p. 731-736, 2004.

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

DOAN, C. D.; TAVERNIER, I.; DANTHINE, S.; RIMAUX, T.; DEWETTINCK, K. 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, 2017b.

DEMAN, J. M. Consistency of fats: A review. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 60, p. 82–87, 1983.

DOOLEY, L.; LEE, Y. S.; MEULLENET, J. F. The application of check-all-that-apply (CATA) consumer profiling to preference mapping of vanilla ice cream and its comparison to classical external preference mapping. **Food Quality and Preference**, v. 21, p. 394-401, 2010.

DOS SANTOS, C. S., KANUP, R. F., ALBUQUERQUE, M. A. C., BEDANI, R., DE SOUZA, C. H. B., GIOIELLI, L. A., ... & RACT, J. N. R. Effect of enzymatic interesterification on the textural and nutritional properties of a probiotic table spread containing milk fat. **LWT**, v. 124, p. 109129, 2020.

FDA U.S. Food and Drug Administration. FDA Consumer Updates. FDA Cuts Trans Fat in Proccessed Foods. June 16, 2015. Disponível em: <http://www.fda.gov/ForConsumers/ConsumerUpdates/ucm372915.htm> Acesso em: 12 ago., 2019.

FDA. U. S. Food and Drug Administration. Gras Determination of Rice Bran Wax for Use in Food. Gras notice (GRN) n° 000720. 2017. Disponível em: <file:///C:/Users/Windows/Downloads/Response-Letter-720-transmittal-web.pdf>. Acesso em: 13 out., 2019.

FDA. US Food and Drug Administration. Final Determination Regarding Partially Hydrogenated Oils (Removing Trans Fat). 2018a Disponivel em: <https://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/foodadditivesingredients/ucm449162.htm>. Acesso em: 01 agosto 2018.

FDA. U. S. Food and Drug Administration. Chapter I - federal food, drug, and cosmetic act, part 184, direct food substances affirmed as generally recognized as safe, Sec. 184.1978 - Carnauba wax., Code of Federal Regulations, Titel 21, vol.3. 2018b. Disponível em: <https://www.accessdata.fda.gov> Acesso em: 02 jan., 2019.

FDA, U. S. Title 21—Food and Drugs, Chapter I—Food and Drug Administration Department of Health and Human Services, Subchapter B—Food for Human Consumption. United States Food and Drug Administration, v.2, 2011. Revisado em 1 abril, 2019.

FILHO H. R. P. O teste duo-trio em análise sensorial. 2019. Disponível em: <https://revistaadnormas.com.br/2019/07/30/o-teste-duo-trio-em-analise-sensorial/> Acesso em: 07 jan. 2020.

FIRESTONE, A. Official methods and recommended practices of the AOCS. **American Oil Chemists' Society**, 2009.

GARCIA-OCHOA, F., SANTOS, V. E., CASAS, J. A., & GÓMEZ, E. Xanthan gum: production, recovery, and properties. **Biotechnology advances**, v. 18, n. 7, p. 549-579, 2000.

GAO, J.; WU, S.; ROGERS, M. A. Harnessing Hansen solubility parameters to predict organogel formation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 25, p. 12651-12658, 2012.

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

GRAVELLE, A.J.; DAVIDOVICH-PINHAS, M.; ZETZL, A.K.; BARBUT, S.; MARANGONI, A.G. Influence of solvent quality on the mechanical strength of ethylcellulose oleogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 169-179, 2016.

GUINEE, T. P.; PUDJA, P. D.; FARKYE, N. Y. Fresh acid-curd cheese varieties. In: **Cheese: chemistry, physics and microbiology**. Springer, Boston, MA. p. 363-419, 1993.

GUNSTONE, F.D. Modifying lipids–why and how? In: **_____Modifying Lipids For Use In Food**. Woodhead Publishing. Cap. 1, p. 1-8, 2006.

GUNSTONE F. D. & HARWOOD J. L. Occureence and Characterisation of Oils and Fats. In: **The Lipid Handbook**. 3ed. CRC Press, 2007. Cap. 2, p. 60. 1 CD-ROM.

GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; DIJKSTRA, A.J. **The Lipid Handbook**. 3ed. CRC Press, 2007. p.1-117. 1 CD-ROM.

GUNSTONE, F. D. Composition and Properties of Edible Oils. In: **Edible Oil Processing**. Second ed.Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, p. 1–39, 2013.

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

HARTMAN, Leopold; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory practice**, v. 22, n. 6, p. 475-6 passim, 1973.

HEINTZ, J., BELAUD, J. P., PANDYA, N., DOS SANTOS, M. T., & GERBAUD, V. Computer aided product design tool for sustainable product development. **Computers & Chemical Engineering**, v. 71, p. 362-376, 2014.

HELDMAN, D. R.; LUND, D. B.; SABLIOV, C. (Ed.). Handbook of food engineering. **CRC press**, 2018.

HOSEINI, M.; LASHKARI, Fariba. Effect of combination of inulin-gelatin and polydextrose-gelatin on rheological and sensory properties of low-fat yogurt. **Journal of Food Research**, v. 30, n. 4, p. 123-135, 2021.

HUANG, H; HALLINAN, R; MALEKY, F. Comparison of different oleogels in processed cheese products formulation. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 53, n. 11, p. 2525-2534, 2018.

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

HWANG, H.S.; KIM, S.; SINGH, M.; WINKLER-MOSER, J.K.; LIU, S.X. Organogel formation of soybean oil with waxes. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, p. 639-647, 2012.

HWANG, H.S.; SINGH, M.; BAKOTA, E L.; WINKLER-MOSER, J.K.; KIM, S.; LIU, S.X. Margarine from organogels of plant wax and soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, p. 1705-1712, 2013.

HWANG, H.S.; SINGH, M.; WINKLER-MOSER, J.K.; BAKOTA, E.L.; LIU, S.X. Preparation of margarines from organogels of sunflower wax and vegetable oils. **Journal of Food Science**, v. 79, p. 1926-1932, 2014.

HWANG, H. S., SINGH, M., & LEE, S. Properties of cookies made with natural wax–vegetable oil organogels. **Journal of food science**, v. 81, n. 5, p. C1045-C1054, 2016.

IBGE., Instituto Brasileiro de Geografia, Estatística. Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA, 2018. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pevs/quadros/brasil/2018> Acesso em: 13 out. 2019.

IDEC - INSTITUTO BRASILEIRO DE DEFESA DO CONSUMIDOR. Anvisa proíbe o uso de gordura trans em alimentos a partir de 2023. Atualizado em: 13 de maio de 2020. Disponível em: https://idec.org.br/noticia/anvisa-proibe-o-uso-de-gordura-trans-em-alimentos-partir-de-2023. Acesso em: 26 de junho de 2020.

ITAL - INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS. Brasil Food Trends 2020. São Paulo: ITAL/FIESP, 2010. Disponível em: <www.brasilfoodtrends.com.br>. Acesso em: 15 fev. 2021. – versões em português e inglês)

JAEGER, S. R.; BERESFORD, M. K.; PAISLEY, A. G.; ANTÚNEZ, L.; VIDAL, L.; CADENA, R. S.; GIMÉNEZ, A.; ARES, G. Check-all-that-apply (CATA) questions for sensory product characterization by consumers: Investigations into the number of terms used in CATA questions. **Food Quality and Preference**, v. 42, p. 154-164, 2015.

JANA, S.; MARTINI, S. Phase behavior of binary blends of four different waxes. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 93. p. 543-554, 2016a.

JANA, S.; MARTINI, S. Physical characterization of crystalline networks formed by binary blends of waxes in soybean oil. **Food Research International**, v. 89, p. 245-253, 2016b.

JEON, S. S., LEE, S. J., GANESAN, P., & KWAK, H. S. Comparative study of flavor, texture, and sensory in cream cheese and cholesterol-removed cream cheese. **Food Science and Biotechnology**, v. 21, n.1, p. 159-165, 2012a.

JEON, S. S., GANESAN, P., LEE, Y. S., YOO, S. H., & KWAK, H. S. Texture and sensory properties of cream cheese and cholesterol-removed cream cheese made from whole milk powder. **Korean Journal for Food Science of Animal Resources**, v. 32, n. 1, p. 49-53, 2012b.

KAISERSBERGER, E. DSC investigations of the thermal characterization of edible fats and oils. **Thermochimica Acta**, v. 151, p. 83-90, 1989.

KATAN, M.B.; ZOCK, P.L.; MENSINK, R.P. Dietary oils, serum lipoproteins, and coronary heart disease. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 61, p. 1368-1373, 1995.

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

KNOTHE, G; DUNN, R. O. A comprehensive evaluation of the melting points of fatty acids and esters determined by differential scanning calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 9, p. 843-856, 2009.

KODALI, D.R. Trans Fats: Health, Chemistry, Functionality, and Potential Replacement Solutions. In: **Trans Fats Replacement Solutions**. Illinois: Elsevier Inc., 2014. 1ed. p.1-39.

LEE, K.; AKOH, C.C. Structured lipids: synthesis and applications. **Food Reviews International**, v. 14, p. 17-34, 1998.

LIM, J.; JEONG, S.; LEE, J.; PARK, S.; LEE, J.; LEE, S. Effect of shortening replacement with oleogels on the rheological and tomographic characteristics of aerated baked goods. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, p. 3727-3732, 2017.

