



BÁRBARA VIANA LESSA BARBOSA

**MARGARINA A BASE DE OLEOGEL DE AZEITE DE
OLIVA: CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIDADE**

**LAVRAS – MG
2021**

BÁRBARA VIANA LESSA BARBOSA

**MARGARINA A BASE DE OLEOGEL DE AZEITE DE OLIVA:
CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIDADE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Nutrição e Saúde, área de concentração em Nutrição e Saúde, para a obtenção do título de Mestre.

Prof.^a Dr.^a Sabrina Carvalho Bastos
Orientadora

Prof. Dr. Cleiton Antônio Nunes
Coorientador

**LAVRAS – MG
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da
Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Barbosa, Bárbara Viana Lessa.

Margarina a base de oleogel de azeite de oliva: : caracterização
e estabilidade / Bárbara Viana Lessa Barbosa. - 2021.

62 p. : il.

Orientador(a): Sabrina Carvalho Bastos.

Coorientador(a): Cleiton Antônio Nunes.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Oleogel. 2. Saudabilidade. 3. Margarina. I. Bastos, Sabrina
Carvalho. II. Nunes, Cleiton Antônio. III. Título.

BÁRBARA VIANA LESSA BARBOSA

**MARGARINA A BASE DE OLEOGEL DE AZEITE DE OLIVA:
CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIDADE**

**OLIVE OIL OLEOGEL – BASED MARGARINA: CHARACTERIZATION AND
STABILITY**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Nutrição e Saúde, área de concentração em Nutrição e Saúde, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 29 de outubro de 2021.

Prof.^a Dr.^a Sabrina Carvalho Bastos - UFLA

Prof. Dr. Cleiton Antônio Nunes – UFLA

Prof.^a Dr.^a Ana Carla Marques Pinheiro - UFLA

Prof.^a Dr.^a Thaís Lomônaco Teodoro da Silva -ULiège

Prof.^a Dr.^a Sabrina Carvalho Bastos
Orientadora

Prof. Dr. Cleiton Antônio Nunes
Coorientador

**LAVRAS – MG
2021**

AGRADECIMENTOS

Um trabalho de mestrado inclui uma trajetória permeada por desafios, tristezas, incertezas, alegrias e muitos percalços. Sendo assim, diante da finalização dessa dissertação de mestrado, gostaria de agradecer imensamente a algumas pessoas que me acompanharam e foram fundamentais para a realização de mais este sonho, bem como o encerramento dessa etapa, após anos tão atípicos e incertos.

Inicialmente, ressalto aqui minha infinita gratidão a Deus pela presença diária em minha vida, inclusive nos momentos mais difíceis, me dando forças para seguir em minha caminhada. Sem Ele não seríamos nada.

Agradeço também de forma especial a minha família, meus pais e minha irmã pelo amor incondicional, pela força e o incentivo. Sou eternamente grata a vocês por tudo o que sou e nada seria igual sem vocês. De forma especial, agradeço ao meu pai, por todo auxílio no decorrer da minha escrita e no direcionamento de diversas condutas, visto sua grandiosa competência. Ao meu noivo, André, também por todo incentivo, carinho e ajuda, sempre ao meu lado me apoiando, em todas as situações, e disposto a colaborar.

A professora Sabrina, pelas oportunidades proporcionadas, o conhecimento transmitido e a confiança a mim, sempre depositada. Sem sua orientação, apoio e amizade, não somente neste trabalho, mas em todo caminho percorrido até aqui, isso não teria sido possível. Ao professor Cleiton, também por todo conhecimento transmitido e apoio como coorientador durante o percurso, inclusive na prática, dentro do laboratório.

Às meninas, que estiveram comigo no laboratório, em especial, Dyovanna, Fernanda, Lívia e Amanda. À Amanda, Felipe e Thalissa que me deram todo apoio nas análises necessárias, vocês foram essenciais.

À Thais, por sua grande contribuição e suporte, mesmo que distante.

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao departamento de Nutrição (DNU), local onde iniciei minha graduação e hoje finalizo a minha pós-graduação, onde tive muitas alegrias e conheci pessoas maravilhosas. A todos os docentes e demais funcionários do DNU e DCA/UFLA, especialmente os envolvidos no programa de Pós-Graduação em Nutrição e Saúde.

Aos membros efetivos e suplentes da banca, o qual se dispuseram a avaliar e colaborar com o meu trabalho.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), portanto, agradeço também, de forma especial, a Fundação pela concessão de bolsa de mestrado.

Às empresas que concederam matéria-prima para este trabalho.

E a todos que, de uma forma ou de outra, estiveram presentes comigo nessa jornada. Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Os estudos com oleogéis, materiais viscoelásticos compostos por agentes estruturantes e uma fase líquida apolar, vêm crescendo bastante, devido ao seu futuro promissor em diversos campos. Na indústria alimentícia, seu avanço tem sido incentivado devido à sua grande possibilidade de aplicações, bem como para substituir as chamadas gorduras *trans* e saturadas, relacionadas com malefícios à saúde. O uso de óleos com bom perfil lipídico, como o azeite de oliva extra virgem, é uma boa alternativa para a composição dos oleogéis. Assim, o presente estudo teve por objetivo elaborar e caracterizar margarinas elaboradas com oleogel a base de azeite de oliva extra virgem, óleo de coco, amido e cera de abelha em diferentes concentrações. Para tal, foram realizados pré-testes a fim de traçar as concentrações das variáveis independentes (azeite de oliva/óleo de coco, cera de abelha e amido) para elaboração do oleogel, seguida da fabricação de três diferentes formulações de margarinas. As margarinas, juntas com uma amostra comercial (padrão), passaram por análises de estabilidade térmica e oxidativa, microestrutura e cor durante três meses, de 30 em 30 dias, desde o tempo zero até 90 dias. Também foi realizada análise de calorimetria exploratória diferencial uma vez durante a coleta de dados. A margarina comercial requer uma menor temperatura para fundir e apresentou cerca de 4ml de exsudação de óleo, diante da oscilação de temperatura. As formulações propostas com oleogel, além de exigirem uma maior faixa de temperatura de fusão para se fundirem, demandam menos energia, em média 4,45J/g. Na oxidação lipídica, apesar da margarina padrão ter apresentado parâmetros menores quando comparada as demais formulações, essas encontram-se dentro dos limites estabelecidos para azeite de oliva. Também houve diferença significativa na cor, uma vez que o oleogel tendenciou as amostras à uma coloração mais esverdeada, quando comparada com a comercial e, na microestrutura, a margarina comercial apresentou bolhas de água menores e distribuídas de forma mais uniformes no espaço. Dessa forma, margarinas elaboradas com oleogel de azeite de oliva demonstraram-se viáveis, com provável necessidade de alguns ajustes e com a confirmação da aceitação sensorial. Considerando o interesse dos consumidores por inovação e saudabilidade em alimentos, a margarina a base de oleogel de azeite de oliva pode ser uma alternativa interessante devido aos benefícios nutricionais do azeite de oliva.

Palavras-chave: Óleos. Gordura *trans*. Margarina. Saudabilidade. Oleogel.

ABSTRACT

Studies with oleogels, viscoelastic materials composed of structuring agents and a liquid phase aid, has been growing a lot, due to its future promising in several fields. In the food industry, its advance has been encouraged due to its great possibilities of applications, as well as to replace the *trans* and saturated fats, related to health problems. The use of oils with a good lipid profile, such as extra virgin olive oil, is a good alternative for the composition of oleogels. Thus, the present study aims to elaborate and characterize margarines made with extra virgin olive oil, coconut oil, starch and beeswax in different concentrations. To this end, pre-tests were carried out in order to trace the concentrations of the independent variables (olive oil/coconut oil, beeswax and starch) for the preparation of the oleogel, followed by the manufacture of the three different formulations of margarines. The margarines, together with a commercial sample (standard), were analyzed for thermal and oxidative stability, microstructure and color for three months, every 30 days, from time zero to 90 days. Also performed the differential exploratory calorimetry analysis was once concluded during data collection. Commercial margarine requires a lower temperature to merge and showed about 4ml of oil exudation, given the temperature fluctuation. The proposed formulations with oleogel, in addition to requiring a greater melting temperature range to melt, demand less energy, on average 4,45J/g. In lipid oxidation, although standard margarine had smaller parameters when compared to other formulations, these are within the limits despite differences found between the standard and the other formulations, however, the same are within the limits established for olive oil. There was also a significant difference in color, since the oleogel tended the samples to a more greenish color when compared to the commercial one and, in the microstructure, the commercial margarine presented smaller water bubbles and distributed more evenly in the space. Thus, margarines elaborate with oleogel of olive oil proved to be viable, with a probable need for some adjustments and confirmation of sensory acceptance. Considering the interest of consumers for innovation and healthiness in foods, margarine based on olive oil oleogel can be an interesting alternative due to the nutritional benefits of olive oil.

Keywords: Oils. *Trans* fat. Margarine. Healthiness. Oleogel.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	12
1. INTRODUÇÃO	11
2. REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 Uso de gorduras <i>trans</i> e saturadas em produtos alimentícios	15
2.2 Efeitos nocivos do consumo de gordura <i>trans</i> e saturadas	17
2.3 Substitutos alternativos de gorduras <i>trans</i> e saturadas	18
2.3.1 Oleogéis e suas aplicabilidades	20
2.4 Desafios do uso de oleogéis como substitutos de gorduras	23
2.5 Benefícios do azeite de oliva extra virgem na elaboração dos oleogéis e o uso do óleo de coco	24
2.6 Aplicabilidade do oleogel em margarinas	27
3. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	28
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29
SEGUNDA PARTE	34
INTRODUÇÃO.....	37
MATERIAIS E MÉTODOS	39
Planejamento amostral.....	39
Elaboração da margarina à base de oleogel	40
Componentes da margarina.....	40
Procedimentos da elaboração da margarina.....	40
Comportamento térmico	41
Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	41
Estabilidade térmica por ciclizações	41

Microestrutura	42
Análises de estabilidade lipídica: oxidação.....	42
Índice de peróxido.....	42
Índice de acidez	43
Valor de anisidina	43
Cor	43
Análise estatística.....	44
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
Planejamento amostral.....	44
DSC	46
Ciclizações	49
Microestrutura	51
Índice de peróxido.....	53
Índice de acidez	55
Valor de anisidina	56
Cor	57
CONCLUSÕES.....	59
REFERÊNCIAS.....	60

PRIMEIRA PARTE

INTRODUÇÃO GERAL

1. INTRODUÇÃO

O campo dos oleogéis, ou ainda chamados de organogéis, vem crescendo bastante, tanto no que diz respeito aos estudos científicos quanto à aplicabilidade dos mesmos. O interesse por esses sistemas provém de suas fartas aplicações em alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos e petroquímicos (ROGERS et al., 2007). Eles consistem em materiais viscoelásticos compostos por agentes estruturantes e uma fase líquida apolar. São, portanto, sistemas semissólidos, na qual uma fase oleosa é imobilizada por uma rede tridimensional autossustentada do estruturante, normalmente utilizado em baixas concentrações. (DASSANAYAKE et al., 2009; VINTILOIU e LEROUX, 2008).

Segundo um estudo de revisão feito por Singh et al. (2017), na última década, muitos foram os avanços dos estudos dos oleogéis, especificamente, na indústria alimentícia, na qual, aplicações comestíveis substituem a necessidade de ácidos graxos *trans* e saturados para estruturar alimentos processados. Além disso, a eliminação de gorduras parcialmente hidrogenadas é uma obrigatoriedade na indústria de alimentos devido sua associação com o aumento do risco cardiovascular que já foi, inúmeras vezes, estabelecida, e, portanto, várias diretrizes preconizam sua exclusão na dieta (FDA, 2015; BRASIL, 2019; IZAR et al., 2021). Isso se une ao fato de que novos produtos e mais saudáveis está sendo uma grande preocupação dos consumidores, atualmente (FERRO et al., 2019).

Apesar dessas gorduras conferirem propriedades sensoriais e tecnológicas desejáveis para a indústria alimentícia, de acordo com a I Diretriz sobre o Consumo de Gorduras e Saúde Cardiovascular, o consumo de gordura saturada e *trans* está relacionado com a elevação do LDL-Colesterol plasmático e aumento também do risco cardiovascular, ou seja, efeitos indesejáveis à saúde e, portanto, devem ser banidos da alimentação (SANTOS et al., 2013).

Diante disso, Marangoni e Garti, (2011) consideram que uma boa alternativa para a estruturação de materiais à base de lipídeos, com o propósito de reduzir o teor dessas gorduras indesejáveis, é substituir a fase lipídica por esses oleogéis. Entretanto, para a elaboração desses substitutos, a escolha dos constituintes dos oleogéis deve ser bem avaliada, visto que os estudos apresentam diferentes óleos e agentes estruturantes para compor essa substância e as proporções dos constituintes depende das características do alimento. Além disso, existem alguns requisitos básicos para a escolha dos agentes estruturantes: estes devem ser seguros, comestíveis, eficientes, comuns e baratos (CO, MARANGONI, 2012).

Dentre alguns dos agentes estruturantes utilizados têm-se a cera de abelha, cera de carnaúba, de candelilla, monoglicéridos e parafina, apontados por Martins et al. (2018) em seu trabalho, que demonstram essa nova tecnologia como uma oportunidade para a substituição da gordura em alimentos. Ferro, (2018) traz ainda, diversos outros exemplos encontrados na literatura dos agentes utilizados na elaboração de oleogéis: lecitina, cera de fruta, policonanol, monoestearina, etilcelulose, cera de cana de açúcar, cera de girassol, cera de farelo de arroz, entre outros. É importante ressaltar que uma boa combinação entre um agente e o óleo pode potencializar a utilização desses oleogéis. Além disso, Gao e Hu (2020) trabalharam com oleogéis multicomponentes, na qual utilizaram, além do óleo, o agente estruturante juntamente com amido de batata, o que foi favorável, desde que, em concentrações mais baixas. Porém, os próprios autores alegaram que os estudos dessas interações são muito limitados e precisam de avanços científicos.

Oguctu e Yilmaz, (2014), mostram, em seu trabalho, alguns estudos que utilizaram o azeite como base para produção de oleogel, bem como objetivaram estimar as propriedades sensoriais e aceitação do consumidor por esse oleogel, uma vez que o azeite é, segundo os mesmos, universalmente aceito como um óleo saudável. O azeite de oliva é rico em gordura monoinsaturada e está diretamente relacionado a diversos benefícios à saúde, dentre eles, a redução do risco de doenças como câncer e doença cardiovascular, associação a um índice de massa corpórea reduzido, quando ingerido de forma moderada e contínua, função anti-inflamatória, entre outros benefícios (GAFORIO et al., 2019).

Diversos estudos de intervenção, segundo Frankel (2011), defendem os efeitos protetores cardiovasculares da dieta mediterrânea, a qual inclui o azeite de oliva como um dos principais alimentos e relacionou esses efeitos a altos níveis de ácido oleico e/ou antioxidantes. Ainda sobre o alto teor de ácido oleico, Jorge (2009) aponta que, juntamente a isso, o conteúdo de vitaminas, principalmente E, e de oligoelementos, considerados antioxidantes naturais, faz com que o azeite seja indicado como benéfico à saúde. No entanto, ao se falar em estudos que utilizaram o azeite de oliva na obtenção de oleogel, os mesmos ainda são escassos e pouco conclusivos, em especial, na temática que se pretende aprofundar.

Outro óleo que ganhou destaque no espaço nutricional nos últimos tempos foi o óleo de coco, um óleo tropical muito consumido na região asiática e, predominantemente, composto por gorduras saturadas (TAN et al., 2017). Dentre essas gorduras saturadas, cerca de 50% é representada pelo ácido láurico (IZAR et al., 2021). Patil et al. (2018) alega que o óleo de coco virgem possui boa digestibilidade devido aos ácidos graxos de cadeia média, em sua composição. Além disso, apresenta estudos de autores que alegam propriedades antibacterianas

e antivirais dos componentes do óleo de coco, bem como antioxidantes. Alguns estudos, inclusive, demonstraram função benéfica do uso de ácidos graxos de cadeia média no diabetes, bem como no risco cardíaco (AIRHART et al., 2016; NUNES et al., 2020).

Estudos como o de Ferro et al. (2019) demonstraram que o oleogel a base de óleo de coco não obteve um gel estável. Porém, gorduras como a do óleo de coco, se apresentam em estado sólido na temperatura ambiente e baixas temperaturas, e podem auxiliar na textura do oleogel quando combinada com outro óleo, possivelmente uma vantagem tecnológica. Além disso, assim como com o azeite de oliva, estudos relacionando oleogel e óleo de coco são limitados.

Mesmo sendo um tema relativamente novo, os estudos atuais vêm mostrando grande aplicabilidade desses oleogéis em produtos da indústria alimentícia, como pastas, barrinhas, margarinas, bolos e sorvetes (MARTINS, et al., 2018; SINGH et al., 2017). No entanto, os resultados são incipientes e pouco conclusivos.

