



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica

Área de Tecnologia de Alimentos

ELAINE CRISTINA DE FARIA

**Avaliação das propriedades físicas e estabilidade oxidativa de oleogéis
como alternativa aos óleos parcialmente hidrogenados**

**São Paulo
2022**



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica

Área de Tecnologia de Alimentos

ELAINE CRISTINA DE FARIA

**Avaliação das propriedades físicas e estabilidade oxidativa de oleogéis
como alternativa aos óleos parcialmente hidrogenados**

Versão Original

Monografia apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica.

Orientadora: Profa. Dra. Juliana Neves Rodrigues Ract

São Paulo

2022

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

F224a Faria, Elaine Cristina de
Avaliação das propriedades físicas e estabilidade oxidativa de oleogéis como alternativa aos óleos parcialmente hidrogenados / Elaine Cristina de Faria. - São Paulo, 2022.
81 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

1. óleo de girassol alto oleico. 2. quercetina. 3. substituição de gordura trans. 4. estabilidade oxidativa. 5. oleogel. I. T. II. Ract, Juliana Neves Rodrigues, orientador.

ELAINE CRISTINA DE FARIA

Avaliação das propriedades físicas e estabilidade oxidativa de oleogéis como alternativa aos óleos parcialmente hidrogenados

Comissão Julgadora
da
Dissertação para obtenção do Título de Mestre

Prof. Dr.
orientador/presidente

1o. Examinador

2o. Examinador

3o. Examinador

4o. Examinador

São Paulo, _____ de _____ de 2022.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica

Área de Tecnologia de Alimentos

São Paulo, 09 de março de 2022.

DECLARAÇÃO

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

Cordialmente,

Elaine Cristina de Faria
Mestranda

Profa. Dra. Juliana Neves Rodrigues Ract
Orientadora

Dedico esta monografia ao meu esposo Erik e minha mãe Ana que deram todo o suporte para que eu pudesse desenvolver este projeto. Os dois maiores incentivadores das realizações dos meus sonhos. Muito obrigada!

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Juliana Neves Rodrigues Ract pela atenção e apoio durante o processo de definição e orientação.

À Faculdade de Ciências Farmacêuticas, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao Dr. Richtier Gonçalves da Cruz pelo apoio e ensinamentos no decorrer do trabalho.

À Profa. Dra. Inar de Castro Erger, por colocar à disposição o laboratório e a aluna de doutorado Mariana Siconeto na realização da análise de oxidação.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro concedido através do Código de Financiamento 001, bolsa número 88887.464613/2019-00.

Às empresas que doaram os ingredientes, Bunge, Imcopa e Multiceras.

RESUMO

FARIA, E. C. **Avaliação das propriedades físicas e estabilidade oxidativa de oleogéis como alternativa aos óleos parcialmente hidrogenados.** 2022. 80f. Tese (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Os oleogéis possuem um futuro promissor na indústria de alimentos no processo de substituição simultânea de ácidos graxos saturados e *trans*. São definidos como um gel em que a fase líquida e contínua é um óleo, que pode conter altos teores de ácidos graxos insaturados, estruturada por uma rede tridimensional composta de um ou mais agentes estruturantes, tais como lecitina, ceras e álcoois de cadeia longa. Este sistema de estruturação de óleos líquidos pode apresentar propriedades tecnológicas típicas das gorduras, como plasticidade e a consequente resistência à tensão, melhorando assim as propriedades nutricionais e mantendo as tecnológicas em determinados alimentos. No entanto, pouco se sabe da relação entre sua composição e o processo oxidativo, sendo que a rancificação de alimentos é uma das mais importantes causas de deterioração de alimentos ricos em lipídios insaturados. Neste contexto, o objetivo deste projeto foi avaliar a influência de diferentes combinações de cera de candelilla e lecitina de soja como agentes estruturantes e quercetina como antioxidante sobre as propriedades físicas e a estabilidade oxidativa de oleogéis à base de óleo de girassol alto oleico (HOSO) como sistema alternativo aos óleos parcialmente hidrogenados e/ou com alto teor de ácidos graxos saturados. O óleo de girassol de alto teor oleico foi caracterizado e seu teor de ácido oleico foi de 82,5% (m/m), atendendo aos padrões internacionais. Os sistemas foram avaliados quanto a formação de gel por meio de análise visual, onde nove formulações de oleogel diferentes foram preparadas em concentrações de peso de lecitina/cera de 0,7/1,6; 4,3/1,6; 0,7/4,4; 4,3/4,4; 0/3,0; 5,0/3,0; 2,5/1,0; 2,5/5,0 e 2,5/3,0 (ponto central), dos quais seis formaram gel, um formou um líquido viscoso e dois permaneceram líquidos. A estabilidade à migração de óleo foi determinada após centrifugação das amostras revelando que a rede cristalina dos oleogéis foi capaz de reter todo o óleo (com uma perda insignificante de 0,03%) após 30 min de drenagem. O parâmetro de textura foi determinado por meio da medição da força de penetração de cone acrílico nos oleogéis mostrando superioridade significativa da formulação com 2,5% de lecitina de soja e 5% de cera de candelilla (amostra 8). A amostra 8 seguiu para o teste de oxidação acelerada por 18 dias e posterior obtenção do índice de peróxidos a cada 3 dias, onde foram comparadas a formulação de oleogel com e sem a adição de quercetina e óleo de girassol alto oleico como controle. As três amostras não tiveram diferença significativa no decorrer do tempo, porém tiveram diferenças significativa entre si, mostrando que a amostra com quercetina preveniu a oxidação do oleogel em cerca de 7,29% em comparação com o oleogel sem quercetina. O oleogel contendo 2,5% de lecitina de soja, 5% de cera de candelilla com adição de quercetina pode ser considerado uma grande promessa para a substituição de gorduras *trans* e saturadas em formulações de alimentos.

Palavras-chaves: quercetina, agentes estruturantes, substituição de gordura *trans*, oleogel, estabilidade oxidativa, óleo de girassol alto oleico.

ABSTRACT

FARIA, E. C. **Evaluation of physical properties and oxidative stability of oleogels as an alternative to partially hydrogenated oils.** 2022. 80f. Tese (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Oleogels have a promising future in the food industry in the process of simultaneously replacing saturated and *trans* fatty acids. They are defined as a gel in which the continuous liquid phase is an oil, which may contain high levels of unsaturated fatty acids, structured by a three-dimensional network composed of one or more structuring agents such as lecithin, waxes and long chain alcohols. This liquid oil structuring system can present technological properties typical of fats, such as plasticity and consequent shear resistance, thus improving nutritional properties and maintaining technological properties in certain foods. However, little is known about the relationship between its composition and the oxidative process, which food rancidity is one of the most important causes of deterioration of foods rich in unsaturated lipids. In this context, the aim of this project is to evaluate the influence of different combinations of structuring agents and quercetin as an antioxidant on the physical properties and oxidative stability of oleogels as an alternative system to partially hydrogenated and/or high saturated fatty acid oils. High oleic sunflower oil was characterized and its oleic acid content was 82.5% (w/w), meeting international standards. The systems were evaluated for gel formation by visual analysis, nine different oleogel formulations were prepared at lecithin/wax weight concentrations of 0.7/1.6; 4.3/1.6; 0.7/4.4; 4.3/4.4; 0/3.0; 5.0/3.0; 2.5/1.0; 2.5/5.0 and 2.5/3.0 (midpoint), of which six formed a gel, one formed a viscous liquid, and two remained liquid. The oil binding capacity determined after centrifugation revealed that the crystalline network of the oleogels was able to retain all the oil (with an insignificant loss of 0.03%) after 30 min draining period. The texture analysis, determined by measuring the acrylic cone penetration force in oleogels, showing significant superiority of formulation with 2.5% soy lecithin and 5% candelilla wax (sample 8). Sample 8 was submitted to accelerated oxidation test for 18 days and subsequent peroxide index was obtained every 3 days of oleogel formulation with and without addition of quercetin and high oleic sunflower oil as control. The three samples had no significant difference over time, but they had significant differences between them, showing that the quercetin sample prevented oleogel oxidation by about 7.29% compared to the oleogel without quercetin. The oleogel containing 2.5% soy lecithin, 5% candelilla wax with addition of quercetin can be considered a great promise for the substitution of *trans* and saturated fats in food formulations.

Keywords: quercetin, organogelator, *trans* fat replacement, oleogel, oxidative stability, high oleic sunflower oil.

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Composição de lecitina de soja padrão – base lipídica Fonte: Adaptada de Tanno, (2012).	29
Tabela 2 - Composição em ácidos graxos de lecitina de soja padrão. Fonte: Adaptada de Nieuwenhuyzen, Tomás, (2008).	29
Tabela 3 - Composição aproximada da cera de candelilla. Fonte: Blake; Toro-Vasquez; Huang (2018)	32
Tabela 4 - Composição em ácidos graxos de óleo de girassol alto oleico. Fonte: Patel, (2015).....	35
Tabela 5 - Faixas de estudo das variáveis exploratórias em análise.	47
Tabela 6 - Ensaios realizados para estudo do efeito da concentração de lecitina e cera na análise visual, textura e estabilidade à migração de óleo dos oleogéis.	48
Tabela 7 - Composição em ácidos graxos do óleo de girassol alto oleico.....	56
Tabela 8 - Teste de formação de gel. LV: líquido viscoso, G: gel e L: líquido	58
Tabela 9 - Capacidade de retenção de óleo dos oleogéis sem quercetina a 20 °C após inversão dos tubos nos tempos de 3 minutos e 30 minutos.	60
Tabela 10 - Capacidade de retenção de óleo dos oleogéis com quercetina a 20 °C após inversão dos tubos nos tempos de 3 minutos e 30 minutos.	61
Tabela 11 - Análise de textura: Comparativo de consistência entre amostras sem e com quercetina a 5 e 20 (°C) em gf/cm ²	62

Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura dos ácidos graxos saturado, <i>cis</i> e <i>trans</i> . Fonte: Adaptado de Kaiserscience (2021)	18
Figura 2 - Tipos de ácidos graxos nos óleos e gorduras. Fonte: Adaptado de Torres (2017).....	19
Figura 3 - Diagrama da cadeia de eventos para desenvolvimento e introdução dos oleogéis na indústria de alimentos. Fonte: Adaptado de Martins <i>et al.</i> (2020).....	20
Figura 4 - Sistemas convencional e não-convencional de estruturação de óleos. 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).....	22
Figura 5 - Ilustração esquemática das formas de estruturação de um oleogel. (a) Partícula cristalina. (b) Redes fibrilares. (c) Preenchimento por partículas de cargas. (d) Mesofase cristalina líquida. (e) Redes poliméricas. Fonte: Davidovich-Pinhas; Barbut; Marangoni (2016).....	23
Figura 6 - Microscopia da estrutura observada em diferentes oleogéis. (A) partículas cristalinas em oleogel a 3% (m/m) MAG/azeite de oliva virgem; (B) redes fibrilares de oleogel a 2% (m/m) de ácido 12-hidroxiesteárico em óleo de canola; (C) preenchimento por partículas de cargas em oleogel a ~10% (m/m) de nanopartículas de sílica em azeite de oliva; (D) mesofase cristalina líquida de um sistema MAG/TAG/lisozima/água com 13% (m/m) de água; (E) rede polimérica de oleogel a 10% (m/m) de etilcelulose em óleo de soja; (F) outros: agregação proteica a 10% (m/m) em óleo de girassol. Fonte: Ract; Cruz; Pereira, (2019).....	23
Figura 7 - Classificação dos tipos de interação entre os agentes estruturantes em oleogéis mistos. Fonte: Adaptado de Patel, (2017).	25
Figura 8 - Classificação dos tipos de interação entre agentes estruturantes em oleogéis mistos. Fonte: Draper; Adams, (2018).	26
Figura 9 - Estrutura dos principais fosfolipídios da lecitina. Fonte: Kroon; Rijken; Smet, (2013)	28
Figura 10 - <i>Euphorbia antisiphilitica</i> , de onde se extrai a cera de candelilla. Fonte: Centers (2020)	31
Figura 11 - Diagrama esquemático do mecanismo de oxidação lipídica. Fonte: Adaptado de Knothe; Kenar; Gunstone, (2007).	35
Figura 12 - Os principais lipídios contendo PUFA em células e lipoproteínas. a) lipídios nas membranas celulares; b) estrutura da partícula de lipoproteína de baixa densidade (LDL),	

fosfolipídios na superfície; colesterol, colesterol ésteres e triacilgliceróis no núcleo. Fonte: Zhong <i>et al.</i> , (2019).	37
Figura 13 - Vias mecânicas da quercetina para o tratamento de diferentes doenças. A β , β amilóide; COX, ciclo-oxigenases; LOX, lipoxigenases; ROS, espécies reativas de oxigênio. Fonte: Adaptado de Khursheed <i>et al.</i> , (2020).	40
Figura 14 - Cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 430 GC, utilizado na determinação da composição em ácidos graxos do óleo de soja.	44
Figura 15 - Analisador halógeno HX204 utilizado na análise de umidade.	46
Figura 16 - Centrífuga MIKRO 200R utilizada na OBC.	50
Figura 17 - Tubos com oleogel sendo colocados na centrífuga e invertidos após a centrifugação..	51
Figura 18 - Texturômetro TA.XT Plus com probe acrílico de formato cônico e ângulo de 45°, utilizado na determinação da consistência dos oleogéis.	52
Figura 19 - Quercetina com almofariz e pistilo.	53
Figura 20 - Espectrofotômetro Synergy HT.	54
Figura 21 - Microplaca com amostras para análise índice de peróxidos.	55
Figura 22 - Amostras de oleogéis na sequência de 1 a 12.	59
Figura 23 - Amostras 1, 2 e 7, que não formaram gel.	59
Figura 24 - Comparação dos níveis de peróxido no decorrer de 18 dias de óleo (HOSO), oleogel sem quercetina (GSQ) e oleogel com quercetina (GCQ).	63
Figura 25 - Médias de peróxidos dos três grupos de amostras.	65

Sumário

1. Introdução e Justificativa	14
2. Revisão Bibliográfica	17
2.1. Lipídios e seu papel nos alimentos.....	17
2.2. Oleogéis.....	20
2.3. Agentes Estruturantes.....	24
2.4. Lecitina	27
2.5. Cera de Candelilla.....	30
2.6. Óleo de semente de girassol alto oleico.....	33
2.7. Oxidação lipídica.....	34
2.8. Antioxidantes	38
2.9. Quercetina	39
2.10. Trabalhos similares.....	40
3. Objetivos	43
4. Material e métodos	43
4.1. Material	43
4.2. Métodos.....	43
4.2.1. Caracterização do óleo.....	43
4.2.1.1. Composição em ácidos graxos	43
4.2.1.2. Índice de acidez	44
4.2.1.3. Índices de iodo e saponificação	45
4.2.2. Caracterização dos agentes estruturantes.....	46
4.2.2.1. Umidade da lecitina de soja	46
4.2.3. Planejamento experimental	46
4.2.4. Preparo dos oleogéis.....	49
4.2.5. Caracterização dos oleogéis.....	49
4.2.5.1. Análise visual para classificação de formação de oleogéis	49
4.2.5.2. Estabilidade à retenção de óleo	49
4.2.5.3. Análise de textura dos oleogéis.....	51
4.2.6. Preparo dos oleogéis com o antioxidante	53
4.2.7. Avaliação da estabilidade oxidativa	53
4.2.7.1. Processo de oxidação acelerada	53
4.2.7.2. Índice de Peróxidos.....	54
4.2.8. Análise Estatística	55
5. Resultados e Discussão	56
5.1. Caracterização do óleo	56

5.1.1.	Composição em ácidos graxos.....	56
5.1.2.	Índice de acidez, iodo e saponificação	56
5.2.	Caracterização dos agentes estruturantes	57
5.2.1.	Umidade da lecitina	57
5.3.	Caracterização dos oleogéis	57
5.3.1.	Análise visual para classificação de formação de oleogéis	57
5.3.2.	Capacidade de retenção de óleo (OBC)	59
5.3.3.	Análise de textura dos oleogéis	61
5.3.4.	Avaliação da estabilidade oxidativa: Índice de Peróxidos	63
6.	Conclusões.....	68
7.	Referências Bibliográficas	69

1. Introdução e Justificativa

Nos últimos anos, a consciência do consumidor em relação à dieta e à saúde aumentou. A preocupação em diminuir o consumo de produtos com elevado teor de ácidos graxos saturados e *trans* ocasionou a busca por métodos alternativos para a produção de uma gordura sólida, porém com baixo grau de saturação (PEHLIVANOGLU *et al.*, 2017).

Um dos maiores desafios da sociedade no século XXI são a obesidade e as condições de saúde relacionadas a ela. A prevalência da obesidade em todo o mundo vem aumentando ao longo de várias décadas devido a uma série de fatores, tornando difícil oferecer uma única solução (LÓPEZ-PEDROUSO *et al.*, 2021). No entanto, dado que esse aumento coincidiu com um aumento no consumo de alimentos processados ou pré-preparados, e que esses tipos de alimentos geralmente têm alto teor de gordura, sal e açúcar, a reformulação desses alimentos pode desempenhar um papel fundamental no combate às doenças cardiovasculares e obesidade (MATHESON *et al.*, 2018).

Em muitos desses alimentos, gorduras sólidas são usadas para estruturá-los, garantindo a forma, a textura e a estabilidade desejadas. As gorduras são estruturadas devido à presença de determinados triacilgliceróis (TAG) que cristalizam, formando cristais de gordura. A indústria de alimentos vem utilizando os métodos tradicionais de modificação de lipídios, como hidrogenação, interesterificação e fracionamento, para a produção de gorduras sólidas a partir de óleos vegetais (MILLS; HALL; BERRY, 2017). Essas gorduras sólidas normalmente são inseridas em formulações de produtos de panificação, confeitaria, entre outros, e costumam conter alto teor de ácidos graxos saturados ou *trans*. O consumo de algumas gorduras saturadas em excesso, inclusive de origem animal, aumenta o risco de doenças cardiovasculares (MATHESON *et al.*, 2018).

Apesar dos males causados à saúde, as gorduras saturadas e *trans* possuem uma influência muito positiva sobre a funcionalidade de alimentos, como textura, vida útil e sabor (MENG *et al.*, 2017). Encontrar um substituto que forneça as mesmas características de qualidade ao alimento e que promova efeitos desejáveis à saúde representa atualmente um grande desafio. Óleos comestíveis de várias fontes vegetais têm sido amplamente estudados e utilizados como substitutos por seus efeitos desejáveis sobre a saúde, provindos dos seus altos níveis de ácidos graxos insaturados. No entanto, o uso desses óleos pode prejudicar a funcionalidade, como, por exemplo, resultar em uma textura menos

firme e/ou crocante e também reduzir a vida útil do produto, devido principalmente à suscetibilidade à oxidação (LIM *et al.*, 2017).

Devido ao amplo conhecimento dos efeitos prejudiciais do consumo de ácidos graxos *trans* à saúde humana, ações governamentais vêm sendo tomadas levando à criação de programas e intervenções na rotulagem, informação e mesmo eliminação de ácidos graxos *trans* artificiais em alimentos. Em 2015, uma completa revisão das evidências científicas resultou na determinação pela FDA (*Food and Drug Administration*) de que os óleos parcialmente hidrogenados não foram mais considerados GRAS (*Generally Recognized as Safe*), o que obrigou os fabricantes de alimentos nos EUA a justificar o uso destes óleos e eliminá-los completamente até 18 de julho de 2018. No entanto, para permitir uma transição ordenada no mercado, a FDA deu mais tempo aos produtores, estendendo a data de conformidade para esses alimentos até 1º de janeiro de 2020. Porém a GMA (*Grocery Manufacturers Association*) entrou com uma petição para que haja exceções à adição de óleos parcialmente hidrogenados em alguns alimentos. A FDA então deu mais tempo para que os fabricantes pudessem reformular os seus produtos e determinou a completa eliminação na circulação desses produtos até 1º de janeiro de 2021 (FDA, 2019).

No Brasil, a CAS (Comissão de Assuntos Sociais) aprovou em abril de 2017 o Projeto de Lei do Senado 478/2015, que visa proibir o uso de gorduras vegetais hidrogenadas em formulações alimentícias (AGÊNCIA SENADO, 2017). Em dezembro de 2019 a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) aprovou novas regras para a presença de gorduras *trans* em alimentos. A medida será implantada em três fases e culminará no banimento da gordura parcialmente hidrogenada em 1º de janeiro de 2023. A primeira fase é focada na imposição de limites de gorduras *trans* industriais na produção de óleos refinados, limitando a 2% sua presença nesses produtos. As gorduras *trans* industriais em óleos refinados são produzidas em função do tratamento térmico aplicado durante a etapa de desodorização (eliminação de odores desagradáveis). O prazo para adequação é de cerca de 18 meses, portanto, a restrição passará a vigorar a partir de 1º de julho de 2021. Nessa mesma data, entrará em vigor a segunda fase que determina a restrição de gorduras *trans* em todos os demais alimentos industriais, com exceção daqueles usados como matéria-prima da própria indústria, proibindo a presença desse tipo de gordura acima do limite de 2% em produtos industrializados e comercializados tanto no varejo quanto no atacado. Por fim, a partir de janeiro de 2023 o uso dessa gordura será banido da indústria de alimentos (ANVISA, 2019).