LUCCAS, V., BONOMI, É. C., & KIECKBUSCH, T. G. Caracterização comparativa entre chocolates ao leite formulados com gordura de leite anidra e com estearina de gordura de leite. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 17, n. 2, p. 130-138, 2014.

LYKEMA, J.; FLEER, G. J., KLEIJN, J. M., LEEMARKERS, F. A. M., NORDE, W., & VAN VLIET, T. Fundamentals of Interface and Colloid Science, **Liquid–Fluid Interfaces**. 2000. Volume 3, San Diego, Calif.: Academic Press.

MARTINI, S; TAN, C; JANA, S. Physical characterization of wax/oil crystalline networks. **Journal of Food Science**, v. 80, n. 5, p. C989-C997, 2015.

MARTINS, A. J., VICENTE, A. A., CUNHA, R. L., & CERQUEIRA, M. A. Edible oleogels: an opportunity for fat replacement in foods. **Food & Function**, v. 9, n. 2, p. 758-773, 2018.

MARTINS, A. J., VICENTE, A. A., PASTRANA, L. M., & CERQUEIRA, M. A. Oleogels for development of health-promoting food products. **Food Science and Human Wellness**, v. 9, n. 1, p. 31-39, 2020.

MARZZOCO, A.; TORRES, B.B. Bioquímica Básica. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1999. 360p.

MATTICE, K. D., MARANGONI, A. G., Oleogels in Food, Editor(s): Laurence Melton, Fereidoon Shahidi, Peter Varelis, Encyclopedia of Food Chemistry, Academic Press, 2019, p. 255-260.

MARANGONI, A. G. Fat crystal networks. CRC Press, 2004.

MCCLEMENTS, D. J. Food emulsions: principles, practices, and techniques. CRC press, p. 222-371, 2015.

MCCLEMENTS, D. J.; DECKER, E.A.; WEISS, J. Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components. **Journal of Food Science**, v. 72. p. 109-124, 2007.

MENAA, F.; MENAA, A.; TRÉTON, J.; MENAA, B. Technological approaches to minimize industrial trans fatty acids in foods. **Journal of Food Science**, v. 78, p. 377-386, 2013.

MENEZES A.J.; BLAKE, I.F.; GAO, X.; MULLIN, R.C.; VANSTONE, S.A.; YAGHOOBIAN, T. Applications of finite fields: **Springer Science & Business Media**, LLC, v. 199, p. 154, 2013.

MENSINK, R.P.; KATAN, M.B. Effect of dietary trans fatty acids on high-density and low-density lipoprotein cholesterol levels in healthy subjects. **New England Journal of Medicine**, v. 323, p. 439-445, 1990.

MERCOSUL Regulamento Técnico n.52/98. Regulamento Técnico "Critérios para determinar funções de aditivos, aditivos e seus limites máximos para todas as categorias de alimentos." Rio de Janeiro, 8 jul. 1998. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/barreirastecnicas/PDF/GMC_RES_1998-052.pdf>. Acesso em: 15 out. 2018.

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

METIN, S. & HARTEL, R. W. Crystallization of fats and oils. In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's industrial oil and fat products**. 6 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. v. 1, p. 45-76.

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

MOREAU, R. A., HARRON, A. F., HOYT, J. L., POWELL, M. J., & HUMS, M. E. Analysis of wax esters in seven commercial waxes using C30 reverse phase HPLC. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 41, n. 10, p. 604-611, 2018.

NASSU, R.T.; GONÇALVES, L.A.G. Determination of melting point of vegetable oils and fats by differential scanning calorimetry (DSC) technique. **Grasas y Aceites**, v. 50, p. 16-21, 1999.

OGUTCU, M.; YILMAZ, E. Oleogels of virgin olive oil with carnauba wax and monoglyceride as spreadable products. **Grasas y Aceites**, v. 65, p. 40, 2014.

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

OH, I., & LEE, S. Rheological, microstructural, and tomographical studies on the rehydration improvement of hot air-dried noodles with oleogel. **Journal of Food Engineering**, v. 268, p. 109750, 2020.

ONU – Organização das Nações Unidas. OMS divulga plano para eliminar gorduras trans produzidas industrialmente, 2018. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/oms-divulga-plano-para-eliminar-gorduras-trans-produzidas-industrialmente/> Acesso em: 01 de nov. de 2019.

PARK, C., BEMER, H. L., & MALEKY, F. Oxidative Stability of Rice Bran Wax Oleogels and an Oleogel Cream Cheese Product. **Journal of the American Oil Chemists' Society**,v. 95, n. 10, p. 1267-1275, 2018.

PATEL, A. R.; SCHATTEMAN, D.; DE VOS, W.H.; LESAFFER, A.; DEWETTINCK, K. Preparation and rheological characterization of shellac oleogels and oleogel-based emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 411, p. 114-121, 2013.

PATEL, A. R. Alternative routes to oil structuring. **New York: Springer International Publishing**, 2015.

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

PATEL A. R.; NICHOLSON R. A.; MARANGONI A. G. Applications of fat mimetics for the replacement of saturated and hydrogenated fat in food products, **Current Opinion in Food Science**, 2020.

PEHLIVANOGLU, H.; OZULKU, G.; YILDIRIM, R.M.; DEMIRCI, M.; TOKER, O.S.; SAGDIC, O. Investigating the usage of unsaturated fatty acid-rich and low-calorie oleogels as a shortening mimetics in cake. Journal of Food Processing and Preservation, 2018 apud WILEY ONLINE LIBRARY. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/jfpp.13621. Acesso em 15 julho 2018.

PHADUNGATH, C. Cream cheese products: A review. **Songklanakarin Journal of Science and Technology**, v. 27, n. 1, p. 191-199, 2005.

POLÔNIO, M.L.T.; PERES, F. Consumo de aditivos alimentares e efeitos à saúde: desafios para a saúde pública brasileira. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 25, p. 1653-1666, 2009.

RAMOS, F. & HERNÁNDEZ, I. Synergic Effects on the Viscosity of Sodium Carboxymethylcellulose in Mixtures with Xanthan, Guar and Tara Gum. In: **Iberian Meeting on Rheology**. Springer, Cham. p. 113-117, 2019.

RAYNAL, M., & BOUTEILLER, L. Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters. **Chemical Communications**, v. 47, n. 29, p. 8271-8273, 2011

RIBEIRO, A.P,B.; BASSO, R.C.; DOS SANTOS, A.O.; ANDRADE, G.C.; CARDOSO, L.P.; KIECKBUSCH, T.G. Hardfats as crystallization modifiers of cocoa butter. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, p. 1462-1273, 2013.

RIBEIRO, A.P.B.; BASSO, R.C.; KIECKBUSCH, T.G. Effect of the addition of hardfats on the physical properties of cocoa butter. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, p. 301-312, 2013.

ROCHA J.C.B.; LOPES, J.D.; MASCARENHAS, M.C.N.; ARELLANO, D.B.; GUERREIRO, L.M.R.; DA CUNHA, R.L. Thermal and rheological properties of organogels formed by sugarcane or candelilla wax in soybean oil. **Food Research International**, v. 50, p. 318-323, 2013.

RODRIGUES, J. N., GIOIELLI, L. A., & ANTON, C. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos de misturas de gordura do leite e óleo de milho. **Food Science and Technology**, v. 23, n. 2, p. 226-233, 2003.

RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, A. K., PÉREZ-MARTÍNEZ, J. D., GALLEGOS-INFANTE, J. A., TORO-VAZQUEZ, J. F., & ORNELAS-PAZ, J. J. Rheological properties of ethyl cellulose-monoglyceride-candelilla wax oleogel vis-a-vis edible shortenings. **Carbohydrate Polymers**, v. 252, p. 117171, 2021.

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

ROGERS, Michael A. Hansen solubility parameters as a tool in the quest for new edible oleogels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 95, n. 4, p. 393-405, 2018.

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

ROGERS, M.A.; 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, p. 1026-1034, 2008.

ROHM, H.; SCHÄPER, C.; ZAHN, S. Interesterified fats in chocolate and bakery products: A concise review. **LWT**, v. 87, p. 379-384, 2018.

ROOS, Y. H.; DRUSCH, S. Phase transitions in foods. Academic Press, 2015.

SANTOS R.D. GAGLIARDI, A.C.M.; XAVIER, H.T.; MAGNONI, C.D.; CASSANI, R.; LOTTENBERG, A.M.P.; FENELON, G. I Diretriz sobre o consumo de gorduras e saúde cardiovascular. **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**, v. 100, p. 1-40, 2013.

SCHNEIDER, B.G. Avaliação tecnológica e sensorial de gelados comestíveis com proteína de soro do leite como alternativa a gordura vegetal hidrogenada., 2017 (Apresentado no **XXIX Salão de Iniciação Científica da UFRGS,** Rio Grande do Sul, 2017)

SCRIMGEOUR, C.M.; HARWOOD, J.L. Fatty acid and lipid structure. In: GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; DIJKSTRA, A.J. **The lipid handbook**. 3ed p. 8-36: CRC Press, 2007.

SHAHIDI, F. (Ed.). Bailey's industrial oil and fat products. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

SIDEL, J.L.; STONE, H. The role of sensory evaluation in the food industry. **Food Quality and Preference**, v. 4, p. 65-73, 1993.