Alguns produtos à base de gordura, como é o caso da margarina, são usados tanto para o consumo direto, quanto para outras aplicações, como na panificação, confeitaria, fabricação de doces e outras preparações caseiras (YILMAZ, OGUCTU, 2015). A Associação Brasileira da Indústria de Alimentos (ABIA) destacou que alguns setores da indústria de alimentos registraram um crescimento no primeiro semestre de 2019 quando comparado com 2018. Um desses setores, o de óleos e gorduras, que tem como um dos seus maiores representantes os óleos vegetais, o azeite e a margarina, teve aumento de 0,5% (ABIA, 2019), possivelmente relacionado ao elevado consumo dos mesmos. Porém, o consumo diário e extremamente elevado desse tipo de produto vem trazendo algumas consequências para a saúde dos indivíduos devido, por exemplo, ao seu perfil lipídico inadequado. Além disso, ainda na I Diretriz sobre o Consumo de Gorduras e Saúde Cardiovascular, esse produto é referido como um dos alimentos associados, muitas vezes, ao aumento do colesterol, como já mencionado acima, devido ao seu consumo exacerbado (SANTOS et al., 2013).

Uma atualização da Diretriz Brasileira de Dislipidemias e Prevenção da Aterosclerose publicada no ano de 2017 pela Sociedade Brasileira de Cardiologia (SBC) recomenda a exclusão de ácidos graxos *trans* no tratamento de dislipidemias, bem como substituição parcial de ácidos graxos saturados por mono e poli-insaturados (FALUDI et al., 2017). O mesmo é relatado nas diretrizes da Sociedade Europeia de Cardiologia e a Sociedade Europeia de Aterosclerose, de 2019, para o manejo da dislipidemia (MACH, et al., 2020). Confirmando isso, com base em um conjunto de evidências, a OMS (Organização Mundial da Saúde) gerou recomendações para adultos e crianças como a redução da ingestão de ácidos graxos saturados,

o uso de ácidos graxos poli-insaturados como fonte de energia de reposição e também a redução da ingestão de ácidos graxos *trans* a menos de 1% da ingestão total de energia (WHO, 2018).

Nesse contexto, o presente estudo tem por objetivo geral desenvolver e caracterizar margarinas de azeite, elaboradas com oleogel a base de azeite de oliva extra virgem.

Objetivos específicos:

- Elaborar margarinas a base de azeite de oliva extra virgem, óleo de coco, cera de abelha e amido em diferentes concentrações, em substituição à gorduras saturada, *trans* e interesterificada utilizada nesses produtos;
- Analisar as margarinas quanto às reações de oxidação, assim como suas características de interesse tecnológico;
- Avaliar se o agente estruturante impede a oxidação dos componentes presentes no azeite de oliva;

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Uso de gorduras *trans* e saturadas em produtos alimentícios

Instituições e profissionais de saúde recomendam, tradicionalmente, a redução da ingestão de gordura visando um padrão dietético mais saudável. Entretanto, a qualidade dessa gordura ingerida vem sendo reconhecida como mais relevante do que a quantidade da mesma, ao se falar, por exemplo, em prevenção de doenças cardiovasculares (USDA, 2015). Até mesmo porque, os lipídios são uma classe de macronutrientes, portanto, necessários ao organismo e importantes ao padrão dietético dos indivíduos, representando, de acordo com a Acceptable Macronutrient Distribution Range (AMDR), de 20 a 35% do valor energético total (IOM, 2002).

No ponto de vista tecnológico, as gorduras garantem características físicas, químicas, sensoriais e até mesmo nutricionais nos alimentos, de acordo com Fernandes e Garcia (2015), citado por Chaves et al. (2018), uma vez que fornecem consistência e características específicas de fusão aos produtos finais. De acordo com Izar et al. (2021), o uso da gordura *trans* proporciona diversas vantagens à indústria de alimentos como redução de custo, aumento da vida de prateleira, além da ampla possibilidade de utilização. Mas, com sua associação já estabelecida com o aumento do risco cardiovascular, várias diretrizes já preconizam sua exclusão da dieta (IZAR et al., 2021). Sendo assim, apesar das implicações à saúde que muito vêm sendo discutidas com relação a esses ingredientes dos produtos alimentícios, são necessárias formulações substitutas viáveis tecnologicamente que incluam, desde aceitação sensorial até estabilidade durante e após o processamento, bem como textura e espalhabilidade, características que as gorduras dão aos alimentos (CHAVES et al., 2018).

Gorduras saturadas são ácidos graxos de cadeias curtas, médias e longas, que contêm somente ligações simples, ou seja, são caracterizadas pela ausência de duplas ligações, sendo assim, mais estáveis diante do processo degradativo da rancidez autoxidativa (JORGE, 2009). Entre suas fontes estão o leite e seus derivados, carne, manteiga, óleo de coco, entre outras.

Já os ácidos graxos *trans*, de acordo com Santos et al. (2013) são isômeros geométricos dos ácidos graxos insaturados, produzidos, em menor quantidade, pela fermentação de bactérias em ruminantes ou ainda, por sua forma mais conhecida, a hidrogenação parcial de óleos vegetais. Jorge (2009) afirma que a maior parte dos ácidos graxos insaturados naturalmente presentes nos alimentos encontra-se na configuração *cis* e, a formação dos isômeros *trans* ocorre principalmente no decorrer do processo de hidrogenação dos óleos. Quando aplicada aos óleos vegetais líquidos na temperatura ambiente, a hidrogenação confere consistência

semissólida a sólida a essas gorduras, ou seja, uma molécula mais rígida, propriedade importante na indústria de alimentos (SANTOS et al., 2013). Exemplos mais comuns de alimentos adicionados desse tipo de gordura são: biscoitos, sorvetes cremosos e tortas, além de serem encontradas também em produtos de panificação. Segundo Wanders et al. (2017), as gorduras *trans* são encontradas em alimentos de origem animal, em menor proporção, e em alimentos que contêm óleos vegetais parcial ou totalmente hidrogenados, sendo que, nessa última opção, os níveis industriais de gordura *trans* podem compreender até 60% do teor de gordura de um produto.

O consumo, principalmente exacerbado e constante, de gordura saturada e *trans* é classicamente ligado ao aumento de LDL-Colesterol plasmático e risco cardiovascular (SANTOS et al., 2013). Ainda dados apresentados pelo mesmo autor, mostram que há alguns anos é crescente o consumo de alimentos industrializados bem como a adoção de um padrão dietético com elevado teor de gordura saturada. Wanders et al. (2017), porém, afirma que nos últimos 20 anos, a ingestão total de gordura *trans*, principalmente de fontes industriais, diminuiu substancialmente.

Stender et al. (2006) e Resnik, (2010) afirmam que, em muitos países, alguns itens alimentares como a margarina, biscoitos e produtos de panificação previamente carregados com os ácidos graxos *trans*, não possuem quantidades tão altas mais em suas respectivas composições, o que resultou em um declínio na ingestão desse ácido graxo a nível industrial. Isso pode ser explicado pelas novas alternativas que vêm sendo propostas ao longo dos anos para amenizar os prejuízos causados por essas gorduras e serão tratadas mais adiante.

Além disso, resultados adversos à saúde correlacionados ao consumo dessas gorduras levaram as agências reguladoras a decretarem legislações que proibissem as gorduras *trans* produzidas industrialmente e à indústria de alimentos um prazo determinado para remover esses ingredientes dos alimentos processados (SINGH et al., 2017).

Em 2019 foi aprovada e publicada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) uma Resolução (RDC nº332) que define os requisitos para o uso de gorduras *trans* industriais em alimentos, sendo que, a partir do ano de 2023 ficam proibidos tanto a produção, quanto importação e uso e oferta de óleos e gorduras parcialmente hidrogenados para uso em alimentos e de alimentos formulados com estes ingredientes (BRASIL, 2019). Mesmo porque, estudo recentemente conduzido no Brasil mostrou que um quinto dos alimentos empacotados ainda utilizam ácidos graxos *trans* (RICARDO et al., 2019).

Uma revisão sistemática realizada por Downs et al. (2017) mostrou que políticas voltadas para a redução dos ácidos graxos *trans* são eficazes e capazes de reduzir a carga de

doenças relacionadas ao padrão dietético, entretanto, essas reduções não vêm sendo feitas em todas as categorias de produtos, estando ainda bastante presente em muitos produtos alimentícios.

Desde o ano de 2007 o Ministério da Saúde e a ABIA firmaram uma parceria através do Acordo de Cooperação Técnica, que tinha o intuito de construir um Plano Nacional de Vida Saudável, visando, no aspecto da alimentação, à reformulação de produtos ultra processados na intenção de reduzir sódio, açúcar e também gordura *trans* dos mesmos. Segundo a ABIA, até o ano de 2015, 230 mil toneladas de gorduras *trans* já tinham sido retiradas das prateleiras dos supermercados brasileiros.

2.2 Efeitos nocivos do consumo de gordura *trans* e saturadas

Se tratando do consumo de gorduras na alimentação, duas importantes recomendações ressaltadas nas Diretrizes Alimentares para Americanos 2015-2020 são: não consumir gorduras *trans* e, além disso, substituir, em grande parte, o consumo de gorduras saturadas por gorduras mono e poli-insaturadas, afim de que as saturadas não ultrapassem 10% das calorias diárias totais (USDHH e USDA, 2015). Diretrizes internacionais preconizam, portanto, de acordo com Izar et al., (2021), a retirada dos ácidos graxos *trans*, a redução dos ácidos graxos saturados e a inclusão de fontes de ácidos graxos insaturados, nas quantidades adequadas.

Isso se deve, como já mencionado, aos efeitos nocivos dos ácidos graxos *trans* e excesso de saturados sobre a saúde, principalmente em virtude do aumento do risco cardiovascular (IZAR et al., 2021; SANTOS et al., 2013). Conforme a revisão elaborada por Oteng e Kersten (2019), estudos clínicos em humanos mostraram que essa associação, mencionada acima, é explicada, provavelmente, pelo aumento nas concentrações de colesterol total e LDL, bem como pela diminuição nas concentrações de HDL-Colesterol por esses ácidos graxos *trans*. Além disso, estudos em células cultivadas demonstraram que esses ácidos graxos industriais estimulam a inflamação e o estresse do retículo endoplasmático e oxidativo (OTENG, KERSTEN, 2019).

Sloop et al. (2018), em seu trabalho, apresenta dados que demonstram que o efeito agudo das gorduras *trans* sobre a mortalidade é visto melhor quando as mesmas são subitamente removidas da alimentação. Além disso, as gorduras *trans*, saturadas e as interesterificadas, usadas em substituição às ditas anteriormente, são gorduras dietéticas que podem apresentar efeitos na viscosidade do sangue e na deformidade dos eritrócitos, e, estes efeitos, devem ser

determinados, uma vez que se relacionam com a mortalidade cardiovascular (SLOOP et al., 2018).

O efeito dos isômeros *trans* nos alimentos tem despertado, segundo Jorge (2009), grande interesse no que diz respeito ao acúmulo no organismo e aos seus efeitos nas funções enzimáticas, transporte e deposição de colesterol nas artérias, doenças cardíacas e até câncer. Ainda segundo o mesmo, assim como os demais citados, há evidências de que esses ácidos graxos apresentam ação prejudicial à saúde, ou no mínimo diferente dos ácidos *cis* essenciais, concorrendo com estes no metabolismo dos lipídios.

De acordo com Oteng e Kersten (2019), evidências sobre os potenciais efeitos danosos dos ácidos graxos *trans* industriais surgiram em 1950, pela primeira vez. Assim, muitos estudos em humanos estabeleceram essa associação positiva entre esses ácidos graxos e os diversos malefícios à saúde, principalmente o desenvolvimento de doenças cardiovasculares (OTENG, KERSTEN, 2019).

Ainda assim, com o objetivo de garantir as características organolépticas desejadas pela indústria, bem como semelhantes às aquelas proporcionadas pelas gorduras *trans*, alguns substitutos alternativos vêm sendo propostos e utilizados ao longo do tempo. No entanto, a indústria ainda almeja substitutos de gorduras saturadas e *trans* que sejam capazes de agregar valor nutricional ao alimento, sem, contudo, depreciar as características tecnológicas e sensoriais do produto final.

2.3 Substitutos alternativos de gorduras *trans* e saturadas

Cada vez mais preocupados com a alimentação vinculada à saúde, os consumidores estão buscando ter uma dieta mais equilibrada, bem como através de alimentos mais saudáveis e até que promovam benefícios à saúde (CHAVES, et al., 2018). Mediante essa demanda dos consumidores, como também das implicações que esses ingredientes estariam causando aos indivíduos devido ao alto consumo, e a elevada aplicabilidade dessas gorduras no âmbito industrial fez-se necessário que a indústria buscasse substitutos alternativos para as gorduras saturadas e *trans*.

Há algum tempo, as gorduras animais eram amplamente utilizadas como fontes de gorduras sólidas na produção de alimentos processados, como a margarina. Entretanto, como haviam outras demandas, houve escassez e necessidade de buscar outras fontes que cumprissem esse mesmo papel (ZEVENBERGEN et al., 2009).

De acordo com O'Brien (2008), os óleos vegetais ricos em ácidos graxos insaturados não apresentam propriedades físicas necessárias para sua utilização em substituição à essas gorduras. Porém, a técnica de hidrogenação passou amplamente ser utilizada, pois, ao reprojeter a estrutura de óleos e gorduras é possível alterar suas características, ampliando sua gama de aplicação. Essa reação de hidrogenação consiste na adição de hidrogênio às duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e é de grande importância industrial, uma vez que permite a conversão de óleos em gorduras, com altos pontos de fusão, adequadas para a produção de margarina, produtos de panificação, sorvetes, etc., bem como é utilizada para melhorar a consistência de gorduras e reduzir sua sensibilidade à rancidez oxidativa (JORGE, 2009). Essa hidrogenação parcial, portanto, resultou na conversão de óleos estruturados no formato *cis* em ácidos graxos *trans* em grande quantidade.

Dessa maneira, a incessante busca por soluções levou a indústria ao desenvolvimento do processo conhecido como interesterificação que, reorganiza a distribuição de ácidos graxos na molécula de gordura, sem alterar seu perfil lipídico, alterando apenas as propriedades de fusão. O rearranjo é realizado em temperaturas mais altas com um catalisador ou por ação enzimática (ZEVENBERGEN et al., 2009). De acordo com Jorge (2009), a interesterificação, consiste na quebra de um triacilglicerol específico com remoção de um ácido graxo e reembaralhamento deste. Por isso, não há alteração do perfil lipídico, apenas uma redistribuição que melhora a consistência e a utilização dessas gorduras sem a formação dos isômeros *trans*. Portanto, esse processo, além de ser um bom substituto ao processo de hidrogenação parcial, é o mais utilizado atualmente.

Outro processo, mas menos utilizado, é o processo de fracionamento, um método físico, de resfriamento lento, particularmente aplicado em óleos como o óleo de palma. A partir desse processo, parte do óleo começa a se solidificar e essa parte é separada e utilizada como gordura na fabricação dos alimentos já mencionados, normalmente associada à outras técnicas, como a hidrogenação (ZEVENBERGEN et al., 2009).

A indústria optou pelas gorduras interesterificadas, uma vez que as mesmas conferiam textura e sabor desejáveis, sendo assim, uma alternativa plausível em substituição às gorduras *trans* (SANTOS et al., 2013). Entretanto, esse processo também trazia implicações nutricionais negativas, já que, ainda segundo Santos et al. (2013), com o uso das gorduras interesterificadas era possível observar que não havia diminuição na quantidade dos ácidos graxos saturados, além de modificações nas posições dos ácidos graxos que poderiam induzir o aumento do risco cardiovascular.

Sendo assim, as alternativas tecnológicas mencionadas não reduzem, de fato, o conteúdo dessas gorduras saturadas nas formulações lipídicas para aplicação industrial (CHAVES et al., 2018), elas configuram-se como uma alternativa para as gorduras *trans*, porém, são apenas um caminho para obter substâncias com maior ponto de fusão. Isso só fortalece a necessidade de busca de novas tecnologias que possam ser substitutas alternativas e viáveis de gorduras saturadas e *trans*.

A mais recente tecnologia que vem sendo estudada como uma alternativa para as formulações de alimentos ricos em lipídios são os oleogéis ou também chamados de organogéis. O desenvolvimento dos oleogéis surgiu então, como uma tecnologia não convencional de estruturação de óleos e gorduras, para aplicação em alimentos (SILVA et al., 2018). O oleogel consiste em uma mistura lipofílica de materiais lipídicos líquidos, ou seja, óleos, estruturados por uma rede tridimensional formada por materiais lipídicos sólidos, os chamados agentes estruturantes, adicionados, na maioria das vezes, em baixas concentrações (CO, MARANGONI, 2012; PATEL, DEWETTINCK, 2016).

Na última década, os oleogéis fizeram avanços significativos no sentido de simular características sensoriais desejadas e, mantendo o perfil nutricional saudável do óleo (SINGH, et al., 2017). Diante do exposto, os oleogéis configuram-se como boas alternativas devido à possibilidade de uso de bons óleos, em sua composição, e ao uso em baixas concentrações desses agentes estruturantes, assim, o conteúdo dos ácidos graxos insaturados é superior ao de uma gordura convencional e muito utilizada.