A OMS (Organização Mundial da Saúde) divulgou em maio de 2018 o “REPLACE”, um guia passo-a-passo que fornece seis ações estratégicas para a eliminação rápida, completa e sustentada das gorduras *trans* produzidas industrialmente da cadeia de alimentos, solicitando aos governos que o utilizem (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2019). Tudo isso leva a indústria alimentícia a buscar alternativas para reduzir ou substituir essas gorduras em alimentos.

Atualmente, os oleogéis se destacam como uma alternativa promissora para a substituição de ácidos graxos *trans* e saturados em alimentos, sendo definidos como um gel em que a fase contínua é um óleo e a dispersa um agente estruturante (USLU; YILMAZ, 2021), tais como ceras, ácidos graxos, álcoois graxos, misturas de ácidos graxos e álcoois graxos, misturas de fitosteróis/orizanóis, monoestearato de sorbitano, misturas de lecitina e triestearato de sorbitano (ROGERS; WRIGHT; MARANGONI, 2009). Através deles é possível obter a estruturação de óleos líquidos contendo altos teores de ácidos graxos insaturados, mas mantendo algumas características tecnológicas das gorduras, como a plasticidade, melhorando assim as propriedades nutricionais e mantendo as tecnológicas em determinados alimentos. Por esse motivo, os oleogéis têm sido alvo de diversas pesquisas científicas nas últimas décadas; (MATHESON *et al.*, 2018; GUO *et al.*, 2019). O aumento da proporção de ácidos graxos insaturados nos alimentos, entretanto, pode torná-los mais vulneráveis às reações de oxidação lipídica. Além disso, é sabido que a rancificação de lipídios é a maior causa de deterioração dos alimentos, implicando no surgimento de sabores e odores que muitas vezes descaracterizam o produto, além da produção de componentes tóxicos. Essa reação de deterioração causa perda de qualidade e redução no valor nutritivo do alimento, mas pode ser retardada com o uso de antioxidantes, que são definidos como substâncias capazes de retardar as reações de oxidação (NIETO *et al.*, 2017).

Até o momento, poucos trabalhos buscaram estudar o processo oxidativo em oleogéis e estabelecer sua correlação com o tipo de agente estruturante usado, a composição química da fase contínua, o procedimento utilizado para sua obtenção, ou ainda o efeito da adição de antioxidantes neste sistema. O efeito da quercetina como antioxidante do organismo humano contra diversas doenças já é bem conhecido e estudado, porém surge a questão se ela também agiria como preventiva de oxidação em um sistema de oleogel. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é avaliar a influência de diferentes combinações de cera de candelilla e lecitina de soja, como agentes estruturantes, em HOSO e avaliar a capacidade antioxidante da quercetina nesses sistemas. Dessa forma, pretende-se

correlacionar as propriedades físicas dos oleogéis com sua estabilidade à oxidação, a fim de sugerir formulações que atendam a pré-requisitos tecnológicos.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Lipídios e seu papel nos alimentos

Os óleos e gorduras são originários de fontes vegetais, animais e microbianas. Dentre as fontes vegetais estão inclusas oleaginosas, frutas tropicais e algas, as fontes animais podem ser originárias de animais terrestres, peixes, mamíferos marinhos e fontes derivadas, enquanto as microbianas podem ser microalgas, fungos e bactérias. O estado físico das gorduras e óleos e suas estruturas cristalinas são importantes para a aplicação desses produtos, tendo uma classificação na área de tecnologia de alimentos, onde são denominados “óleos” quando são líquidos e “gorduras” quando são sólidos em temperatura ambiente (SCRIMGEOUR, 2005; GUNSTONE, 2007).

Os principais componentes dos lipídios alimentares são os triacilgliceróis (formados por três ácidos graxos esterificados a uma molécula de glicerol), mas os componentes menores também são importantes para características de qualidade, função e estabilidade. Tanto o tamanho da cadeia de ácidos graxos quanto seu grau de insaturação, bem como o tipo e o conteúdo de componentes minoritários afetam a qualidade do óleo (SCRIMGEOUR, 2005; GARCIA; GANDRA; BARRERA-ARELLANO, 2013).

Os ácidos graxos saturados são aqueles que não possuem duplas ligações em sua cadeia carbônica, têm conformação linear e apresentam altos pontos de fusão, sendo encontrados em estado sólido à temperatura ambiente. Já os ácidos graxos insaturados são caracterizados por possuírem pelo menos uma dupla ligação ao longo de sua cadeia carbônica, tendo possibilidades de diferentes isômeros segundo a posição da dupla ligação. A configuração geométrica refere-se à posição dos átomos de hidrogênio, sendo *cis* os ácidos graxos simétricos e *trans* os assimétricos. Os ácidos graxos *trans* têm conformação quase linear, enquanto a dos *cis* apresenta uma dobra, o que diminui seu ponto de fusão devido à dificuldade no empacotamento destas moléculas durante sua cristalização. Os ácidos graxos *trans* possuem ponto de fusão ainda maior que os saturados com mesmo

tamanho de cadeia. Nos alimentos, os ácidos graxos insaturados apresentam, em sua grande maioria, conformação *cis* (SCRIMGEOUR, 2007). A diferença entre as configurações das moléculas dos ácidos graxos saturados, insaturados *cis* e *trans* podem ser visualizadas na Figura 1.

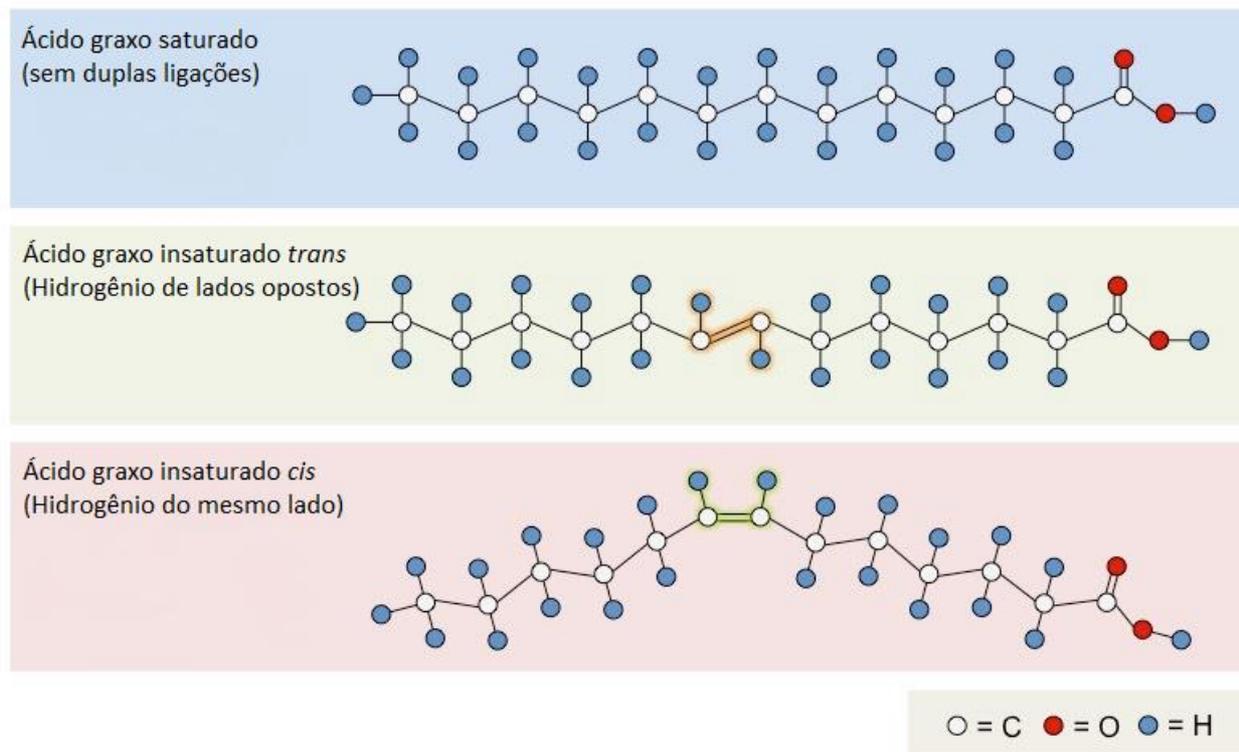


Figura 1 - Estrutura dos ácidos graxos saturado, *cis* e *trans*. Fonte: Adaptado de Kaiserscience (2021)

Os ácidos graxos *trans* são formados pelo processo natural de bio-hidrogenação ou pelo processo industrial de hidrogenação parcial de óleos, geralmente de origem vegetal. Esse processo tem como objetivo gerar uma base lipídica com maior ponto de fusão, capacidade de cristalização e estabilidade oxidativa para aplicação em produtos de panificação, margarinas, chocolates e outros produtos espalháveis (GUNSTONE, 2007). Na Figura 2 são apresentadas as composições em ácidos graxos dos principais óleos e gorduras comestíveis.

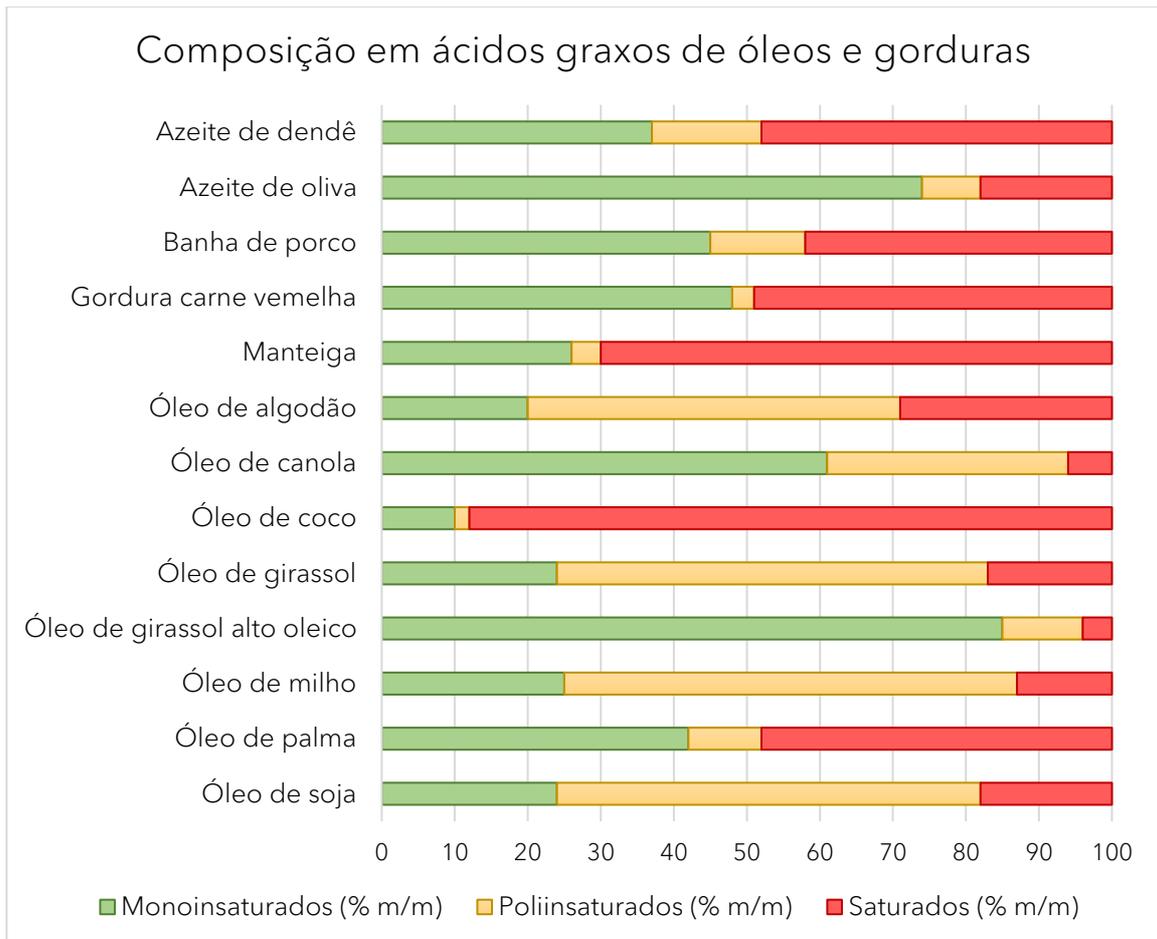


Figura 2 - Tipos de ácidos graxos nos óleos e gorduras. Fonte: Adaptado de Torres (2017).

A demanda por alimentos com menor quantidade de ácidos graxos saturados e *trans* vem aumentando frente às evidências de que elas estão diretamente ligadas a doenças cardiovasculares e outros efeitos indesejáveis à saúde (SINGH; AUZANNEAU; ROGERS, 2017). Por outro lado, o consumo de ácidos graxos mono e poli-insaturados (MUFAS e PUFAS) resulta em aumento nos níveis de HDL, conhecido como “bom colesterol” e diminuição do “LDL”, tidos como “mau colesterol”, estando, portanto, associados à diminuição do risco de doenças cardiovasculares. Tais evidências reforçam o interesse em diminuir o consumo de ácidos graxos saturados e *trans* industriais através da alimentação e aumentar o de lipídios insaturados (ROCHE, 2005; PERNETTI *et al.*, 2007; BEMER *et al.*, 2016).

Os óleos e gorduras proporcionam características sensoriais específicas aos alimentos, como maior sabor, saciedade e textura. Além disso, sabe-se que o estado físico dos lipídios influencia diretamente determinadas características tecnológicas nos alimentos. Os lipídios sólidos (ricos em ácidos graxos saturados e/ou *trans*), por exemplo, possuem

características específicas que os distinguem dos lipídios líquidos (ricos em ácidos graxos insaturados), como maior estabilidade à oxidação, espalhabilidade e textura, que conferem características específicas a determinados produtos, como margarinas, recheios e massas. A substituição destes representa, portanto, um desafio tecnológico, já que a adição de matrizes não lipídicas ou de lipídios insaturados pode descaracterizar estes produtos (PATEL; DEWETTINK, 2016).

2.2. Oleogéis

Neste cenário, os oleogéis são considerados uma das alternativas mais promissoras para a substituição simultânea de ácidos graxos saturados e *trans* em diversas aplicações alimentícias (KHIABANI *et al.*, 2020), uma vez que, além de reduzir a quantidade dessas gorduras e aumentar a de lipídios insaturados, estes são promitentes a manter os aspectos tecnológicos característicos aos ácidos graxos saturados, sem modificar as características químicas do óleo insaturado (MENG *et al.*, 2019). A Figura 3 retrata um resumo da cadeia de eventos em direção à incorporação dos oleogéis em alimentos, identificando alguns dos desafios e resultados desse processo.



Figura 3 - Diagrama da cadeia de eventos para desenvolvimento e introdução dos oleogéis na indústria de alimentos. Fonte: Adaptado de Martins *et al.* (2020).

Um organogel pode ser definido como um líquido orgânico preso dentro de uma rede termo-reversível tridimensional com propriedades físicas similares às dos hidrogéis, mas ao invés de sua fase contínua ser constituída por água, esta é composta por um solvente apolar

e a fase dispersa por um agente estruturante (USLU; YILMAZ, 2021). Entre os organogéis, os oleogéis são aqueles em que a fase contínua é formada por um óleo, sendo que estes podem possuir diversas aplicações, não só na indústria farmacêutica, mas também alimentícia, como na substituição da gordura saturada e *trans* em alimentos ricos em lipídios (ABDALLAH; WEISS, 2000; DASSANAYAKE *et al.*, 2011).

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 (*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 irá interagir com o óleo e formará um precipitado em vez de um gel (CO; MARANGONI, 2012). A Figura 4 ilustra a diferença entre os sistemas convencional e não-convencional de estruturação de óleos.

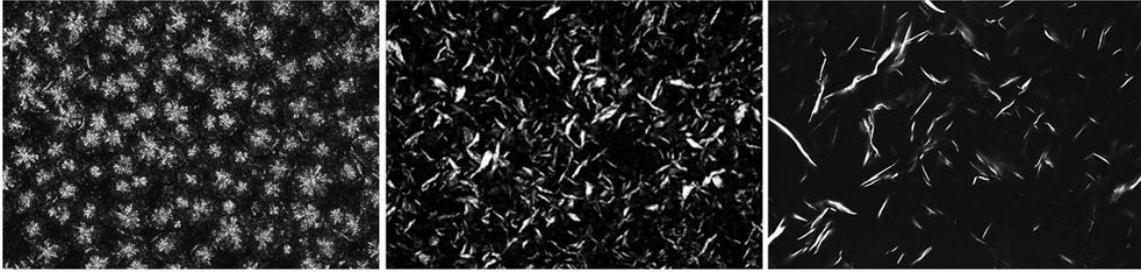


Figura 4 - Sistemas convencional e não-convencional de estruturação de óleos. Da esquerda para a direita: Imagens de microscopia de luz polarizada mostrando a morfologia de cristais formados por TAGs de alto ponto de fusão, MAGs (monoacilgliceróis) e cera de girassol, respectivamente.

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).

Nos últimos anos, muitas estratégias foram desenvolvidas com o objetivo de estruturar óleos com diferentes agentes estruturantes. A estruturação é definida conforme o tipo de sua formação molecular, como na estruturação por partículas cristalinas ou fibrilas (Figura 5 a, b), característico das estruturas formadas por ceras (BLAKE; CO; MARANGONI, 2014; TORO-VAZQUEZ *et al.*, 2007), ácidos graxos e álcoois graxos (DANIEL; RAJASEKHARAN, 2003) e surfactantes como o monoestearato de sorbitana (SINGH *et al.*, 2015). Os agentes estruturantes também podem se organizar como partículas de cargas (do termo inglês *particle filler*) (Figura 5 c), como no caso de partículas de sílica (WHITBY; ONNINK, 2014), como mesofase cristalina líquida (Figura 5 d) (NIKIFORIDIS, 2015) ou ainda como redes poliméricas, como as macromoléculas de etilcelulose (Figura 5 e) (GRAVELLE; BARBUT; MARANGONI, 2012; ZETZL; MARANGONI; BARBUT, 2012). Imagens dessas estruturas obtidas por microscopia podem ser observadas na Figura 6 (RACT; CRUZ; PEREIRA, 2019).

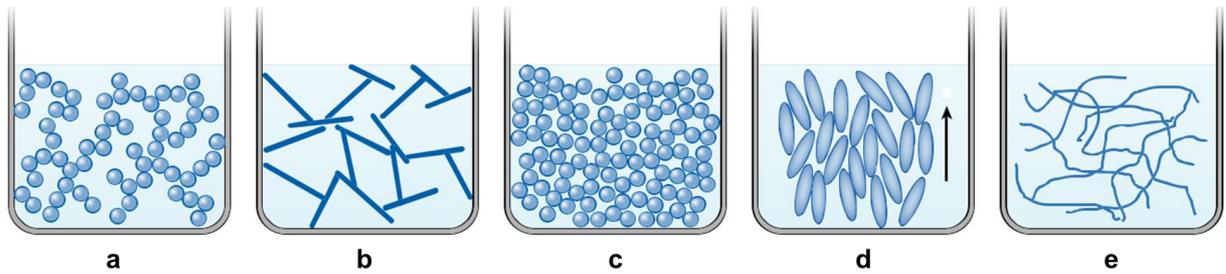


Figura 5 - Ilustração esquemática das formas de estruturação de um oleogel. (a) Partícula cristalina. (b) Redes fibrilares. (c) Preenchimento por partículas de cargas. (d) Mesofase cristalina líquida. (e) Redes poliméricas. Fonte: Davidovich-Pinhas; Barbut; Marangoni (2016).