SIMÕES, I. S., GIOIELLI, L. A. Cristalização e polimorfismo de gorduras. **Óleos & Grãos**, v. 8, n. 50, p. 20-29, 1999.

STATISTA, 2019. Disponivel em: <https://www.statista.com/statistics/278993/us-households-most-used-brands-of-cream-cheese-within-30-days/> Acesso em: 19 de dez. de 2019.

STONE, H.; SIDEL, J.; OLIVER, S.; WOOLSEY, A.; SINGLETON, R.C. Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. **Descriptive Sensory Analysis in Practice**, p. 23-24, 2004.

TAKO, M.; NAKAMURA, S. Synergistic interaction between xanthan and guar gum. **Carbohydrate Research**, v. 138, n. 2, p. 207-213, 1985.

TAN C.P; MAN Y.B.C. Analysis of edible oils by differential scanning calorimetry In: ADLOF R.O. **Advances in Lipid Methodology**. Peoria, Illinois, USA: Woodhead Publishing, 2003. v. 5, cap 1.

TANG, D.; MARANGONI, A.G. Modeling the rheological properties and structure of colloidal fat crystal networks. **Trends in Food Science and Technology**, v. 18. p. 474-483, 2007.

TAYLOR, A. J.; LINFORTH, R. S. T. Flavour release in the mouth. **Trends in Food Science & Technology**, v. 7, n. 12, p. 444-448, 1996.

TEXTURE ANALYSIS PROFESSIONALS BLOG. Texture Analysis in action: the TTC Spreadability Rig. 21 de ago. de 2014. Disponível em: <https://textureanalysisprofessionals.blogspot.com/2014/08/texture-analysis-in-action-ttc.html> Acesso em: 28 de julho de 2021.

TORO-VAZQUEZ J.F.; MORALES-RUEDA, J.A.; DIBILDOX-ALVARADO, E.; CHARÓ-ALONSO, M.; ALONZO-MACIAS, M.; GONZÁLEZ-CHÁVEZ, M.M. Thermal and textural properties of organogels developed by candelilla wax in safflower oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 989-1000, 2007.

USDA. Specifications for Cream Cheese, Cream Cheese with other Foods, and Related Products. **United States Department of Agriculture**, 1994.

VALENTIN, D., CHOLLET, S., LELIEVRE, M., & ABDI, H. Quick and dirty but still pretty good: A review of new descriptive methods in food science. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, n. 8, p. 1563-1578, 2012.

VALOPPI F.; CALLIGARIS, S.; BARBA, L.; ŠEGATIN, N.; POKLAR ULRIH, N.; NICOLI, M.C. Influence of oil type on formation, structure, thermal, and physical properties of monoglyceride-based organogel. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 119, p. 1500549, 2017.

VALI, S. R., JU, Y. H., KAIMAL, T. N. B., & CHERN, Y. T. A process for the preparation of food-grade rice bran wax and the determination of its composition. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, n. 1, p. 57-64, 2005.

WANG, Q., DECKER, E. A., RAO, J., & CHEN, B. A combination of monoacylglycerol crystalline network and hydrophilic antioxidants synergistically enhances the oxidative stability of gelled algae oil. **Food & Function**, v. 10, n. 1, p. 315-324, 2019.

WENDIN K., LANGTON M., CAOUS L., HALL G. Dynamic analyses of sensory and microstructural properties of cream cheese. **Food Chemistry**, v. 71, n. 3, p. 363-378, 2000.

WHO/FAO – World Health Organization / Food & Agriculture Organization of the United Nations. **Codex Alimentarius**: Codex Standard for Cream Cheese; 2 ed. p. 159-165, 2012.

WIJARNPRECHA, K., ARYUSUK, K., SANTIWATTANA, P., SONWAI, S., & ROUSSEAU, D. Structure and rheology of oleogels made from rice bran wax and rice bran oil. **Food Research International**, v. 112, p. 199-208, 2018.

WILLETT, W.C.; STAMPFER, M.J.; MANSON, J.E.; COLDITZ, G.A.; SPEIZER, F.E.; ROSNER, B.A.; SAMPSON, L.A. Intake of trans fatty acids and risk of coronary heart disease among women. **The Lancet**, v. 341, p.5 81-585, 1993.

YILMAZ, E.; OGUTCU, M. Comparative analysis of olive oil organogels containing beeswax and sunflower wax with breakfast margarine. **Journal of Food Science**, v. 79, p. 1732-1738, 2014.

YILMAZ, E.; OGUTCU, M. Oleogels as spreadable fat and butter alternatives: Sensory description and consumer perception. **RSC Advances**, v. 5, p. 50259-50267, 2015a.

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

ZHAO, M., LAN, Y., CUI, L., MONONO, E., RAO, J., & CHEN, B. Formation, characterization, and potential food application of rice bran wax oleogels: Expeller-pressed corn germ oil versus refined corn oil. **Food Chemistry**, v. 309, p. 125704, 2020.

ZETZL, A. K.; MARANGONI, A. G. Structured oils and fats (organogels) as food ingredient and nutraceutical delivery systems. In: GARTI, N.; MCCLEMENTS, D.J. Encapsulation technologies and delivery systems for food ingredients and nutraceuticals. **Woodhead Publishing**, 1ed. p. 392-411, 2012.

ZETZL, A. K.; MARANGONI, A. G. Structured emulsions and edible oleogels as solutions to trans fat. In: **Trans Fats replacement solutions**. AOCS Press, 2014. p. 215-243.

ZETZL, Alexander Karl. **Microstructure and mechanical properties of ethylcellulose oleogels and their fat substitution potential in the meat industry**. 2013. Tese de Doutorado.

ZULIM-BOTEGA, D. C. MARANGONI, A. G., SMITH, A. K., & GOFF, H. D. The potential application of rice bran wax oleogel to replace solid fat and enhance unsaturated fat content in ice cream. **Journal of Food Science**, v. 78, n. 9, C1334-C1339, 2013a.

ZULIM-BOTEGA, D. C. MARANGONI, A. G., SMITH, A. K., & GOFF, H. D. Development of formulations and processes to incorporate wax oleogels in ice cream. **Journal of Food Science**, v. 78, n. 12, p. C1845-C1851, 2013b.

ANEXO A – FICHA TÉCNICA DA CERA DE CARNAÚBA

Categoria: Tipo “1” (Flor 1a. Refinada) CAS: [8015 - 86 - 9]

Descrição: Trata-se de uma cera cuidadosamente elaborada, usada preferencialmente na indústria cosmética, na indústria farmacêutica (pó para polimento de drágeas), na indústria óptica e na indústria plástica. É um produto muito especial, utilizado em grande quantidade na indústria de tintas e vernizes de altíssima qualidade. Quanto a emulsões, esta cera se presta melhor ao fabrico de emulsões aniônicas de emprego na indústria de lavagem e polimento contínuo de autos e na indústria de têxteis sintéticos.

Especificações:

- Cor Amarelo-claro
- Faixa de fusão 80,0 °C - 86,0 °C
- Impurezas 0,2% (máx.)
- Substâncias voláteis (incluindo umidade) 1,0% (máx.)
- Índice de acidez 2 – 7 (mg KOH/g)
- Índice de ésteres 71 – 88 (g/100 g)
- Índice de saponificação 78 – 95 (mg KOH/g)
- Cinzas sulfatadas 0,25% (máx.)
- Metais pesados 20 µg/g (máx.)
- Índice de peróxido 8,0 (Máx.)
- Índice de iodo 5 – 14 (g I_2/100 g)
- Granulometria 95,6% passam 100 mesh / 96,5% passam 200 mesh

Embalagem:

1 - Pedaços/Escamas: Em sacos de polietileno revestido com sacos de polipropileno com 25,2 kg brutos e 25 kg líquidos. Em sacos plásticos valvulados de 25 kg líquidos.

2 - Pulverizada/Micronizada: Em sacos de polietileno revestido com sacos de papel multifolhado pesando 25,5 kg brutos e 25,0 kg líquidos. Caixas de papelão com saco de polietileno de 25,0 kg líquidos e 27,5 kg brutos.

*Metodologia interna conforme normas vigentes para ceras (NBR/ASTM/ABNT)

ANEXO B – FICHA TÉCNICA DA CERA DE FARELO DE ARROZ

STRAHL & PITSCH
230 Great East Neck Rd., West Babylon, NY 11704, U.S.A.
Phone: 631.587.9000 Fax: 631.587.9120
www.spwax.com

Genuine Rice Bran Wax
SP-9002

Test	Method	Specification
Color	Visual	Light Yellow
Melting Point	USP/NF <741> Melting Point class II	79.0 – 85.0 °C
Needle Penetration	ASTM D-1321	NMT 10
Acid Value	USP/NF <401>	NMT 8
Saponification Value	USP/NF <401>	65 – 88

Signature 8/9/12 Date

Version: A
Supersedes: None

ANEXO C - ESTUDO DOS CREAM CHEESES COMERCIAIS PUBLICADO DA REVISTA JOURNAL OF SENSORY STUDIES.