2.3.1 Oleogéis e suas aplicabilidades

Na indústria de alimentos, de acordo com Patel e Dewettinck (2016), os oleogéis estão se destacando, principalmente, pela possibilidade de serem potenciais substitutos das gorduras *trans* e saturadas. Martins et al. (2018) afirma que, dentre os materiais com potencial uso em aplicações tecnológicas inovadoras, estão aqueles com estrutura similar ao gel que podem tanto serem utilizados na indústria cosmética, farmacêutica, como na alimentícia, que é o caso dos oleogéis. Estes são estruturas viscoelásticas formadas por agentes estruturantes juntamente com uma fase líquida apolar, possuindo, portanto, várias finalidades. (DASSANAYAKE et al., 2009; ROGERS, WRIGHT e MARANGONI, 2007 citados por CHAVES, 2014).

A escolha e a concentração do solvente e do agente estruturante está direta e inteiramente ligada a uma combinação adequada para a formação do gel, sendo, dessa maneira,

o principal ponto no que diz respeito à caracterização e otimização da produção dos oleogéis, bem como da sua aplicabilidade em alimentos (PERNETTI et al., 2007).

No que diz respeito aos fluidos orgânicos utilizados para estruturação desses oleogéis, o óleo de soja, o óleo de girassol com alto teor oleico e o óleo de palma podem ser matérias primas potenciais, uma vez que destacam suas propriedades de estabilidade, composição química, disponibilidade e também o custo (CHAVES et al., 2018). Já os agentes estruturantes mais comumente citados na literatura são as ceras vegetais (tem-se como exemplo a cera de abelha, cera de carnaúba, de candelilla, entre outras). Isso se deve, segundo Rogers (2009), à sua alta capacidade tecnológica de estruturação e por serem reconhecidas como “geralmente reconhecidos como seguros.”

Muitos estudos promissores estão sendo realizados baseados na aplicabilidade dos oleogéis na indústria alimentícia. No trabalho realizado por Martins et al., (2018) ele apresenta diferentes propostas para o desenvolvimento de preparações à base de oleogel, preparações essas que têm sido apontadas como fortes candidatas à implementação dessa nova tecnologia. São elas: chocolates, biscoitos e bolos, pães, sorvetes, margarinas e até mesmo produtos à base de carne processada.

Chaves et al. (2018) desenvolveu um estudo detalhado sobre a aplicação dos oleogéis em alimentos processados. Abaixo se encontra a tabela elaborada pelos mesmos, adicionada de estudos mais recentes:

Tabela 1: Aplicabilidade de oleogéis em produtos alimentícios.

Autores	Fase orgânica	Estruturante	Aplicação
Zetzi, Marangoni e Barbut (2012)	Óleo de canola, soja e linhaça	Etilcelulose	Salsinha Frankfurters
Botega, Marangoni, Smith e Goff (2013)	Óleo de girassol com alto oleico	Farelo de arroz, candelilla e cera de carnaúba	Sorvete
Botega, Marangoni, Smith e Goff (2013)	Óleo de girassol com alto oleico	Cera de farelo de arroz	Sorvete
Hwang, Singh, Bakota, Winkler-Moser, Kim e Liu (2013)	Óleo de soja	Girassol, farelo de arroz e cera de candelilla	Margarina

Calligaris, Manzocco, Valoppi e Nicoli (2013)	Óleo de girasol	Monoglicerídeo	Pão doce
Hwang, Singh, Winkler-Moser, Bakota e Liu (2014)	Soja, amêndoa, canola, milho, linhaça, semente de uva, azeitona, amendoim, semente de abóbora, açafão, gergelim, girassol e óleo de noz	Cera de girassol	Margarina
Patel, Rajarethinem, Gredowska, Turhan, Lesaffer, De Vos, de Walle e Dewettincka (2014)	Óleo de girassol e colza	Goma laca	Pasta de chocolate e bolos
Yilmaz e Ogutcu (2015)	Azeite virgem e óleo de avelã	Cera de abelha e girassol	Manteiga e margarina
Jang, Bae, Hwang, Lee e Lee (2015)	Óleo de canola	Cera de candelilla	Biscoitos
Mert e Demirkesen (2016)	Óleo de girasol	Cera de carnaúba e candelilla	Biscoitos
Hwang, Singh e Lee (2016)	Azeite, soja e óleo de linhaça	Girassol, farelo de arroz, cera de abelha e de candelilla	Biscoitos
Tanti, Barbut e Marangoni (2016)	Óleo de canola	Hidroxipropilmetilcelulose e metilcelulose	Creme de biscoito e sanduíche
Bemer, Limbaugh, Cramer, Harper e Maleky (2016)	Soja, óleo de girassol com alto teor oleico	Cera de farelo de arroz ou etilcelulose	Creme de queijo
Panagiotopoulou, Moschakis e Katsanidis (2016)	Óleo de girassol	Fitosterol e γ -orizanol	Salsicha Frankfurter

Barbut, Wood e Marangoni (2016)	Óleo de canola	Etilcelulose e monoestearato de sorbitano	Salsicha Frankfurter
Bemer, Limbaugh, Cramer, Harper e Maleky (2016)	Óleo de soja	Etilcelulose e cera de farelo de arroz	Cream cheese
Silva, Chaves, Fernandes, Rodrigues, Bolini e Arellano (2018)	Óleo de girassol com alto teor oleico	Cera de candelilla e gordura interesterificada	Margarina
Hwang e Winkler-Moser (2020)	Óleo de soja	Cera de candelilla e de abelha	Margarina

Fonte: Chaves et al. (2018), com alterações

2.4 Desafios do uso de oleogéis como substitutos de gorduras

Visto o grande número de estudos que estão sendo realizados a fim de aprofundar o conhecimento acerca dos oleogéis e observando uma gama de aplicabilidades para os mesmos, é necessário que se observe também que desafios estão sendo encontrados pelos pesquisadores ao trabalhar e aplicar essa nova tecnologia.

Yilmaz e Ogutcu (2015), em seu trabalho, avaliaram a aplicabilidade do oleogel em preparações do tipo margarina e concluíram que mais estudos são necessários afim de melhorar os quesitos cor, aroma e sabor para que haja uma melhor aceitabilidade sensorial do produto, bem como propõem o uso de aditivos adequados de cor e aroma como solução para o problema encontrado.

Silva et al. (2018) produziram, em sua pesquisa, margarinas com melhores propriedades nutricionais, tendo em vista que conseguiram uma redução significativa de ácidos graxos saturados e *trans* no produto final. Apesar disso, relataram que o sabor e a firmeza do produto seriam alguns pontos críticos que precisariam ser melhorados.

Uma grande quantidade de ácidos graxos saturados pode ser diminuída em produtos de panificação, ao serem substituídos por oleogéis, entretanto, os maiores desafios são as propriedades físicas desejadas e a sua manutenção (PUSCAS et al., 2020).

Além disso, muitos trabalhos envolvendo a aplicabilidade de oleogéis em alimentos não avaliam as propriedades sensoriais e oxidativas ao longo da vida útil do produto (SILVA et al.,

2018), o que é um ponto negativo, visto que pode ocultar possíveis desafios dessa nova tecnologia.

De acordo com uma revisão acerca das aplicações atuais e potenciais elaborada por Puscas et al. (2020), embora os estudos com oleogéis possuam resultados promissores, ainda não existem produtos alimentícios, com oleogel em sua composição, disponíveis comercialmente, demonstrando assim, a necessidade mais estudos, de uma maior exploração a respeito do tema. Ainda segundo os mesmos autores, há a necessidade de investigar mais o impacto dos diferentes processamentos de alguns produtos sobre as propriedades do oleogel, promover o benefício nutricional e ambiental do uso dessa nova tecnologia entre os produtores de alimentos, com o intuito de expandir a aceitação e consumo pelo que venha ser o público consumidor de produtos alimentares que contenham oleogel.

2.5 Benefícios do azeite de oliva extra virgem na elaboração dos oleogéis e o uso do óleo de coco

Como já mencionado anteriormente, os lipídios são macronutrientes, boas fontes de energia e essenciais para o funcionamento do organismo. Entretanto, ao consumi-los, é importante atentar-se tanto para a quantidade, quanto e principalmente, para a qualidade/fonte desse nutriente. Ressalta-se que, mesmo quando de boa qualidade, óleos e gorduras devem ser consumidos com moderação, cerca de 1 a 2 porções/dia, de acordo com a representação da Pirâmide Alimentar (Philippi et al., 1999);

A busca por um perfil lipídico mais saudável em produtos que são ricos em gorduras saturadas e *trans*, tem sugerido a utilização de óleos vegetais insaturados. Entretanto, como já mencionado, os óleos ricos nesses ácidos graxos insaturados por si só não apresentam propriedades físicas necessárias para substituírem as propriedades tecnológicas dessas gorduras. Alguns estudos que utilizam, como óleo de base, o azeite extra virgem, apontam o produto como uma boa opção devido ser uma opção aromática e saudável do ponto de vista nutricional (OGUCTU; YILMAZ, 2014).

As oliveiras foram cultivadas pela primeira vez há mais de 5000 anos na Síria, Líbano e Israel e depois se estendendo por todo Mediterrâneo, até que seu cultivo e consumo foram se popularizando, sendo o azeite de oliva, muito utilizado como azeite de mesa, proveniente das frutas das oliveiras (JORGE, 2009).

De acordo com a ANVISA, o azeite de oliva virgem é um produto extraído do fruto da oliveira apenas por processos mecânicos ou outros meios físicos, sob controle da temperatura

adequada, mantendo-se a natureza original do produto. Assim, o produto obtido pode, ainda, ser submetido aos tratamentos de lavagem, decantação, centrifugação e também filtração, atentando aos valores dos parâmetros de qualidade previstos na Instrução Normativa (BRASIL, 2005). O azeite de oliva extra virgem, em particular, surge da primeira prensagem de azeitonas frescas, normalmente dentro de 24 horas após a colheita e, seu nível de acidez é menor que o azeite de oliva virgem (FOSCOLOU et al., 2018).

O azeite de oliva contém aproximadamente 90% de ácidos graxos insaturados, sendo o principal componente o monoinsaturado ácido oleico e os outros 10% aproximados são representados por ácidos graxos poli-insaturados (JORGE, 2009). Ainda segundo Jorge (2009), o óleo de oliva apresenta características apontadas como benéficas à saúde devido seu alto teor de ácido oleico, seu conteúdo de vitaminas e oligoelementos, considerados antioxidantes naturais, bem como o fato de ser uma rica fonte de vitamina E e de polifenóis.

López-Miranda et al. (2010) afirma, em seu trabalho, que a dieta tradicional mediterrânea, que tem o azeite como seu alimento mais representativo de base lipídica, está associada com a redução, desde fatores de risco cardiovasculares até obesidade, síndrome metabólica e hipertensão. Esses efeitos estariam diretamente ligados aos componentes do azeite de oliva extra virgem, como os compostos fenólicos. Resultados de um estudo realizado por Foscolou et al., (2019) apontou que o consumo exclusivo de azeite para preparação e cozimento de alimentos foi significativamente associado ao envelhecimento bem-sucedido, resultados observados principalmente em indivíduos com mais de 70 anos de idade. Os autores ainda ressaltam que, uma das possíveis explicações para este fato, se deve à capacidade do azeite em reduzir a produção de radicais livres no nível mitocondrial (FOSCOLOU et al., 2019; MATAIX et al., 2006).

Os benefícios à saúde promovidos pelo azeite são suportados por fortes evidências de estudos experimentais que demonstraram que a composição do azeite tem: ação anti-hipertensiva, antitrombótica, antioxidante, anti-inflamatória e anticarcinogênica, mesmo que ainda haja necessidade de mais resultados consistentes para algumas patologias (BUCKLAND e GONZALEZ, 2015). Evidências presentes em uma revisão narrativa elaborada por Foscolou et al. (2018) corroboram que o consumo do azeite é benéfico para a saúde humana, especialmente, para a prevenção de doenças cardiovasculares, alguns tipos de cânceres e diabetes mellitus. Por esses e outros benefícios que, segundo Foscolou et al. (2019), o impacto diferencial do consumo de azeite, quando comparado com a ingestão de outros óleos vegetais, vem ganhando crescente interesse.

Vários estudos baseados na dieta mediterrânea mostram efeitos positivos na prevenção de fatores de risco, bem como desfechos cardiovasculares. E, nessa dieta, o azeite de oliva é tido como a principal fonte de ácido graxo monoinsaturado (IZAR et al., 2021).

Dessa forma, devido o emprego viável do azeite de oliva extra virgem para a base na formulação de oleogéis, bem como o conhecimento de seu potencial nutricional para a saúde dos indivíduos, é possível a utilização desse produto para fabricação de oleogéis e, conseqüentemente, sua aplicabilidade, visando, além da retirada das gorduras indesejáveis, a otimização nutricional do produto final.

Já o óleo de coco, diferentemente do azeite de oliva, é um óleo constituído, principalmente, por ácidos graxos saturados (cerca de 92%), cujo o láurico representa, em média, 50% destes.

Um dos principais motivos do emprego da interesterificação, é que a mesma modifica óleos e gorduras, aumentando seu ponto de fusão possibilitando, assim, a formação de uma gordura mais dura (SANTOS et al., 2013). As gorduras láuricas são resistentes a oxidação não enzimática e, de acordo com Martins e Santos (2015), apresentam temperatura de fusão entre 24,4-25,6°C, temperatura esta superior à do azeite, cerca de 14°C. Tendo em vista isso, a utilização do óleo de coco no ponto de vista tecnológico, em alguns produtos, confere aos mesmos uma faixa maior de temperatura de fusão e, conseqüentemente, uma maior estabilidade em temperatura ambiente.

Alguns estudos, como o de Nevin e Rajamohan (2004), apresentaram dados que sugerem que o óleo de coco virgem é capaz de manter níveis normais de parâmetros lipídicos e até melhorar HDL em ratos. Outros estudos destacam que, a depender do tamanho da cadeia, nem todos os ácidos graxos saturados são igualmente prejudiciais à saúde (AIRHART et al., 2016). Entretanto, para Izar et al. (2021), o consumo de óleo de coco cresceu, significativamente, devido, em parte, ao fato de suas propriedades terem sido erroneamente associada às dos triglicérides de cadeia média, que não elevam a trigliceridemia, em função da sua forma de absorção. Todavia, como já discutido acima, as gorduras saturadas estão ligadas diretamente com diversos malefícios, principalmente quando consumidas em grande quantidade.

De acordo com o Posicionamento sobre o consumo de gorduras e saúde cardiovascular, até o momento, não há na literatura estudos clínicos randomizados e controlados e estudos epidemiológicos que avaliem o efeito do óleo de coco no perfil lipídico, inflamatório e desfecho cardiovascular, não possuindo, portanto, uma evidência para sua indicação em substituição a outros óleos insaturados (IZAR et al., 2021).

Poucos estudos foram encontrados acerca do óleo de coco na forma de oleogel. Entretanto, a utilização desse óleo na composição do oleogel surge na intenção de melhorar e manter, principalmente, a consistência do produto almejado, especialmente devido ao seu ponto de fusão mais elevado.

2.6 Aplicabilidade do oleogel em margarinas

A margarina é um produto gorduroso composto por uma emulsão estável com leite ou derivados e demais ingredientes, destinado à alimentação humana com odor e sabor característicos, não podendo exceder 3% m/m do teor de lipídeos totais de gordura láctea (BRASIL, 1997). Além disso, são potenciais produtos para aplicação dos oleogéis.

Em 1869 a primeira margarina foi produzida por um químico francês a fim de atender à escassez de manteiga, devido um aumento populacional durante a Revolução Industrial (OGUCTU et al., 2015; CHRYSAN, 2005). Desde então, diferentes margarinas passaram a ser produzidas e, hoje, são extremamente comuns na mesa dos brasileiros. Yilmaz e Oguctu, (2015) afirmam que esse produto é muito versátil, visto a possibilidade tanto de seu consumo direto, quanto da aplicabilidade em receitas e formulações na panificação, confeitaria e outras, além de abrangerem todas as classes sociais.

Além disso, 3 fatores principais estão ligados ao impulsionamento deste setor: a mudança no estilo de vida da população em busca de mais saudabilidade, o fato de ser uma alternativa mais barata frente à manteiga e viabilidade de melhoria nos métodos de modificação lipídica de óleos (MORDOR INTELLIGENCE, 2020).

Chaves, (2014), em seu trabalho, teve o objetivo de produzir margarinas por um processo tecnológico simplificado para reduzir os teores de ácidos graxos saturados em comparação com margarinas comerciais utilizando óleo de soja e óleo de girassol e como estruturante a cera de candelilla e monoglicerídeos. A autora demonstrou ser possível a produção de margarinas com o oleogel, com redução de ácidos graxos saturados e com características físicas semelhantes às da margarina comercial.