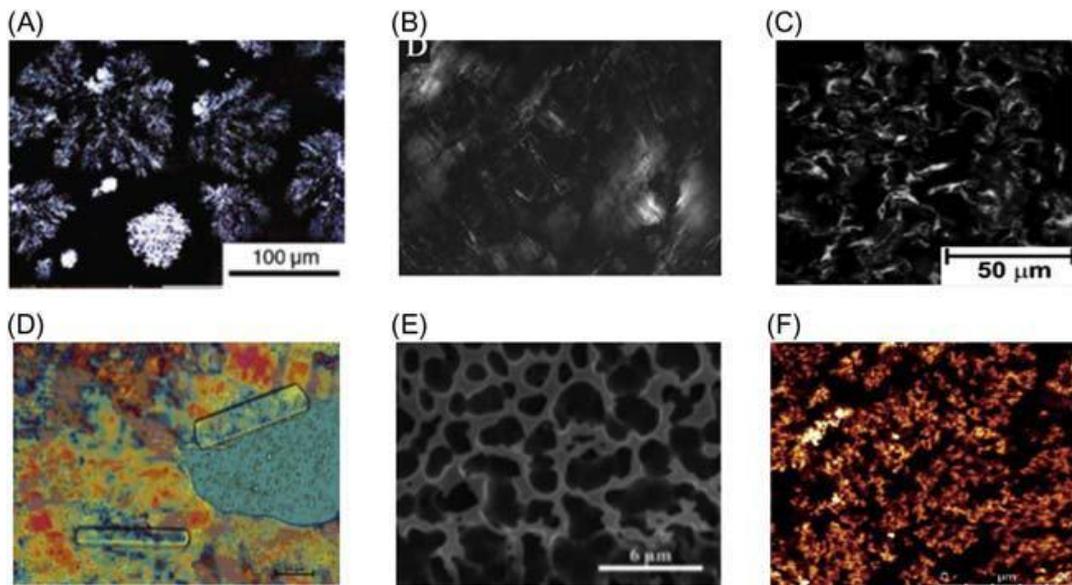


Figura 6 - Microscopia da estrutura observada em diferentes oleogéis. (A) partículas cristalinas em oleogel a 3% (m/m) MAG/azeite de oliva virgem; (B) redes fibrilares de oleogel a 2% (m/m) de ácido 12-hidroxiesteárico em óleo de canola; (C) preenchimento por partículas de cargas em oleogel a ~10% (m/m) de nanopartículas de sílica em azeite de oliva; (D) mesofase cristalina líquida de um sistema MAG/TAG/lisozima/água com 13% (m/m) de água; (E) rede polimérica de oleogel a 10% (m/m) de etilcelulose em óleo de soja; (F) outros: agregação proteica a 10% (m/m) em óleo de girassol. Fonte: Ract; Cruz; Pereira, (2019).

Uma característica importante nos oleogéis é a sua termo reversibilidade. Quando o oleogel é submetido a temperaturas que equivalem ao ponto de fusão do agente estruturante por um determinado tempo (geralmente 80 °C / 30 minutos), ele deverá retornar à forma líquida inicial, desfazendo totalmente a rede formada e apagando a memória cristalina da

mistura. Apagar a memória cristalina é importante para que seja possível a aplicação do oleogel em determinados alimentos, como, por exemplo, em algumas formulações de chocolate, onde o oleogel é adicionado líquido, com sua memória cristalina zerada, e após o processo de produção, com o produto finalizado e em temperatura ambiente, a rede será formada novamente, estruturando o chocolate (FAYAZ *et al.*, 2017; LI; LIU, 2019; LÓPEZ-PEDROUSO *et al.*, 2021).

2.3. Agentes Estruturantes

Os agentes estruturantes são geralmente substâncias de baixo peso molecular e que, em concentrações relativamente baixas, são capazes de estruturar os óleos, podendo aqueles ser de diferentes classes, tais como tri, di e monoacilgliceróis, álcoois graxos, ácidos graxos, ceras, ésteres de ceras, glicolipídios, açúcares anfífilos e monoestearato de sorbitana, sendo usados de forma isolada ou combinada (HUGHES *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2019).

Idealmente, um agente estruturante deve possuir propriedades físico-químicas específicas como solubilidade, atividade de superfície, cristalização ou automontagem e termo reversibilidade. A capacidade de um composto de atuar como um agente estruturante é fortemente baseada no equilíbrio entre a sua solubilidade e insolubilidade em um determinado solvente, com sua polaridade, labilidade conformacional, formato molecular, entre outras (BODENNEC; GUO; ROUSSEAU, 2016).

É importante salientar que as interações entre agente estruturante e óleo podem ser diferentes dependendo das condições estabelecidas no preparo do oleogel. Em geral, o óleo é aquecido a 60-80 °C ou à temperatura necessária para fundir os agentes estruturantes, tomando-se o cuidado para que não seja muito alta para evitar a degradação dos componentes do óleo. Costuma-se realizar uma agitação suave, seguida de resfriamento e finalmente o armazenamento. Estes parâmetros de processo (temperatura, velocidade de resfriamento, agitação, pressão, presença de impurezas, tempo de armazenamento) estão inter-relacionados e influenciam a cristalização do oleogel. A intensidade da agitação, por exemplo, está relacionada com a velocidade de resfriamento, pois a coalisão e o atrito entre as moléculas resultante de altas velocidades de agitação pode incrementar a transferência de calor e massa, romper os cristais e formar novos núcleos (BLAKE; MARANGONI, 2015a).

Portanto, o oleogel é considerado um material de função dinâmica, ou seja, a interação dos componentes muda dependendo das condições do processo (DRAPER; ADAMS, 2018).

Outro ponto a ser levado em consideração é o uso de um agente estruturante ou uma mistura de dois ou mais. A versatilidade e o sinergismo podem ser vantajosos em uma mistura de agentes estruturantes, uma vez que podem ter suas propriedades, como faixa de fusão, transparência, reologia e estabilidade, alteradas em função das proporções entre eles. A cristalização dos agentes estruturantes é decorrente de sua interação, o que resulta na formação do gel. Três tipos de interação podem ser observadas nesse tipo de sistema: (1) dois agentes estruturantes formam o oleogel interagindo entre si, pois isoladamente não teriam esta capacidade (gel de dois componentes); (2) agentes estruturantes têm sinergia, mas isoladamente também seriam capazes de formar um gel, sendo que esta interação pode ser colaborativa (quando os dois agentes interagem na cristalização colaborativamente) ou somada (quando cada agente forma sua própria estrutura isoladamente e estas se somam para estruturar o óleo); (3) o agente estruturante interage com um aditivo não gelificante que modula as propriedades desejadas no oleogel (agente estruturante + aditivo). Entre dois componentes, um poderia prover o elemento estrutural e o outro poderia ser usado como aditivo para atingir um objetivo específico. A Figura 7 expõe estas interações (PATEL, 2017).

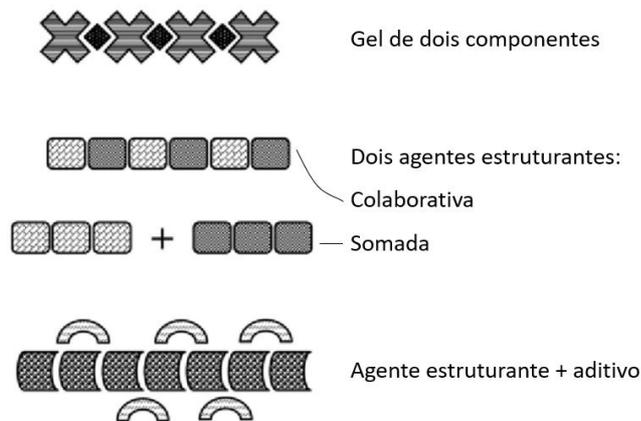


Figura 7 - Classificação dos tipos de interação entre os agentes estruturantes em oleogéis mistos.

Fonte: Adaptado de Patel, (2017).

Draper; Adams (2018) também compartilham da mesma ideia de classificação de oleogéis mistos, com o uso de dois LMWGs (agentes estruturantes de baixa massa molar) com cristalização na forma de fibras. Nesse caso, as fibras primárias podem ser formadas por (a) interações específicas levando a fibras ordenadas; (b) incorporação aleatória dos

dois agentes estruturantes; (c) cada agente estruturante formando suas próprias fibras isoladamente, que podem interagir e formar agregados (d) homogêneos ou (e) heterogêneos, conforme apresentado na Figura 8.

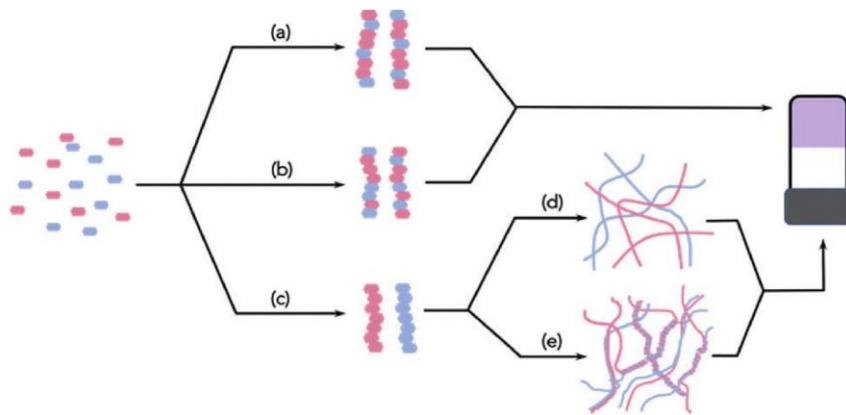


Figura 8 - Classificação dos tipos de interação entre agentes estruturantes em oleogéis mistos.

Fonte: Draper; Adams, (2018).

Os sistemas mistos dependem também de qual elemento ou agente estruturante inicia a cristalização. Quando se usa um estruturante lipídico e outro com polaridade diferente, é esperada uma nucleação heterogênea e aumento na cinética de cristalização (devido à redução de tensão superficial), modificação do hábito cristalino e uma rede cristalina mais forte (PATEL; DEWETTINCK, 2016). Diversas misturas vêm sendo propostas e estudadas, entre elas fosfatidilcolina (presente na lecitina de soja) com tocoferol, lecitina de soja com mono ou triestearato de sorbitana ou ceras de frutas, fitosteróis com orizanol ou ácido esteárico ou monoacilgliceróis, ácido esteárico com álcool estarílico, monoestearato de sorbitana com óleo de canola totalmente hidrogenado, etilcelulose com surfactantes e/ou misturas de ceras (DASSANAYAKE; KODALI; UENO, 2011; HUGUES, 2009; SINTANG *et al.*, 2017). No caso da interação entre a lecitina e ceras de frutas, por exemplo, a primeira interferiu na automontagem molecular da cera por meio dos fosfolipídios que interagem no núcleo e nas “sementes” de cristalização. Foi observado um alargamento dos picos de cristalização no perfil térmico desses oleogéis devido à presença de multicomponentes (OKURO, *et al.*, 2018).

Diversos trabalhos destacaram o potencial dos oleogéis como substitutos totais ou parciais de gorduras saturadas em diferentes tipos de alimentos, tais como queijos,

margarina, salsicha e chocolates. Em alguns trabalhos, os oleogéis foram responsáveis por aumentar a biodisponibilidade de algumas substâncias consideradas funcionais, como licopeno, vitamina E e fitosteróis, reforçando assim uma aplicação promissora em diferentes alimentos (DIBILDOX-ALVARADO *et al.*, 2004; ZETZL; MARANGONI; BARBUT, 2012; ZETZL; MARANGONI 2013; HWANG *et al.*, 2014; DAVIDOVICH-PINHAS *et al.*, 2016; BEMER *et al.*, 2016). No entanto, uma das desvantagens de se aumentar a quantidade de ácidos graxos insaturados é a maior susceptibilidade destes à oxidação lipídica.

2.4. Lecitina

A lecitina pertence ao grupo dos fosfolipídios (PLs), que são substâncias muito importantes no crescimento e funcionamento de células de plantas, estando presentes também em todas as células do corpo de animais, sendo conhecidos também como lipídios de membrana. Os PLs são classificados de acordo com a estrutura de seu grupo de cabeça, e os mais comumente encontrados são a fosfatidilcolina (PC), fosfatidiletanolamina (PE), fosfatidilserina (PA), fosfatidilinositol (PI), esfingomiéline e outros. A estrutura molecular dos quatro principais tipos de PLs é apresentada na Figura 9 (NIEUWENHUYZEN; TOMÁS, 2008; AGUILAR-ZÁRATE *et al.*, 2019).

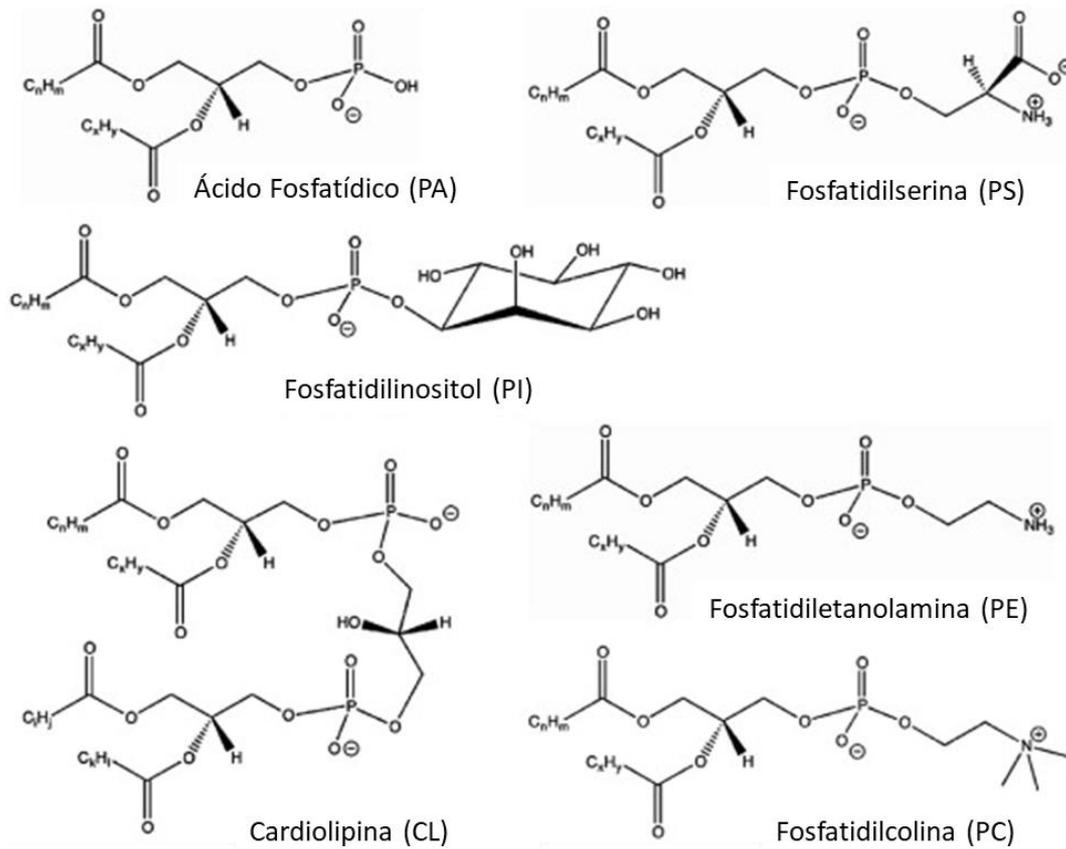


Figura 9 - Estrutura dos principais fosfolipídios da lecitina. Fonte: Kroon; Rijken; Smet, (2013)

A lecitina não é somente uma mistura de PLs, mas também consiste em triacilgliceróis e outros compostos não fosfolipídicos. É considerada uma substância GRAS, ou seja, geralmente reconhecida como segura (SHARMA; YADAV; UPADHYAY, 2018). Lecitinas de origem animal provêm de ovos, leite e cérebro. Já as vegetais, contendo principalmente PE, PC e PI, são derivadas de sementes oleaginosas, como a soja, girassol e colza. Essas lecitinas possuem propriedades de superfície ativa e são usadas como emulsificantes em diversas aplicações nas áreas de alimentos, rações e produtos farmacêuticos (NIEUWENHUYZEN; TOMÁS, 2008). A Tabela 1 mostra a composição completa da lecitina de soja.

As diferenças entre uma mesma classe de sementes podem ser grandes devido à variação de condições de colheita, armazenamento, tratamento e extração do óleo das sementes. Um bom descascamento das sementes, por exemplo, é importante para se obter uma lecitina com baixo teor de cera e cor adequada. Na Tabela 2, é dada a composição dos ácidos graxos da lecitina de soja padrão (NIEUWENHUYZEN; TOMÁS, 2008).

Tabela 1 – Composição de lecitina de soja padrão – base lipídica Fonte: Adaptada de Tanno, (2012).

Componente	% (m/m)
Fosfatidilcolina (PC)	19 - 21
Fosfatidiletanolamina (PE)	8 - 20
Fosfatidilinositol (PI)	20 - 21
Outros fosfatídios	5 - 11
Óleo de soja	33 - 35
Esterol	2 - 5
Carboidratos livres	5
Água	1

Tabela 2 - Composição em ácidos graxos de lecitina de soja padrão. Fonte: Adaptada de Nieuwenhuyzen, Tomás, (2008).

Ácido graxo	% (m/m)
16:0	16
18:0	4
18:1	17
18:2	55
18:3	7
Outros	1

A lecitina é usada como um emulsificante, modificador de viscosidade, agente umectante e instantâneo, agente de liberação, agente de separação e agente anti-poeira nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética (VAN HOOGEVEST; WENDEL, 2014). Diversos trabalhos com oleogéis utilizam a lecitina para agir em sinergia com outro agente estruturante e a motivação de sua utilização no presente trabalho é tripla. Primeiro, a lecitina é um surfactante natural comumente conhecido e utilizado em aplicações alimentares, farmacêuticas e cosméticas. Segundo, sabe-se que as moléculas de lecitina se auto montam por meio de interações não-covalentes, como ligações de hidrogênio, hipotetizando que essa sinergia ajustará a reologia dos géis resultantes (AGUILAR-ZÁRATE *et al.*, 2019). Terceiro por suas propriedades antioxidantes, que tem suas causas exatas ainda desconhecidas, mas a explicação pode ser baseada em fatos como o sinergismo entre PL's

e tocoferóis, a quelação do metal pró-oxidante pelo grupo fosfato, a ação de uma barreira ao oxigênio na interface óleo/ar e os produtos da oxidação originários da reação de Maillard (GARBA *et al.*, 2020).

2.5. Cera de Candelilla

Os lipídios presentes na superfície das folhas, caules e frutos têm uma estrutura bastante diferente dos lipídios intracelulares e desempenham um papel muito importante na proteção das plantas contra perda e absorção de água, gases e compostos biológicos voláteis (POKORNÝ; SCHMIDT, 2011). A maioria dos lipídios de superfície são ceras que apresentam ácido graxo de cadeia longa esterificada com álcool de cadeia longa e podem ser classificadas de acordo com sua origem: animal (cera de abelha), vegetal (carnaúba, candelilla, girassol, entre outros) e mineral (cera de petróleo) (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). Como exemplos de ceras vegetais podem ser mencionadas a de carnaúba (*Copernicia cerifera*), conhecida como "rainha das ceras", ouricúrio (*Syagrus coronata*, *Cocos coronata*, *Attalea excelsa*), candelilla (*Euphorbia cerifera*, *E. antisiphilitica*, *Pedilanthus pavenis*), arroz (*Oryza sativa*), girassol (*Helianthus annuus*) e cana-de-açúcar. As ceras são amplamente utilizadas nas indústrias alimentícia, farmacêutica e química e, por esse motivo, envolvem alto interesse (CHAVES; BARRERA-ARELLANO; RIBEIRO, 2018).

O uso de ceras vegetais como agentes estruturantes em sistemas lipídicos oferece o benefício de usar aditivos alimentícios de baixo custo disponíveis no mercado. Nos últimos anos, o potencial da cera como um agente estruturante tornou-se uma técnica alternativa para a estruturação de óleos e diferentes sistemas de estruturação de óleos comestíveis foram intensivamente estudados (MARANGONI; GARTI, 2011). Como materiais derivados de fontes naturais, as ceras têm diferentes composições e comportamentos físicos, únicos para cada material. A maioria dos ésteres de cera, em sua forma natural, contém pequenas quantidades de esteróis, ésteres, álcoois graxos, ácidos graxos e outros materiais. Os ésteres de ceras vegetais, após refino, contêm basicamente ésteres de ácidos graxos e álcoois graxos de diferentes comprimentos de cadeia (DASSANAYAKE; KODALI; UENO, 2011).

Esses componentes se liquefazem com o aquecimento e precipitam durante o resfriamento para formar núcleos sólidos. O início do crescimento dos cristais resulta em fortes interações cristalinas e formação de entidades supramoleculares, que retêm o óleo líquido em uma rede tridimensional. Ligações primárias (fortes) e ligações secundárias de *Van der Waals* (fracas) são as principais forças motrizes para a formação de redes (DOAN *et al.*, 2018).