Sensory characterization of commercial cream cheese by the consumer using Check-All-That-Apply (CATA) questions

Aline Foguel[a], Juliana Neves Rodrigues Ract[a], Roberta Claro da Silva[b]

[a] Department of Biochemical and Pharmaceutical Technology, School of Pharmaceutical Sciences, University of Sao Paulo, SP 05508-000, Sao Paulo, Brazil

[b] Family and Consumer Sciences Department, College of Agriculture and Environmental Sciences (CAES), North Carolina A&T State University, NC 27411 Greensboro, United States of America

Corresponding author: Juliana Neves Rodrigues Ract. E-mail: julianaract@usp.br

ABSTRACT

Cream cheese is a popular type of fresh and soft cheese made with milk and cream, containing at least 25% fat, dry matter. Milkfat plays an important role in its sensory attributes, such as texture and flavor. However, consumer awareness of the relation between food and health is increasing the search for healthier foods, leading the food industry towards total fat reduction or saturated and *trans*-fat replacement, which can alter products' sensory attributes. In this context, the purpose of this study was to create a list of sensory attributes that expresses consumer perception of cream cheese and identifies which ones can induce consumer choices. Five commercial cream cheese samples were analyzed, two traditional and three low-fat formulations, using duo-trio, focus group, and check-all-that-apply (CATA) sensory analysis methods. Three samples were preferred by consumers, regarding acceptance and purchase intention (two traditional and one low-fat formulation). Similar intensities of some sensory attributes of these preferred samples were observed, such as higher score for "white", "matte" and "milky" and lower notes for "light yellow", "bright" and "sweet". The results suggest that these sensory attributes can predict and influence consumer's acceptance and therefore assist in the development of new products.

Keywords: Cream cheese; Consumer preferences; Sensory analysis; Check-all-that-apply; Fat content.

1. INTRODUCTION

Cream cheese is a dairy oil-in-water emulsion, and its process includes common and widely used operations in the food industry such as heat treatment, dairy culture acidification, and homogenization (Ningtyas, Bhandari, Bansal & Prakash, 2017). It is made of milk and cream and intended to be consumed fresh. According to the Codex Alimentarius (WHO/FAO, 2012), cream cheese is a soft cheese with 25% of minimum fat content in dry matter (without maximum limit), spreadable at room or cooling temperature (7 to 20 °C), not matured, white to light yellow, smooth in texture, slightly scaly, with slightly lactic acidity, diacetylated taste and smell, and high moisture.

New cream cheese formulations are being developed in the food industry due to an increased consumer demand for healthier products. Fat plays an essential role in foods such as cream cheese by contributing to its texture and flavor profiles (Macdougall, Ong, Palmer & Gras, 2019; Patel, Nicholson & Marangoni, 2020). Therefore, new rules imposed by the Food and Drug Administration (FDA) banning the use of *trans*-fats in processed products since June 2018 in the United States have been challenging food scientists (Da Silva et al., 2018). Consumption of saturated and *trans*-fat is related to the elevation of LDL-c (Low-Density Lipoproteins), also known as “bad cholesterol”, and consequent increase in cardiovascular risk (Gómez-Estaca et al., 2019).

Some strategies for obtaining cream cheese with a healthier formulation are reducing fat content and substituting its lipid source. However, changes in formulation can alter product texture and flavor, which can influence consumer’s acceptance (Bemer, Limbaugh, Cramer, Harper & Maleky, 2016). The fatty acids composing the lipid fraction contribute to cream cheese flavor development, especially the short-chain fatty acids, that can be precursors to a wide range of other flavor compounds (Thierry et al., 2017). Thus, the comprehension of the sensory attributes that induce consumer preference for a certain commercial brand of cream cheese is of utmost importance.

There are a few recent studies that address the sensory attributes of cream cheese. Some of them have analyzed the changes in sensory attributes between different formulations or according to the production method (Wendin, Langton, Caous & Hall, 2000; Jeon, Lee, Ganesan & Kwak, 2012; Coutouly, Riaublanc, Axelos & Gaucher, 2014; Bahrami, Ahmadi, Beigmohammadi & Hosseini, 2015; Bemer, Limbaugh, Cramer, Harper & Maleky, 2016; Brighenti, Govindasamy-Lucey, Jaeggi, Johnson & Lucey, 2018). Most studies have assessed the intensity of sensory attributes using quantitative descriptive analysis but do not deal with

investigation of consumer preference, using a panel of trained panelists and pre-selected sensory attributes (Wendin, Langton, Caous & Hall, 2000; Brighenti, Govindasamy-Lucey, Lim, Nelson & Lucey, 2008; Brighenti, Govindasamy-Lucey, Jaeggi, Johnson & Lucey, 2018; Jeon, Lee, Ganesan & Kwak, 2012; Coutouly, Riaublanc, Axelos & Gaucher, 2014; Bahrami, Ahmadi, Beigmohammadi & Hosseini, 2015).

In this study, aiming to understand cream cheese consumer preferences, a sequence of sensory tests was performed. Initially a duo-trio test was used to screen panelists for their acuity and then 9 selected panelists were invited to participate in a series of focus group meetings to develop a list of attributes about cream cheese after testing the products. The focus group allowed the panelists to present sensory attributes according to their own perspective. Following, a consumer test using the Check-All-That-Apply method (CATA) was employed, along with questions about acceptability and purchase intention.

The CATA method allowed consumers to choose all the possible attributes to describe the product from a list of sensory attributes generated by the consumer panel (focus group). This method is highly reproducible, quite capable of detecting and characterizing differences in products (Ares et al., 2014). Besides, it is the most suitable current method to understand and collect information on consumer perception (Alcantara & Freitas-Sá, 2018). For these reasons, it was chosen to analyze cream cheese, a plain taste product, which has no added flavoring additives. In the CATA methodology, a panel of trained panelists is not necessary, and it is showed as efficient in describing and discriminating products, being a simple and quick method. Studies comparing its efficiency in relation to the use of trained panelists indicated high correlations between the evaluations, showing mainly similar taste and texture results (JAEGER et al., 2013; BRUZZONE et al., 2012; ARES et al., 2010).

Since CATA responses are directly linked to consumer perception of the product attributes, the results can be used as supplementary data to maximize the acceptance of new products, especially if the product undergoes changes in formulation or production processes that may alter its sensory attributes, since the relationship between the sensory attributes of products and consumer preferences has been identified as one of the main pillars to increase the chance of success in the market (Asioli et al., 2017).

2. MATERIALS AND METHODS

- Materials

Five commercial samples of bar cream cheese were purchased at the local commerce in Greensboro, NC. The coded commercial samples nutritional facts and ingredients are presented in Table 1 according to their labels, considering that two samples had traditional formulations (1 and 3), two were low fat cream cheeses (2 and 4) and one had low fat and four times protein (5).

- Texture Analysis

The texture analysis of cream cheese sample was performed using a TA.XTPlus texture analyzer (Stable Micro Systems, USA) with a specific spreadability and consistency test method for pastes, creams, margarines, and other spreadable products (spreadability/softness of margarine), available at the software Exponent v.6 (Stable Micro Systems, USA) library. A 90-degree tapered probe (male) was used, which penetrated the sample contained in a tapered container (female). The analyses were performed after storage at 4 °C and 20 °C for one hour. The cream cheeses were forced to flow, spreading between the two conical surfaces. The test parameters included a distance of 60 mm, pretest speed 10.0 $mm.s^{-1}$, test speed 3.0 $mm.s^{-1}$, and a posttest speed 10.0 $mm.s^{-1}$. The results for spreadability (g.s) and firmness (g) were presented as average and standard deviation of 5 replicates (Da Silva et al., 2018). The statistical analysis of firmness at 4 °C and spreadability at 20 °C were calculated using the Welch's ANOVA test while the statistical differences were calculated by the Games-Howell comparison test, due to the heterogeneity between the variances. The statistical analysis of firmness at 20 °C and spreadability at 4 °C were calculated using the non-parametric test Kruskal-Wallis (similar to the one-way ANOVA), as these data are outside the normal distribution.

- Sensory Analysis

The consumers were students and the staff of the North Carolina Agricultural & Technical State University and they were recruited through e-mails, flyers and notices in classes. The sensory analysis of the commercial cream cheese samples were performed by consumers in three different steps. In the first phase (screening), an official standard test method for sensory analysis from the American Society for Testing and Materials (ASTM) called duo-trio test (E2610-082011) was employed in 59 panelists using Compusense software version 5.0 (Compusense Inc, Canada) for sensory evaluation, data collection, and statistical analysis. In

this phase, one sample with traditional formulation (1) and one sample with low fat and four times protein formulation (5) were used. These samples were chosen because they have more different formulations from each other, and perhaps, more noticeable sensory differences. Each one of the panelists was asked to identify one sample among two that matched a reference sample in three rounds and in one seating, totaling 177 answers of all panelists. The objective of this first phase was to select the panelists who were most able to distinguish the differences between the samples of these cream cheeses, proving that they have more accurate sensory perceptions and that they are thus more suitable to participate in the second phase (focus group). The sensory evaluation was performed in individual cabins under red artificial lighting, so that the color of the samples did not interfere with the response of the panelists, temperature control (between 22 and 24 °C), and air circulation. Commercial samples were presented to consumers at room temperature and each one was placed on a disposable spoon containing 20 g of the product. There was an enforced rest between the rounds of one or two minutes to the panelists clean their palate with water and crackers, placed on the right side of the tray. In each round, the reference sample was identified with the letter "R" and always positioned to the left, while the two other samples were coded with different numbers and presented to the panelists in a random order.