Oguctu et al., (2015) preparou oleogel à base de azeite de oliva com cera de abelha e formulou também margarinas e as comparou com a margarina comercial, concluindo ser possível utilizar essa mistura como alternativa no preparo de produtos, tipo margarina.

Silva et al., (2018) também utilizou um processo simplificado e elaborou margarinas utilizando oleogel composto por óleo de girassol, gordura comercial interesterificada e cera de candelilla. Os autores obtiveram sucesso também, visto que conseguiram elaborar margarinas

com reduções significativas de ácidos graxos saturados e *trans*, quando comparadas às margarinas comerciais. Além disso, mantiveram a aparência do produto, prazo de validade e melhoraram a estabilidade térmica.

Silva et al., (2021) afirma que poucos estudos fizeram uma avaliação completa das margarinas elaboradas com oleogel, não conseguindo obter o melhor oleogel. Em seu trabalho, aplicou três diferentes agentes estruturantes (cera de candelilla, óleo de palma totalmente hidrogenado e monoacilgliceróis) em óleo de soja para obtenção da margarina e obteve estrutura estável e sem afetar o estado oxidativo das mesmas, e, com alto teores de ácidos graxos insaturados.

Puscas et al., (2020) traz, em seu artigo de revisão, potenciais aplicações de oleogel, com um tópico referente em margarinas, demonstrando que, além de um produto viável e promissor de se aplicar essa tecnologia, apresenta alguns obstáculos e são necessários mais estudos acerca do tema.

Observa-se, portanto, a possibilidade de viabilidade de reformulação desse produto, de amplo consumo, com as novas abordagens tecnológicas fornecidas pelos oleogéis. Apesar do sucesso da maioria dos autores na formulação das margarinas, eles testaram diferentes composições de óleo e agente estruturante e, a maioria deles, encontraram desafios.

Diante disso, justifica-se a possibilidade de estudar novas formulações de oleogel para a fabricação da margarina, com o intuito de elaborar um produto nutricionalmente recomendado pelos órgãos de saúde pública e sensorialmente aprovado pelos consumidores.

3. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A busca por uma alimentação com menos componentes prejudiciais à saúde, bem como a possibilidade de novos ingredientes viáveis tecnologicamente para as indústrias de alimentos são temas de extrema relevância nos tempos de hoje. A viabilidade de uso do azeite de oliva extra virgem em margarinas, um produto de uso tão comum, possibilita a elaboração de um alimento nutricionalmente recomendado. A margarina elaborada com oleogel de azeite de oliva extra virgem, de maneira geral, se mostrou com uma textura intermediária aos produtos margarina e manteiga, porém com emulsões mais estáveis à oscilação de temperatura, apesar da microestrutura bem menos uniforme. Além disso, obteve-se respostas positivas a respeito da estabilidade lipídica, uma vez que as referências para oxidação são mais altas devido à presença do azeite. Apesar disso, é de extrema importância e necessidade que se dê continuidade ao

estudo, principalmente no que se diz respeito à caracterização sensorial, para possível aprovação dos consumidores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIRHART, S. et al. A diet rich in medium-chain fatty acids improves systolic function and alters the lipidomic profile in patients with type 2 diabetes: a pilot study. **J. Clin Endocrinol Metab**, v.101, 504-512; 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS (ABIA). Indústria de alimentos fecha 2018 com aumento de 2,08% em faturamento. São Paulo, 2019. Disponível em: https://www.abia.org.br/vsn/tmp_2.aspx?id=393. Acesso em: 30 de março de 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS (ABIA). Redução de sódio – resultados do monitoramento do Termo de Compromisso nº 035/2011. São Paulo, 2015. Disponível em: https://abia.org.br/vsn/tmp_2.aspx?id=26. Acesso em: 08 de abril de 2020.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial da União**, DF, 23 de set. de 2005.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC nº 332, de 23 de dezembro de 2019. Define os requisitos para uso de gorduras *trans* industriais em alimentos. **Diário Oficial da União**, DF, 23 de dez. de 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Abastecimento. Portaria nº 372 de 04 de setembro de 1997. Regulamento técnico de identidade e qualidade da margarina. **Diário Oficial da União**, DF, 04 de set. de 1997.

BUCKLAND, G.; GONZALEZ, C. A. The role of olive oil in disease prevention: a focus on the recent epidemiological evidence from cohort studies and dietary intervention trials. **Br J Nutr**. 113 Suppl2:S94-101, 2015.

CHAVES, K. F. Processo simplificado de fabricação de margarinas com reduzidos teores de ácidos graxos saturados utilizando a tecnologia de estruturação de óleos. Campinas, SP: [s.n.], 2014.

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

CHRYSAN, M. M. Margarines and Spreads. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed.: John Wiley & Sons Inc., p. 33-82, 2005.

CO, E. D.; MARANGONI, A. G. Organogels: An alternative edible oil-structuring method. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 89, 749-780. 2012.

DASSANAYAKE, L. S. K.; KODALI, D. R.; UENO, S.; SATO, K. Physical properties of rice bran wax in bulk and organogels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.86, p.1163–1173, 2009.

DOWNS, S. M.; BLOEM, M. Z.; ZHENG, M.; CATTERALL, E.; THOMAS, B.; VEERMAN, L.; WU, J. H. The impact of policies to reduce fat consumption: a systematic review of the evidence. **Current developments in nutrition**, vol.1 (12), 2017.

FALUDI, A. A.; IZAR, M. C. O.; SARAIVA, J. F. K.; CHACRA, A. P. M.; BIANCO, H. T.; AFIUNE Neto, A. et al. Atualização da Diretriz Brasileira de Dislipidemias e Prevenção da Aterosclerose – 2017. **Arq. Bras. Cardiologia**; 109(2Supl.1):1-76, 2017.

FDA – Final determination regarding partially hydrogenated oils. Federal Register. 2015.

FERNANDES, M. S.; GARCIA, R. K. A. Princípios e inovações em ciência e tecnologia de alimentos. 1 ed.; v. 1. Rio de Janeiro: **AMC Guedes**, 2015.

FERRO, A. C. Caracterização de oleogéis estruturados com monoestearato de glicerol: aplicação em emulsão cárnea. Campinas, 2018.

FERRO, A. C.; OKURO, P. K.; BADAN, A. P.; CUNHA, R. L. Role of the oil on glyceryl monostearate based oleogels. **Food Research International**, v.120, p.610-619; 2019.

FOSCOLOU, A.; CRITSELIS, E.; TYROVOLAS, S.; CHRYSOHOOU, C.; SIDOSSIS, L. S.; NAUMOVSKI, N.; MATALAS, AL.; RALLIDIS, L.; POLYCHRONOPOULOS, E.; AYUSO-MATEOS, J. L.; HARO, J. M.; PANAGIOTAKOS, D. The effect of exclusive olive oil consumption on successful aging: a combined analysis of the ATTICA and MEDIS epidemiological studies. **Foods**; v.8; 2019.

FOSCOLOU, A.; CRITSELIS, E.; PANAGIOTAKOS, D. Olive oil consumption and human health: a narrative review. **Maturitas**; v. 118; p. 60 – 66; 2018.

FRANKEL, E. N. Nutritional and biological properties of extra virgin olive oil. **J. Agric. Food Chem.** 2011, 59, 3, 785–792

GAFORIO, J. J. et al. Virgin Olive Oil and Health: Summary of the III International Conference on Virgin Olive Oil and Heal the Consensus Report, JAEN (Spain), 2018. **Nutrients**, 11, 2039; 2019.

GAO, Y.; WU, S. Development and evaluation of a novel oleogel system based on starch-water-wax-oil. **Food and Function**; 2020.

IOM/ Food and Nutrition Board. Dietary Reference Intakes for Energy, Carbohydrate, Fiber, Fat, Fatty Acids, Cholesterol, Protein, and Amino Acids (Macronutrients). The National Academies Press, 2002. 5:107-264.

IZAR, M. C. O. et al. Posicionamento sobre o consumo de gorduras e saúde cardiovascular – 2021. **Arq. Bras. Cardiol.** v.116; 2021.

JORGE, N. Química e tecnologia de óleos vegetais. Cultura Acadêmica. São Paulo; 2009.

- LÓPEZ-MIRANDA, J. Olive oil and health: Summary of the II international conference on olive oil and health consensus report, Jaén and Córdoba (Spain) 2008. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*. V.20, 4, p. 284-294; 2010.
- MACH, F.; BAIGENT, C.; CATAPANO, A. L., et al. 2019 ESC/EAS Guidelines for the management of dyslipidemias: lipid modification to reduce cardiovascular risk: the task force for the management of dyslipidemias of the European Society of Cardiology (ESC) and European Atherosclerosis Society (EAS). **European Heart Journal**, v.41, p. 111-188; 2020.
- MARANGONI, A. G.; GARTI, N. Edible Oleogels: Structure and Health Implications. **AOCS Press**, Champaign, IL, 2ed; 2011.
- MARTINS, J. S.; SANTOS, J. C. O. Estudo comparativo das propriedades de óleo de coco obtido pelos processos industrial e artesanal. 5º Encontro Regional de Química e 4º Encontro Nacional de Química. V.3, n.1; 2015.
- MARTINS, A. J.; VICENTE, A. A.; CUNHA, R. L.; CERQUEIRA, M. A. Edible oleogels: an opportunity for fat replacement in foods. **Food and Function**. 9, 758-773; 2018.
- MATAIX, J.; OCHOA, J. J.; QUILES, J. L.; Olive oil and mitochondrial oxidative stress. **Int. J. Vitam. Nutr. Res.** 76: 178 – 183; 2006.
- MORDOR INTELLIGENCE. Global margarine market – Growth, trends and forecasts (2020-2025). 2020.
- NEVIN, K. G.; RAJAMOHAN, T. Beneficial effects of virgin coconut oil on lipid parameters and in vitro LDL oxidation. *Clinical Biochemistry*, v.37, 830-835; 2004.
- NUNES, C. A.; FREITAS, M. P.; PINHEIRO, A. C. M.; BASTOS, S. C. Chemoface: a novel freeuser-friendly interface for Chemometrics. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23, 2003-2010, 2012.
- O'BRIEN, R.D. Oils and fats: Formulating and processing for applications. New York, 2008.
- OGUTCU, M.; ARIFOGLU, N.; YILMAZ, E. Preparation and Characterization of Virgin Olive Oil-Beeswax Oleogel Emulsion Products. **J. Am. Oil Chem. Soc.**92, 459-471; 2015.
- OGUTCU, M.; YILMAZ, E. Oleogels of virgin olive oil with carnaúba wax and monoglyceride as spreadable products. **Grasas y Aceites**. V.65, n3; 2014. ISSN-L: 0017–3495.
- OTENG, A-B.; KERSTEN, S. Mechanisms of Action of *trans* Fatty Acids. **Advances in Nutrition**. 2019
- PATEL, A. R.; DEWETTINCK, K. Edible oil structuring: an overview and recent updates. **Food Function**. 7(1), 20–29; 2016.
- PATIL, U.; BENJAKUL, S. Coconut milk and coconut oil: their manufacture associated with protein functionality. *Journal of food science*. V.83; p.2019-2027; 2018.

PERNETTI, M., VAN MALSSSEN, K. F., FLÖTER, E., BOT, A. Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, 12(4–5), 221–231. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2007.07.002>; 2007.

PHILIPPI, S. T.; LATTERZA, A. R.; CRUZ, A. T. R.; RIBEIRO, L. C. Pirâmide alimentar adaptada: guia para escolha dos alimentos. *Revista de Nutrição*, v.12, 65-80; 1999.

PUSCAS, A.; MURESAN, V.; SOCACIU, C.; MUSTE, S. Oleogels in Food: a review of current and potential applications. **Foods**; 2020.

RESNIK, D. *Trans* fat bans and human freedom. **Am J Bioeth.** 10:27-32; 2010.

RICARDO CZ, PEROSANI IM, MAIS LA et al. *Trans* fat labeling information on Brazilian packaged foods. **Nutrients**. 2019

ROGERS, M. A.; SMITH, A. K.; WRIGHT, A. J.; MARANGONI, A. G. A Novel Cryo-SEM Technique for Imaging Vegetable Oil Based Organogels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 10, p. 899-906, 2007.

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

SANTOS, R. D.; GAGLIARDIS, A. C. M.; XAVIER, H. T.; MAGNONI, C. D.; CASSANI, R.; LOTTENBERG, A. M. et al., Sociedade Brasileira de Cardiologia. I Diretriz sobre o consumo de Gorduras e Saúde Cardiovascular. **ArqBrasCardiol.**;100(1Supl.3):1-40; 2013.

SILVA, T. J.; FERNANDES, G. D.; BERNARDINELLI, O. D.; SILVA, E. C. R.; BARRERA-ARELLANO, D.; RIBEIRO, A. P. B. Organogels in low-fat margarine: a study of physical properties and shelf life. *Food Research International*, v.140; 2021.

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.

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

SLOOP, G. D.; WEIDMAN, J. J.; ST CYR, J. A. Perspective: interesterified triglycerides, the recent increase in deaths from heart disease, and elevated blood viscosity. *Therapeutic Advances in Cardiovascular Disease*. January 2018: 23-28.

STENDER, S.; DYERBERG, J.; ASTRUP, A. Consumer protection through a legislative ban on industrially produced *trans* fatty acids in foods in Denmark. **Scand J Food Nutr.** 50:155-60; 2006.

TAN, SY.; PEH, E. WY.; MARANGONI, A. G.; HENRY, C. J. Effects of liquid oil vs. oleogel co-ingested with a carbohydrate-rich meal on human blood triglycerides, glucose, insulin and appetite. *Food and Function* 8, 241; 2017.

US Department of Health and Human Services and US Department of Agriculture. 2015-2020 dietary guidelines for Americans (8th ed.). Washington, DC: U.S. Government Printing Office, 2015.

VINTILOIU, A.; LEROUX, J. C. Organogels and their use in drug delivery – a review. *Journal of Controlled Release* 125: 179-192. 2008.

ZEVENBERGEN, H., de BREE, A.; ZEELLENBERG, M.; LAITINEN, K.; van DUIJN, G.; FLÖTER, E. Foods with a high fat quality are essential for healthy diets. ***Annals of Nutrition & Metabolism***, 54 Suppl 1, pp. 15-24; 2009.

WANDERS, A. J.; ZOCK, P. L.; BROUWER, I. A. Trans fat intake and its dietary sources in general populations worldwide: a systematic review. ***Nutrients***, vol.9 (8), p.840; 2017.

WHO (World Health Organization). Guidelines: Saturated fatty acid and trans-fatty acid intake for adults and children. Geneva: World Health Organization, 2018.

YILMAZ, E.; OGUTCU, M. Oleogels as spreadable fat and butter alternatives: sensory description and consumer perception. ***The Royal Society of Chemistry***, 5, 50259–50267; 2015.

SEGUNDA PARTE

ARTIGO

Title page Food Research International (versão preliminar sujeita a alterações)

Margarina a base de oleogel de azeite de oliva: caracterização e estabilidade

Bárbara Viana Lessa Barbosa^a, Thaís Lomônaco Teodoro da Silva^b, Cleiton Antônio Nunes^c, Felipe Furtini Haddad^d, Sabrina Carvalho Bastos^e

^a Programa de Pós-Graduação em Nutrição e Saúde. Departamento de Nutrição. Universidade Federal de Lavras, Lavras/Minas Gerais – 37.200-000, Brasil. E-mail: vianaba9@gmail.com
(autor correspondente)

^b University of Liege, Gembloux agro-bio tech. Gembloux – 5030, Bélgica. E-mail: thais_lts@yahoo.com.br

^c Departamento de Ciência dos alimentos. Universidade Federal de Lavras, Lavras/Minas Gerais – 37.200-000, Brasil. E-mail: cleiton.nunes@ufla.br

^d Doutorando em Ciência dos Alimentos. Universidade Federal de Lavras, Lavras/Minas Gerais – 37.200-000, Brasil. E-mail: felipe.haddad@ufla.br

^e Departamento de Nutrição. Universidade Federal de Lavras, Lavras/Minas Gerais – 37.200-000, Brasil. E-mail: sabrinabastos@ufla.br

RESUMO

A eliminação de gorduras parcialmente hidrogenadas, tal como a substituição do consumo de gorduras saturadas por gorduras mais saudáveis é uma realidade atual, visto que, essas gorduras já foram associadas, por diversas vezes, com o aumento do risco cardiovascular. A necessidade de formulações substitutas nas indústrias alimentícias tem se voltado para uma nova possível tecnologia, a dos oleogéis, materiais viscoelásticos compostos por agentes estruturantes e uma fase líquida apolar. Seu avanço na indústria alimentícia está sendo incentivado, principalmente, para substituir as chamadas gorduras *trans* e saturadas, relacionadas com malefícios à saúde. O presente estudo teve por objetivo elaborar e caracterizar margarinas elaboradas com oleogel a base de azeite de oliva extra virgem, óleo de coco, amido e cera de abelha em diferentes concentrações. A margarina comercial requer uma menor temperatura para fundir e apresentou cerca de 4ml de exsudação de óleo, diante da oscilação de temperatura. As formulações propostas com oleogel, exigiram maior faixa de temperatura para fusão, porém demandaram menos energia, em média 4,45J/g. Na oxidação lipídica, apesar de diferenças encontradas entre o padrão e as demais formulações, as mesmas encontram-se dentro dos limites estabelecidos para azeite de oliva. Também houve diferença significativa na cor, uma vez que o oleogel tendenciou as amostras à uma coloração mais esverdeada, quando comparada com a comercial e, na microestrutura, a margarina comercial apresentou bolhas de água menores e distribuídas de forma mais uniformes no espaço. Assim, margarinas elaboradas com oleogel de azeite de oliva demonstraram-se viáveis, com provável necessidade de ajustes e confirmação da aceitação sensorial. Considerando o interesse dos consumidores por inovação e saudabilidade em alimentos, a margarina a base de oleogel de azeite de oliva pode ser uma alternativa interessante devido aos benefícios nutricionais do azeite de oliva.