Nas ceras naturais, a composição química, a polaridade, o comprimento da cadeia e o ponto de fusão dos componentes dominantes determinam a morfologia do cristal e a estrutura cristalina das ceras, em que moléculas alifáticas puras de mesmo comprimento geralmente formam camadas. Durante a cristalização, finas plaquetas de cristais são formadas quando a taxa de crescimento vertical ao plano lamelar dos cristais de cera é mais lenta que a do plano lamelar. A diferença entre as conformações das moléculas lineares de cera e as moléculas de triacilgliceróis do óleo líquido (uma configuração não linear de cadeia, na forma de “cadeiras”) no estado sólido é responsável pela cristalização e agregação de solutos de cera dos óleos líquidos, levando à formação de gel (DOAN *et al.*, 2018).

A cera de candelilla é derivada das folhas de um pequeno arbusto da família Euphorbiaceae (Figura 10, encontrada na região norte do México e na região sudoeste dos Estados Unidos (KUZNESOF, 2005). Nos Estados Unidos, a cera de candelilla foi aprovada como aditivo alimentar pela FDA, reconhecido como ingrediente alimentar seguro (GRAS) para a dieta humana (FDA, 2016) e pela ANVISA sob a denominação “glaceante” sem limite máximo (ANVISA, 2013).



Figura 10 - *Euphorbia antisyphilitica*, de onde se extrai a cera de candelilla. Fonte: Centers (2020)

Ao estudar a composição da cera de candelilla, Warth (1948) observou que o conteúdo de hidrocarbonetos pode ser responsável por 50-51% de sua composição, cujas principais moléculas são: hentriacontano ($C_{31}H_{64}$) e tritriacontano ($C_{33}H_{68}$). O estudo de Morales-Rueda e colaboradores (2009) mostrou que o principal componente da cera de candelilla é o hentriacontano (teor de aproximadamente 80%), além de outros alcanos com um número ímpar de carbonos, como o nonacosano (C_{29} , 4,2%) e tritriacontano (C_{33} , 8,0%); álcoois triterpenos (7,4%) de fórmula molecular $C_{30}H_{49}OH$ (germanicol, lupeol ou moretenol) também foram identificados e 1,6% de outros compostos não foram identificados. Um estudo mais recente realizado por Blake, Toro-Vasquez e Huang (2018) é mostrado na Tabela 3, com a composição resumida aproximada da cera de candelilla.

O uso da cera de candelilla como agente estruturante é tecnicamente viável, pois características promissoras em uma rede tridimensional com um oleogel de cera de candelilla estruturando o óleo de girassol apresentaram alta dureza a 25 °C. Na concentração de 3% de cera de candelilla, as partes não apresentaram separação de fases até três meses em temperatura ambiente, apresentando consistência de uso potencial na indústria de alimentos (TORO-VAZQUEZ *et al.*, 2007).

Tabela 3 - Composição aproximada da cera de candelilla. Fonte: Blake; Toro-Vasquez; Huang (2018)

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

Vários tipos de ceras foram estudadas para entender os fatores que afetam sua capacidade de estruturação, incluindo muitas ceras vegetais, que foram avaliadas quanto à capacidade de estruturação do óleo de soja e comparadas com óleos vegetais hidrogenados, ceras de petróleo e agentes estruturantes comerciais não comestíveis, por exemplo, copolímero e cera de poliamida. Nem sempre é necessário um alto grau de pureza do agente estruturante para melhor gelificação, pois uma combinação adequada dos vários componentes em um agente estruturante pode fornecer bons resultados de gelificação (HWANG *et al.*, 2011).

2.6. Óleo de semente de girassol alto oleico

O óleo de semente de girassol (SSO) é um dos óleos vegetais mais apreciados em todo o mundo. Pela capacidade de produção global, é classificado como o quarto óleo vegetal depois dos óleos de palma, soja e colza. Sementes de girassol tradicionais rendem 40% a 50% de óleo por extração convencional com solvente hexano. O SSO regular ou convencional é um óleo rico em ácido linoleico que praticamente não contém linolênico, cerca de 20% oleico, 6% palmítico e 5% de ácido esteárico. O SSO é amplamente utilizado para cozinhar e é valorizado como um ingrediente importante, principalmente na Europa (DUNFORD; MARTÍNEZ-FORCE; SALAS, 2022). A produção mundial de sementes de girassol foi de 49,20 milhões de toneladas na safra 2020/2021 (USDA, 2022).

As sementes que originam o óleo de girassol alto oleico (HOSO) foram desenvolvidas por russos a partir da mutagênese química e do cruzamento seletivo de sementes. Posteriormente, estas foram melhoradas para sua produção comercial (GROMPONE, 2005). A seleção de novas variedades por pesquisadores russos mostrou claramente que os teores de ácido oleico e linoleico das sementes foram fortemente influenciados pela temperatura de crescimento, disponibilidade hídrica e até mesmo pela posição das sementes durante a inflorescência. Existe uma relação inversa entre os teores de ácido linoleico e oleico nas sementes, e a correlação é fortemente afetada pelo ambiente de crescimento, especialmente a temperatura durante a estação de crescimento (DUNFORD; MARTÍNEZ-FORCE; SALAS, 2022). Em 2019, a produção de sementes de girassol de alto teor oleico atingiu 7% a 8% da produção global total. No mesmo ano, a produção europeia compreendeu 80% de sementes de girassol tradicionais e 20% HOSO (PILORGÉ, 2020). Cerca de 76% do mercado europeu estava na França.

O HOSO é um óleo que possui uma alta concentração de ácidos graxos insaturados, dentre eles o ácido oleico (entre 70-75% até 90%) se destaca, favorecendo o aumento do HDL e diminuindo os níveis de LDL, reduzindo assim o risco de doenças cardiovasculares (DA SILVA *et al.*, 2019). A composição de ácidos graxos do óleo também afeta sua estabilidade oxidativa. A energia de ativação necessária para o início da formação de radicais livres a partir de ácidos graxos insaturados é menor do que para ácidos graxos saturados. As razões das taxas de oxidação de leato:linoleato:linolenato foram relatadas como 1:10:20 (Frankel, 2005), o que significa que os ácidos linoleico e linolênico oxidam 10 e 20 vezes mais rápido que o ácido oleico, respectivamente, produzindo ranço e produtos de oxidação nocivos. Portanto, espera-se que o HOSO seja mais estável e tenha uma vida

útil mais longa do que o SSO regular (DUNFORD; MARTÍNEZ-FORCE; SALAS, 2022). A Tabela 4 apresenta a composição do HOSO, segundo Patel, (2015). Entre os triacilgliceróis presentes estão OOO 80,4%, POO/OPO 11,2%, OOL/OLO 5,8% e OLL 2,1 %, sendo O ácido oleico, P ácido palmítico e L ácido linoleico (RIBEIRO *et al.*, 2017).

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

2.7. Oxidação lipídica

Os lipídios são constituídos por ácidos graxos saturados, monoinsaturados ou polinsaturados com base no número de ligações duplas entre os carbonos. Os lipídios alimentares são propensos ao processo de oxidação na presença de fatores catalíticos, como luz, calor e metais (por exemplo, Cu, Fe), que envolvem radicais livres ou outras espécies reativas intermediárias, e resultam em foto-oxidação, oxidação térmica ou auto-oxidação. Esta última é a via mais comum de oxidação, definida pela reação espontânea de lipídios com oxigênio através das reações em cadeia dos radicais livres, que envolvem três estágios distintos, de iniciação, propagação e terminação (esquema na Figura 11) (GAVAHIAN *et al.*, 2018).

As reações de iniciação podem ser promovidas por fatores como temperatura elevada, presença de luz, contato com oxigênio ou metais e outros iniciadores de oxidação. Tais fatores, capazes de romper a barreira eletroquímica entre o oxigênio e as moléculas de ácido graxo insaturado, constituem iniciadores da oxidação lipídica (AYALA; MUÑOZ; ARGUELLES, 2014).

Tabela 4 - Composição em ácidos graxos de óleo de girassol alto oleico. Fonte: Patel, (2015).

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

AGS = ácidos graxos saturados; AGMI = ácidos graxos monoinsaturados; AGPI = ácidos graxos polinsaturados.

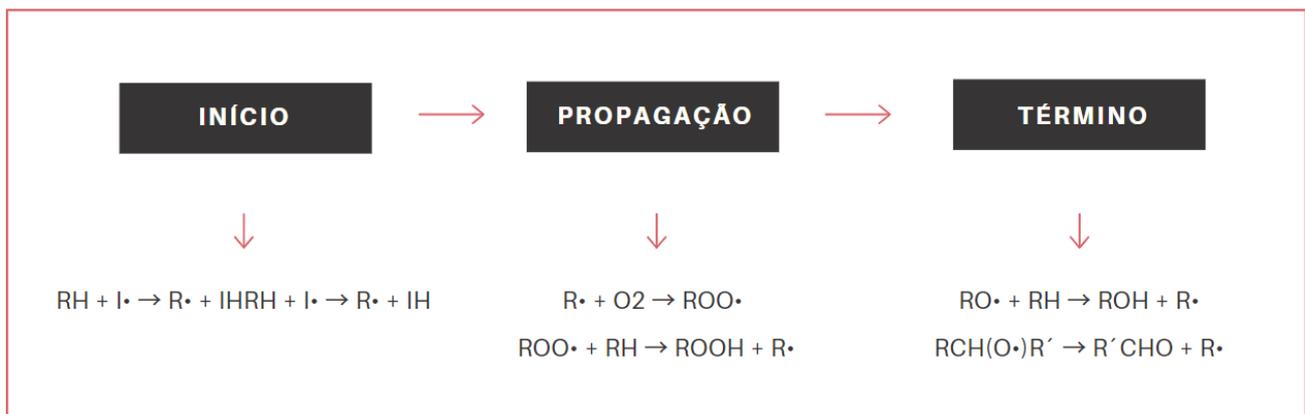


Figura 11 - Diagrama esquemático do mecanismo de oxidação lipídica. Fonte: Adaptado de Knothe; Kenar; Gunstone, (2007).

O oxigênio, uma vez ativo, interage com o iniciador $I\cdot$, podendo reagir com o ácido graxo insaturado. Ocorre então a retirada de um átomo de hidrogênio do carbono metilênico

adjacente (entre) à ligação dupla *cis* do ácido graxo insaturado, resultando na formação de radicais alílicos R•. A reação dos radicais alílicos com os lipídios insaturados e também o oxigênio formam rapidamente os radicais peróxidos ROO•, seguida por uma reação de transferência do hidrogênio com outro hidrogênio lábil de um lipídio insaturado, iniciando-se a propagação, com a formação dos hidroperóxidos ROOH que, juntamente com os peróxidos, são chamados de produtos primários da oxidação. Esses produtos são instáveis e decompõem-se em uma variedade de produtos de oxidação secundária (aldeídos, álcoois e componentes voláteis e não voláteis), onde as reações de terminação podem acabar de diversas maneiras (KNOTHE; KENAR; GUNSTONE, 2007).

Os radicais livres, que podem ser produzidos por vários processos, atacam vários compostos, como ácidos graxos insaturados, e resultam em oxidação lipídica, afetando negativamente a qualidade dos alimentos de diversas maneiras, incluindo a cor, *flavor*, teor de vitaminas e minerais, sendo considerada como a segunda maior causa de perda de alimentos (GAVAHIAN *et al.*, 2018; TOORANI *et al.*, 2019).

Os lipídios são componentes essenciais das membranas celulares e de lipoproteínas (Figura 12), além de fornecerem energia para as contrações do coração e atuarem como cofatores de enzimas portadores de elétrons e mensageiros de sinais intracelulares. Por isso a regulação de lipídios no metabolismo é tão importante, assim como o controle de sua oxidação, uma vez que ambos estão ligados a diversas doenças, incluindo aterosclerose, câncer e doenças neurodegenerativas (ZHONG, *et al.*, 2019).

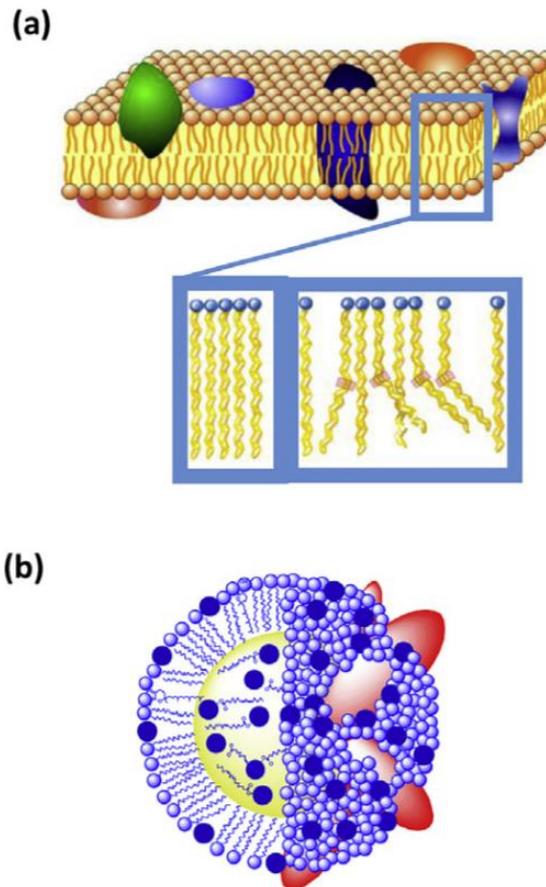


Figura 12 - Os principais lipídios contendo PUFA em células e lipoproteínas. a) lipídios nas membranas celulares; b) estrutura da partícula de lipoproteína de baixa densidade (LDL), fosfolípídios na superfície; colesterol, colesterol ésteres e triacilgliceróis no núcleo. Fonte: Zhong *et al.*, (2019).

A oxidação enzimática dos ácidos graxos polinsaturados (PUFAs) por cicloxigenases (COX), lipoxigenases (LOX) e citocromo P450s gera uma infinidade de mediadores lipídicos bioativos, como prostaglandinas, tromboxanos, prostaciclina, leucotrienos, ácidos epoxieicosatrienoicos (EETs), resolvinas e protetinas, que desempenham uma ampla gama de papéis fisiológicos e fisiopatológicos. Por outro lado, lipídios com PUFAs são alvos primários de ataque por espécies reativas de oxigênio (ROS), levando a processos de oxidação não enzimática, denominados peroxidação lipídica (LPO). O LPO de radicais livres foi bem entendido com base nas reações em cadeia dos radicais livres clássicos: iniciação, propagação e terminação (ZHONG, *et al.*, 2019; KERSTEN, 2014).

2.8. Antioxidantes

Vários meios podem ser utilizados para retardar a oxidação lipídica, mas a adição de antioxidantes frequentemente é o mais utilizado, podendo ser naturais ou sintéticos (BELITZ, 2009). Antioxidantes podem ser definidos como compostos capazes de retardar a oxidação ocorrida em lipídios ou em outras moléculas, evitando o início ou bloqueando a propagação das reações de oxidação em cadeia de diferentes modos (SHARIF *et al.*, 2017).

No final do século XIX, os antioxidantes eram geralmente usados em processos industriais, como corrosão de metais e vulcanização da borracha. Posteriormente, prevaleceu o uso de antioxidantes para evitar o ranço causado pela oxidação de gorduras insaturadas. Eles são considerados aditivos alimentares para conservar o valor nutritivo dos alimentos, impedindo a oxidação de carotenos, várias vitaminas lipossolúveis e ácidos graxos essenciais. O número de substâncias antioxidantes foi descoberto e isolado de fontes naturais, como ervas, especiarias, vegetais e frutas. Então, os pesquisadores identificaram alguns antioxidantes, como vitamina E, vitamina C no sangue e na urina, e perceberam sua importância nos processos bioquímicos. Mais tarde, notou-se que os antioxidantes inibiam os processos de oxidação e preveniam doenças relacionadas ao estresse oxidativo (por exemplo, aterosclerose, certos tipos de câncer, diabetes tipo 2, doenças cardiovasculares, inflamação crônica, acidente vascular cerebral e choque séptico, envelhecimento) e, portanto, eles ganharam destaque com seus papéis cruciais, não apenas nos alimentos, mas também no corpo humano (LAGUERRE *et al.*, 2014; CÖMERT; GÖKMEN, 2018; CHANDRA; SHARMA; ARORA, 2020).

Os antioxidantes podem ser vitaminas (ácido ascórbico e tocoferóis), carotenoides (taninos condensados, xantofilas e carotenos), flavonoides (flavonas, isoflavonas, flavonóis e flavanonas), ácidos fenólicos (ácido hidroxil-benzóico e ácido hidroxil-cinâmico), álcoois, estilbenos, lignanas, taninos, antioxidantes contendo enxofre e compostos neoformados (melanoidinas). Esses compostos exercem sua atividade por vários mecanismos: (i) inibição de radicais livres, (ii) eliminação de oxigênio singlete ou (iii) quelação de íons metálicos que catalisam as reações oxidativas (REYES-FERMÍN *et al.*, 2020; CÖMERT; GÖKMEN, 2018). Os antioxidantes ainda podem ser classificados em dois grandes grupos de acordo com o mecanismo de ação: antioxidantes primários ou de quebra de cadeia e antioxidantes secundários ou preventivos. Alguns antioxidantes apresentam mais de um mecanismo, chamados de antioxidantes de múltiplas funções. Outra classificação comumente usada categoriza os antioxidantes em antioxidantes primários, sequestrantes de oxigênio e

antioxidantes secundários, enzimáticos e isolantes/sequestradores (WANASUNDARA; SHAHIDI, 2005).

2.9. Quercetina

Nos últimos anos, os flavonoides de origem vegetal atraíram grande interesse por seus efeitos nutricionais e terapêuticos, muitos dos quais relacionados às suas habilidades antioxidantes, atividades anticâncer, antimicrobiana e anti-inflamatória (SHEN *et al.*, 2020). A quercetina (3,3',4',5,7-penta-hidroxi-flavona), um membro da família dos flavonoides, é considerada um dos antioxidantes alimentares mais significativos. É encontrada em grandes quantidades em vários vegetais e frutas, incluindo alcaparras, cebola roxa, aspargos, folhas de rabanete, nozes, coentro, brócolis, figo, amora, maçã, banana, damasco, *blueberries*, kiwi, manga, laranja, morango, tomate e outros, assim como no chá e no vinho tinto (KHURSHEED *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2019; CÖMERT; GÖKMEN, 2018). A capacidade da quercetina de eliminar substâncias altamente reativas, como o peroxinitrito e o radical hidroxil, é grande (SHEN *et al.*, 2020).

Devido ao seu potencial efeito benéfico na saúde de humanos, a quercetina passou a ser utilizada como ingrediente nutracêutico nas indústrias alimentícia e farmacêutica. Como nutracêutico, a dose de quercetina recomendada varia de 1 a 250 mg/dia. O mecanismo pelo qual a quercetina age no tratamento de algumas doenças está representado na Figura 13 (WANG *et al.*, 2016; KHURSHEED *et al.*, 2020).

