



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE INGENIERÍA DE
ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

***DESARROLLO DE OLEOGELES
COMESTIBLES CON HPMC
ELABORADOS CON DISTINTOS
ACEITES. ESTRUCTURA Y
ESTABILIDAD.***

TRABAJO FIN DE MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA E
INGENIERÍA DE LOS ALIMENTOS

ALUMNO/A: **Héctor Vargas Fraile**

TUTOR/A ACADEMICO: **Amparo Quiles Chuliá**

COTUTOR/A: **Isabel Hernando Hernando**

DIRECTOR EXPERIMENTAL: **Santiago Bascuas Véntola**

Curso Académico: 2018-2019

VALENCIA, 1 de febrero de 2019

DESARROLLO DE OLEOGELES COMESTIBLES CON HPMC ELABORADOS CON DISTINTOS ACEITES. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD

Héctor Vargas Fraile, Santiago Bascuas Véntola, Isabel Hernando Hernando, Amparo Quiles Chuliá¹

RESUMEN

Existe una relación directa entre el consumo de grasas saturadas y *trans*, con un aumento del riesgo de padecer enfermedades cardiovasculares, la principal causa de muerte a nivel mundial. Conseguir su reemplazo de forma adecuada, mimetizando las propiedades de la grasa sólida (con elevado contenido en ácidos grasos saturados y *trans*) en la formulación de los alimentos, es el objetivo prioritario de muchas investigaciones. Los oleogeles se presentan como una alternativa saludable para la sustitución total o parcial de las grasas sólidas. En este trabajo, se desarrollan oleogeles comestibles a partir de tres tipos de aceite: oliva, girasol y lino, utilizando hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y goma xantana (GX) como agentes oleogelificantes y empleando dos métodos de secado: convencional y vacío. El objetivo del trabajo es evaluar las diferencias en la estructura y en la estabilidad física y oxidativa de los distintos oleogeles desarrollados. Los resultados muestran que los oleogeles de oliva y de girasol, obtenidos tanto por secado convencional como por vacío, presentan una estructura capaz de retener más del 90 % del aceite. Por otro lado, mientras que en los oleogeles de aceite de oliva la estabilidad oxidativa cumple con las recomendaciones establecidas, habría que mejorar los índices de oxidación iniciales de los obtenidos con girasol. No es factible obtener oleogeles de lino estables físicamente en las condiciones experimentales utilizadas.

PALABRAS CLAVE: Secado, oleogel, HPMC, Cryo-SEM, textura, estabilidad física, estabilidad oxidativa.

RESUM

Existeix una relació directa entre el consum de greixos saturats i *trans*, amb l'augment del risc de patir malalties cardiovasculars, la principal causa de mort a nivell mundial. Aconseguir el seu reemplaçament de forma adequada, mimetitzant les propietats dels greixos sòlids (amb un elevat contingut d'àcids greixos saturats i *trans*) en la formulació dels aliments és un objectiu prioritari de moltes investigacions. Els oleogels es presenten com una

¹ Departamento de Tecnología de Alimentos
Universitat Politècnica de València

alternativa saludable per a la substitució total o parcial dels greixos sòlids. En aquest treball es desenvolupen oleogels comestibles usant tres tipus d'oli: oliva, gira-sol i lli, utilitzant hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) i goma xantana (GX) com a agents gelificants utilitzant assecatge convencional i assecatge per buit. L'objectiu del treball és avaluar les diferències en l'estructura i l'estabilitat física i oxidativa dels diferents oleogels desenvolupats. Els resultats mostren que els oleogels d'oli i gira-sol obtinguts pels dos tipus d'assecat tenen una estructura capaç de retindre més del 90% d'oli. Mentrestant, l'estabilitat oxidativa dels oleogels d'oliva compleix les recomanacions establides, caldria millorar els índexs d'oxidació en etapes inicials dels oleogels amb gira-sol. No és factible l'obtenció d'oleogells de lli estables físicament en les condicions experimentals emprats.