Palavras-chave: Ácidos graxos *trans*. Óleos insaturados. Alimentos processados. Saudabilidade. Inovação. Qualidade nutricional.

INTRODUÇÃO

A alimentação humana tem papel determinante no que diz respeito a doenças crônicas não transmissíveis (DCNT), como as doenças cardiovasculares. Tanto a quantidade, quanto a qualidade dos alimentos consumidos, em especial das gorduras, são de extrema importância nessa temática (IZAR et al., 2021). Sendo assim, a eliminação de gorduras parcialmente hidrogenadas é, hoje, uma realidade e obrigatoriedade na indústria de alimentos, devido sua associação com o aumento do risco cardiovascular que já foi, inúmeras vezes, estabelecida, e, portanto, várias diretrizes preconizam sua exclusão na dieta (FDA, 2015; IZAR et al., 2021). Somado a isso, observa-se o fato de que novos produtos e mais saudáveis está sendo uma grande preocupação dos consumidores.

Gorduras saturadas, *trans* ou parcialmente hidrogenadas e interesterificadas conferem propriedades sensoriais e tecnológicas (físicas e químicas) desejáveis para a indústria alimentícia, uma vez que fornecem consistência e características específicas de fusão aos produtos finais, além de sabor, redução de custo, aumento da vida de prateleira e ampla possibilidade de utilização (IZAR et al., 2021). Visto isso, a retirada desses componentes se torna desafiador para o setor.

Dessa forma, destaca-se a necessidade de formulações substitutas, para essas gorduras, viáveis tecnologicamente e que incluam, desde aceitação sensorial até estabilidade durante e após o processamento, bem como textura e espalhabilidade, características que as mesmas dão aos alimentos (CHAVES et al., 2018).

Segundo um estudo de revisão feito por Singh et al. (2017), na última década, muitos foram os avanços dos estudos dos oleogéis, especificamente, na indústria alimentícia, na qual, aplicações comestíveis substituem a necessidade de ácidos graxos *trans* e saturados para estruturar alimentos processados, especialmente em pastas, barrinhas, margarinas, bolos e sorvetes. Eles consistem em materiais viscoelásticos compostos por agentes estruturantes e uma fase líquida apolar. São, portanto, sistemas semissólidos, na qual uma fase oleosa é imobilizada por uma rede tridimensional autossustentada do estruturante, normalmente utilizado em baixas concentrações. (DASSANAYAKE et al., 2009; VINTILOIU e LEROUX, 2008).

Para a elaboração desses substitutos, a escolha dos constituintes dos oleogéis deve ser bem avaliada. Diversos trabalhos apontam diferentes óleos e agentes estruturantes para compor essa substância e, salienta-se que as proporções dos constituintes dependem das características do alimento. Portanto, para aplicação alimentícia, se faz necessária uma boa combinação entre os componentes, a fim de potencializar a utilização desses oleogéis. Mesmo assim, desafios

como validação sensorial e ao longo da vida útil do produto (SILVA et al., 2018) e precisão de propriedades físicas desejadas e sua manutenção (PUSCAS et al., 2020) ainda perduram.

Oguctu e Yilmaz, (2014), mostram, em seu trabalho, alguns estudos que utilizaram o azeite como base para produção de oleogel, uma vez que o azeite é, segundo os mesmos, universalmente aceito como um óleo saudável. O azeite de oliva é rico em gordura monoinsaturada e está diretamente relacionado a diversos benefícios à saúde, dentre eles, a redução do risco de doenças como câncer e doença cardiovascular, associação a um índice de massa corpórea reduzido, quando ingerido de forma moderada e contínua, função anti-inflamatória, entre outros benefícios (GAFORIO et al., 2019). Já o óleo de coco, apesar de constituído, principalmente, por ácidos graxos saturados de cadeia média, possuem ponto de fusão relativamente baixo, mas que pode contribuir significativamente em uma maior estabilidade em temperatura ambiente. No entanto, oleogéis que utilizam azeite de oliva associado ao óleo de coco são escassos, especialmente no assunto em questão.

Alguns produtos à base de gordura, como é o caso da margarina, são usados tanto para o consumo direto, quanto para outras aplicações, como na panificação, confeitaria, fabricação de doces e outras preparações caseiras (YILMAZ, OGUCTU, 2015). Porém, o consumo diário e extremamente elevado desse tipo de produto vem trazendo algumas consequências para a saúde dos indivíduos devido, por exemplo, ao seu perfil lipídico inadequado. Além disso, na I Diretriz sobre o Consumo de Gorduras e Saúde Cardiovascular, esse produto é referido como um dos alimentos associados, muitas vezes, ao aumento do colesterol, como já mencionado, devido ao seu consumo exacerbado (SANTOS et al., 2013).

Uma atualização da Diretriz Brasileira de Dislipidemias e Prevenção da Aterosclerose publicada no ano de 2017 pela Sociedade Brasileira de Cardiologia (SBC) recomenda a exclusão de ácidos graxos *trans* no tratamento de dislipidemias, bem como substituição parcial de ácidos graxos saturados por mono e poli-insaturados (FALUDI et al., 2017). O mesmo é relatado nas diretrizes da Sociedade Europeia de Cardiologia e a Sociedade Europeia de Aterosclerose, de 2019, para o manejo da dislipidemia (MACH, et al., 2020). Confirmando isso, com base em um conjunto de evidências, a OMS (Organização Mundial da Saúde) gerou recomendações para adultos e crianças como a redução da ingestão de ácidos graxos saturados, o uso de ácidos graxos poli-insaturados como fonte de energia de reposição e também a redução da ingestão de ácidos graxos *trans* a menos de 1% da ingestão total de energia (WHO, 2018).

Considerando um possível interesse dos consumidores por produtos mais saudáveis e uma combinação inovadora dos constituintes dos oleogéis, uma margarina a base de oleogel de azeite de oliva pode ser uma alternativa interessante. Nesse contexto, o presente estudo teve por

objetivo desenvolver e caracterizar margarinas de azeite, elaboradas com oleogel a base de azeite de oliva extra virgem e óleo de coco.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados em laboratórios localizados nos Departamentos de Ciência dos Alimentos (DCA) e Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

O azeite de oliva extra virgem foi fornecido por uma fazenda de nome fantasia Irarema localizada na cidade de Poços de Caldas - MG; o monoglicerídeo VEROL N-90 foi cedido pela empresa de nome Lasenor, localizada na cidade de Potim-SP; o aroma de manteiga pela empresa Doremus, situada em Guarulhos-SP; o antioxidante BHT foi adquirido da empresa Mix das Essências, localizada em Belo Horizonte - MG; a cera de abelha adquirida da empresa Fenix Ceras em São Paulo – SP. O óleo de coco, o leite em pó, o sal, o amido de milho, a margarina comercial e a cúrcuma, utilizada como corante, foram adquiridos em comércio local de Lavras, MG. Todos os ingredientes foram armazenados conforme indicação do fabricante, até o momento do preparo das margarinas.

Planejamento amostral

As concentrações dos componentes estruturais foram definidas mediante pré-testes, para que fossem estabelecidos os limites mínimos e máximos para a obtenção das margarinas. Assim, um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) foi utilizado como ferramenta para essa otimização. Dessa forma, foram elaboradas e avaliadas, através de um texturômetro (TA-Xt.plus, Stable Microsystems, Inglaterra), 17 formulações de margarina, sendo todas a base de oleogel e uma amostra comercial. As variáveis independentes avaliadas foram: amido de milho (AM), cera de abelha (CA), azeite de oliva extra virgem (AO) e óleo de coco (OC). Os demais ingredientes da formulação se mantiveram fixos. A variável resposta da análise foi a textura desejável, ou seja, a mais próxima da nossa referência (margarina comercial), a qual foi calculada usando função de desejabilidade a partir da firmeza, consistência e adesividade. A análise foi realizada em duplicata. Para análises dos dados de textura obtidos, utilizou-se o programa Chemoface (NUNES et al., 2012), com tabela codificada, erro puro e o modelo quadrático.

Elaboração da margarina à base de oleogel

Componentes da margarina

As amostras finais da margarina foram elaboradas conforme a formulação descrita na Tabela 1 e apresentou 80% de fase lipídica e 20% de fase aquosa. As margarinas foram produzidas através de um processo simplificado e adaptado para aplicação de oleogel, de acordo com os trabalhos de Silva et al., (2018) e Chaves, (2014). Ingredientes listados com “*” tiveram valores percentuais fixos.

Ingredientes	Valor Percentual
Fase aquosa 20%:	
Água*	16,2
Sal*	2,0
Leite em pó*	1,8
Fase lipídica 80%:	
Azeite de oliva extra virgem	45-60
Óleo de coco	40-55
Cera de abelha	4-5,2
Amido de milho	1-1,8
Monoacilglicerol*	0,2
Cúrcuma*	0,03
Aroma de manteiga*	0,04
Antioxidante*	0,03

Tabela 1: composição das margarinas finais elaboradas com oleogel

Procedimentos da elaboração da margarina

Inicialmente todos os ingredientes foram pesados em balança semi-analítica (AD200 Marte Científica) e balança de precisão (Bel Engineering S3201). Em seguida, todos os ingredientes da fase aquosa foram misturados manualmente e aquecidos a 60°C em banho-maria (HH-S3 Warmnest) e os ingredientes da fase lipídica também previamente misturados e aquecidos a 80°C, também em banho-maria (HH-S3 Warmnest), por cerca de 25 a 30 minutos (até que todos os ingredientes fossem completamente diluídos) – as temperaturas do banho

foram conferidas com termômetro infravermelho digital (versão 300-EN-01). Em seguida, ambas as fases foram misturadas sob agitação (agitador mecânico Fisatom modelo 713D) a, em média, 1400 rotações por minuto (rpm) por cerca de 20 minutos, até atingir a completa emulsão. Depois de formada a emulsão, a mistura passou pelo processo rápido de resfriamento, até temperatura ambiente, em banho-maria (béquer com água a cerca de 10°C) e também sob agitação (agitador mecânico Fisatom modelo 713D – 200 rpm) por 5 minutos. Por fim, as amostras foram armazenadas em potes plásticos, vedados com papel alumínio, devidamente etiquetadas e armazenadas na geladeira para análises posteriores.

As amostras foram avaliadas ao longo de três meses, simulando assim, o prazo de validade da mesma. Foram analisadas nos tempos: 0 dias (T0), 30 dias (T30), 60 dias (T60) e 90 dias (T90). As amostras passaram por todas as análises descritas abaixo durante os meses avaliados, com exceção da calorimetria exploratória diferencial (DSC), que foi realizada uma vez, apenas no início do experimento.

Comportamento térmico

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimetry – DSC) foi o método utilizado para determinar o comportamento de fusão das amostras de margarina através do calorímetro modelo DSC-60A, sistema registrador TA-60WS e controlador de fluxo e atmosfera do forno FC-60A. Aproximadamente 5mg das amostras foram pesadas em uma panelinha de alumínio e, em seguida, colocadas no aparelho a temperatura ambiente (cerca de 25 °C) e a mesma elevada até 90°C a uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. A análise foi realizada em duplicata, na atmosfera N₂ e, a temperatura em que ocorre o pico de fusão foi o parâmetro usado para avaliação e comparação entre as amostras.

Estabilidade térmica por ciclizações

As margarinas foram analisadas quanto à estabilidade da emulsão (exsudação de óleo ou água) em diferentes tempos e temperaturas de armazenamento, usando o método de estabilidade de ciclização de Garcia et al. (2013), com adaptações. A análise foi realizada em triplicata, e, as amostras (± 25 g) foram acondicionadas em provetas. Como a ciclização representa a exposição do produto a diferentes temperaturas, utilizou-se a incubadora B.O.D (Thelga, modelo T-34):

Ciclização: A amostra permaneceu a 5°C por 48 horas para cristalização completa e, em seguida, foi exposta a 35°C por 24 horas, com análise subsequente. Após análise, novamente foi mantida à temperatura de refrigeração (5°C), por mais 72 horas, e analisada visualmente, e quando possível, quantitativamente, para exsudação de óleo ou água.

Microestrutura

A microestrutura das margarinas foi avaliada através do microscópio óptico Motic (BA210E), utilizando a lente objetiva com ampliação de 40x.

Inicialmente, para confirmação da emulsão formada, foi utilizada a técnica de coloração de água, utilizando azul de metileno e coloração de lipídeos, utilizando o corante sudam III. Os corantes foram adicionados à amostra e as mesmas avaliadas no microscópio, afim de verificar as fases lipídicas e aquosas, bem como confirmar a emulsão água em óleo.

A partir de então, as amostras foram avaliadas e fotografadas no seu estado natural, sem o uso de corantes. Para essa avaliação, as amostras foram colocadas, em pequenas quantidades, em lâminas de vidro seladas com lamínulas e analisadas tanto visualmente, quanto com relação ao diâmetro das partículas/bolhas de água ao longo do tempo. Para essa avaliação quantitativa foi utilizado o software ImageJ, com as imagens na escala de 10 µm.

Análises de estabilidade lipídica: oxidação

Para a realização das análises de estabilidade lipídica, as amostras de margarina foram previamente aquecidas em estufa de esterilização e secagem (Medicate MD1.1), em uma temperatura média de 90°C, mediante testes, e filtradas em papel filtro, para que houvesse a separação de fases e pudesse ser avaliada apenas a fase oleosa da amostra.

Índice de peróxido

O índice de peróxido (IP) foi determinado por titulação iodométrica, em triplicata, na qual foi usado tiosulfato de sódio (Êxodo Científica) como titulante e amido (Êxodo Científica) como indicador, segundo a metodologia da AOCS Cd 8-53 (1990).

O IP foi calculado da seguinte maneira:

$$IP \text{ (meq O}_2\text{/kg)} = \frac{0,005 \times (\text{volume da amostra} - \text{volume do branco}) \times 1000}{\text{massa da amostra (g)}}$$

Índice de acidez

O índice de acidez (IA) foi estabelecido mediante uma titulação ácido/base das amostras usando hidróxido de potássio (KOH) (Êxodo Científica) como titulante e fenolftaleína (Êxodo Científica) como indicador, conforme as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985). A análise também foi feita em triplicata.

O IA pôde ser calculado de acordo com a fórmula:

$$IA (mg KOH/g) = \frac{56,1 \times 0,01 (\text{volume da amostra} - \text{volume do branco})}{\text{massa da amostra (g)}}$$

Valor de anisidina

O valor de anisidina (VA) foi determinado de acordo com a metodologia oficial Cd 18-90 da AOCS (2011), com modificações. A leitura também foi feita em triplicata e, para os resultados, foi utilizada a seguinte fórmula:

$$VA = 25 \times \frac{(1,2Ab - Aa)}{\text{massa da amostra (g)}}$$

Em que: Ab= absorbância da solução teste b; Aa= Absorbância da solução teste a

Cor

A coloração das margarinas deu-se instrumentalmente através do colorímetro Konica Minolta, CM-5 (Spectrophotometer CM-5), utilizando o sistema da *Commission Internationale de Eclairage*. A determinação da coloração foi baseada nas variáveis L*, a* e b*, em que L* indica a luminosidade da amostra e varia de 0 (preto) a 100 (branco), já a* e b* indicam cromaticidade, sendo que a* varia da cor verde (-) ao vermelho (+), b* varia de azul (-) ao amarelo (+). A análise realizou-se em triplicata e, dentre as condições para o teste, foi utilizado iluminante D65 e ângulo do observador de 10°.

Análise estatística

Para análise estatística dos dados coletados foi utilizada Análise de Variância (ANOVA), seguido do teste de média Skott-Knott, ambos através do software Sisvar (FERREIRA, 2008). Nos gráficos as letras maiúsculas representam a análise estatística na qual foram comparadas as amostras, individualmente, ao longo do tempo e, as letras minúsculas representam a comparação entre as formulações, dentro de cada tempo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Planejamento amostral

Na tabela 2 está apresentada a matriz do delineamento, com as variáveis independentes em valores codificados e, entre parênteses, os reais, e, as respostas obtidas convertidas em desejabilidade média.