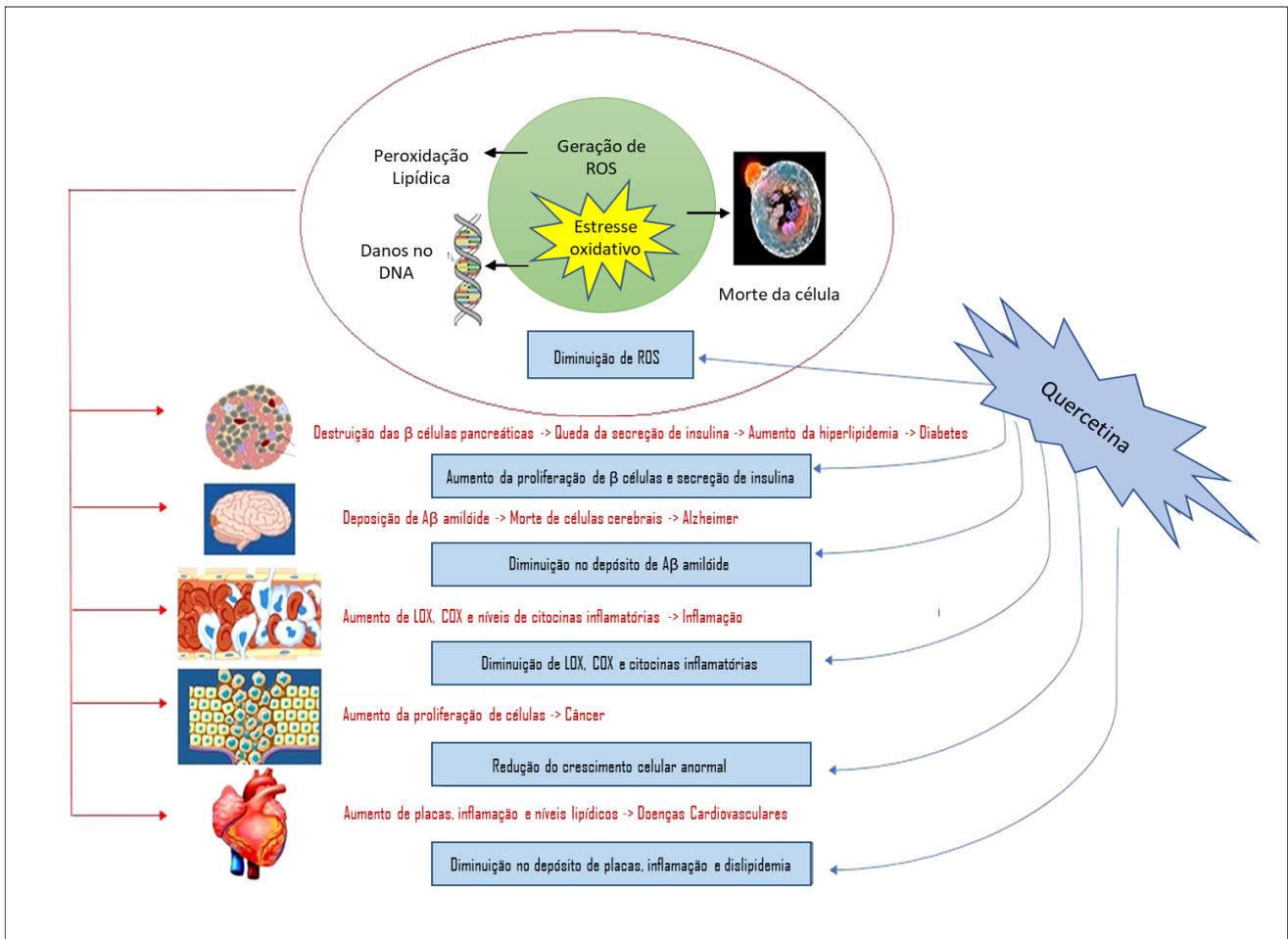


Figura 13 - Vias mecânicas da quercetina para o tratamento de diferentes doenças. A β , β amiloide; COX, ciclo-oxigenases; LOX, lipoxigenases; ROS, espécies reativas de oxigênio. Fonte: Adaptado de Khursheed *et al.*, (2020).

Além dos benefícios já conhecidos para a saúde humana, a quercetina também tem sido foco de utilização como ingrediente aditivo nas indústrias alimentícias e farmacêuticas como antioxidante (WANG *et al.*, 2016). Nesse caso segundo a legislação brasileira por meio da Resolução CNS/MS n.º 04, de 24 de novembro de 1988 (e suas atualizações) quanto ao uso de antioxidantes sintéticos a dosagem recomendada é de 100 a 200 mg/Kg (CONSELHO NACIONAL DE SAÚDE, 1988).

2.10. Trabalhos similares

Poucos trabalhos buscaram avaliar a oxidação lipídica dos oleogéis. Kim e colaboradores (2014) estudaram o efeito da etilcelulose como agente estruturante na

estabilidade oxidativa de oleogéis. Os autores constataram que, de acordo com a temperatura de preparo e a concentração de etilcelulose utilizada, a velocidade do processo de oxidação lipídica foi alterada. Por fim, os autores indicaram a etilcelulose como um pro-oxidante e destacaram a necessidade de mais estudos para compreender a estabilidade oxidativa de oleogéis a temperaturas relativamente baixas.

Li e colaboradores (2019) fizeram um oleogel com óleo de milho, β -sitosterol e lecitina como agentes estruturantes e curcumina como antioxidante para avaliar as propriedades mecânicas desse oleogel, assim como estudar a oxidação do sistema. Os resultados mostraram que a existência de curcumina não afetou a resistência mecânica e a formação da rede cristalina do oleogel, e a estabilidade oxidativa do oleogel com curcumina foi superior à das misturas de oleogel isento de curcumina. Os autores concluíram que os resultados podem ser atribuídos não apenas à propriedade antioxidante da curcumina, mas também à rede cristalina de oleogel, que serviu como um obstrutor para o desenvolvimento de produtos da oxidação. Além disso, o oleogel aumentou a bioacessibilidade da curcumina em jejum (até 67,66%). Esses achados sugerem que os oleogéis podem ser candidatos promissores à administração de medicamentos e nutrientes.

Da Pieve e colaboradores (2011) avaliaram a estabilidade à oxidação lipídica de um oleogel feito com óleo de fígado de bacalhau, utilizando como agente estruturante monoacilgliceróis saturados. Os autores observaram que o oleogel não foi capaz de prevenir a primeira etapa da oxidação lipídica com a geração de peróxidos. No entanto, este se mostrou eficaz em retardar a formação de produtos secundários de oxidação, sendo levantada a hipótese de que o oleogel não seria capaz de impedir a difusão do oxigênio no sistema (o que levaria à formação de peróxidos), mas quando as reações requeriam mobilidade, estas foram reduzidas devido à estrutura do gel. No entanto, também foi recomendado pelos autores que mais estudos sejam conduzidos para compreender a estabilidade oxidativa dos oleogéis.

Já no estudo de Urtilla e colaboradores (2014) os autores avaliaram, entre outros fatores, a estabilidade oxidativa de salame adicionado de azeite de oliva na forma de oleogel estruturado com proteína de soja e água. Os autores observaram que os níveis de oxidação foram aceitáveis em todas as amostras analisadas. No entanto, o oleogel não foi capaz de evitar a oxidação lipídica quando comparado com as amostras que apresentavam maior quantidade de ácidos graxos saturados (com menor adição de azeite estruturado) e mesmo da amostra controle sem a adição do oleogel.

Algumas propriedades físicas, como a dureza do gel, aumentam linearmente com os produtos de oxidação formados em oleogéis, como relatado por Gómez-Estaca e colaboradores (2018). Os autores utilizaram oleogéis feitos com etilcelulose e também cera de abelha, com uma mistura de óleos de oliva, linhaça e peixe, para aplicação em patês. Sugeriu-se uma hipótese de que os produtos de oxidação formados seriam capazes de realizar ligações de hidrogênio com a estrutura do gel e por isso aumentariam sua força.

Ogutcu e colaboradores (2015a) estudaram a estabilidade oxidativa e mecânica de um oleogel feito com óleo de fígado de bacalhau usando como agentes estruturantes cera de carnaúba e de abelha. Apesar de apresentarem boa estabilidade mecânica ao longo do tempo, os oleogéis não foram capazes de retardar a oxidação lipídica, sendo indicada pelos autores a adição de antioxidantes nos oleogéis para aumentar sua estabilidade oxidativa, possibilitando assim sua comercialização.

O uso de antioxidantes em oleogéis contendo compostos fenólicos extraídos do chá foi indicado por Shi e colaboradores (2014). Os autores utilizaram óleo de amendoim como base lipídica e ácido esteárico como agente estruturante e avaliaram a estabilidade oxidativa do oleogel, além de propor um método para a incorporação dos antioxidantes na rede do gel. Foi constatado que a adição de compostos fenólicos aumentou a estabilidade à oxidação em 2,5 vezes quando comparada com a adição de antioxidantes sintéticos. Por fim, os autores sugerem a utilização do oleogel contendo antioxidantes em alimentos ricos em lipídios de modo a aumentar sua vida de prateleira.

Ogutcu e colaboradores (2015b) também avaliaram a estabilidade oxidativa, reológica e sensorial de oleogel de azeite de oliva utilizando cera de carnaúba e de abelha como estruturante, enriquecido com β -caroteno e vitaminas E e D, além da adição de aromas. Os autores observaram que o oleogel mostrou-se estável ao longo do período de armazenamento estudado em aspectos sensoriais, tecnológicos e oxidativos, uma vez que todas as amostras apresentaram níveis aceitáveis de peróxidos.

Masotta e colaboradores (2019) elaboraram um oleogel com triacilgliceróis de cadeia média (MCT) como óleo, etilcelulose como agente estruturante e lecitina de soja e monoesterato de sorbitana (SMS) como emulsificantes, estudando qual dos dois emulsificantes se comportaria melhor na aplicação da coenzima Q10 no oleogel. Os resultados obtidos demonstraram a superioridade do SMS sobre a lecitina de soja, pois permitiu maior estabilidade à oxidação do óleo, maior estabilidade da coenzima Q10 no oleogel e baixa sinérese, sendo o oleogel uma ótima alternativa para a suplementação dessa substância em pessoas com dificuldade de ingestão de grandes comprimidos.

3. Objetivos

O objetivo deste projeto é elaborar uma formulação de oleogel com o óleo de girassol alto oleico através de diferentes combinações de cera de candelilla e lecitina de soja como agentes estruturantes, e avaliar as propriedades físicas e a estabilidade oxidativa antes e após a adição de quercetina como antioxidante, para ser utilizado como sistema alternativo às bases lipídicas compostas de gorduras *trans* e/ou com alto teor de ácidos graxos saturados.

4. Material e métodos

4.1. Material

O HOSO, que foi utilizado como base lipídica, foi gentilmente doado pela Bunge (São Paulo, Brasil), assim como os agentes estruturantes cera de candelilla (Multiceras, México) e lecitina de soja (Imcopa, Brasil), bem como o antioxidante quercetina (Sigma, Brasil). Todos os reagentes possuem grau analítico.

4.2. Métodos

4.2.1. Caracterização do óleo

4.2.1.1. Composição em ácidos graxos

O preparo de ésteres metílicos de ácidos graxos foi executado segundo Menezes e colaboradores (2013), visando à análise por cromatografia em fase gasosa. A análise foi realizada em cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 430 GC, equipado com injetor automático, detector de ionização de chama e “*Varian’s Galaxie Chromatography Software*”

(Figura 14). Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida SP-2560 (Supelco, USA), com 100 mm de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e contendo 0,2 μm de polietilenoglicol dentro da coluna. As condições foram: injeção split, razão de 50:1; gás de arraste: hélio, à vazão de 1,5 mL/min; gás make-up: hélio, a 30 mL/min; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do detector: 280 °C. O forno foi mantido inicialmente a 140 °C por 5 min e então foi aquecido a 4 °C/min até 240 °C, temperatura que foi mantida constante por 40 min. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos e por normalização de área, sendo expressa como porcentagem em massa (FLORENCE *et al.*, 2012).



Figura 14 - Cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 430 GC, utilizado na determinação da composição em ácidos graxos do óleo de soja.

4.2.1.2. Índice de acidez

O índice de acidez do óleo foi determinado de acordo com o método oficial Ca 5a-40 (AOCS, 2017), expresso em miligramas de NaOH necessários para neutralizar 1 g de amostra. Inicialmente foi calculada a porcentagem de ácidos graxos livres (como o oleico) e o valor obtido foi multiplicado por 1,99 eq (1). O índice de acidez é considerado um indicador

da qualidade do óleo, por meio da medida dos ácidos graxos livres presentes, que são originados a partir da hidrólise dos triacilgliceróis (KARDASH; TUR, 2005).

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V * N * 28,2}{m} * 1,99 \quad (1)$$

onde:

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

N= fator de correção da solução de hidróxido de sódio

m = massa de amostra (g)

4.2.1.3. Índices de iodo e saponificação

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

O índice de iodo (IV, do inglês *Iodine Value*) corresponde à quantidade de centigramas de iodo absorvida por grama de óleo analisado, expresso em porcentagem, conforme eq (2). O iodo se liga às moléculas de ácidos graxos através das ligações etil, portanto relaciona-se com a insaturação média do óleo, ou seja, quanto maior é o índice de iodo, maior é seu grau de insaturação (GUNSTONE, 2007).

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

O índice de saponificação (SV, do inglês *Saponification Value*) consiste na quantidade necessária de álcali para hidrolisar ou saponificar o lipídio e está relacionado com o comprimento médio das cadeias de ácidos graxos que o compõem. Seu cálculo foi realizado pela eq (3). Quanto maior é o tamanho médio das cadeias, menor é o índice de saponificação (GUNSTONE, 2007).

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

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.

4.2.2. Caracterização dos agentes estruturantes

4.2.2.1. Umidade da lecitina de soja

A determinação da umidade foi feita em analisador halógeno HX204 (METTLER TOLEDO, Columbus, Ohio, EUA – Figura 15) à temperatura de secagem de 100 °C por 80 s. Os testes foram feitos em quintuplicata com amostras de 1 g e utilizados para a obtenção de uma curva de secagem em tempo real, além dos valores de umidade das amostras de lecitina.



Figura 15 - Analisador halógeno HX204 utilizado na análise de umidade.

4.2.3. Planejamento experimental

O estudo do efeito da concentração de lecitina e cera de candelilla foi realizado pela análise de regressão múltipla e ajuste de superfícies de resposta, a fim de definir as

condições ótimas destas variáveis para textura e estabilidade à migração de óleo. Foi procedido o ajuste do modelo matemático de segunda ordem com a inclusão de termos lineares, quadráticos e interações entre as variáveis exploratórias. As variáveis concentração de lecitina e concentração de cera de candelilla foram estudadas a fim de estabelecer condições ótimas de estruturação do HOSO. As faixas de estudos são apresentadas na Tabela 5, que apresenta os níveis codificados e em porcentagem das variáveis exploratórias, compreendendo os pontos inferior (-1), superior (+1) e axiais (+ α e - α).

Tabela 5 - Faixas de estudo das variáveis exploratórias em análise.

Variável exploratória	Nível de variação				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Concentração de lecitina (% m/m)	0	0,7	2,5	4,3	5
Concentração de cera (% m/m)	1	1,6	3	4,4	5

No total, foram realizados 12 ensaios, com as combinações dos níveis superiores, inferiores e axiais, incluindo quatro repetições do ponto central. Os ensaios foram realizados em ordem aleatória. Na Tabela 6 é possível observar o estudo destes níveis. Após a escolha das melhores concentrações de cera de candelilla e lecitina de soja, os oleogéis foram submetidos ao estudo da estabilidade oxidativa na ausência (0 mg/kg) e presença (200 mg/kg) de quercetina. Para isto, as respostas analisadas foram a concentração de peróxido, sendo realizado o delineamento inteiramente casualizado, com 3 repetições, a fim de identificar possíveis diferenças entre as médias pelos testes de normalidade, ANOVA e Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Também foram repetidas as análises de textura e OBC para observar se houve influência da quercetina nesses parâmetros.

Tabela 6 - Ensaios realizados para estudo do efeito da concentração de lecitina e cera na análise visual, textura e estabilidade à migração de óleo dos oleogéis.

Ensaio	Variáveis exploratórias				Variáveis dependentes				
	Concentração de lecitina (% m/m)		Concentração de cera de candelilla (% m/m)		Concentração total de agentes estruturantes (% m/m)		Formação de gel (sim ou não)	Textura (gf/cm ²)	Estabilidade à migração de óleo (% m/m)
	Valor codificado	Valor real	Valor codificado	Valor real	Valor real	Valor real			
1	-1	0,7	-1	1,6		2,3			
2	+1	4,3	-1	1,6		5,9			
3	-1	0,7	+1	4,4		5,1			
4	+1	4,3	+1	4,4		8,7			
5	-1,41	0	0	3,0		3,0			
6	+1,41	5,0	0	3,0		8,0			
7	0	2,5	-1,41	1,0		3,5			
8	0	2,5	+1,41	5,0		7,5			
9	0	2,5	0	3,0		5,5			
10	0	2,5	0	3,0		5,5			
11	0	2,5	0	3,0		5,5			
12	0	2,5	0	3,0		5,5			

4.2.4. Preparo dos oleogéis

Os oleogéis foram preparados em béqueres de vidro pelo aquecimento da base lipídica a 80-85 °C, seguido da adição dos agentes estruturantes na concentração definida. A mistura foi mantida em temperatura constante, sob agitação por agitador magnético ou de haste durante 5 minutos. As amostras foram armazenadas em refrigerador comum até o momento do preparo para as análises (ROGERS; WRIGHT; MARANGONI, 2008). A adição do antioxidante, quando for o caso, ocorrerá segundo recomendação do fabricante.

4.2.5. Caracterização dos oleogéis

4.2.5.1. Análise visual para classificação de formação de oleogéis

Para a análise visual dos oleogéis, 50 g de cada amostra de oleogel foram colocados em béqueres de vidro de 100 mL. Inicialmente, as amostras foram fundidas a 80 °C em estufa, agitadas manualmente com bastão de vidro e mantidas nesta temperatura por 30 min para apagar a memória cristalina. Em seguida, as amostras foram colocadas em estufa na temperatura de 20 °C por 24 h.

Os béqueres foram inclinados a 180° e, por meio de análise visual, as amostras foram classificadas como "líquido" (quando escoaram imediatamente), "líquido viscoso" (quando escoaram lentamente) e "gel" (quando não escoaram). As observações foram registradas em fotografias dos béqueres (MARTINS *et al.*, 2016).

4.2.5.2. Estabilidade à retenção de óleo

Para análise da estabilidade quanto à retenção de óleo na estrutura dos oleogéis (OBC, do inglês *Oil Binding Capacity*), foi utilizado o método proposto por Da Pieve e colaboradores (2011) realizado em quintuplicata. Tubos Eppendorf de 2 mL vazios e devidamente identificados e pesados, foram preenchidos com 1,5 mL de cada amostra de oleogel previamente fundida a 80 °C. Os tubos contendo as amostras foram então pesados

novamente e mantidos a 20 °C por 48 h. Em seguida, foram centrifugados em centrífuga MIKRO 200 R (Hettich Zentrifugen, Alemanha – Figura 16) 9520 xg 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 min, permitindo a drenagem do óleo liberado, e a pesagem foi realizada. Em seguida, os tubos foram invertidos sobre papel filtro (Figura 17) e pesados novamente em mais um período de 30 min (T2). Durante toda a análise as amostras foram mantidas a 20 °C. Por fim, os valores de OBC foram calculados a partir da seguinte eq (4), conforme Yilmaz e Ogutucu, (2014).

$$\text{OBC} = [(b - a) - (c - a)] \times 100 / (b - a) \quad (4)$$

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 16 - Centrífuga MIKRO 200R utilizada na OBC.

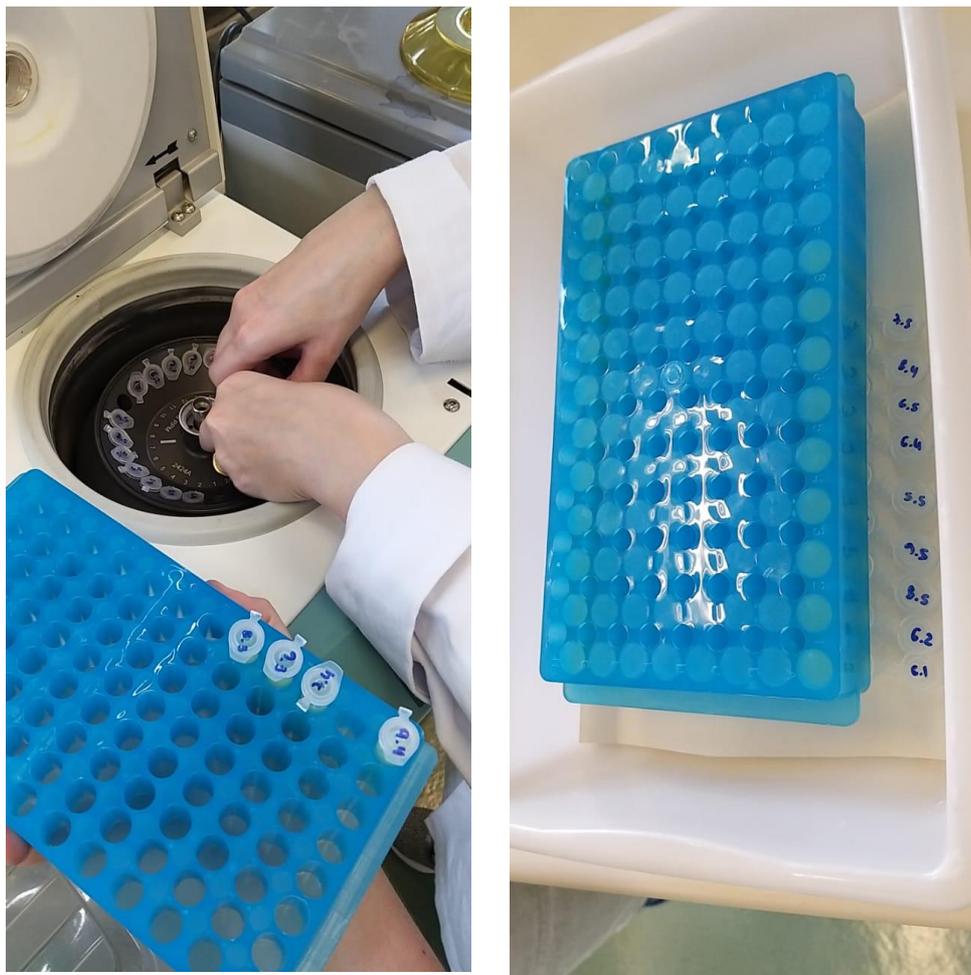


Figura 17 - Tubos com oleogel sendo colocados na centrífuga e invertidos após a centrifugação.