The 15 panelists who had the highest number of correct answers were selected for the second phase (focus group), however, nine of these panelists attended all focus group meetings. In this phase the panelists had an incentive to participate, in which who attended the four meetings received an award. The method used in the focus group was based on Ares, Giménez, Barreiro and Gámbaro (2010). In this study, the focus group was invited to discuss the cream cheese samples in four one-hour sessions. In each session, 20 g of only one unidentified cream cheese brand was available for each panelist on a white disposable plate, totaling four different brands at the end of the four meetings. The panelists were instructed to observe, smell, taste the sample and analyze its texture spreading it over a cracker with a disposable knife. Sufficient water was provided to clean the palate during the entire session. In this phase, two packages of each commercial sample were purchased to be analyzed in each meeting, totaling eight packages at the end of the four sessions. Open-ended questions were carefully asked to not induce panelists' responses in order to select product attributes that please or dislike consumers. Additionally, panelists were asked how the product met their expectations as a cream cheese. The panelists developed a list of attributes regarding appearance, smell, taste, texture, and global impression of commercial cream cheeses and the researchers and panelists excluded attributes that had the same meaning, which could confuse consumers of the third phase, and

the ones that were least mentioned. The list was applied in the third phase (consumer test), using the Check-All-That-Apply (CATA) methodology, according to Dooley, Lee and Meullenet (2010). In this study, 102 panelists were asked to analyze five coded commercial samples of cream cheese, one at a time. First they had to check all the attributes related to sample in terms of appearance, texture, taste, and smell. Additionally, the panelists were asked to mark their acceptance for each sample on an hedonic scale of nine points between "dislike extremely" and "like extremely" and their purchase intention on an hedonic scale of five points between "definitely will not buy" and "definitely will buy".

This phase was performed in individual booths under artificial lighting, temperature control (between 22 and 24 °C), and air circulation. The panelists received one coded commercial sample at a time. The commercial samples were presented to consumers in a tray, at room temperature and each one was placed on a disposable spoon containing 20 g of the product, on a disposable plate. There was an enforced rest between samples of one or two minutes to the panelists clean their palate with warm water and crackers, placed on the right side of the tray. The consumers were advised that the cracker could also be used to analyze the texture of the sample, spreading it with a disposable knife.

The tests were conducted in accordance with the guidelines of the Institutional Review Board of North Carolina State University A&T on Humans (IRB 19-0154). Compusense software version 5.0 (Compusense Inc, Canada) was used for sensory evaluation, data collection, and statistical analysis to determine the average and standard deviation of physical and sensory data. The variance and significance of the sensory attributes were determined using the Cochran's Q test and the McNemar test, respectively ($p > 0.05$). The variance and significance of the panelists' acceptance and purchase intention were determined using two-way ANOVA and Tukey test ($p > 0.05$), respectively.

All commercial samples were purchased around 24 hours before each of the three sensory analyzes, and the remaining open packages were not reused for other analyzes.

3. RESULTS AND DISCUSSION

- Texture Analysis

The texture results of all cream cheese commercial samples at refrigeration and room temperatures are shown in Figure 1. The firmness represents the force required for the probe to penetrate the sample, which means that higher forces were obtained for firmer cream cheeses.

The spreadability represents the force required to spread the sample, so the lower the applied force, the more spreadable is the cream cheese (Bemer, Limbaugh, Cramer, Harper & Maleky, 2016). The results of the two mentioned texture parameters are inversely proportional, i.e., the greater the firmness, the lower the spreadability.

The firmness of all samples decreased by an average of 26.84% and the spreadability increased by an average of 31.14% as a function of a temperature increase from 4 to 20 °C (Figure 1). Sample 3 had the highest decrease in firmness (38.65%) and the highest increase in spreadability (38.21%), while sample 4 presented the lowest decrease in firmness (18,11%) and sample 2 had the lowest increase in spreadability (24.41%). As stated by Phadungath (2005) and also considering quality maintenance during the product shelf-life, it is desirable that a cream cheese undergoes few changes in texture with temperature variation from refrigerator (~4 °C) to room temperature (~20 °C), it should be spreadable at room temperature or when cold if labeled as 'soft', and the product should be of medium firmness when refrigerated. Therefore, it is suggested that samples 2 and 4 can present some advantage compared to the other samples.

Sample 4 presented the highest firmness at 4 and 20 °C (26046.69 ± 906.70 g and 21329.03 ± 771.56, respectively) and the lowest spreadability (67127.53 ± 2617.89 g.s and 49845.53 ± 2661.70, respectively) among all commercial samples, while sample 1 presented the lowest firmness (11824.10 ± 1074.89 g and 8363.92 ± 297.97, respectively) and the highest spreadability (33096.83 ± 2224.86 g.s and 21643.54 ± 844.44, respectively). The spreadability of samples 1 and 2 do not differ statistically ($p < 0.05$), but they are both more spreadable than sample 4 at 20 °C. Samples 3 is significantly firmer than sample 5 ($p < 0.05$) at 4 °C, but firmness at 20 °C and spreadability at both temperatures of these two samples are considered statistically the same. Regarding firmness, samples 2 and 5 are considered statistically the most similar, whereas for spreadability, samples 3 and 5 are the most similar.

Comparing the cream cheese commercial samples, the differences in their texture behavior observed at both room and refrigeration temperatures can be explained by the influence of different formulations (Brighenti, Govindasamy-Lucey, Lim, Nelson & Lucey, 2008; Bahrami, Ahmadi, Beigmohammadi, & Hosseini, 2015; Bemer et al., 2016) and production processes, such as pressure homogenization, fermentation temperature (Brighenti, Limbaugh, Cramer, Harper & Maleky, 2018), heat treatment of milk, and acidification (Coutouly, Riaublanc, Axelos & Gaucher, 2014). Sample 2, for example, contains the lowest fraction of saturated fat while sample 5 contains twice the protein of all the other samples.

Sample 1, which contained the highest total fat content (15%, w/w) among all samples, presented the lowest firmness.

Fat represents an important fraction in the composition of the samples and interferes with their texture. We assume that there is a possibility that the decrease in firmness and increase in spreadability can be explained by modifications in the fat crystalline structure, which melts as temperature increases (dos Santos et al., 2020). A decrease in total fat content is associated with an increase in protein percentage and a decrease in moisture/protein ratio, causing a stronger casein-casein interaction and a more rigid and firmer texture (Ningtyas, Bhandari, Bansal & Prakash, 2017). Thus, the highest spreadability of sample 1 could be supported by its highest total fat content among samples. Furthermore, the use of gums in the formulation of emulsions such as cream cheese is a common strategy to increase the viscosity of the aqueous phase, thus improving the food texture. The use of two or more gum types in combination could result in a synergistic effect of viscosity improvement. During the synergy, the rheological properties of the gums are enhanced. This behavior is due to the intermolecular interactions of these hydrocolloids in dissolution. In food applications, the industry can take advantage of the synergistic properties between the hydrocolloid mixtures because of the possibilities of getting higher viscosities, better performances, and economic benefits (Ramos & Hernández, 2019). This could explain why cream cheese sample 1 presented the lowest firmness, as it contained only carob gum in its formulation, as compared to the other samples, which contained combined xanthan, carob and guar gums.

- Sensory Analysis

Duo-trio sensory analysis, in which panelists were asked to identify one sample among two that matched a reference, yielded a total of 177 responses, 98 of which were correct (55%) and 79 were wrong (45%). Although there were more correct than incorrect answers, the small difference of 10% suggests that the two samples used in this test have similar sensory attributes. Considering that each panelist performed the duo-trio test in three rounds, four results would be possible: hit all rounds, hit two rounds, hit only one round or miss all rounds. Among the possibilities, the highest percentage (42.37%) refers to the panelists who hit two of three rounds, followed by the ones who hit one of three rounds (25.42%), all rounds (18, 64%) and no rounds (13.55%). Cream cheese is a plain product, with no added flavors, so the sensory attributes of different samples can be similar and therefore difficult to identify in a discriminatory test.

The panelists who gave more correct than wrong answers (two or three correct answers) together represent 61%. Among these panelists, fifteen were invited to participate in the second

phase (focus group) because they presented better ability to identify the differences between the cream cheese samples, however, only nine panelists attended the four meetings.

During the focus group meetings, 93 attributes were generated, 28 of which were selected to guarantee that they all had different meanings and that relevant sensory attributes were taken into consideration. Similar attributes such as "firm", "consistent", "rigid", and "hard" were discussed during the focus group meetings in order to choose which of these would best describe cream cheese samples. In this case, for example, the attribute "firm" was chosen by the group. The attributes were grouped into categories, among which the majority focused on taste (13 attributes), followed by texture (9 attributes), appearance (4 attributes), and smell (2 attributes). The most mentioned attributes for each category were “milky” (taste), “spreadable” (texture), “fermented” (smell) and “light yellow” (appearance). The panelists were asked to rank the categories of attributes, according to their own opinion, in order of importance when choosing the cream cheese product. 33% of the panelists listed the “texture” category in the first place while 55% of the panelists listed the “taste” category in the second place, “appearance” in the third place and “smell” in the fourth place.

The selected attributes were used in the third phase of the sensory analysis, Check-All-That-Apply (CATA). In this phase, additional questions were made about acceptance and purchase intention for each commercial sample as Figure 2 shows. The acceptance and purchase intention of samples 1, 2, and 3 did not present a significant difference ($p < 0.05$), however, sample 3 obtained the highest score in both analyses, 6.38 (liking) and 3.31 (purchase intention). The sample with the highest score (3) presented significant difference ($p > 0.05$) from samples 4 and 5. Samples 4 and 5 showed no significant difference between them ($p < 0.05$), but sample 5 had the lowest score in both analyzes among the five samples.