Amostra	Amido	Cera	Azeite/OC	Desejabilidade média
1	-1 (1,8)	-1 (2,8)	-1 (36,1)	0,00
2	-1 (1,8)	-1 (2,8)	1 (53,9)	0,85
3	-1 (1,8)	1 (5,2)	-1 (36,1)	0,40
4	-1 (1,8)	1 (5,2)	1 (53,9)	0,82
5	1 (4,2)	-1 (2,8)	-1 (36,1)	0,46
6	1 (4,2)	-1 (2,8)	1 (53,9)	0,36
7	1 (4,2)	1 (5,2)	-1 (36,1)	0,53
8	1 (4,2)	1 (5,2)	1 (53,9)	0,46
9	-1,68 (0,98)	0 (4)	0 (45)	0,87
10	1,68 (5,02)	0 (4)	0 (45)	0,76
11	0 (3)	-1,68 (1,98)	0 (45)	0,65
12	0 (3)	1,68 (6,02)	0 (45)	0,81
13	0 (3)	0 (4)	-1,68 (30,03)	0,52
14	0 (3)	0 (4)	1,68 (59,97)	0,47
15	0 (3)	0 (4)	0 (45)	0,20
16	0 (3)	0 (4)	0 (45)	0,10

17	0 (3)	0 (4)	0 (45)	0,00
----	-------	-------	--------	------

Tabela 2: matriz do delineamento e desejabilidade média

Para avaliação dos dados, foi utilizada a função de desejabilidade com valor alvo “Nominal-The-Best” (NTB), na qual, espera-se que o valor da resposta, no caso, da firmeza, adesividade e consistência, atinja um determinado valor alvo, ou seja, a textura da margarina comercial, utilizada como referência (DERRINGER e SUICH, 1980 citado por COSTA et al., 2011). Essa função converte os valores obtidos na análise de textura, através do texturômetro, em valores codificados de 0 a 1. Sendo assim, quanto mais próximo de 1, melhor, uma vez que se encontra próximo à textura da margarina comercial. A textura média da margarina comercial analisada pelo texturômetro foi 0,82N.

Com os resultados obtidos, foi possível ajustar um modelo quadrático para verificação da relevância de cada uma das variáveis independentes, bem como suas interações, e, através do erro puro avaliar a qualidade do ajuste. Os coeficientes do modelo e a análise estatística (ANOVA) estão expressos nas tabelas 3 e 4, respectivamente:

	b	erro	t	p
b0	0,12	0,03	4,22	0,000464
Amido (x1)	-0,03	0,01	-2,54	0,019896
Cera (x2)	0,06	0,01	4,55	2,19e-04
Azeite/OC (x3)	0,07	0,01	5,70	1,70e-05
x1*x2	-0,03	0,02	-1,49	0,152451
x1*x3	-0,18	0,02	-10,68	1,81e-09
x2*x3	-0,05	0,02	-3,02	7,04e-03
x1²	0,20	0,01	14,16	1,51e-11
x2²	0,17	0,01	12,07	2,35e-10
x3²	0,09	0,01	6,30	4,79e-06

Tabela 3: coeficientes do modelo quadrático gerado

De acordo com os resultados expressos, é possível observar que apenas a interação entre o amido e a cera não foi significativa, a nível de 5% ($p > 0,05$). As demais variáveis e interações tiveram significância estatística, ou seja, a presença das mesmas interfere diretamente na textura da margarina ($p < 0,05$), aumentando ou diminuindo a desejabilidade.

	GL	SQ	QM	F	p-valor
Regressão	2,04	8	0,26	9,90	4,23e-06
Resíduo	0,64	25	0,03		
Falta de ajuste	0,56	6	0,09	20,58	2,27e-07
Erro puro	0,09	19	0,00		
Total	2,69	33			
R²	0,76				
R² ajustado	0,68				

Tabela 4: análise de variância (ANOVA) do modelo quadrático gerado

Nota-se, na tabela 4, que apesar da falta de ajuste significativa, o coeficiente de determinação (R^2) apresentou-se como 0,76 e a regressão foi significativa ($p < 0,05$), o que significa que o modelo descreveu relativamente bem a relação entre as variáveis independentes e dependente. Além disso, a diferença entre o R^2 e o R^2 ajustado foi de apenas 0,08, uma diferença pequena, que pode reforçar a ideia de um bom ajuste de modelo.

Diante dos resultados obtidos, pôde-se realizar uma otimização numérica para se obter formulações com desejabilidade 1, que iriam para as próximas etapas. Desta maneira, as formulações geradas para as análises subsequentes possuíram a seguinte composição:

- Formulação da margarina 1 (M1): 1,8% de amido, 4% de cera e 73,9% de azeite e OC, sendo 60% de azeite e 40% de óleo de coco.
- Formulação da margarina 2 (M2): 1,8% de amido, 5,2% de cera e 72,7% de azeite e OC, sendo 57,5% de azeite e 42,5% de óleo de coco.
- Formulação da margarina 3 (M3): 1% de amido, 5,2% de cera e 73,5% de azeite e OC, sendo 45% de azeite e 55% de óleo de coco.

Além das formulações otimizadas para as análises subsequentes, uma amostra de margarina comercial também foi avaliada a fim de instituí-la como padrão e confrontar os parâmetros de um possível novo produto com um produto já existente.

DSC

Nas figuras abaixo (figura 1 e 2) observa-se o perfil de fusão das amostras de margarina (M1, 2 e 3 e MC, a margarina comercial) e o percentual de entalpia de cada uma, de acordo com a elevação da temperatura, respectivamente. Essa análise não foi avaliada ao longo do tempo de armazenamento das margarinas.

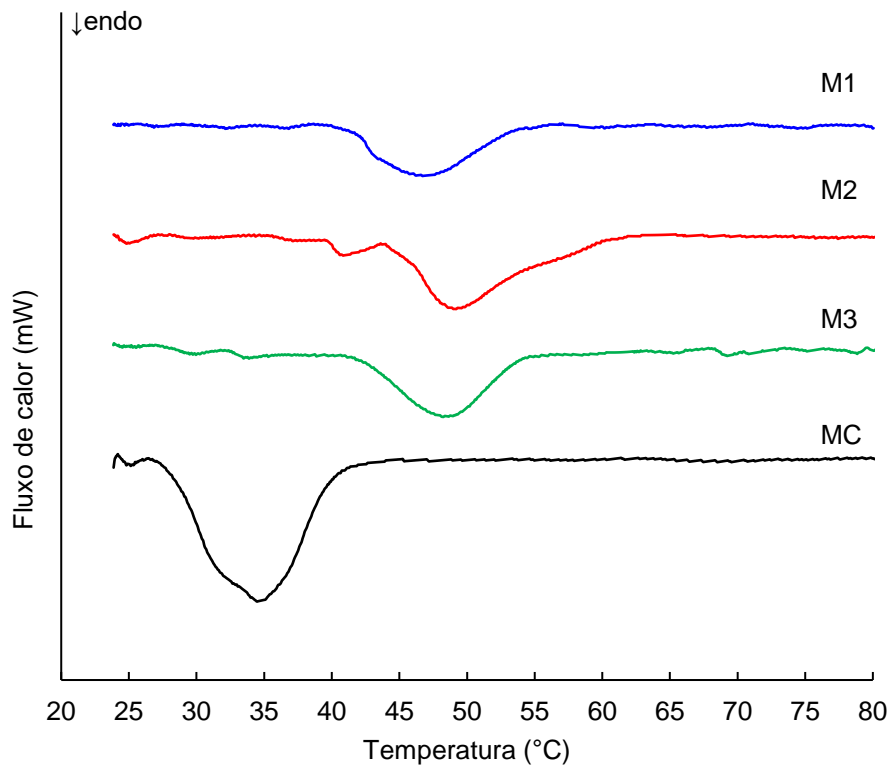


Figura 1: perfil de fusão (DSC) das amostras em mW de acordo com a temperatura

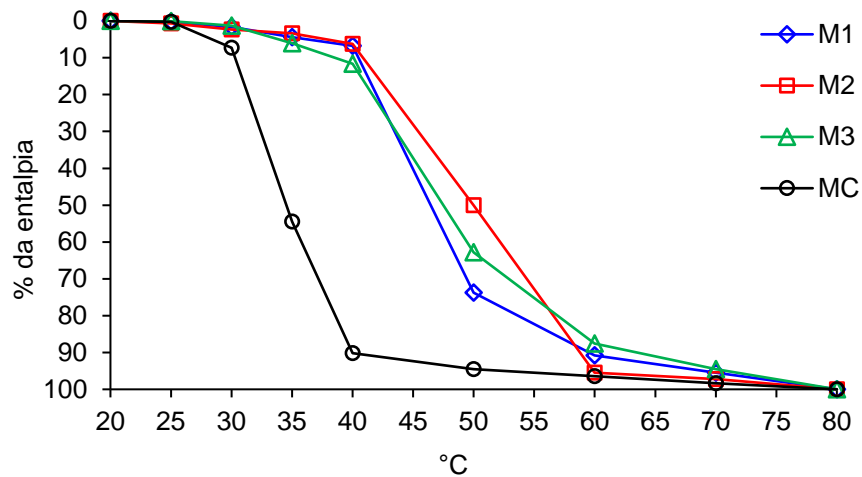


Figura 2: percentual de entalpia das amostras de acordo com a temperatura

Nesta análise, foi possível medir o perfil de fusão de acordo com a mudança de temperatura, ou seja, como as amostras absorveram calor e se fundiram, conforme o aumento da temperatura. A energia gasta para que essa fusão aconteça é o que chamamos de entalpia. Sendo assim, é possível notar, na figura 1, que a margarina comercial necessita de uma

temperatura menor para passar por esse processo, iniciando o evento de entalpia (onset) com 31,42°C, com pico máximo de 34,46°C e terminando (endset) com 39,72°C. As demais amostras manifestaram uma maior faixa de fusão, de cerca de 42-55°C. De acordo com Silva et al. (2018), esse aumento verificado pode ser em decorrência da heterogeneidade das amostras com oleogel, uma vez que apresentam diferentes componentes lipídicos, conseqüentemente, com diferentes pontos de fusão.

Formulações com oleogel apresentaram seu início de entalpia (onset) dentro de 42 a 45°C, com picos máximos de 46,69, 48,26 e 49,21°C, essas duas últimas referentes à M3 e M2, respectivamente, formulações com maiores percentuais de cera. Da mesma forma, a M1, devido ao seu teor maior de azeite de oliva e menor de cera, dentre as amostras contendo oleogéis, foi a que apresentou faixa menor de início, pico e fim do processo em questão. Yilmaz e Ogutcu (2015) encontraram picos máximos semelhantes (de 47 a 49°C) ao utilizar cera de abelha nos oleogéis estudados pelos mesmos, contudo, o máximo encontrado para a margarina comercial foi maior, cerca de 43°C.

Isso se confirma, na figura 2, ao observar que, quando a MC chega a 90% de entalpia, as outras amostras ainda estão com 10 a 20% do processo. Swan et al. (2016) afirma que todos os oleogéis, geralmente, apresentam pontos de fusão mais elevados quando comparados às gorduras da margarina comercial, devido ao maior ponto de fusão da cera que ácidos graxos saturados e *trans*.

Apesar das margarinas elaboradas com oleogel necessitarem de uma temperatura maior para se fundirem, elas apresentam um menor gasto de energia no processo, em média 2,45J/g, enquanto a comercial gasta cerca de 5,20J/g. Além disso, quando comparamos outro produto de categoria semelhante, a manteiga, sua faixa de temperatura para fusão é mais ampla que todas as avaliadas e o processo tem um gasto energético bem maior de, em média, 10,08J/g.

Assim sendo, na prática, as margarinas com oleogel, em temperatura ambiente, são mais estáveis, podendo ficar sobre a mesa, por exemplo, por um tempo maior, sendo menos susceptível ao derretimento e perda de cremosidade desejável, características essas que podem ser de amplo interesse no dia-a-dia de eventuais consumidores. Yilmaz e Ogutcu (2015), que elaboraram oleogéis como alternativas para margarinas e manteigas, inclusive utilizando azeite de oliva e cera de abelha, concluíram que os mesmos se apresentam sim, como alternativas viáveis tanto estruturalmente, quanto termicamente.

Ciclizações

As amostras submetidas à análise de ciclização foram avaliadas de maneira visual, porém, quando possível, também quantitativa no que diz respeito à quantidade de material exsudado, já que as amostras foram acondicionadas em provetas. Através da ciclização é possível analisar a vida de prateleira acelerada do produto em questão.

Na figura 3 pode-se observar a maneira com que as amostras foram armazenadas, bem como elas se mantiveram ao longo do tempo e, na figura 4, as amostras no T90 (a), ao final do experimento, em especial a margarina comercial (MC) (b).

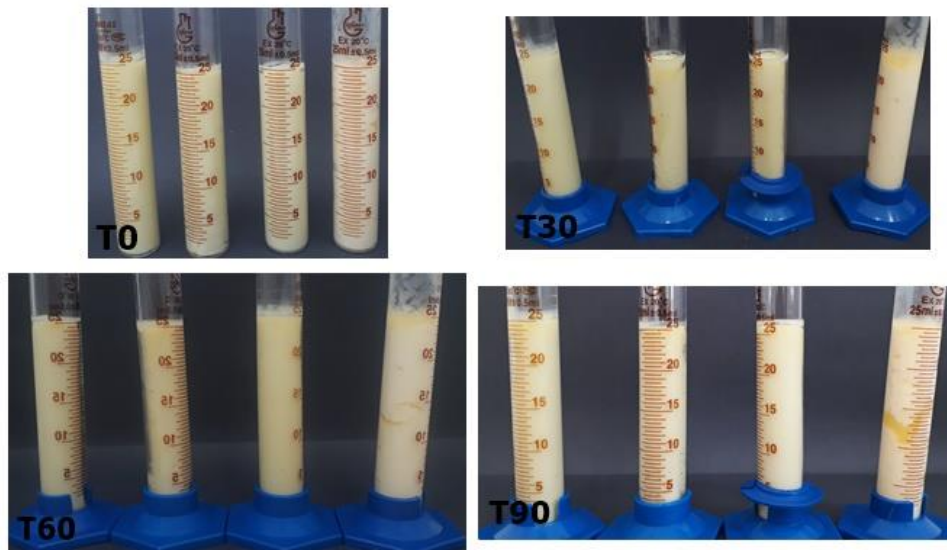


Figura 3: amostras (da esquerda para a direita: M1, M2, M3, MC) acondicionadas em provetas nos tempos inicial T0, 30, 60 e 90 dias e após a última etapa da ciclização.

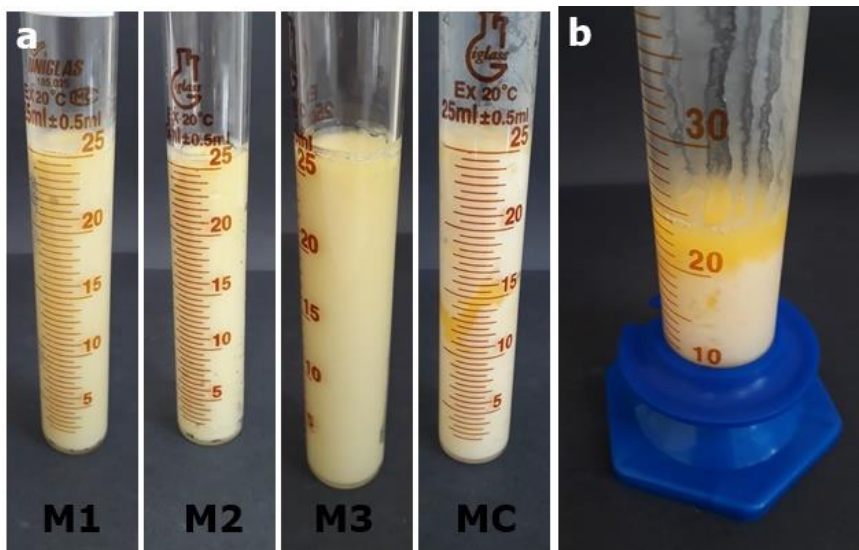


Figura 4: (a) amostras M1, 2, 3 e MC ao final do experimento (T90) e (b) amostra comercial (MC) ao final do experimento com exsudação de óleo.

Diante das imagens apresentadas observa-se uma maior instabilidade da amostra comercial padrão, uma vez que, ela apresenta uma exsudação considerável de óleo no meio e na parte superior do produto, que aumentou gradativamente gerando cerca de 4ml ao final do experimento (figura 4 - b). Além disso, a MC não retornou ao estado de origem após a última etapa de ciclização em nenhum dos tempos analisados.

O mesmo não aconteceu com as demais amostras, uma vez que não apresentaram exsudação. As amostras de margarina preparadas com oleogel, de maneira geral, após as 24h à 35°C aparentavam iniciar um processo muito pouco significativo de exsudação, até mesmo não sendo possível fazer uma análise quantitativa, entretanto, após a última etapa da ciclização, (72h à 5°C) as amostras retornavam ao seu estado inicial de origem. Esses resultados equiparam-se aos resultados apresentados na análise do perfil de fusão das margarinas, demonstrando uma maior instabilidade da margarina comercial à oscilação das temperaturas, principalmente com o decorrer do tempo, o que pôde ser observado com a ciclização.