4.2.5.3. Análise de textura dos oleogéis

As amostras de oleogéis foram analisadas em quintuplicata pelo teste de penetração única com cone acrílico de 45° utilizando um analisador de textura TA.XT Plus (Stable Micro Systems, EUA), visto na Figura 18.



Figura 18 - Texturômetro TA.XT Plus com probe acrílico de formato cônico e ângulo de 45°, utilizado na determinação da consistência dos oleogéis.

250 g de cada amostra foram fundidas a cerca de 80 – 85 °C e divididas em 5 béqueres de 50 mL (quintuplicata), devidamente agitadas com um bastão de vidro, e depois mantidas em estufa a 5 °C por 24 h, seguido por um condicionamento à temperatura de análise em estufa por mais 24 h. As análises foram realizadas às temperaturas de 5, 20 e 35 °C. O procedimento foi realizado nas seguintes condições: distância da penetração = 10 mm; velocidade = 2 mm/s; tempo = 5 s conforme Rodrigues *et al.*, (2007). A consistência das amostras foi calculada a partir da eq (5), proposta por Haighton (1959).

$$C = K \cdot \frac{W}{p^{1,6}} \quad (5)$$

onde:

C = consistência (*yield value*) (gf/cm²)

K = fator que depende do ângulo do cone (para 45°, K = 4700)

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

p = profundidade de penetração (0,1 mm)

4.2.6. Preparo dos oleogéis com o antioxidante

As amostras que formaram gel (3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) receberam a adição do antioxidante quercetina na concentração de 200 mg/kg, que é o máximo permitido pela legislação (CONSELHO NACIONAL DE SAÚDE, 1988). Para a adição da quercetina nos oleogéis, ela passou primeiramente pelo almofariz e pistilo para que pequenos grumos fossem eliminados (Figura 19). Imediatamente após serem retiradas do refrigerador, cerca de 10 g das amostras de oleogéis foram utilizados para misturar com a quercetina previamente pesada com a ajuda de uma espátula, a frio. Após a total homogeneização, os 10 gramas foram incorporados no restante da amostra, que foi posteriormente aquecida a 80 °C sob agitação por 5 minutos para garantir tanto a total incorporação da quercetina por toda a amostra, quanto para apagar a memória cristalina do oleogel.



Figura 19 - Quercetina com almofariz e pistilo.

4.2.7. Avaliação da estabilidade oxidativa

4.2.7.1. Processo de oxidação acelerada

Para avaliar a estabilidade dos oleogéis às reações de oxidação, estes foram submetidos à oxidação acelerada. As amostras de oleogel foram preparadas conforme método já descrito e acondicionadas em recipiente de vidro (com medidas de 56 mm de

altura, 20 mm de diâmetro de boca e 25 mm de diâmetro de corpo) com tampa rosqueada com capacidade para 20 gramas de amostra. Foram realizadas análises em triplicata para cada dia de análise do oleogel sem quercetina (GSQ), do oleogel com quercetina (GCQ) e somente do óleo de girassol alto oléico (HOSO) para controle, totalizando 63 tubos.

O dia da preparação das amostras foi considerado o dia 0 (zero) sendo retiradas e analisadas três amostras de cada um (GSQ, GCQ e HOSO). As demais amostras foram submetidas a aquecimento em estufa a $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, por dezoito dias.

4.2.7.2. Índice de Peróxidos

O valor de peróxidos representa um parâmetro de qualidade e mede a quantidade de oxigênio dissolvido em um óleo alimentar, indicando o grau de rancidez do óleo. A cada 3 dias do período de 18 dias, três amostras de cada grupo eram retiradas para análise. Foi determinada a concentração de hidroperóxidos pelo método espectrofotométrico, a partir da construção de uma curva padrão com concentrações conhecidas de hidroperóxido de cumeno, com resultados expressos em mmol CHP/Kg de amostra, segundo metodologia proposta por Shantha; Decker, (1994), em leitor de microplacas multidetector Synergy HT, BioTek, EUA, com software versão 1.06 da BioTek (Figura 20). A Figura 21 mostra a placa utilizada na análise com amostras.



Figura 20 - Espectrofotômetro Synergy HT.

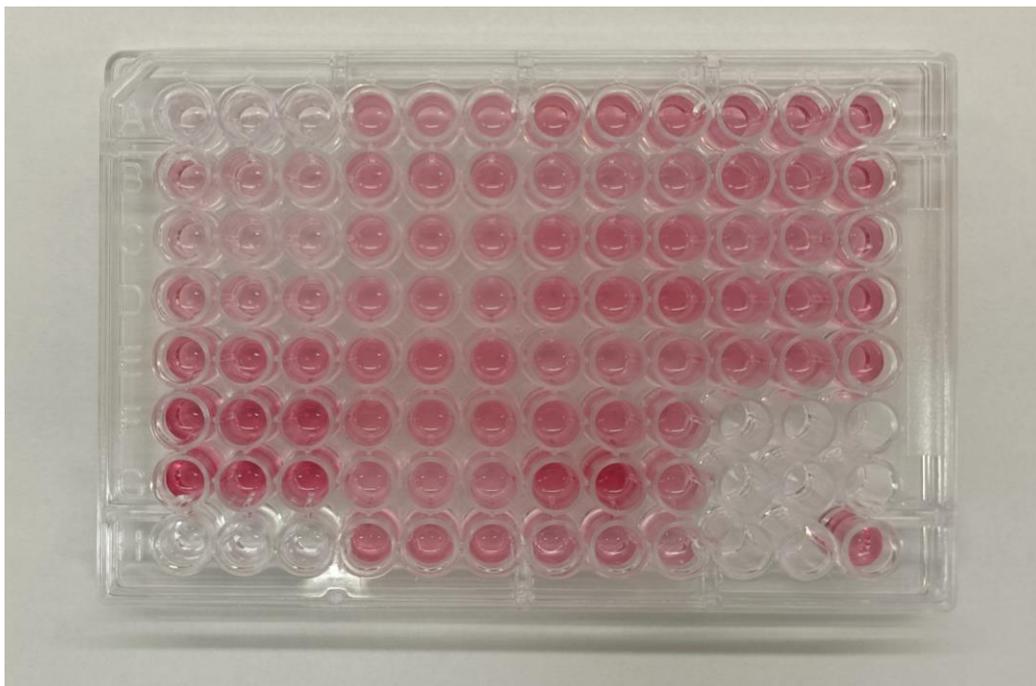


Figura 21 - Microplaca com amostras para análise índice de peróxidos.

4.2.8. Análise Estatística

Os resultados foram analisados pelos testes de normalidade utilizando o programa GraphPad Prism 8.0.1, seguidos por ANOVA ($p < 0,05$) e estão relatados como a média e o desvio padrão (SD) para n réplicas. Também foram aplicados testes de Tukey.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização do óleo

5.1.1. Composição em ácidos graxos

Os resultados da composição em ácidos graxos do HOSO estão apresentados na Tabela 7. O ácido oleico compõe 82,5 % do óleo, sendo o principal ácido graxo presente, seguido do ácido linoleico (10,5%) e dos saturados palmítico e esteárico, presentes em 3,8 e 3,2%, respectivamente. Esta composição foi consistente com os valores expressados pelo Codex Alimentarius (1999), que estabelece uma porcentagem mínima de 75% de ácido oleico neste tipo de óleo, e com a literatura, pois Bhattacharya (2006) encontrou 83% de ácido oleico no HOSO.

Tabela 7 - Composição em ácidos graxos do óleo de girassol alto oleico.

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

5.1.2. Índice de acidez, iodo e saponificação

O índice de acidez determinado foi de 0,14 mg KOH/g óleo, estando abaixo do limite máximo de 0,6 mg KOH/g definido pela ANVISA (2019). O índice de iodo calculado foi 89,2 g de I₂/100 g, estando dentro da faixa de 78-90 g de I₂/100 g (CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, 1999). O índice de saponificação obtido foi de 190,8 mg KOH/g. Segundo o Codex Alimentarius, (1999), o valor para o HOSO deve estar entre 182 e 194 mg KOH/g.

5.2. Caracterização dos agentes estruturantes

5.2.1. Umidade da lecitina

A umidade da lecitina foi de $0,116 \pm 0,037\%$, estando em concordância com o *Food Chemical Codex*, que estabelece como ideais níveis abaixo de 1,5 %. Uma atividade de água alta geralmente indica potencial para deterioração ou degradação química. A umidade também pode interferir na viscosidade de lecitinas quando maior que 1% (NIEUWENHUYZEN; TOMÁS, 2008).

5.3. Caracterização dos oleogéis

5.3.1. Análise visual para classificação de formação de oleogéis

Os resultados para classificação e formação de gel nos 12 ensaios estão apresentados na Tabela 8 e podem ser visualizados na Figura 22 e Figura 23. Considerando que a concentração de cera de candelilla variou entre 1,0 e 5,0% e a de lecitina variou entre 0 e 5,0%, as amostras 1 e 2 não formaram gel à temperatura de 20 °C, mas sim um líquido viscoso, ambas com 1,6% de cera de candelilla. Na amostra 1 havia somente 0,7% de lecitina, porém a 2 possuía uma das maiores quantidades de lecitina, 4,3%, e mesmo assim não houve a formação de gel. A amostra 7, que continha apenas 1,0% de cera de candelilla, resultou em um líquido, mesmo com a concentração intermediária de lecitina (2,5%). As demais amostras formaram gel.

Esses resultados demonstram que a quantidade de cera é determinante para a formação do gel, e que com 3% da mesma já é possível a obtenção do oleogel, mesmo na ausência de lecitina (amostra 5).

Li e colaboradores (2019) obtiveram resultados semelhantes em seus trabalhos, onde combinaram β -sitosterol (S) e lecitina (L) com óleo de milho nas proporções S:L (9:1, 8:2 e 7:3) e observaram que nas duas primeiras proporções obteve-se um oleogel consistente, enquanto o terceiro (7:3) era muito frágil e incapaz de manter a forma. A presença de lecitina pode modificar o β -sitosterol por automontagem com um menor grau de supersaturação e,

assim, contribuir para tornar mais densa a microestrutura do gel, confirmando o trabalho sinérgico entre os agentes estruturantes em proporções corretas.

Guo e colaboradores (2019) não conseguiram formar oleogéis com ceramida (CER) e lecitina (LEC) em óleo de girassol, porém com a adição de uma pequena quantidade de água no sistema foram obtidos oleogéis bem estruturados. Com a adição da água, as estruturas microscópicas dos géis de CER/LEC mudaram de cristais dendríticos tridimensionais para cristais bidimensionais em forma de bastão ou plaquetas, que são mais eficazes na estruturação de óleo líquido. Além de ser uma solução alternativa para sistemas com dificuldade de formação de gel, a adição de água mostra a possibilidade de incorporar nutrientes hidrossolúveis em produtos à base de óleo.

Aguilar-Zárate e colaboradores (2019) demonstraram que a adição de lecitina pode modificar a reologia de oleogéis com etilcelulose e óleo de canola alto oleico. Uma quantidade de 1% foi suficiente para aumentar a resistência mecânica, valores dos módulos elásticos de cisalhamento e tensão de escoamento das amostras, mostrando a importância da adição da lecitina nos oleogéis para o melhoramento da formulação.

Tabela 8 - Teste de formação de gel. LV: líquido viscoso, G: gel e L: líquido

Amostra	Formação de gel a 5 °C	Formação de gel a 20 °C
1	LV	LV
2	LV	LV
3	G	G
4	G	G
5	G	G
6	G	G
7	L	L
8	G	G
9	G	G
10	G	G
11	G	G
12	G	G

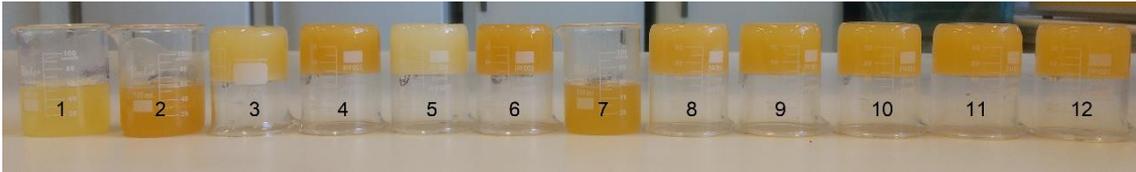


Figura 22 - Amostras de oleogéis na sequência de 1 a 12.



Figura 23 - Amostras 1, 2 e 7, que não formaram gel.

5.3.2. Capacidade de retenção de óleo (OBC)

Na Tabela 9 são apresentados os resultados da capacidade de retenção de óleo das amostras de oleogéis sem quercetina após 3 e 30 min. Todas as amostras apresentaram nenhuma ou mínima perda de óleo, o que mostra que a rede de gel ficou bem estruturada e resistiu à força centrífuga da análise. As propriedades da microestrutura do oleogel, como homogeneidade dos cristais e porosidade, assim como as propriedades dos próprios cristais, como tamanho, morfologia e energia de superfície, podem explicar esse resultado (BLAKE; MARANGONI, 2015a).

Existem alguns fatores que já foram estudados e que são determinantes para que haja ou não a sinérese do óleo em relação ao oleogel. DOAN e colaboradores (2018) observaram que nos oleogéis à base de cera, os óleos líquidos podem ser considerados solventes compostos por triacilgliceróis, cujas polaridades são determinadas pela proporção entre ácidos graxos saturados e insaturados, o comprimento da cadeia dos ácidos graxos, a conformação da cadeia de triacilgliceróis e a presença de partículas polares e não polares dos grupos funcionais. Portanto, a alteração da polaridade global dos óleos líquidos ao se

unirem à cera pode alterar a estrutura e a resistência mecânica dos oleogéis correspondentes, diminuindo assim a separação de fases.

A ocorrência de géis mais resistentes também pode ser atribuída ao alto grau de insaturação de alguns óleos, pois ácidos graxos altamente insaturados possuem maior liberdade de conformação da cadeia lipídica. Isso facilita a formação de um maior número de zonas de junção com as moléculas do agente estruturante (LAREDO; BARBUT; MARANGONI, 2011).

BLAKE e MARANGONI (2015b) compararam a OBC entre oleogéis preparados com cera de candelilla ou de farelo de arroz em óleo de amendoim e observaram que, apesar do oleogel com cera de candelilla apresentar cristais com morfologia esférica, ainda demonstrava uma OBC mais alta do que o oleogel com cera de farelo de arroz, que continha cristais em forma de agulha. A alta área superficial e a alta dispersão dos cristais de cera de candelilla ao longo da fase oleosa permitiram que uma quantidade maior de óleo líquido fosse adsorvida e capturada dentro da rede cristalina. Por outro lado, os cristais de cera de farelo de arroz tinham uma menor área de superfície e dispersão menos homogênea na fase oleosa, explicando a liberação mais fácil do óleo líquido da rede ou uma menor OBC.

A presença da lecitina de soja na formulação também pode ter sido um fator para a baixa perda de óleo. Estudos constataram que houve um melhor aprisionamento de óleo em oleogéis que continham lecitina em conjunto com outro agente estruturante, do que em oleogéis somente com o agente estruturante ou a lecitina sozinha (GAUDINO *et al.*, 2019).

Tabela 9 - Capacidade de retenção de óleo dos oleogéis sem quercetina a 20 °C após inversão dos tubos nos tempos de 3 minutos e 30 minutos.

Amostra	3 minutos	30 minutos
3	99,9986 ± 0,0032	99,9957 ± 0,0064
4	100,0000 ± 0,0000	99,9972 ± 0,0063
5	99,9943 ± 0,0060	99,9929 ± 0,0051
6	99,9972 ± 0,0039	99,9972 ± 0,0039
8	99,9972 ± 0,0063	99,9958 ± 0,0063
9	99,9771 ± 0,0475	99,9771 ± 0,0475
10	100,0000 ± 0,0000	100,0000 ± 0,0000
11	99,9986 ± 0,0031	99,9958 ± 0,0094
12	99,9673 ± 0,0732	99,9673 ± 0,0732

Após a adição de quercetina nos oleogéis, os resultados de OBC foram semelhantes aos de oleogel sem quercetina, onde houve perda mínima de óleo da rede cristalina do gel e são apresentados na Tabela 10 abaixo, não havendo diferença significativa entre as amostras com e sem quercetina a 3 e 30 minutos. Isso demonstra que a quercetina não interferiu negativamente no aprisionamento do óleo. Resultados semelhantes foram encontrados por Li e colaboradores (2019), onde a adição de curcumina como antioxidante do sistema não interferiu na formação da rede cristalina do oleogel e perda de óleo.

Tabela 10 - Capacidade de retenção de óleo dos oleogéis com quercetina a 20 °C após inversão dos tubos nos tempos de 3 minutos e 30 minutos.

Amostra	3 minutos	30 minutos
3	99,9985 ± 0,0033	99,9865 ± 0,0161
4	99,9267 ± 0,1004	99,9251 ± 0,1025
5	99,9922 ± 0,0173	99,9922 ± 0,0173
6	99,9358 ± 0,1303	99,9358 ± 0,1303
8	99,8525 ± 0,0935	99,8525 ± 0,0935
9	99,8810 ± 0,1516	99,8810 ± 0,1516
10	99,9763 ± 0,0321	99,9659 ± 0,0350
11	99,9872 ± 0,0152	99,9844 ± 0,0152
12	99,9834 ± 0,0163	99,9804 ± 0,0173

5.3.3. Análise de textura dos oleogéis

A Tabela 11 apresenta um comparativo dos resultados da análise de textura com e sem quercetina a 5 °C e 20 °C. Nenhuma das amostras a 35 °C pôde ser medida no texturômetro nas condições em que foi programado, levando cerca de 5 a 8 seg para iniciar o registro da penetração, Isto pode ser um bom indicativo na formulação, pois ao considerarmos a temperatura corporal na faixa de 36-37 °C (BRAZ, 2005), o oleogel, assim como um alimento qualquer, deve apresentar palatabilidade, e não cerosidade ou arenosidade, já que alimentos desse tipo possuem grande probabilidade de rejeição (NEDERKOORN; HOUBEN; HAVERMANS, 2019). Algumas amostras a 5 °C e 20 °C também não puderam ser medidas pelo mesmo motivo, levando de 2 a 4 seg para iniciar o registro da penetração. Sendo assim, foram consideradas somente as amostras em que a

força exercida pelo cone para penetrar a amostra pôde ser imediatamente medida ao tocar a superfície da amostra, que são as amostras 3, 4, 5 e 8.

Ao adicionar a quercetina à formulação, as mesmas amostras não puderam ser analisadas nas duas temperaturas de análise e as amostras 3, 4, 5 e 8 apresentaram textura suficiente para a medição.

Todas as amostras apresentaram valores normais segundo os testes de Shapiro-Wilk e Kolmogorov-Smirnov. Os resultados da análise de textura foram testados por ANOVA e teste de Tukey e foram utilizados como base para a escolha da melhor amostra, baseada na maior consistência. A amostra 8 (2,5% de lecitina de soja e 5% de cera de candelilla) foi a que obteve resultados de consistência maiores, sem diferenças significativas entre si tanto a 5 °C quanto a 20 °C, com e sem quercetina, mostrando que a quercetina não aumentou e nem diminuiu a consistência da amostra. Notou-se também que a amostra 8 teve diferenças significativas das demais formulações tanto na mudança de temperatura quanto na adição ou não de quercetina. A amostra 3 apresentou valores de consistência semelhantes aos da amostra 8, porém demonstrou certa instabilidade, visto que a 5 °C a amostra com quercetina apresentou consistência superior à da amostra sem quercetina; a 20 °C os resultados foram contrários, com maior consistência sem quercetina, notando-se diferenças significativas em relação a amostra 8 em ambos os casos. Essa instabilidade, mesmo com 4,4% de cera de candelilla, pode ser explicada pela baixa quantidade de lecitina na formulação (0,7%), demonstrando que a sinergia entre os agentes estruturantes pode ter acontecido na amostra 8 que tinha 2,5% de lecitina e 5% de cera de candelilla.

Tabela 11 - Análise de textura: Comparativo de consistência entre amostras sem e com quercetina a 5 e 20 (°C) em gf/cm².