PARAULES CLAU: Assecat, oleogel, HPMC, Cryo-Sem, textura, estabilitat física, estabilitat oxidativa

ABSTRACT

There is direct relationship between saturated and trans-fat intake and an increased risk of cardiovascular diseases, the main death cause in the world. Good replacement, mimicking the properties of solid fats in food formulations is one of the main goals in food research. Oleogelation is one of the alternatives currently researched to achieve partial or total fat replacement. In this work, edible oleogels are developed using three different vegetable oils: olive, sunflower and flaxseed, using hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) and xanthane gum (XG) as oleogelators using oven drying and vacuum-drying. The objective of the work is to evaluate the differences between structure and physical and oxidative stability of the developed oleogels. Results show that olive and sunflower oleogels, obtained both by oven and vacuum drying, have an oil binding capacity above 90%. While olive oil oleogels oxidative stability accomplishes with the current legislation, it would be necessary to improve sunflower oil oleogels oxidation value. It is not feasible to obtain flaxseed oil oleogels that are physically stable with the current experimentation conditions.

KEY WORDS: Drying, oleogel, HPMC, Cryo-SEM, texture, physical stability, oxidative stability

1- INTRODUCCIÓN

En la actualidad, muchos alimentos contienen en su formulación grasas sólidas, que presentan un elevado contenido en ácidos grasos saturados y *trans*, ya que les confiere una textura, sabor, firmeza y funcionalidad deseable, tanto por el consumidor como por la industria alimentaria (Edmund Daniel Co y Marangoni, 2012; Pareyt et al., 2009; Pareyt y Delcour, 2008). Sin embargo, cada vez existen más evidencias científicas de la relación que existe entre el consumo de estas grasas y el aumento del riesgo de padecer enfermedades cardiovasculares, diabetes tipo 2 o accidentes isquémicos (Estadella et al., 2013; Uauy et al., 2009). En 2010, la Organización Mundial de la Salud (*World Health Organization*, WHO) y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura (*International Food and Agriculture Organization*, FAO) recomendó limitar el consumo de grasas saturadas a valores inferiores al 10% de la ingesta calórica diaria total (FAO, 2010). Además, recientemente el máximo organismo responsable de proteger la salud pública en Estados Unidos, la Administración de Alimentos y Medicamentos (*Food and Drug Administration*, FDA) ha decidido retirar la consideración de alimento seguro (*Generally recognized as safe*, GRAS) a los aceites parcialmente hidrogenados (FDA, 2015), ya que el proceso de hidrogenación favorece la formación de ácidos grasos saturados y *trans*. Todo esto, sumado a la tendencia actual de los consumidores que demandan alimentos saludables, sin que ello comprometa a sus propiedades organolépticas, ha encaminado a la industria hacia la búsqueda de estrategias que permitan sustituir total o parcialmente las grasas saturadas y *trans* de la formulación de los alimentos. Con este fin, se han realizado numerosos estudios en los que se remplazan las grasas sólidas empleadas en la industria, por diferentes fuentes de lípidos (Kanjilal et al., 2016; Rangrej et al., 2015), hidratos de carbono (Onacik-Gür et al., 2016; Rodríguez-García et al., 2013) y proteínas (de Souza et al., 2019; Laneuville et al., 2005). Sin embargo, la sustitución parcial o total de la grasa afecta negativamente a las propiedades sensoriales y/o mecánicas de los alimentos (Biguzzi et al., 2014; Lim et al., 2010). Conseguir reemplazar de forma adecuada la grasa sólida en la formulación de los alimentos es el objetivo prioritario de muchas investigaciones.

Una alternativa saludable y novedosa para sustituir las grasas saturadas y *trans* de la alimentación podría ser el uso de oleogeles elaborados con aceites de elevada calidad nutricional. Los oleogeles son sistemas constituidos por un aceite líquido, que actúa como fase continua, inmovilizado en una red de moléculas que han sido capaces de gelificar. El proceso de formación de oleogeles u oleogelificación, precisa del uso de agentes gelificantes que sean capaces de estructurar el aceite líquido y conseguir que el oleogel obtenido tenga unas características (propiedades reológicas, viscoelásticas y de firmeza, etc.) similares a las de las grasas sólidas.