Da mesma forma Silva et al. (2018) verificou que amostras comerciais de margarina foram menos resistentes às oscilações de temperatura, apresentando quebra de emulsão com grande exsudação de óleo e não retornando à sua estrutura inicial após as condições ideais de armazenamento serem retomadas. Neste caso, não houve quebra de emulsão, a mesma se manteve, porém com exsudação de óleo na superfície e em seu interior. Garcia et al. (2013), em seu trabalho, observou que a margarina elaborada utilizando gordura comercial, a 35°C, também tinha exsudação de óleo e isso aumentou ao longo do tempo.

Possivelmente, os oleogéis formaram uma forte rede de cristais, ou seja, proporcionaram um melhor aprisionamento de óleo através do agente estruturante e demais componentes da substância, o que evitou a separação de fases. Dessa forma, somando-se ao que foi observado no perfil de fusão das amostras, aqui, as margarinas formuladas com o oleogel se apresentam mais estáveis que a margarina comercial e, assim, pouco vulneráveis às oscilações de temperatura, como alternar o armazenamento do produto na geladeira ou fora dela. Acredita-se, portanto, que as margarinas elaboradas com os oleogéis podem ser utilizadas como uma alternativa do ponto de vista térmico.

Microestrutura

A microestrutura das moléculas de margarina foi avaliada tanto de forma qualitativa, quanto de forma quantitativa de acordo com o diâmetro médio das bolhas de água.

Inicialmente, foi necessário constatar a presença de uma emulsão, no qual bolhas/moléculas de água, que foram identificadas com pigmento azul, estão presentes no óleo / gordura, identificadas pela cor vermelha/rosada.

Nas imagens da figura 10 é possível observar as amostras, microscopicamente, ao longo do tempo. De cima para baixo estão as amostras no tempo 0 e 90 dias, respectivamente.

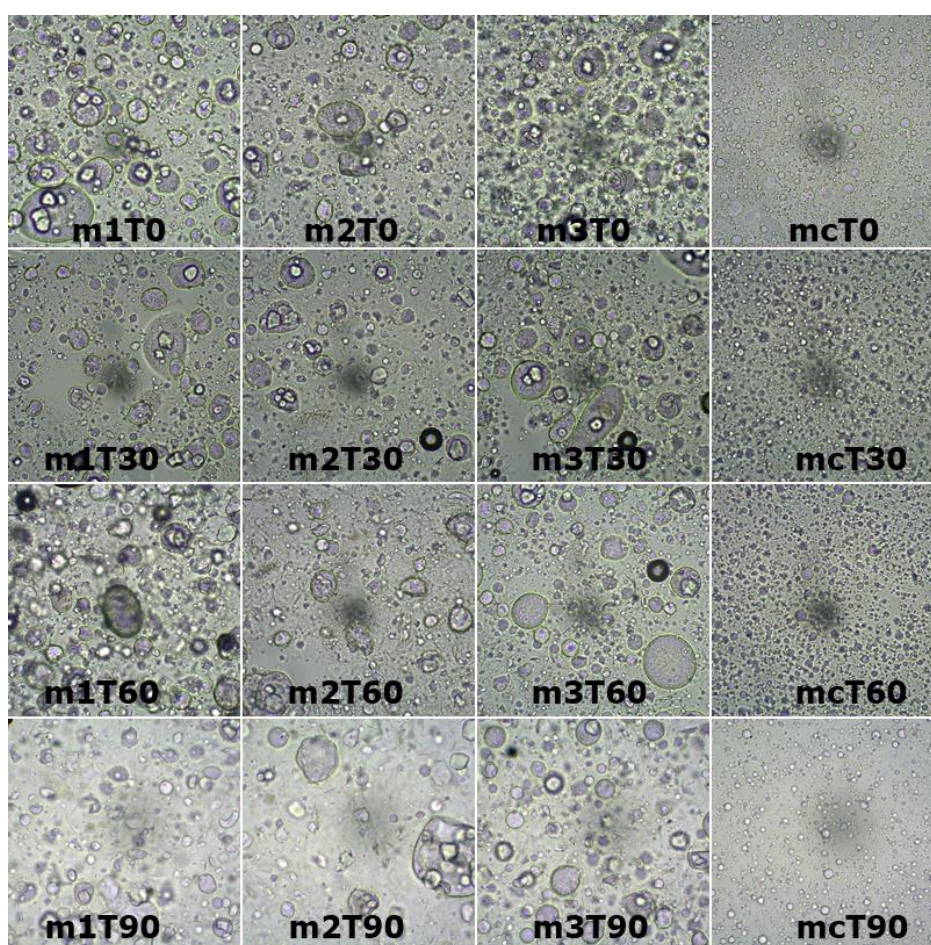


Figura 10: amostras de margarina vistas, através do microscópio, ao longo do tempo

Observa-se, inicialmente, uma grande diferença entre as formulações de margarina com oleogel em sua composição e a margarina comercial. Nesta última, existe uma maior homogeneidade das moléculas de água, elas se apresentam em tamanhos menores e também mais padronizadas, no que diz respeito à organização no espaço, isso independente do tempo. Nas M1, M2 e M3, as bolhas de água se apresentam em formatos mais irregulares, maiores e também mais dispersas no espaço visualizado. Silva et al. (2018), avaliando a microestrutura

não polarizada de suas amostras, relata uma fase aquosa desorganizada e com grandes bolhas, possivelmente de água. Isso confirma, novamente, uma maior uniformidade, inclusive estruturalmente, da amostra comercial. Entretanto, acredita-se que isso não influenciou, negativamente, na sua estabilidade ao longo do tempo, como visto nas análises térmicas e oxidativas.

Na figura 11 estão representados os diâmetros médios das bolhas de água ao longo do tempo.

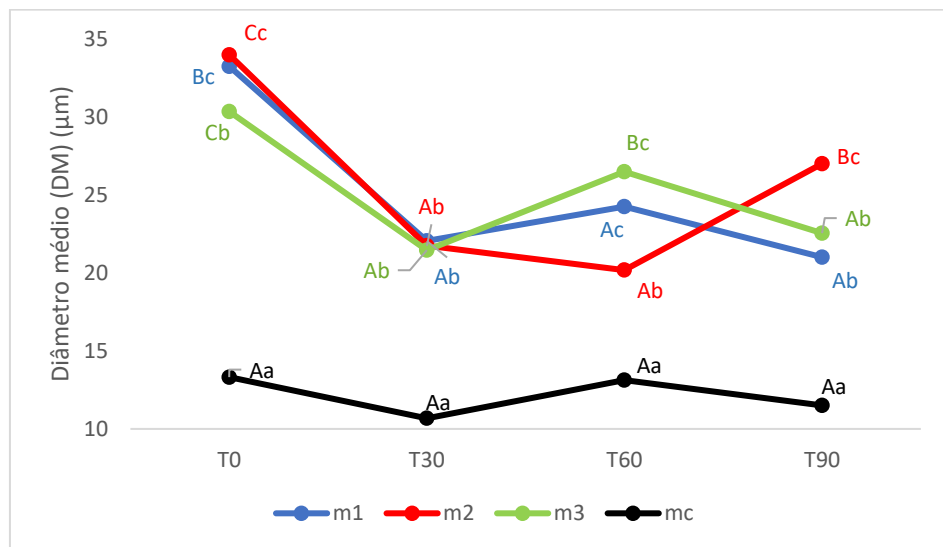


Figura 11: diâmetro médio das amostras ao longo do tempo. Letras maiúsculas representam a análise estatística da amostra, ao longo do tempo e, as letras minúsculas representam a comparação entre as formulações, dentro de cada tempo.

De maneira geral, durante todo o experimento, as amostras M1, M2 e M3 apresentaram diâmetros médios entre 20 e 34 μm , enquanto MC apresentou uma média de 12,16 μm , possivelmente em decorrência da diferença do processo de produção das margarinas. Apesar disso, as margarinas formuladas com oleogel mantiveram a emulsão estável, com textura semelhante e sem exsudação de óleo.

Tanto quando avaliadas individualmente ao longo do tempo, quanto quando avaliadas as diferentes formulações dentro de cada tempo, a amostra de margarina comercial não se diferiu estatisticamente, ela se manteve com as bolhas de água com o mesmo DM ao longo dos 90 dias, entretanto, se diferiu de todas as amostras também em todos os tempos analisados, confirmando o que foi possível ser observado visualmente nas imagens da figura 10.

As amostras formuladas com oleogel, no tempo 30 tiveram suas bolhas de água em diâmetros médios que não se diferiram estatisticamente. No mais, ao longo do tempo, as amostras alteraram seus diâmetros médios, porém, não com uma padronização. As amostras M1 e M3, ao longo do tempo, tiveram um comportamento semelhante no que diz respeito a aumentar e diminuir os diâmetros.

Apesar do exposto, mesmo sendo mais irregulares e menos homogêneas, microscopicamente, isso não fez das formulações com oleogel amostras menos instáveis, uma vez que as estruturas microscópicas podem refletir em características visíveis de forma macroscópicas, pelo contrário, como foi verificado nas análises de estabilidade térmica elas se apresentaram até mesmo mais estáveis às mudanças térmicas.

Índice de peróxido

Alimentos que apresentam, em sua composição, um alto teor de lipídeos, podem ser extremamente perecíveis, devido, principalmente à ocorrência de processos oxidativos (SILVA et al., 2010). O índice de peróxido é uma maneira de detectar a rancidez da gordura e, indica um estado de oxidação primária. Sendo assim, na indústria de alimentos isso se torna um problema, uma vez que afeta a qualidade do produto, bem como várias propriedades (SILVA et al., 2018). Segundo Yilmaz e Ogutcu (2014), o IP é um dos melhores parâmetros para avaliação da oxidação durante o armazenamento. Além disso, IP

Na figura 5 estão expressos, em valores médios, os índices de peróxidos encontrados, ao longo do tempo, avaliados nas quatro amostras.

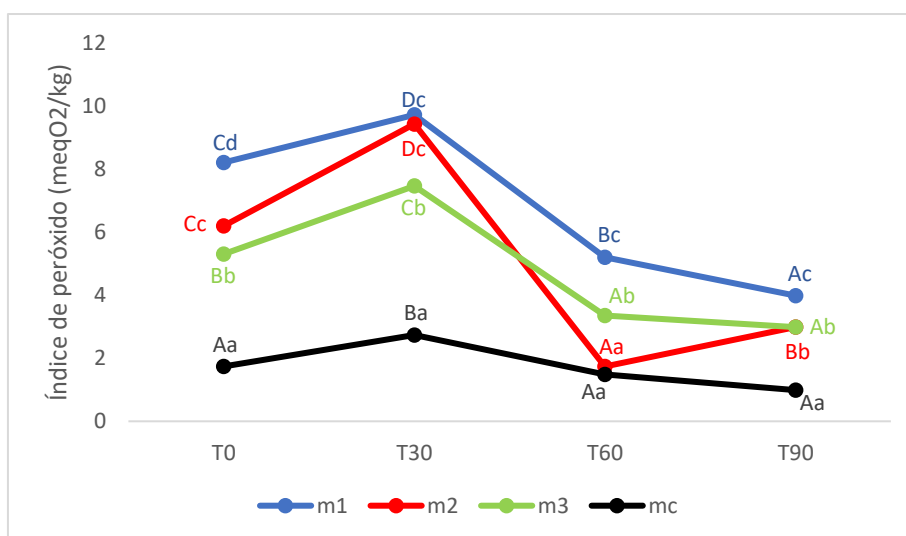


Figura 5: valores médios de índice de peróxido das amostras ao longo do tempo. Letras maiúsculas representam a análise estatística da amostra, ao longo do tempo e, as letras minúsculas representam a comparação entre as formulações, dentro de cada tempo.

A margarina comercial, exceto no T60, mostrou-se com um IP significativamente mais baixo que as demais amostras, com uma média de 1,74 meqO₂/kg, enquanto as demais margarinas variaram de 1,74 a cerca de 9,73 meqO₂/kg. Apesar de valores superiores, estão dentro do limite de tolerância previsto para azeites de oliva extra virgem, o qual exige IP menor ou igual a 20 meqO₂/kg (BRASIL, 2005; CODEX ALIMENTARIUS, 2001).

Observa-se um aumento considerável do índice nos primeiros 30 dias, principalmente das formulações com oleogel e, em seguida, uma queda nos valores, o que pode ser explicado pela ação do antioxidante neutralizando a formação desses peróxidos. É importante ressaltar que, dentre os ingredientes da margarina comercial, mais de um antioxidante é utilizado, além de alguns outros conservadores, diferentemente das formulações elaboradas neste trabalho, o qual foi utilizado apenas 1 antioxidante e nenhum conservante industrial.

Dentre as margarinas M1, 2 e 3, apesar da M1 ter iniciado o experimento com um IP mais elevado, ela chegou ao T90 com queda, diferentemente das demais que estavam mantendo ou já subindo. Assim, acredita-se que, além da intervenção do antioxidante usado na composição das margarinas, haja efeito dos compostos presentes no azeite de oliva. No estudo de Yilmaz e Ogutcu (2014), apesar de encontrarem valores bem inferiores e não encontrarem grandes mudanças nos índices de peróxido dos oleogéis durante o armazenamento, eles atribuem esse acontecimento a possibilidade de ser devido aos antioxidantes naturais presentes no azeite de oliva.

Além disso, a margarina inclui, em sua composição, água, o que pode alterar a estabilidade oxidativa durante o armazenamento (YILMAZ e OGUTCU, 2014). Quando se aplicou a análise de IP nas amostras que passaram pelo processo de ciclização, as mesmas voltaram a ter valores um pouco mais elevados, porém não tanto quanto o máximo verificado no gráfico acima., cerca de 5,77 meqO₂/kg. Apesar disso, como mencionado, mesmo que os oleogéis tenham apresentado um IP superior à margarina comercial, eles encontram-se dentro dos parâmetros aceitáveis, tendo em vista que possuem azeite de oliva extra virgem em sua composição.

Tendo em vista os resultados obtidos no IP, torna-se essencial a avaliação dos valores de anisidina a fim de avaliar o surgimento de compostos secundários e terciários.

Índice de acidez

Poucos estudos apresentam índice de acidez (IA), uma vez que a maioria deles opta pela representação da estabilidade oxidativa através do índice de peróxido. Na figura 6 estão expressos os valores dos IA das amostras ao longo do armazenamento.

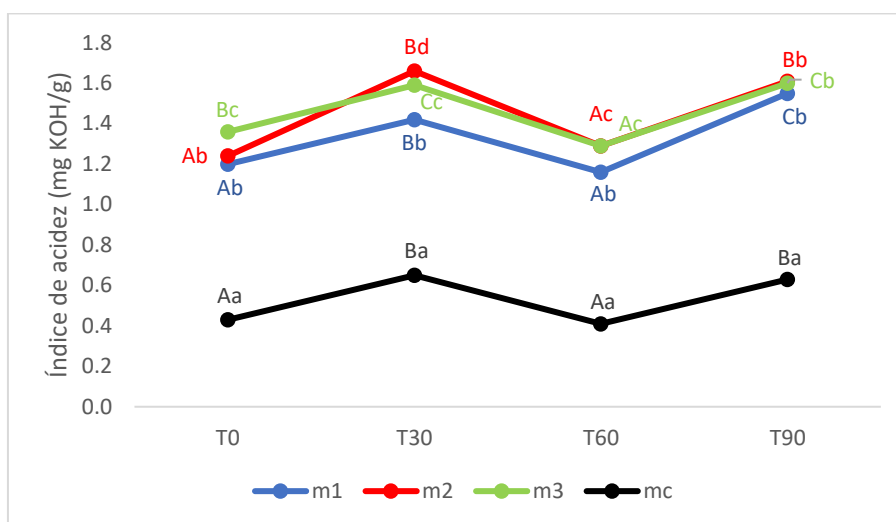


Figura 6: valores de índice de acidez das amostras ao longo do tempo. Letras maiúsculas representam a análise estatística da amostra, ao longo do tempo e, as letras minúsculas representam a comparação entre as formulações, dentro de cada tempo.

No gráfico acima observa-se que a margarina comercial se difere de todas as demais margarinas nos tempos avaliados, apresentando uma média de 0,53 mg KOH/g. As margarinas com oleogel, em determinados tempos, não se diferenciaram estatisticamente, porém todas sofrem, ao longo dos 90 dias, algumas alterações. Apesar disso os índices de acidez não tiveram picos, eles se mantiveram dentro de uma faixa de 1,20 a 1,70 mg KOH/g. Contudo, para óleos prensados a frio e não refinados o limite máximo estabelecido pela RDC 270/2005 da ANVISA é de 4 mg KOH/g. Já de acordo com o Codex Alimentarius (2001), 6,6 mg KOH/g é o valor de ácido máximo para azeites virgens. Isso coloca M1, M2 e M3, assim como na análise anterior, dentro dos parâmetros permitidos, mesmo que diferindo da referência, a amostra comercial.