In CATA analysis, 102 consumers indicated which attributes most represented each one of the 5 commercial samples.

Table 2 shows the number of times each attribute was related to each sample, with the significant difference of the number of mentions for each attribute, and the total count of mentions for each attribute. The most and the least mentioned attributes in each category were, respectively, “spreadable” and “aerated” (texture), “white” and “light yellow” (appearance), “creamy” and “rancid” (taste) and “faint smell” and “fermented” (smell).

When samples receive statistically different ($p < 0.05$) numbers of mentions of the same attribute, it means that this attribute can better distinguish one sample from another. The opposite is true, when the number of mentions of the same attribute for different samples is statistically equal ($p > 0.05$), it indicates that this attribute is less capable of distinguishing one sample from another. The attributes of texture and appearance were more important to detect the difference between the commercial samples; among the 13 attributes generated, only four attributes (aerated, gummy, melty, and buttery texture) had no significant difference between the commercial samples, whereas among the 15 attributes of taste and smell, 10 attributes had no significant difference (rancid, nutty, acid, fermented, bitter, savory, tangy, sour, faint smell, and creamy). This shows that commercial samples present similarity in taste and smell attributes and that, considering all categories, 14 out of 28 attributes can better distinguish one commercial sample from another. These attributes are firm, sandy, smooth, spreadable, sticky, white, light yellow, matte, shiny, pungent, sweet, mild flavor, milky, and plain flavor.

In

Table 2 the categories of attributes were divided into texture and appearance, taste and smell. The attributes result of texture and appearance, with a significant difference in the number of mentions, shows that sample 1 is more related to the attributes “firm” “matte”, “spreadable” and “white” and less related to “sandy”, “shiny”, “sticky” and “smooth”. Sample 2 is more related to the attributes “sandy”, “matte”, “smooth”, “spreadable” and white, and less related to “firm”. Sample 3 is more related to the attributes “sticky”, “matte”, “firm” and “white”, and less related to “sandy” and “spreadable”. Sample 4 is more related to the attributes “sandy”, “sticky”, “matte”, “firm”, and “white” and less related to “light yellow”, “smooth” and “spreadable”. Sample 5 is more related to the attributes “light yellow”, “shiny”, “sticky”, “smooth” and “spreadable” and less related to “sandy”, “matte”, “firm” and “white”. Considering all samples, sample 5 presents the greatest statistical differences, suggesting that this cream cheese has more different characteristics from the others.

The attributes result of taste and smell, with a significant difference in the number of mentions, shows that samples 1 and 2 are more related to the attributes “plain flavor” and “milky” and less related to “pungent”, “sweet” and “mild flavor”. Sample 3 is more related to the attributes “mild flavor” and “milky” and less related to “sweet”. Sample 4 is more related to the attribute “milky” and less related to “sweet” and “mild flavor”. Sample 5 is more related to the attributes “pungent” and “sweet” and less related to “plain flavor”, “mild flavor” and “milky”. Considering all samples, sample 5 presents again the greatest statistical differences, which reaffirms that this cream cheese has more different characteristics from the others.

The sample with the lowest fat content (2) was most related to the attributes "sandy", "matte", “smooth”, “spreadable”, “white”, “plain flavor” and “milky.” According to Wedin and collaborators (2000), which analyzed the sensory attributes of cream cheeses with different levels of fat, salt, and homogenization processes, cream cheeses containing higher levels of fat were closer to the attributes “fat creamy”, “compact”, “yellow” and “butter taste”. Cream cheeses with lower levels of fat were closer to “watery”, “granulated” and farther from “butter taste”. In both studies, most parts of the differences between samples containing more or less fat are related to texture and taste categories.

The flavor is a combination of volatile compounds' perception by the aroma combined with the perception of non-volatile compounds by the taste. Fat is a component that plays an important role in flavor because it is considered a vehicle for these compounds, and in texture because a decrease in fat content is associated with an increase of firmness in cream cheese (Ningtyas, Bhandari, Bansal & Prakash, 2017). The distinction of sample textures perceived by

the panelists can be explained by the formulation of the products with low or high-fat content. The differences are often due to the rupture of the food matrix structure, especially in the mouth, when mechanical work occurs and temperature changes. During chewing, when the combined action of the tongue, teeth and cheek occurs, increasing the temperature and breaking down the food structure through melting of fat, it results in changes of the texture during the role process of eating (Taylor & Linforth, 1996).

The panelists applied the attribute "firm" more frequently to samples 3 (72 times), 1, and 4 (60 times each). Regarding texture, the firmness of samples 3 and 4 determined by the texture analyzer were the highest both at 4 and 20 °C, but the panelists' perception of sample 1 did not match the firmness measured by the texture analyzer, which was the lowest among all samples. The texture result of firmness as well as the sensory results for the attribute “sticky” increase in the following order: sample 1 < 2 < 5 < 3 < 4, which suggests that when the firmness of cream cheese is determined, the level of stickiness can be presumed.

Therefore, relating the results of acceptance, purchase intention, and CATA analysis, sample 3 has attributes that can positively influence consumers' choice, while sample 5 has attributes that can negatively influence consumers' choice. Figure 3 presents the sensory attributes of samples 3 and 5 only. These commercial samples have nine attributes that present a significant difference in the number of mentions. ($p < 0.05$), four from the “appearance” category ("shiny", "matte", "white", and "light yellow"), two from “texture” ("firm" and "spreadable") and three from “taste” ("milk", “mild taste”, and “sweet”). The order of the attributes from highest to lowest significant difference ($p < 0.05$) is: "firm", "shiny", "matte", "spreadable", "light yellow", "mild taste", "sweet", "milky", and "white". The significant differences in the number of mentions ($p < 0.05$) are concentrated in the texture and appearance categories. Sample 3 (traditional formulation) and sample 2 (low-fat formulation) received similar assessments of consumer acceptance and purchase intention, which suggests that cream cheese products with different formulations can be well accepted, depending on their sensory attributes. The common attributes between samples 2 and 3 that received a significantly higher number of mentions compared to sample 5 are "white", "matte", and "milky", and significantly fewer number of mentions for "light yellow", "shiny", and "sweet".

In this study our consumers (panelists) were staff, students and faculty of the Family and Consumer Sciences Department of NC A&T State University, a prospective study using real consumers of cream cheese is recommended by the authors to avoid the limitation of product knowledge , which could improve the results. The results of CATA, acceptability, and purchase intention obtained similar results, probably due to the studied product's characteristics. As

already mentioned, cream cheese is considered a plain product, which has no added flavoring. Another point that must be considered is that in the CATA method the intensities of the attributes presented in the list are not addressed. Because of this, in comparison with other techniques, it may show less power of discrimination (ANTÚNEZ et al., 2017).

4. CONCLUSION

Based on the data and information presented in this study, it is possible to observe a pattern in which consumer tends to prefer a cream cheese that is firmer than spreadable, whiter than yellowish, more opaque than shiny, with a mild taste and milk flavor instead of sweet. Regarding acceptance, appearance was a decisive attribute, as the most distinct sample in appearance was the less accepted by consumers. These results are an important tool to predict consumer acceptance and reduce the uncertainty when developing new products or changing formulations and processes before launching a product for sale, increasing the chances of success and decreasing research time.

5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the Family and Consumer Sciences Department for the use of their facilities and the staff and students support.

6. FUNDING

This work was supported by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

7. REFERENCES

Alcantara, M. D. & Freitas-Sá, D. D. G. C. (2018). Metodologias sensoriais descritivas mais rápidas e versáteis–uma atualidade na ciência sensorial. *Brazilian Journal of Food Technology*, 21. https://doi.org/10.1590/1981-6723.17916

Ares, G., Giménez, A., Barreiro, C., & Gámbaro, A. (2010). Use of an open-ended question to identify drivers of liking of milk desserts. Comparison with preference mapping

techniques. *Food Quality and Preference*, *21*(3), 286-294. https://doi.org/10.1590/1981-6723.17916

Ares, G., Antúnez, L., Giménez, A., Roigard, C. M., Pineau, B., Hunter, D. C., & Jaeger, S. R. (2014). Further investigations into the reproducibility of check-all-that-apply (CATA) questions for sensory product characterization elicited by consumers. *Food Quality and Preference*, *36*, 111-121. https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2014.03.010

Asioli, D., Aschemann-Witzel, J., Caputo, V., Vecchio, R., Annunziata, A., Næs, T., & Varela, P. (2017). Making sense of the "clean label" trends: A review of consumer food choice behavior and discussion of industry implications. *Food Research International*, *99*, 58-71. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.07.022

Bahrami, M., Ahmadi, D., Beigmohammadi, F., & Hosseini, F. (2015). Mixing sweet cream buttermilk with whole milk to produce cream cheese. *Irish Journal of Agricultural and Food Research*, 54(2), 73-78. https://doi.org/10.1515/ijafr-2015-0008

Bemer, H. L., Limbaugh, M., Cramer, E. D., Harper, W. J., & Maleky, F. (2016). Vegetable organogels incorporation in cream cheese products. *Food Research International*, 85, 67-75. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.04.016

Brighenti, M., Govindasamy-Lucey, S., Lim, K., Nelson, K., & Lucey, J. A. (2008). Characterization of the rheological, textural, and sensory properties of samples of commercial US cream cheese with different fat contents. *Journal of Dairy Science*, 91(12), 4501-4517. https://doi.org/10.3168/jds.2008-1322

Brighenti, M., Govindasamy-Lucey, S., Jaeggi, J. J., Johnson, M. E., & Lucey, J. A. (2018). Effects of processing conditions on the texture and rheological properties of model acid gels and cream cheese. *Journal of Dairy Science*, *101*(8), 6762-6775. https://doi.org/10.3168/jds.2018-14391

Bruzzone, F.; Ares, G.; Giménez, A. Consumers' texture perception of milk desserts. II – comparison with trained assessors' data. *Journal of Texture Studies*, v. 43, n. 3, p. 214-226, 2012. http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4603.2011.00332.x.