Amostra 5 °C	Sem quercetina			Com quercetina	
3	271,0467	±	42,3815		333,4746 ± 44,2361
4	229,9169	±	16,0749	x	258,1301 ± 15,0340
5	225,1911	±	15,9951		227,2308 ± 17,6054
8	331,3123	±	4,8317		362,1355 ± 38,2175
Amostra 20 °C	Sem quercetina				Com quercetina
3	266,8392	±	27,6700		208,1876 ± 9,0359
4	181,0592	±	20,1141	x	173,9903 ± 2,1811
5	150,5887	±	12,6045		163,8836 ± 10,5869
8	258,4474	±	34,6959		261,5227 ± 21,1111

Resultados semelhantes foram encontrados por Okuro *et al.*, (2018), que estudaram o efeito da lecitina na gelificação e cristalização de cera de fruta com óleo de girassol, encontrando um efeito sinérgico na força do gel nas proporções de cera:lecitina 75:25 e 50:50 em comparação com o uso de um único componente 100:0 e 0:100. A lecitina age como um modificador na formação dos oleogéis, alterando a geometria do empacotamento dos cristais por sua adsorção nos locais de crescimento dos cristais, porém tanto a falta quanto o excesso de lecitina trazem efeitos negativos na dureza e resistência mecânica dos oleogéis (HAN *et al.*, 2014; OKURO *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2019).

5.3.4. Avaliação da estabilidade oxidativa: Índice de Peróxidos

Por meio da análise de textura foi definida a melhor amostra, com a maior consistência, para seguir com o teste de oxidação, onde a amostra 8 (2,5% de lecitina de soja e 5% de cera de candelila) teve a melhor performance e seguiu para a análise de índice de peróxidos. A Figura 24 mostra no decorrer do tempo a comparação dos valores de peróxido das amostras HOSO, GSQ e GCQ.

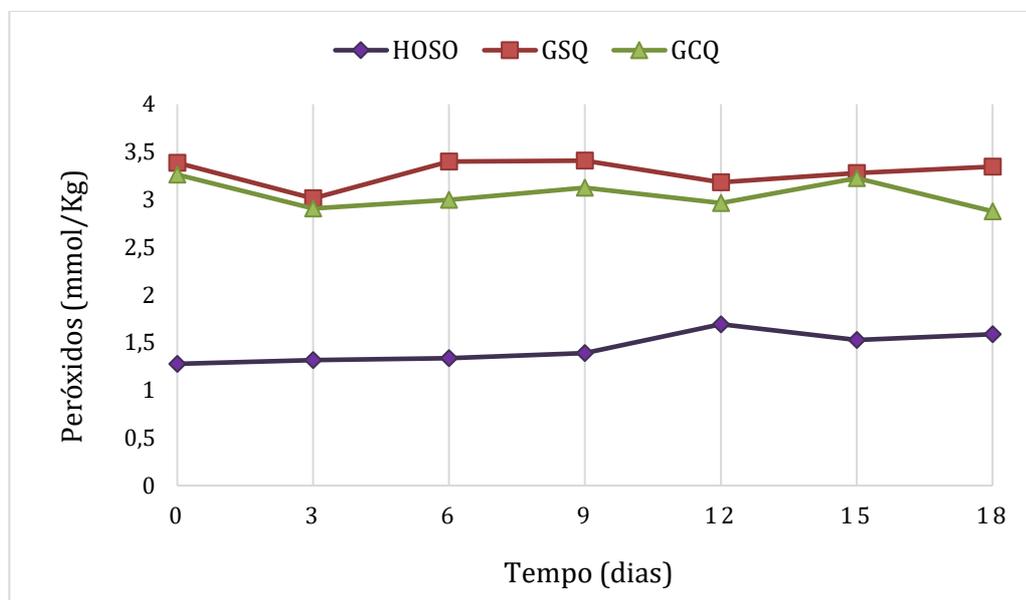


Figura 24 - Comparação dos níveis de peróxido no decorrer de 18 dias de óleo (HOSO), oleogel sem quercetina (GSQ) e oleogel com quercetina (GCQ).

Os grupos de amostras de HOSO, GSQ e GCQ não tiveram diferença significativa nos valores de peróxidos no decorrer do tempo. Se os valores subissem e depois caíssem poderíamos afirmar que houve grande formação de produtos secundários da oxidação, pois durante a oxidação do óleo os produtos de oxidação primários, como os hidroperóxidos e dienos conjugados, são formados primeiro, e em seguida esses produtos são decompostos ou reagem entre si e com outros compostos para produzir diversos e numerosos produtos de oxidação secundária, como cetonas, aldeídos, álcoois, polímeros e outros (HWANG, 2020). Como não houve diferença significativa entre os tempos, não houve necessidade de realizar testes para quantificar produtos secundários, já que seriam valores irrisórios, pois as médias de peróxidos do HOSO, GSQ e GCQ foram de $1,45 \pm 0,16$ mmol/kg; $3,29 \pm 0,15$ mmol/kg e $3,05 \pm 0,14$ mmol/kg, respectivamente. Em trabalhos como o de Romano e colaboradores (2021), que estudaram a oxidação de HOSO no processo de fritura de batatas congeladas, só foi observada uma queda nos valores de peróxido (indicando geração de produtos secundários) quando atingiram 8 horas de fritura com $6,73 \pm 0,04$ mmol/kg, enquanto a máxima encontrada no presente trabalho não chegou aos 3,5 mmol/kg.

Pan e colaboradores (2021) também obtiveram resultados de peróxido estáveis na realização de oleogéis e emulsões a base de óleo de camélia e monolaurato de glicerol como agente estruturante, submetidos a oxidação acelerada a 40 °C por 14 dias. Os resultados foram atribuídos ao aprisionamento do óleo na rede cristalina do oleogel, retardando a oxidação pelo ar. AşKdN e KAYA (2020) estudaram a fritura de HOSO, óleo de girassol e azeite de oliva em 5 tempos, e concluíram que o HOSO teve uma estabilidade oxidativa superior à dos outros dois óleos devido às altas quantidades de ácido oleico em sua composição e que por volta do dia 4 os níveis de peróxido atingiram valor máximo, com queda brusca no dia 5, confirmando a geração de produtos secundários da oxidação.

A estabilidade na oxidação dos oleogéis também pode ter sido causada pela adição de lecitina nas formulações. Há muitos anos os fosfolipídios, principalmente oriundos da lecitina de soja, têm sido correlacionados à inibição da oxidação em óleos vegetais, como no trabalho de Pokorný e colaboradores (1990), que conseguiram um efeito inibitório moderado na oxidação de óleos de soja, girassol e colza com a adição de lecitina de soja em baixas concentrações (0,02-0,10%) mas uma inibição bem pronunciada em concentrações de lecitina por volta de 0,5-2,0%. Os autores afirmam que os fosfolipídios presentes na lecitina de soja, principalmente a fosfatidiletanolamina, geram um efeito sinérgico com os tocoferóis presentes no óleo e antioxidantes fenólicos (do qual a quercetina adicionada no oleogel faz parte), gerando uma influência positiva na decomposição não

radical dos hidroperóxidos lipídicos. Porém, as amostras apresentaram diferença significativa entre si, conforme Figura 25.

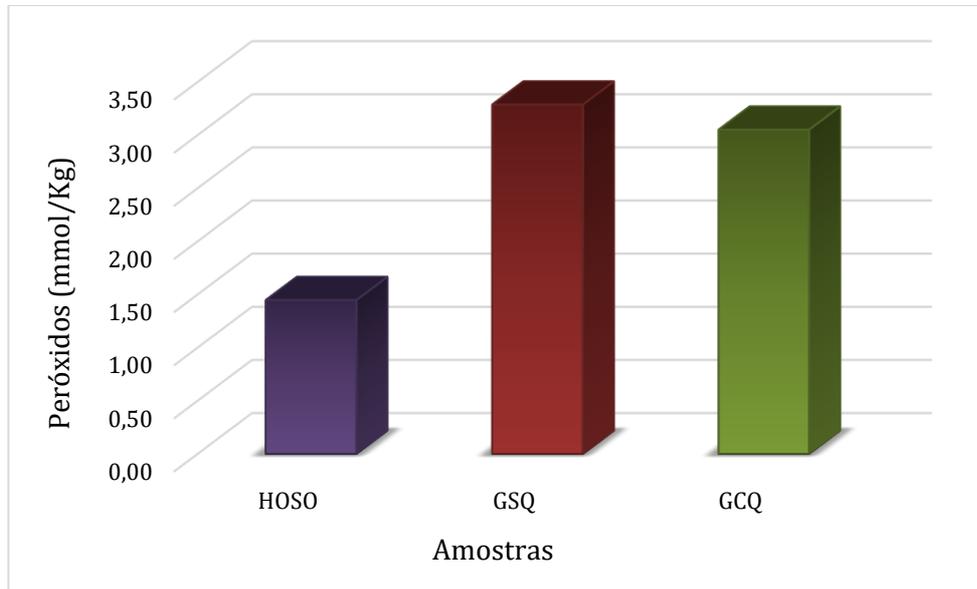


Figura 25 - Médias de peróxidos dos três grupos de amostras.

A ANVISA (2021) estabelece um valor máximo de índice de peróxidos para óleos e gorduras refinados em 10 mmol/kg. A AOCS classifica óleos comestíveis com baixo estado de oxidação valores de peróxidos entre 0,5 e 2,5 mmol/kg, moderado entre 2,5 e 5 mmol/kg e alto acima de 5 mmol/kg (XU *et al.*, 2016).

O óleo comercial HOSO obteve os menores valores de peróxido (média de $1,45 \pm 0,16$ mmol/kg) em comparação às duas amostras de oleogel, podendo ser explicado pelo fato de não ter sofrido nenhum tratamento térmico, como os oleogéis que precisaram chegar no mínimo à temperatura de 80 °C para seu preparo.

Houve diferença significativa também entre GSQ (média de $3,29 \pm 0,15$ mmol/kg) e GCQ (média de $3,05 \pm 0,14$ mmol/kg), mostrando que a quercetina agiu na formulação melhorando as defesas contra a oxidação primária. A quercetina, como um flavonoide, se enquadra na categoria de antioxidantes primários pois, devido à natureza química de suas moléculas, elas podem atuar como receptores/captadores de radicais livres e retardar ou inibir a etapa de iniciação ou, ainda, interromper a etapa de propagação da auto-oxidação. Os antioxidantes primários reagem com os radicais lipídicos e peroxi e os convertem em produtos não radicais mais estáveis. Esses antioxidantes são capazes de doar um átomo de hidrogênio a radicais lipídicos e produzir derivados lipídicos e radicais antioxidantes que são

mais estáveis e menos prontamente disponíveis para participar de reações de propagação (WANASUNDARA; SHAHIDI, 2005).

Os antioxidantes primários têm afinidades mais altas com os radicais peroxi do que os lipídios e reagem predominantemente com os radicais peroxi. Decker (2002) e Buettner (1993) explicam que a propagação é um passo lento na oxidação lipídica e os radicais peroxi são encontrados em quantidades comparativamente maiores do que outros radicais, possuindo energias mais baixas do que os radicais alcoxi. Portanto, eles reagem mais prontamente com o hidrogênio de baixa energia dos antioxidantes primários do que com os ácidos graxos insaturados. Como os sequestrantes de radicais livres são encontrados em baixa concentração, eles não competem efetivamente com os radicais iniciadores (por exemplo, radicais hidroxila). Portanto, os antioxidantes primários inibem a oxidação lipídica de forma mais eficaz, competindo com outros compostos pelos radicais peroxi, e são capazes de eliminar os radicais livres peroxi e alcoxi formados durante a propagação e outras reações na auto-oxidação.

O radical antioxidante produzido pela doação de um átomo de hidrogênio tem uma reatividade muito baixa em relação aos lipídios insaturados ou ao oxigênio, portanto, a taxa de propagação é muito lenta. Os radicais antioxidantes são relativamente estáveis, de modo que não iniciam uma reação de auto-oxidação propagadora de radicais livres ou em cadeia, a menos que estejam presentes em quantidades muito grandes. Esses interceptores de radicais livres reagem com radicais peroxi para interromper a propagação da cadeia e, assim, inibem a formação de peróxidos. Além disso, a reação com radicais alcoxi diminui a decomposição de hidroperóxidos em produtos de degradação nocivos (WANASUNDARA; SHAHIDI, 2005).

Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Li e colaboradores (2019) que também trabalharam com um flavonoide, a curcumina, como antioxidante de um oleogel à base de óleo de milho e β -sitosterol e lecitina como agentes estruturantes. Os autores compararam com a mesma formulação de oleogel, porém sem a curcumina e o óleo de milho puro com curcumina como controle, encontrando no oleogel com adição de curcumina os valores de peróxido mais baixos no decorrer do tempo, ficando sempre abaixo de 5 mmol/kg, enquanto que as outras amostras atingiram por volta de 14 mmol/kg de peróxido.

Qiu e colaboradores (2021) também encontraram resultados positivos na adição de extrato ácido e alcalino de blueberry (que contém antocianinas, fenóis e flavonoides) em oleogéis com óleo de soja e de amendoim com sitosterol e lecitina na proporção 4:1 como agentes estruturantes. Eles concluíram que o extrato ácido de blueberry teve um efeito

antioxidante nos dois oleogéis e que a inibição tanto de produtos primários da oxidação quanto secundários foi maior no oleogel com óleo de soja.

6. Conclusões

Neste trabalho, desenvolvemos um oleogel com 2,5% de lecitina de soja e 5% de cera de candelilla (amostra 8) que apresentou os melhores resultados de dureza e estabilidade. A análise visual de formação de gel revelou que uma proporção ideal de cera de candelilla e lecitina é necessária para a formação de géis firmes e estáveis.

Os resultados de OBC mostraram que a rede de gel formada em todos os oleogéis foi capaz de aprisionar o óleo com perdas insignificantes após a centrifugação e repouso das amostras, pois todos os resultados ficaram com um aprisionamento acima de 99%. Após a adição da quercetina como antioxidantes essa média de aprisionamento se manteve, indicando que ela não interferiu negativamente nesse quesito. Pudemos observar que a lecitina agiu em sinergia com a cera de candelilla, pois a amostra 5 que tinha ausência de lecitina e 3% de cera de candelilla obteve os menores valores de consistência nas duas temperaturas de análise, afirmando mais uma vez que tanto a falta quanto o excesso de lecitina podem prejudicar a formulação.

Através da análise de textura pudemos selecionar a amostra 8 como a de melhor proporção dos componentes, pois revelou maior consistência, estabilidade e diferença significativa das demais, e, portanto, foi escolhida para seguir com os testes de oxidação.

A adição de quercetina à formulação proporcionou proteção ao sistema, revelando-se um interessante aditivo aos oleogéis. A amostra 8 mostrou-se uma formulação promissora para ser aplicada como substituto de gorduras saturadas e *trans* em formulações de alimentos que possuem excesso dessas substâncias.

7. Referências Bibliográficas

- ABDALLAH, D. J.; WEISS, R. G. **Organogels and low molecular mass organic gelators**. *Advanced Materials*, v.12, n.3, p.1237-1247, 2000.
- AGÊNCIA SENADO. **Proibição do uso de gordura hidrogenada em alimentos é aprovada na CAS**. 2017. Disponível em: <<https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2017/04/26/proibicao-do-uso-de-gordura-hidrogenada-em-alimentos-e-aprovada-na-cas>>. Acesso em: 15 maio 2019.
- AGUILAR-ZÁRATE, M. *et al.* Engineering rheological properties of edible oleogels with ethylcellulose and lecithin. *Carbohydrate Polymers*, México, v. 205, p. 98-105, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.032>.
- AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**. Champaign, USA. AOCS, 2017.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA – RDC Nº 8**: Uso de aditivos alimentares para produtos de frutas e de vegetais e geleia de mocotó. Brasil: Ministério da Saúde, 2013.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Publicada norma sobre gordura trans em alimentos**. 2019. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/noticias/-/asset_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/anvisa-aprova-controle-de-gordura-trans-em-alimentos/219201?p_p_auth=ABiQiTFi&inheritRedirect=false. Acesso em: 24 mar. 2020.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Ministério da Saúde. **INSTRUÇÃO NORMATIVA - IN Nº 87, DE 15 DE MARÇO DE 2021**. 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-in-n-87-de-15-de-marco-de-2021-309008143>. Acesso em: 14 fev. 2022.
- AşKdN, B.; KAYA, Y. **Effect of deep frying process on the quality of the refined oleic/linoleic sunflower seed oil and olive oil**. *Journal Of Food Science And Technology*, India, v. 57, n. 12, p. 4716-4725, 25 jul. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13197-020-04655-4>.
- AYALA, A.; MUÑOZ, M. F.; ARGÜELLES, S. **Lipid Peroxidation: Production, metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal**. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, Seville, Spain. v. 2014, p.1-31, 2014.
- BELITZ, H. D. **Food Chemistry**. Germany: Springer, 2009.
- BEMER, H. L.; LIMBAUGH, M.; CRAMER, E. P.; HARPER, W. J.; MALEKY, F. **Vegetable organogels incorporation in cream cheese products**. *Food Research International*, v.85, n.2, p. 65-75, 2016.
- BHATTACHARYA, K.; **Speciality oils and their applications**. In: GUNSTONE, F.D. *Modifying lipids for use in food*. Abington Hall:Woodhead Publishing Limited, Cap.22, p.539-566 2006.

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

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

BLAKE, A. I.; MARANGONI, A. G. **Plant wax crystals display platelet-like morphology.** Food Structure, Canadá, v. 3, p. 30-34, jan. 2015b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foostr.2015.01.001>.

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

BODENNEC, M.; GUO, Q.; ROUSSEAU, D. **Molecular and microstructural characterization of lecithin-based oleogels made with vegetable oil.** RSC Advances, v.6, n.53, p.47373-47381, 2016.

BRAZ, J. R. C. **Fisiologia da termorregulação norma.** Revista Neurociências, São Paulo, v. 13, n. 3, p. 12-17, jul. 2005. Disponível em: <http://www.revistaneurociencias.com.br/edicoes/2005/RN%2013%20SUPLEMENTO/Pages%20from%20RN%2013%20SUPLEMENTO-2.pdf>. Acesso em: 11 maio 2021.

BUETTNER, O. R. **Arch. Biochem. Biophys.**, 300, 535 (1993).

CENTERS. **Star Nursery Garden.** CANDELILA. Disponível em: <https://www.starnursery.com/product/candelila>. Acesso em: 09 mar. 2020.

CHANDRA, P.; SHARMA, R. K.; ARORA, D. S. **Antioxidant compounds from microbial sources: A review.** Food Research International, [s.l.], v. 129, p.108849-108864, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108849>.

CHAVES, K. F.; BARRERA-ARELLANO, D.; RIBEIRO, A. P. B. **Potential application of lipid organogels for food industry.** Food Research International, Campinas, v. 105, p.863-872, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2017.12.020>.

CO, E. D.; MARANGONI, A. G. **Organogels: An alternative edible oil-structuring method.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v.89, n.1, p.749–780, 2012.

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

CÖMERT, E. D.; GÖKMEN, V. **Evolution of food antioxidants as a core topic of food science for a century.** Food Research International, Turquia, v. 105, p.76-93, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2017.10.056>.

CONSELHO NACIONAL DE SAÚDE. **RESOLUÇÃO CNS/MS N.º 04, DE 24 DE NOVEMBRO DE 1988.** 1988. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e>

bebidas/resolucao-cns-ms-no-4-de-24-de-novembro-de-1988.pdf/view. Acesso em: 16 nov. 2020.

DAMODARAN, S., PARKIN, K. L., & FENNEMA, O. R. (2010). In Artmed (Ed.). **Química de alimentos de Fennema**.

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

DA PIEVE, S.; CALLIGARIS, S.; PANOZZO, A.; ARRIGHETTI, G.; NICOLI, M. C. **Effect of monoglyceride organogel structure on cod liver oil stability**. Food Research International, v.44, n.9, p.2978-2983, 2011.

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

DA SILVA, T. L. T.; CHAVES, K. F.; FERNANDES, G. D.; RODRIGUES, J. B.; BOLINI, H. M. A.; ARELLANO, D. B. **Sensory and technological evaluation of margarines with reduced saturated fatty acid contents using oleogel technology**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.95, p.673-685, 2018. DOI 10.1002/aocs.12074

DASSANAYAKE, L. S. K.; KODALI, D. R.; UENO, S. **Formation of oleogels based on edible lipid materials**. Current Opinion In Colloid & Interface Science, [s.l.], v. 16, n. 5, p.432-439, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2011.05.005>.

DAVIDOVICH-PINHAS, M.; BARBUT, S.; MARANGONI, A. G. **Development, characterization, and utilization of food-grade polymer oleogels**. Annual Reviews of Food Science and Technology, v.6, n.1, p. 65-91, 2016.

DECKER, E. A., in C. C. A. and D. B. M., eds., **Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology**, 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 2002, p. 517.