Os valores médios de IA não se alteraram após as amostras passarem pelo processo de ciclização.

Valor de anisidina

A partir da degradação de lipídeos podem surgir compostos secundários e terciários, que são identificados através da análise de p-anisidina. Portanto, este é outro parâmetro importante ao se falar de estabilidade lipídica. Estão apresentados no gráfico da figura 7, as médias dos valores de p-anisidina encontrados nas amostras de margarina ao longo do tempo:

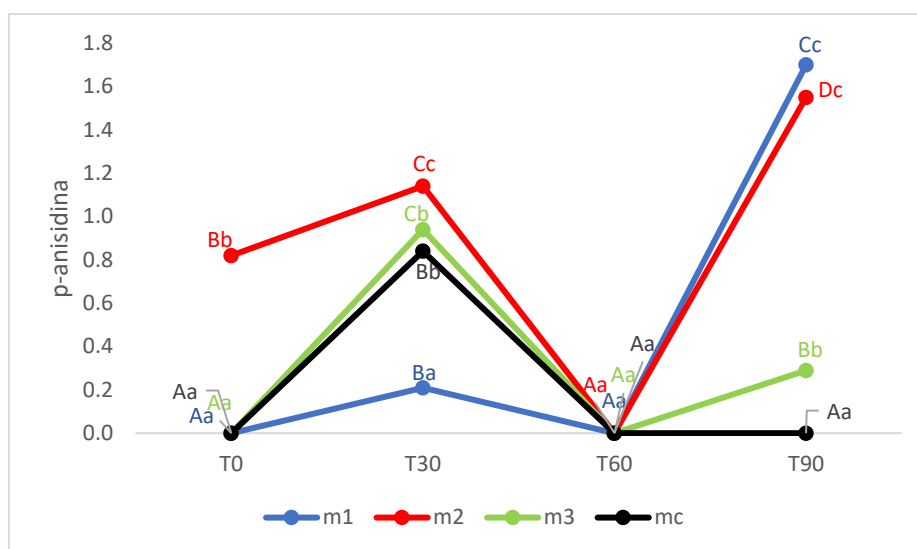


Figura 7: valores médios de p-anisidina das amostras ao longo do tempo. Letras maiúsculas representam a análise estatística da amostra, ao longo do tempo e, as letras minúsculas representam a comparação entre as formulações, dentro de cada tempo.

Os valores médios encontrados de p-anisidina ficaram entre 0 e 1,70 e, assim como visto no IP, houve uma queda nos valores de p-anisidina após o T30, levando todas as amostras ao valor 0. Isso pode ser explicado pelo fato de que o antioxidante estaria agindo e, conseqüentemente, impedindo a formação de compostos secundários e terciários, que acelerariam o processo de oxidação da margarina. Entretanto, apenas a margarina comercial, após o T60, se manteve com valor 0. A M3, formulação com menor percentual de azeite dentre as formulações com oleogel, foi a que menos apresentou elevação dos valores, após o T60.

Nas amostras que foram submetidas à ciclização foi notado uma nova queda nos valores das M1 e M2 e aumento na M3 e MC.

Cor

Atributos visuais promovem uma das primeiras impressões e características de um produto (RUPINI e NANDAGOPAL, 2015) e a cor é um deles, sendo assim, um critério importante na possível aceitação de um novo produto. A figura 8 mostra as amostras analisadas neste trabalho.

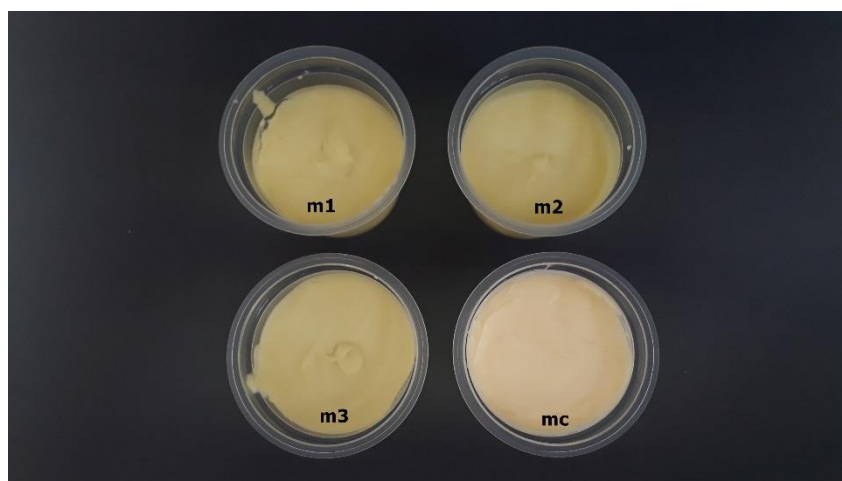


Figura 8: amostras M1, M2, M3 e MC utilizadas na análise de cor

Inicialmente, observa-se uma semelhança de cor nas amostras M1, 2 e 3, as quais se diferem da amostra comercial. Isso pôde ser melhor verificado instrumentalmente. Os gráficos a seguir, na figura 9, mostram os resultados obtidos de L^* , a^* e b^* , neles pode-se observar a diferença entre todas as amostras analisadas, bem como o seu comportamento ao longo do tempo.

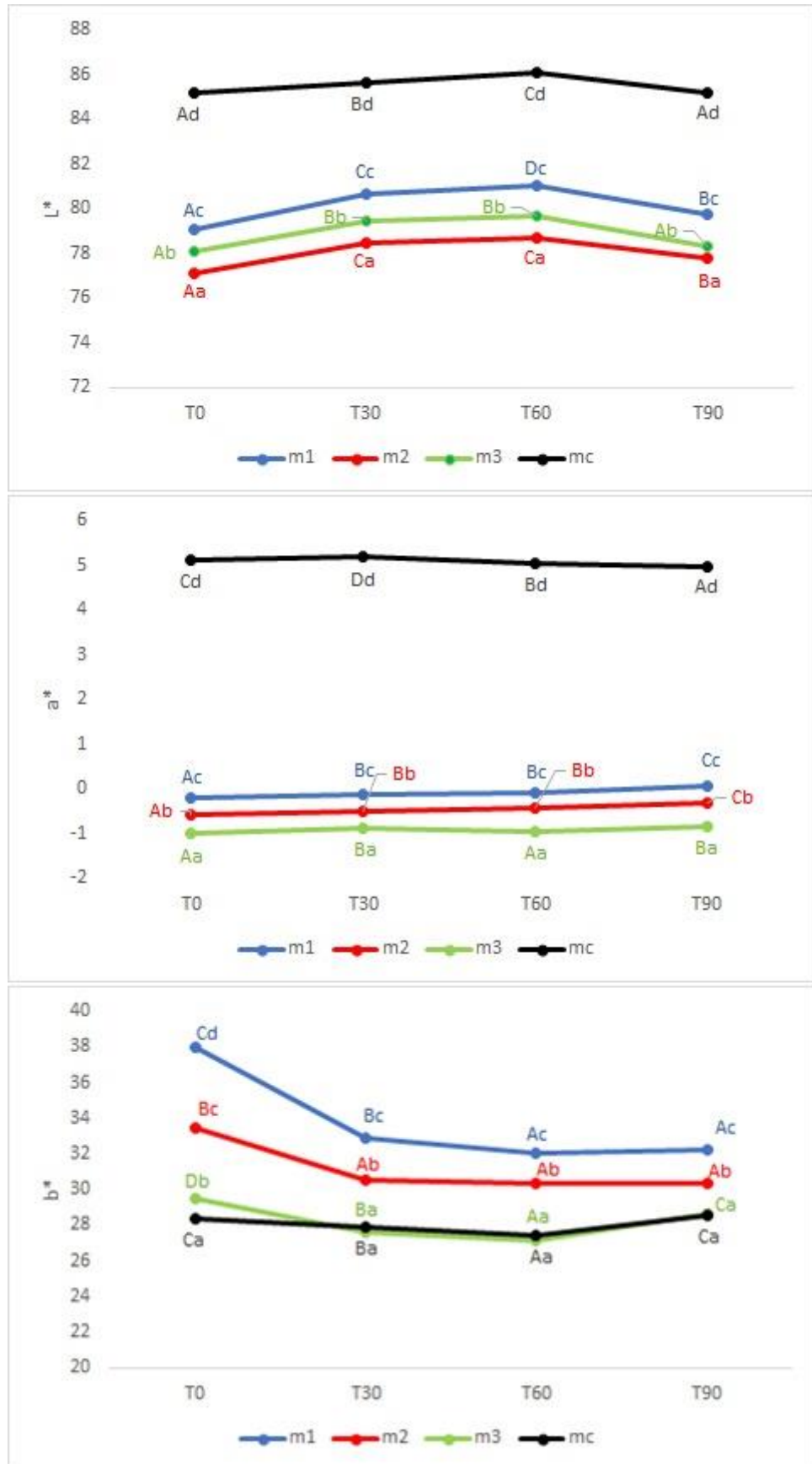


Figura 9: gráficos representando as coordenadas, de cima para baixo, L^* , a^* e b^* das amostras ao longo do tempo. Letras maiúsculas representam a análise estatística da amostra, ao

longo do tempo e, as letras minúsculas representam a comparação entre as formulações, dentro de cada tempo.

Com relação aos valores de luminosidade (L^*), estes ficaram entre 77 e 86, uma diferença aparentemente pouco expressiva entre as amostras, mas que, dentro de cada tempo, houve diferença estatística dentre todas as formulações analisadas. Ao longo do tempo, a m1 apresentou um leve aumento na luminosidade e, as demais, um aumento, depois voltaram a cair. Ainda assim, a margarina comercial apresentou uma luminosidade consideravelmente superior.

Assim como na variável luminosidade, a respeito da coordenada a^* todas as amostras diferiram-se estatisticamente umas das outras dentro de cada tempo. As margarinas preparadas com oleogel tiveram seus valores negativos, demonstrando uma tendência maior à proximidade com a cor verde, diferentemente do que ocorre com a amostra comercial, que apresenta um valor positivo e tendendo para a cor vermelha. Uma possível razão para essa diferença seja a utilização do azeite de oliva e também da cera de abelha, dedução anteriormente já feita por alguns autores (YILMAZ e OGUTCU, 2015).

Já para a coordenada b^* , verificou-se que mesmo diferindo estatisticamente, todos os valores foram positivos, entre 27 e 37, demonstrando, portanto, uma tendência para a cor amarela, fato já esperado para o produto em questão. A m2 foi a amostra que menos se alterou ao longo tempo, já a m3 praticamente esteve igual, estatisticamente à amostra comercial durante todo o experimento, no que diz respeito a b^* . Silva et al., (2018) obteve resultados semelhantes, para a coordenada b^* , em seu trabalho, mas, no que diz respeito a coordenada a^* , encontraram resultados divergentes, uma vez que todas as amostras apresentaram valores positivos.

As divergências entre as formulações com oleogel, como receberam uma quantidade fixa do corante, possivelmente se deram devido à uma imprecisão experimental ou interação dos demais componentes, que tiveram concentrações diferentes em cada formulação, podendo ter sido determinante para essas divergências também.

CONCLUSÕES

Infere-se, por conseguinte, que a produção de margarinas utilizando oleogéis a base de azeite de oliva extra virgem é viável, principalmente devido sua estabilidade térmica e oxidativa. É possível que os compostos presentes no azeite de oliva tenham sido favoráveis nos resultados obtidos na estabilidade lipídica oxidativa, uma vez que não foram obtidos valores altos de oxidação. Além disso, possivelmente os agentes estruturantes impediram a oxidação

dos componentes presentes no azeite de oliva durante tempo avaliado no estudo. Entretanto, são necessários pequenos ajustes estruturais. Quanto à atributos como a cor, os componentes utilizados alteraram pouco o que era esperado, porém, acredita-se que isso possa não interferir negativamente na avaliação do consumidor. Além disso, se faz necessária a continuidade do estudo, principalmente no que se diz respeito à caracterização sensorial, para possível aprovação dos consumidores.

Declarações de interesse: nenhuma.

Agradecimentos:

Os autores gostariam de agradecer o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERÊNCIAS

AOCS - American Oil Chemists' Society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. Champaign, USA, AOCS,1990. [AOCS Official method Cd 8-53]. 327/IV

AOCS - American Oil Chemists' Society. Method Cd 18-90. P-anisidine value. In Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. 5th ed. Champaign: AOCS, 2011.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial da União**, DF, 23 de set. de 2005.

CHAVES, K. F. Processo simplificado de fabricação de margarinas com reduzidos teores de ácidos graxos saturados utilizando a tecnologia de estruturação de óleos. Campinas, SP: [s.n.], 2014.

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

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION - FAO/WHO, Codex Alimentarius, Fats, Oils and Related Products. 2.ed. Roma: Secretariat of the Joint FAO/WHO Food Standards Programme, FAO, Roma, 2001.

COSTA, N. R.; LOURENÇO, J.; PEREIRA, Z. L. Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 107, 234-244, 2011.

DASSANAYAKE, L. S. K.; KODALI, D. R.; UENO, S.; SATO, K. Physical properties of rice bran wax in bulk and organogels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.86, p.1163–1173, 2009.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **J. Qual. Technol.**, 12, p. 214-218; 1980.

FALUDI, A. A.; IZAR, M. C. O.; SARAIVA, J. F. K.; CHACRA, A. P. M.; BIANCO, H. T.; AFIUNE Neto, A. et al. Atualização da Diretriz Brasileira de Dislipidemias e Prevenção da Aterosclerose – 2017. **Arq. Bras. Cardiologia**; 109(2Supl.1):1-76, 2017.

FDA – Final determination regarding partially hydrogenated oils. Federal Register. 2015.

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. Revista Symposium (Lavras), v. 6, p. 36-41, 2008.

GAFORIO, J. J. et al. Virgin Olive Oil and Health: Summary of the III International Conference on Virgin Olive Oil and Heal the Consensus Report, JAEN (Spain), 2018. **Nutrients**, 11, 2039; 2019.

GARCIA, R. K.; GANDRA, K. M.; BARRERA-ARELLANO, D. Development of a zero trans margarine from soybean-based interesterified fats formulated using artificial neural networks. **Grasas y Aceites**. v.64, n.5, p.521-530, out-dez, 2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1.: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. São Paulo: **IMESP**, 1985. p. 245-246.

IZAR, M. C. O. et al. Posicionamento sobre o consumo de gorduras e saúde cardiovascular – 2021. **Arq. Bras. Cardiol**. v.116; 2021.

MACH, F.; BAIGENT, C.; CATAPANO, A. L., et al. 2019 ESC/EAS Guidelines for the management of dyslipidemias: lipid modification to reduce cardiovascular risk: the task force for the management of dyslipidemias of the European Society of Cardiology (ESC) and European Atherosclerosis Society (EAS). **European Heart Journal**, v.41, p. 111-188; 2020.

NUNES, C. A.; FREITAS, M. P.; PINHEIRO, A. C. M.; BASTOS, S. C. Chemoface: a novel freeuser-friendly interface for Chemometrics. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23, 2003-2010, 2012.

OGUTCU, M.; YILMAZ, E. Oleogels of virgin olive oil with carnaúba wax and monoglyceride as spreadable products. **Grasas y Aceites**. V.65, n3; 2014. ISSN-L: 0017–3495.

PUSCAS, A.; MURESAN, V.; SOCACIU, C.; MUSTE, S. Oleogels in Food: a review of current and potential applications. **Foods**; 2020.

RUPINI, R. V.; NANDAGOPAL, R. Study on the influence of senses and the effectiveness of sensory branding. *Journal of Psychiatry, Coimbatore*, v.18, n.2, p.236; 2015.

SANTOS, R. D.; GAGLIARDIS, A. C. M.; XAVIER, H. T.; MAGNONI, C. D.; CASSANI, R.; LOTTENBERG, A. M. et al., Sociedade Brasileira de Cardiologia. I Diretriz sobre o consumo de Gorduras e Saúde Cardiovascular. **ArqBrasCardiol.**;100(1Supl.3):1-40; 2013.

SILVA, R. F.; ASCHERI, J. L. R.; SOUZA, J. M. L. Influência do processo de beneficiamento na qualidade de amêndoas de castanha-do-Brasil. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 34, n. 2, p. 445-450, 2010.

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.

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

VINTILOIU, A.; LEROUX, J. C. Organogels and their use in drug delivery – a review. *Journal of Controlled Release* 125: 179-192. 2008.

WHO (World Health Organization). Guidelines: Saturated fatty acid and trans-fatty acid intake for adults and children. Geneva: World Health Organization, 2018.

YILMAZ, E.; OGUTCU, M. Comparative analysis of olive oil organogels containing beeswax and sunflower wax with breakfast margarine. **J. of Food Science**; 2014.

YILMAZ, E.; OGUTCU, M. Oleogels as spreadable fat and butter alternatives: sensory description and consumer perception. **The Royal Society of Chemistry**, 5, 50259–50267; 2015.