Coutouly, A., Riaublanc, A., Axelos, M., & Gaucher, I. (2014). Effect of heat treatment, final pH of acidification, and homogenization pressure on the texture properties of cream cheese. *Dairy Science & Technology*, *94*(2), 125-144. https://doi.org/10.1007/s13594-013-0148-z

Da Silva, T. L., Chaves, K. F., Fernandes, G. D., Rodrigues, J. B., Bolini, H. M., & Arellano, D. B. (2018). Sensory and technological evaluation of margarines with reduced saturated

fatty acid contents using oleogel technology. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *95*(6), 673-685. https://doi.org/10.1002/aocs.12074

Dos Santos, C. S., Kanup, R. F., Albuquerque, M. A. C., Bedani, R., de Souza, C. H. B., Gioielli, L. A., ... & Ract, J. N. R. (2020). Effect of enzymatic interesterification on the textural and nutritional properties of a probiotic table spread containing milk fat. LWT, 124, 109129. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109129

Dooley, L., Lee, Y. S., & Meullenet, J. F. (2010). The application of check-all-that-apply (CATA) consumer profiling to preference mapping of vanilla ice cream and its comparison to classical external preference mapping. *Food Quality and Preference*, 21(4), 394-401. https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2009.10.002

Gómez-Estaca, J., Herrero, A. M., Herranz, B., Álvarez, M. D., Jiménez-Colmenero, F., & Cofrades, S. (2019). Characterization of ethyl cellulose and beeswax oleogels and their suitability as fat replacers in healthier lipid pâtés development. *Food Hydrocolloids*, *87*, 960-969. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.09.029

Jaeger, S.; Leang Chheang, S.; Yin, J.; Bava, C. M.; Gimenez, A.; Vidal, L.; Ares, G. Check-all-that-apply (CATA) responses elicited by consumers: within-assessor reproducibility and stability of sensory product characterizations. *Food Quality and Preference*, v. 30, n. 1, p. 56-67, 2013.

Jeon, S. S., Lee, S. J., Ganesan, P., & Kwak, H. S. (2012) Comparative study of flavor, texture, and sensory in cream cheese and cholesterol-removed cream cheese. *Food Science and Biotechnology*, 21(1), 159-165. https://doi.org/10.1007/s10068-012-0020-6

Macdougall, P. E., Ong, L., Palmer, M. V., & Gras, S. L. (2019). The microstructure and textural properties of Australian cream cheese with differing composition. *International Dairy Journal*, *99*, 104548. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2019.104548

Ningtyas, D. W., Bhandari, B., Bansal, N., & Prakash, S. (2017). A tribological analysis of cream cheeses manufactured with different fat content. *International Dairy Journal*, 73, 155-165. https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2017.06.005

Patel, A. R., Nicholson, R. A., & Marangoni, A. G. (2020). Applications of Fat mimetics for the replacement of saturated and hydrogenated fat in food products. *Current Opinion in Food Science*. https://doi.org/10.1016/j.cofs.2019.12.008

Phadungath, C. (2005). Cream cheese products: A review. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 27(1), 191-199.

Ramos, F., & Hernández, I. (2019, September). Synergic Effects on the Viscosity of Sodium Carboxymethylcellulose in Mixtures with Xanthan, Guar and Tara Gum. In Iberian Meeting on Rheology (pp. 113-117). *Springer*, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-27701-7_24

Taylor, A. J., & Linforth, R. S. T. (1996). Flavour release in the mouth. *Trends in Food Science & Technology*, 7(12), 444-448. https://doi.org/10.1016/S0924-2244(96)10046-7

Thierry, A., Collins, Y. F., Mukdsi, M. A., McSweeney, P. L., Wilkinson, M. G., & Spinnler, H. E. (2017). Lipolysis and metabolism of fatty acids in cheese. In *Cheese* (pp. 423-444). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-417012-4.00017-X

Wendin, K., Langton, M., Caous, L., & Hall, G. (2000). Dynamic analyses of sensory and microstructural properties of cream cheese. *Food Chemistry*, 71(3), 363-378. https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00200-4

WHO/ FAO - World Health Organization / Food and Agriculture Organization of the United Nations (2012). Codex Alimentarius: Codex Standard for Cream Cheese. *Codex Standard*, 2nd edition. 159-165.

Table 1. Nutritional facts and ingredients according to the labels of commercial samples of cream cheese coded with numbers from 1 to 5.

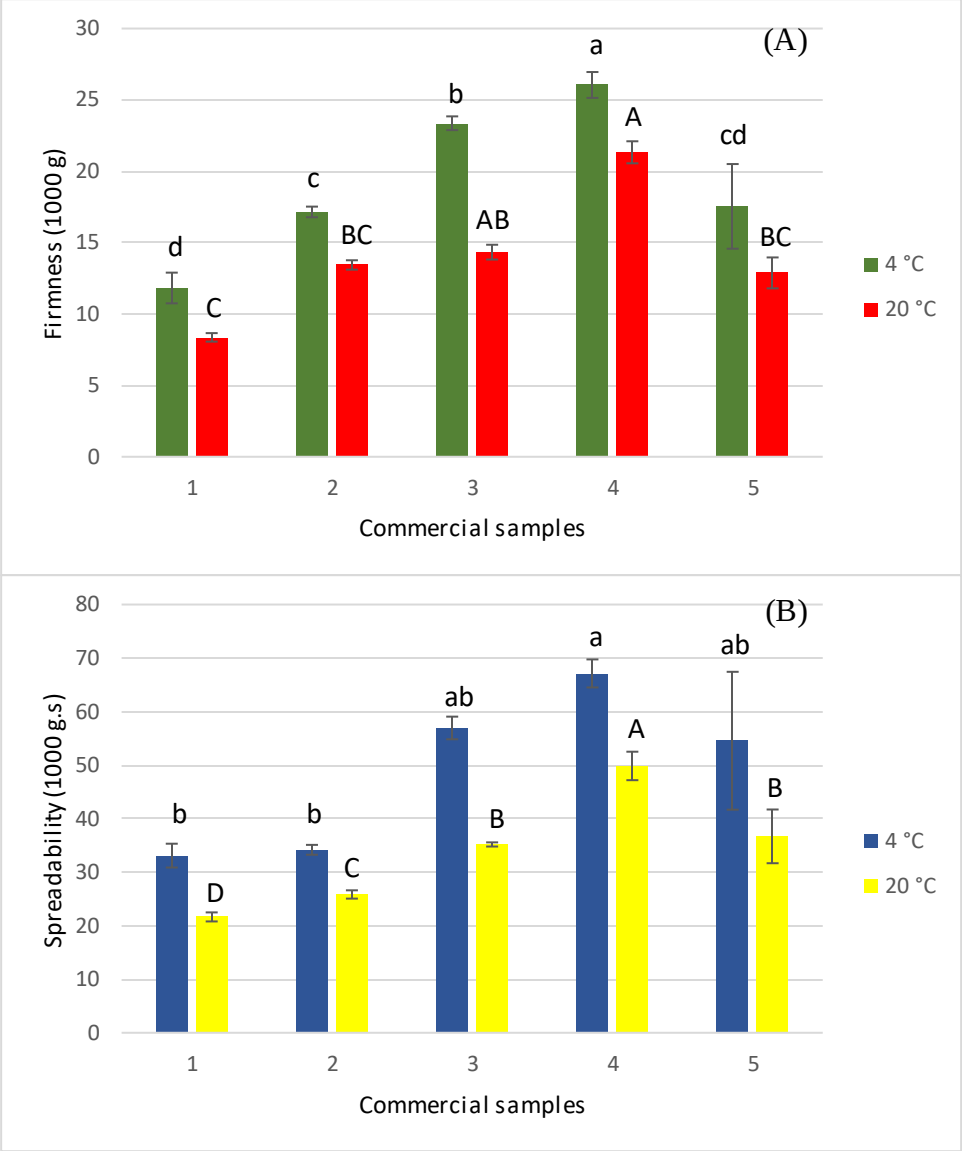
Nutritional Facts	Commercial samples				
	1	2	3	4	5
Total fat (%)	15	9	12	8	5
Saturated fat (%)	30	4	30	18	10
Trans fat (%)	0	0	0	0	0
Cholesterol (%)	10	7	10	7	4
Sodium (%)	5	5	4	5	4
Total carbohydrates (%)	0	0	1	1	1
Fiber (%)	0	0	0	0	1
Sugars (g)	1	1	1	0	3
Protein (g)	2	2	2	2	4
	Pasteurized milk and cream, salt, carob bean gum, and cheese culture	Pasteurized milk and cream, cheese culture, salt, xanthan, carob bean, and guar gums	Pasteurized milk and cream, skim milk, cheese culture, salt, xanthan, carob bean, and guar gums	Pasteurized milk and cream, skim milk, cheese culture, salt, xanthan, carob bean, and guar gums	Pasteurized culture milk, cream and skim milk, whey protein concentrate, non-fat dry milk, water, lactic acid, salt, xanthan, locust bean and guar gums, and potassium sorbate.