DIBILDOX-ALVARADO, E.; RODRIGUES, J. N.; GIOIELLI, L. A.; TORO-VAZQUEZ, J. F.; MARANGONI, A. G. **Effects of crystalline microstructure on oil migration in a semisolid fat matrix**. Crystal Growth & Design, v.4, n.1, p. 731-736, 2004.

DOAN, C. D.; TAVERNIER, I.; OKURO, P. K.; DEWETTINCK, K. **Internal and external factors affecting the crystallization, gelation and applicability of wax-based oleogels in food industry**. Innovative Food Science & Emerging Technologies, Bélgica, v. 45, p. 42-52, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2017.09.023>.

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

DUNFORD, N. T.; MARTÍNEZ-FORCE, E.; SALAS, J. J. **High-oleic sunflower seed oil**. High Oleic Oils, [S.L.], p. 109-124, 2022. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-822912-5.00004-6>.

FAYAZ, G.; GOLI, S. A. H.; KADIVAR, M.; VALOPPI, F.; BARBA, L.; CALLIGARIS, S.; NICOLI, M. C. **Potential application of pomegranate seed oil oleogels based on monoglycerides, beeswax and propolis wax as partial substitutes of palm oil in functional chocolate spread**. Lwt, Irã, v. 86, p. 523-529, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2017.08.036>.

FDA. **Final Determination Regarding Partially Hydrogenated Oils (Removing Trans Fat)**. 2019. Disponível em: <https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/final-determination-regarding-partially-hydrogenated-oils-removing-trans-fat>. Acesso em: 24 mar. 2020.

FDA – **Food and Drug Administration: Generally recognized as safe (GRAS)**. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12386454-3.00848-4>.

FLORENCE, A. C. R., OLIVEIRA, R. P. S., SILVA, R. C., SOARES, F. A. S. M., GIOIELLI, L. A., OLIVEIRA, M. N. **Organic milk improves Bifidobacterium lactis counts and bioactive fatty acids contents in fermented milk**. Lebensmittel-Wissenschaft Technologie / Food Science Technology, v.49, n.1, p.89-95, 2012.

FRANKEL, N. (2005). **Lipid Oxidation**. Dundee, Scotland: Oily Press Ltd.

GARBA, U.; SINGANUSONG, R.; JIAMYANGYUEN, S.; THONGSOOK, T. **Extracting lecithin from water degumming by-products of rice bran oil and its physicochemical, antioxidant and emulsifying properties**. Food Bioscience, Tailândia, v. 38, p. 100745, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100745>.

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

GAUDINO, N.; GHAZANI, S. M.; CLARK, S.; MARANGONI, A. G.; ACEVEDO, N. C. **Development of lecithin and stearic acid based oleogels and oleogel emulsions for edible semisolid applications**. Food Research International, United States, v. 116, p. 79-89, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2018.12.021>.

GAVAHIAN, M.; CHU, Y.; KHANEGHAH, A. M.; BARBA, F. J.; MISRA, N. **A critical analysis of the cold plasma induced lipid oxidation in foods**. Trends In Food Science & Technology, [s.l.], v. 77, p.32-41, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2018.04.009>.

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, 2018.

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

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

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

GUO, S.; SONG, M.; HE, X.; YANG, F.; CAO, Y.; ROGERS, M.; LAN, Y. **Water-induced self-assembly of mixed gelator system (ceramide and lecithin) for edible oil structuring.** Food & Function, Guangdong, v. 10, n. 7, p.3923-3933, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c9fo00473d>.

HAIGHTON, A. J. **Blending, chilling, and tempering of margarines and shortenings.** Journal of American Oil Chemists' Society, v.53, n.6, p.397-399, 1959.

HAN, L., Li, L., Li, B. *et al.* **Structure and Physical Properties of Organogels Developed by Sitosterol and Lecithin with Sunflower Oil.** *J Am Oil Chem Soc* **91**, 1783–1792 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2526-y>

HUGHES, N. E.; MARANGONI, A. G.; WRIGHT, A. S.; ROGERS, M. A.; RUSH, J. W. E. **Potential food applications of edible oil organogels.** Trends in Food Science & Technology, v.20, n.1, p. 470-480, 2009.

HWANG, H.; 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, n. 4, p.639-647, 27 out. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-011-1953-2>.

HWANG, H.; SINGH, M.; BAKOTA, J. K.; MOSER, W.; KIM, S.; LIU, S. X. **Margarine from organogels of plant wax and soybean oil.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v.90, n.1, p.1705-1712, 2014.

HWANG, H. **A critical review on structures, health effects, oxidative stability, and sensory properties of oleogels.** Biocatalysis And Agricultural Biotechnology, Usa, v. 26, p. 101657, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101657>.

KAISERSCIENCE. **Fat How it gets made and broken down.** Disponível em: <https://kaiserscience.wordpress.com/2018/03/24/fat-how-it-gets-made-and-broken-down/>. Acesso em: 15 abr. 2021.

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

KERSTEN, S. **Physiological regulation of lipoprotein lipase.** Biochimica Et Biophysica Acta (bba) - Molecular And Cell Biology Of Lipids, Wageningen, v. 1841, n. 7, p.919-933, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbalip.2014.03.013>.

KHIABANI, A. A.; TABIBIAZAR, M.; ROUFEGARINEJAD, L.; HAMISHEHKAR, H.; ALIZADEH, A. **Preparation and characterization of carnauba wax/adipic acid oleogel: a new reinforced oleogel for application in cake and beef burger.** Food Chemistry, Iran, v. 333, p. 127446, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127446>.

KHURSHEED, R.; SINGH, S. K.; WADHWA, S.; GULATI, M.; AWASTHI, A. **Enhancing the potential preclinical and clinical benefits of quercetin through novel drug delivery systems.** Drug Discovery Today, Índia, v. 25, n. 1, p.209-222, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.drudis.2019.11.001>.

KIM, J. Y.; YI, B. R.; KIM, M.; LEE, J. H. **Oxidative stability of solid fats containing ethylcellulose determined based on the headspace oxygen content.** Food Science and Biotechnology, v.23, n.6, p. 1779-1784, 2014.

KNOTHE, F. G.; KENAR, J. A.; GUNSTONE, F. D. **Chemical Properties.** In: GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; DIJKSTRA, A.J. The lipid handbook. New York: Taylor & Francis Group, 2007. p. 535-587.

KROON, A. I.; RIJKEN, P. J.; SMET, C. H. **Checks and balances in membrane phospholipid class and acyl chain homeostasis, the yeast perspective.** Progress In Lipid Research, Países Baixos, v. 52, n. 4, p.374-394, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.plipres.2013.04.006>.

KUZNESOF, P. M. (2005). **Candelilla wax Chemical and technical assessment** 65thJECFA.(pp.1–4). Retrieved from http://www.fao.org/fileadmin/templates/agns/pdf/jecfa/cta/65/candelilla_wax.pdf.

LAGUERRE, M.; BAYRASY, C.; PANYA, A.; WEISS, J.; MCCLEMENTS, D. J.; LECOMTE, J.; DECKER, E. A.; VILLENEUVE, P. **What Makes Good Antioxidants in Lipid-Based Systems? The Next Theories Beyond the Polar Paradox.** Critical Reviews In Food Science And Nutrition, França, v. 55, n. 2, p.183-201, 8 ago. 2014. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2011.650335>.

LAREDO, T., BARBUT, S., MARANGONI, A. G. (2011). **Molecular interactions of polymer oleogelation.** Soft Matter, 7(6), 2734–2743.

LI, L.; LIU, G. **Corn oil-based oleogels with different gelation mechanisms as novel cocoa butter alternatives in dark chocolate.** Journal Of Food Engineering, China, v. 263, p. 114-122, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.06.001>.

LI, L.; WAN, W.; CHENG, W.; LIU, G.; HAN, L. **Oxidatively stable curcumin-loaded oleogels structured by β -sitosterol and lecithin: physical characteristics and release behaviour in vitro.** International Journal Of Food Science & Technology, China, v. 54, n. 7, p.2502-2510, 23 maio 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/ijfs.14208>.

LIM, J.; JEONG, S.; OH, I. K.; LEE, S. **Evaluation of soybean oil-carnauba wax oleogels as an alternative to high saturated fat frying media for instant fried noodles.** LWT - Food Science and Technology, p.788-794, 2017.

LÓPEZ-PEDROUSO, M.; LORENZO, J. M.; GULLÓN, B.; CAMPAGNOL, P. C. B.; FRANCO, D. **Novel strategy for developing healthy meat products replacing saturated fat with oleogels.** *Current Opinion In Food Science*, Espanha, v. 40, p. 40-45, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cofs.2020.06.003>.

MARANGONI, A. G.; GARTI, N. **Edible oleogels: structure and health implications.** AOCS Press, Champaign, 2011.

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

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*, Braga, v. 9, n. 1, p.31-39, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fshw.2019.12.001>.

MASOTTA, N. E.; MARTINEFSKI, M. R.; LUCANGIOLI, S.; ROJAS, A. M.; TRIPODI, V. P. **High-dose coenzyme Q10-loaded oleogels for oral therapeutic supplementation.** *International Journal of Pharmaceutics*, v.556, p.9-20, 2019.

MATHESON, A.; DALKAS, G.; CLEGG, P. S.; EUSTON, S. R. **Phytosterol-based edible oleogels: A novel way of replacing saturated fat in food.** *Nutrition Bulletin*, Reino Unido, v. 43, n. 2, p.189-194, 8 maio 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/nbu.12325>.

MENEZES, R. S.; LELES, M. I. G.; SOARES, A. T.; BRANDÃO, P. I.; FRANCO, M.; FILHO, N. R. A.; SANT'ANNA, C. L.; VIEIRA, A. A. H. **Avaliação da potencialidade de microalgas dulcícolas como fonte de matéria-prima graxa para a produção de biodiesel.** *Quimica Nova*, v.36, n.1, p.10-15, 2013.

MENG, Z.; QI, K.; GUO, Y.; WANG, Y.; LIU, Y. **Macro-micro structure characterization and molecular properties of emulsion-templated polysaccharide oleogels.** *Food Hydrocolloids*, v.77, p.17-29, 2017.

MENG, Z.; GUO, Y.; WANG, Y.; LIU, Y. **Oleogels from sodium stearoyl lactylate-based lamellar crystals: Structural characterization and bread application.** *Food Chemistry*, v.292, p.134-142, 2019.

MILLS C. E.; HALL W. L.; BERRY S. E. E. **What are interesterified fats and should we be worried about them in our diet?** *Nutrition Bulletin* 42: 153–8, 2017.

MORALES-RUEDA, J. A.; DIBILDOX-ALVARADO, E.; CHARÓ-ALONSO, M. A.; WEISS, R. G.; TOROVAZQUEZ, J. F. **Thermo-mechanical properties of candelilla wax and dotriacontane organogels in safflower oil.** *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111(2), 207–215, 2009.

NEDERKOORN, C.; HOUBEN, K.; HAVERMANS, R. C. **Taste the texture. The relation between subjective tactile sensitivity, mouthfeel and picky eating in young adults.** *Appetite*, Netherlands, v. 136, p. 58-61, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.appet.2019.01.015>.

NIETO, G. *et al.* **Effect of hydroxytyrosol, walnut and olive oil on nutritional profile of Low-Fat Chicken Frankfurters.** European Journal Of Lipid Science And Technology, v.119, n.9, p.1-14, 2017.

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

OGUTCU, M.; YILMAZ, E.; GUNESER, O. **Influence of Storage on Physicochemical and Volatile Features of Enriched and Aromatized Wax Organogels.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v.92, n.1, p.1429-1443, 2015.

OGUTCU, M.; ARIFOGLU, N.; YILMAZ, E. **Storage stability of cod liver oil organogels formed with beeswax and carnauba wax.** International Journal of Food Science and Technology, v.50, p.404-412, 2015.a

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

PAN, J. *et al.* **Effect of oleogelation on physical properties and oxidative stability of camellia oil-based oleogels and oleogel emulsions.** Food Research International, China, v. 140, p. 110057, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2020.110057>.

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

PATEL, A. R.; DEWETTINK, K. **Edible oil structuring: an overview and recent updates.** Food & Function, v.7, n.2, p.20-29, 2016.

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

PEHLIVANOGLU, H.; DEMIRCI, M.; TOKEK, O. S.; KONAR, N.; KARA, S. V. S.; SAGDIC, O. **Oleogels, a promising structured oil for decreasing saturated fatty acid concentrations: Production and food-based applications.** Critical Reviews in Food Science and Nutrition, v.10, n.1, p.1-12, 2017.

PERNETTI, M.; VAN MALSSSEN, K.; KALNIN, D.; FLOTTER, E. **Structuring edible oil with lecithin and sorbitan tri-stearate.** Food Hydrocolloids, v.21, n.1, p.855–861, 2007.

PILORGÉ, E. **Sunflower in the global vegetable oil system: situation, specificities and perspectives.** Ocl, [S.L.], v. 27, p. 34, 2020. EDP Sciences. <http://dx.doi.org/10.1051/ocl/2020028>.

POKORNÝ, J. *et al.* **Effect of phosphorylated acylglycerols on the oxidative stability of edible oils.** Food / Nahrung, Prague, v. 34, n. 8, p. 719-725, 1990. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/food.19900340814>.

POKORNÝ, J.; SCHMIDT, S., (2011). **Plant lipids and oils**. In Taylor & Francis (Ed.). Chemical, biological, and functional aspects of food lipids (pp. 249–269).

QIU, H. *et al.* **Antioxidant properties of blueberry extract in different oleogel systems**. *Lwt, China*, v. 137, p. 110364, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110364>.

RACT, J. N. R.; CRUZ, R. G.; PEREIRA, C. G. **Phase Equilibrium of Organogels**. In: PEREIRA, C.G. Thermodynamics of Phase Equilibria in Food Engineering. London, Academic Press-Elsevier, 2019. pp.563-592.

REYES-FERMÍN, L. M. *et al.* **Natural antioxidants' effects on endoplasmic reticulum stress-related diseases**. *Food And Chemical Toxicology, México*, v. 138, p.111229-111246, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2020.111229>.

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

ROCHE, H. M. **Fatty acids and the metabolic syndrome**. National Conference of State Legislatures. 64. pp.23-29, 2005.

RODRIGUES, J. N.; TORRES, R. P.; MANCINI-FILHO, J.; GIOIELLI, L. A. **Physical and chemical properties of milkfat and phytosterol esters blends**. *Food Research International*, v.40, n.6, p.748-755, 2007.

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.

ROGERS, M. A.; WRIGHT, A. J.; MARANGONI, A. G. **Nanostructuring fiber morphology and solvent inclusions in 12-hydroxystearic acid / canola oil organogels**. *Current Opinion In Colloid & Interface Science, Canadá*, v. 14, n. 1, p. 33-42, fev. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2008.02.004>.

ROMANO, R. *et al.* **Oxidative stability of high oleic sunflower oil during deep-frying process of purple potato Purple Majesty**. *Heliyon, Italy*, v. 7, n. 3, p. 06294-06303, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06294>.

SCRIMGEOUR, C. **Chemistry of Fatty Acids**. In: FERREIDON SHAHIDI (ed.). BAILEY'S INDUSTRIAL OIL AND FAT PRODUCTS. 6. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005. p. 1-3687.

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

- SHANTHA, N. C.; DECKER, E. **Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids.** Journal of AOAC International, v.77, n.1, p.421-424, 1994.
- SHARIF, H. R.; GOFF, H. D.; MAJEED, H.; LIU, F.; NSOR-ATINDANA, J.; HAIDER, J.; LIANG, R.; ZHONG, F. **Physicochemical stability of β -carotene and α -tocopherol enriched nanoemulsions: Influence of carrier oil, emulsifier and antioxidant.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.529, p.550-559, 2017.
- SHARMA, Y. C.; YADAV, M.; UPADHYAY, S. N. **Latest advances in degumming feedstock oils for large-scale biodiesel production.** Biofuels, Bioproducts And Biorefining, [s.l.], v. 13, n. 1, p.174-191, 2 out. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.1937>.
- SHEN, F.; ZHONG, H.; GE, W.; REN, J.; WANG, X. **Quercetin/chitosan-graft-alpha lipoic acid micelles: A versatile antioxidant water dispersion with high stability.** Carbohydrate Polymers, China, v. 234, p.115927-115935, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115927>.
- SHI, R.; ZHANG, Q.; VRIESEKOOOP, F.; YOUAN, Q.; LIANG, H. **Preparation of organogel with tea polyphenols complex for enhancing the antioxidation properties of edible oil.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.62, n.5, p.8379-8384, 2014.
- SINGH, A.; AUZANNEAU, F. I.; ROGERS, M. A. **Advances in edible oleogel technologies - A decade in review.** Food Research International, v.97, p.307-317, 2017.
- SINGH, V. K. *et al.* **Development and characterization of sorbitan monostearate and sesame oil-based organogels for topical delivery of antimicrobials.** AAPS PharmSciTech, v.16, n.2, p.293-305, 2015.
- SINTANG, M. D.; RIMAUX, T.; VAN DE WALLE R. T.; KOEN D. D.; ASHOK P. R. **Oil structuring properties of monoglycerides and phytosterols mixtures.** European Journal of Lipid Science and Technology, v.119, p. 1500517(1 de 14), 2017.
- 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.
- TANNO, H. **Lecithin.** Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry. 6ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, DOI: 10.1002/14356007.a15_293, 2012.
- TOORANI, M. R.; FARHOOSH, R.; GOLMAKANI, M.; SHARIF, A. **Antioxidant activity and mechanism of action of sesamol in triacylglycerols and fatty acid methyl esters of sesame, olive, and canola oils.** LWT - Food Science and Technology v.103, p.271-278, 2019.
- 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.

TORRES, A. **Diferentes óleos, diferentes propiedades**. 2017. Disponível em: <http://andreiatorres.com/blog/2017/10/15/tipos-de-acidos-graxos>. Acesso em: 24 mar. 2020.

URTILLA, M. C.; RUIZ, A. G.; SORIANO, A. **Effect of partial replacement of pork meat with an olive oil organogel on the physicochemical and sensory quality of dry-ripened venison sausages**. *Meat Science*, v.97, n.3, p.575-582, 2014.

USDA. UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Oilseeds: World Markets and Trade**. 2022. Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2022.

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

VAN HOOGEVEST, P.; WENDEL, A. **The use of natural and synthetic phospholipids as pharmaceutical excipients**. *European Journal Of Lipid Science And Technology*, Germany, v. 116, n. 9, p. 1088-1107, 25 ago. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.201400219>.

VAN NIEUWENHUYZEN, W.; TOMÁS, M. C. **Update on vegetable lecithin and phospholipid technologies**. *European Journal Of Lipid Science And Technology*, [s.l.], v. 110, n. 5, p.472-486, maio 2008. Wiley.

WANASUNDARA, P. K. J. P. D.; SHAHIDI, F. **Antioxidants: Science, Technology, and Applications**. In: SHAHIDI, Fereidoon. *BAILEY'S INDUSTRIAL OIL AND FAT PRODUCTS: bailey's industrial oil and fat products*. 16. ed. Canadá: John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2005. Cap. 11. p. 431-489.

WANG, W.; SUN, C.; MAO, L.; MA, P.; LIU, F.; YANG, J.; GAO, Y. **The biological activities, chemical stability, metabolism and delivery systems of quercetin: A review**. *Trends in Food Science & Technology*, v.56, n.17, p.21-38, 2016.

WARTH, A. H. (1948). **The chemistry and technology of waxes**. *Journal of the American Pharmaceutical Association*, 37(3), 130. <https://doi.org/10.1002/jps.3030370319>.

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

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **REPLACE: Trans Fat-Free by 2023**. Disponível em: <<https://www.who.int/nutrition/topics/replace-transfat>>. Acesso em: 17 maio 2019.

XU, L. *et al.* **A novel method for qualitative analysis of edible oil oxidation using an electronic nose**. *Food Chemistry, China*, v. 202, p. 229-235, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.144>.

XU, D.; HU, M.; WANG, Y.; CUI, Y. **Antioxidant Activities of Quercetin and Its Complexes for Medicinal Application**. *Molecules, China*, v. 24, n. 6, p.1123-1138, 21 mar. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules24061123>.

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.

ZETZL, A. K.; MARANGONI, A. G. **Structured oils and fats (organogels) as food ingredient and nutraceutical delivery systems.** Encapsulation Technologies and Delivery Systems for Food Ingredients and Nutraceuticals. Chap.13, p.392-411, 2013.

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

ZHONG, S.; LI, L.; SHEN, X.; LI, Q.; XU, W.; WANG, X.; TAO, Y.; YIN, H. **An update on lipid oxidation and inflammation in cardiovascular diseases.** Free Radical Biology And Medicine, China, v. 144, p.266-278, nov. 2019. Elsevier BV.