Table 2. Total counts of check-all-that-apply attributes for each cream cheese sample.

Texture and appearance						
Attribute	Commercial samples					Number of mentions
	1	2	3	4	5	
Aerated	9% $_{a}$	46% $_{a}$	0% $_{a}$	27% $_{a}$	18% $_{a}$	11
Sandy	6% $_{bc}$	44% $_{ab}$	0% $_{c}$	50% $_{a}$	0% $_{c}$	16
Light yellow	21% $_{b}$	11% $_{bc}$	9% $_{bc}$	8% $_{c}$	51% $_{a}$	53
Gummy	16% $_{a}$	10% $_{a}$	23% $_{a}$	28% $_{a}$	23% $_{a}$	61
Shiny	6% $_{c}$	9% $_{bc}$	18% $_{b}$	10% $_{bc}$	57% $_{a}$	92
Melty	23% $_{a}$	23% $_{a}$	18% $_{a}$	13% $_{a}$	23% $_{a}$	104
Sticky	11% $_{c}$	17% $_{bc}$	22% $_{ab}$	28% $_{a}$	22% $_{ab}$	109
Matte	22% $_{ab}$	23% $_{ab}$	22% $_{b}$	29% $_{a}$	4% $_{c}$	175
Buttery texture	18% $_{a}$	22% $_{a}$	20% $_{a}$	20% $_{a}$	20% $_{a}$	254
Firm	23%$_{a}$	14% $_{b}$	27% $_{a}$	23% $_{a}$	13% $_{b}$	262
Smooth	18% $_{bc}$	22% $_{ab}$	20% $_{abc}$	17% $_{c}$	23% $_{a}$	327
Spreadable	20% $_{bc}$	23% $_{ab}$	16% $_{c}$	17% $_{c}$	24% $_{a}$	330
White	20% $_{a}$	22% $_{a}$	21% $_{a}$	22% $_{a}$	15% $_{b}$	409
Taste and smell						
Attribute	Commercial samples					Total
	1	2	3	4	5	
Rancid	15% $_{a}$	15% $_{a}$	10% $_{a}$	20% $_{a}$	40% $_{a}$	20
Nutty	18% $_{a}$	15% $_{a}$	21% $_{a}$	21% $_{a}$	26% $_{a}$	34
Pungent	9% $_{b}$	11% $_{b}$	18% $_{ab}$	28% $_{ab}$	34% $_{a}$	35
Acid	20,5% $_{a}$	22% $_{a}$	20% $_{a}$	22,5 % $_{a}$	15% $_{a}$	40
Fermented	16% $_{a}$	19% $_{a}$	21% $_{a}$	26% $_{a}$	18% $_{a}$	62
Sweet	16% $_{b}$	10% $_{b}$	19% $_{b}$	12% $_{b}$	43% $_{a}$	73
Bitter	18% $_{a}$	27% $_{a}$	21% $_{a}$	18% $_{a}$	16% $_{a}$	73
Savory	21% $_{a}$	14% $_{a}$	24% $_{a}$	19% $_{a}$	22% $_{a}$	136
Tangy	19% $_{a}$	18% $_{a}$	16% $_{a}$	21% $_{a}$	26% $_{a}$	140
Sour	19% $_{a}$	19% $_{a}$	18% $_{a}$	23% $_{a}$	21% $_{a}$	149
Plain flavor	25%$_{a}$	25% $_{a}$	15% $_{bc}$	22% $_{ab}$	11% $_{c}$	161
Mild flavor	19% $_{ab}$	19% $_{b}$	27% $_{a}$	20% $_{ab}$	15% $_{b}$	163
Milky	20% $_{ab}$	24% $_{a}$	23% $_{a}$	18% $_{ab}$	15% $_{b}$	182
Faint smell	23% $_{a}$	20% $_{a}$	20% $_{a}$	20% $_{a}$	17% $_{a}$	199
Creamy	20% $_{a}$	19% $_{a}$	21% $_{a}$	18% $_{a}$	22% $_{a}$	378

Different lowercase letters denote significance differences, in each row, between the number of attributes mentions for each sample ($p < 0.05$). Analysis made with a total of 102 consumers.

Figure 1. Firmness of the commercial cream cheese samples analyzed at 4 and 20 °C (A), and spreadability analyzed at 4 and 20 °C (B).



(A) Different lowercase letters in the green columns denote significant differences of firmness between the commercial samples at 4 °C. Different capital letters in the red columns denote significant differences of firmness between the commercial samples at 20 °C ($p < 0.05$).
(B) Different lowercase letters in the blue columns denote significant differences of spreadability between the commercial samples at 4 °C. Different capital letters in the yellow columns denote significant differences of spreadability between the commercial samples at 20 °C ($p < 0.05$).

Figure 2. Statistical result of acceptance and purchase intention of the samples.

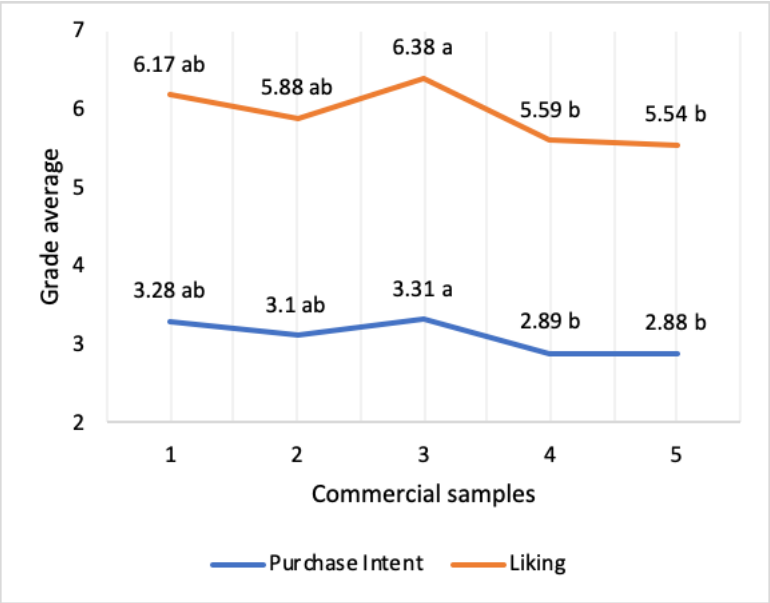
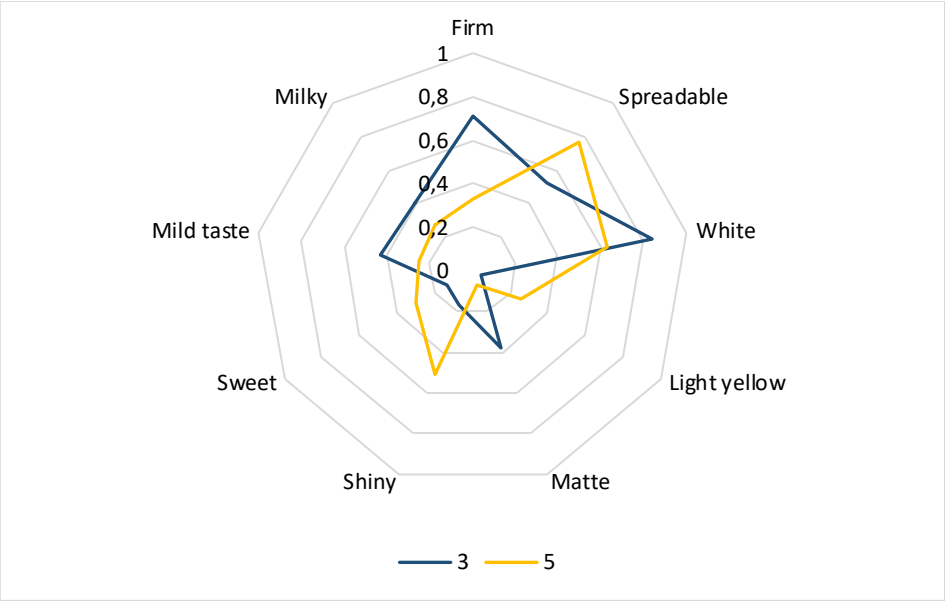


Figure 3. Sensory attributes of samples 3 and 5 with significant difference in the number of mentions.



ANEXO D – DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO DO COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA (CEP)

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

DECLARAÇÃO

Declaramos para os devidos fins que o presente trabalho de pesquisa foi analisado e aprovado no Comitê de Ética em Pesquisa (CEP) da Faculdade de Ciências Farmacêuticas no dia 05 de dezembro de 2019, sob o número 3.746.603, e dispensa a apreciação do Conselho Nacional de Ética em Pesquisa (CONEP).

Cordialmente,

Aline Foguel
Mestranda

Profa. Dra. Juliana Neves Rodrigues Ract
Orientadora

Roberta Claro da Silva

Profa. Dra. Roberta Claro da Silva
Co-orientadora