Normalmente los oleogeles tienen un contenido en aceite superior al 90 % y se han utilizado con éxito en el procesado de diferentes alimentos, por ejemplo, para reducir la cantidad de aceite de palma en cremas de chocolate (Fayaz et al., 2017) y rellenos de bombones (Doan et al., 2016); para sustituir las grasas tipo *shortening* en tartas (Pehlivanoglu et al., 2018); en la industria cárnica, para sustituir la grasa animal en hamburguesas, salchichas o patés (Gómez-Estaca et al., 2019; Moghtadaei et al., 2018; Wolfer et al., 2018) y en productos untables como quesos (Bemer et al., 2016; Park et al., 2018) o mantequilla (Yilmaz y Ögütçü, 2015). También se han realizado estudios sobre la efectividad del uso de oleogeles en procesos como la fritura (Lim et al., 2017) o en el enriquecimiento de alimentos con antioxidantes como el β -caroteno (Martins et al., 2017). Sin embargo, en todos estos trabajos se utiliza cera como agente gelificante, lo que puede generar problemas de estabilidad a largo plazo.

La hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) es un biopolímero anfifílico derivado de la celulosa y en la industria alimentaria se utiliza como aditivo estabilizante (E464). El uso de HPMC como agente oleogelificante podría presentar algunas ventajas ya que es un producto económico, seguro (GRAS) y tiene efectos beneficiosos para la salud; por ejemplo, disminuye los niveles de colesterol total y de LDL absorbidos durante la digestión (van der Gronde et al., 2016) y la respuesta glicémica postprandial (Maki et al., 2009). Existen varios métodos para el desarrollo de oleogeles, directos e indirectos. En los métodos directos el agente estructurante se incorpora directamente en la fase oleosa. En los indirectos el agente estructurante se somete a un tratamiento previo que le proporciona capacidad para interactuar con la fase oleosa (Patel y Dewnick, 2016). Debido a su elevado carácter hidrofílico, la HPMC es ineficaz estructurando aceites de forma directa, es decir mediante su dispersión en el aceite. Sin embargo, el método indirecto conocido como *emulsion-template* sí podría conferirle capacidad para estructurar aceites líquidos (Romonascanu y Mezzenga, 2006; Patel et al., 2014a, c; Patel y Dewettinck., 2015). El método *emulsion-template* consiste en hidratar primero el hidrocoloide, para después, preparar una emulsión aceite en agua (que contiene el hidrocoloide) y posteriormente eliminar el agua de la emulsión mediante secado. Como resultado, se obtiene un producto seco en el que el aceite está atrapado físicamente (Hu et al., 2016). Este producto seco se debe de someter a una homogeneización para obtener el oleogel. La adición de espesantes como la goma xantana (GX) podría favorecer la estabilidad de los oleogeles de HPMC al aumentar la viscosidad de la fase continua acuosa (Meng et al., 2018a, b; Patel et al., 2014a, b) y evitar la coalescencia de los glóbulos de aceite.

El aceite es otro factor determinante en la obtención de oleogeles de alta estabilidad, con propiedades reológicas, texturales y térmicas similares a las de las grasas sólidas. Lo ideal sería que el oleogel se elabore con un aceite vegetal nutritivo para que su contenido en ácidos grasos saturados sea bajo y esté libre de ácidos grasos *trans* (Edmund Daniel Co y Marangoni, 2012;

Rogers et al., 2009; Stortz et al., 2012). Varios tipos de aceites vegetales han sido utilizados en el desarrollo de oleogeles de HPMC: girasol (Patel et al., 2014a), soja (Meng et al., 2018a) o colza (Oh et al., 2019). Sin embargo, todavía no se han realizado estudios que comparen oleogeles de HPMC obtenidos por diferentes tipos de secados y formulados con distintos aceites vegetales.

El objetivo de este trabajo es estudiar el impacto del tipo de aceite (oliva virgen extra, girasol refinado, lino virgen) empleado en la formulación y del tipo de secado (convencional y vacío), sobre las propiedades estructurales y de estabilidad de oleogeles formulados con HPMC como agente estructurante/oleogelificante.

2- MATERIALES Y MÉTODOS

2.1- Materiales

La hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC, 4000 cps) fue suministrada por Dow Chemical Company, (Midland, MI, Estados Unidos) y la goma xantana (GX, Satiagine CX 931) por Cargill R&D (Vilvoorde, Bélgica). El agua (Bezoya, Segovia, España) y los diferentes aceites: aceite de oliva virgen extra (Hacendado, Mercadona, España), aceite refinado de girasol (Consum, España) y aceite de lino virgen (BIO CESTA, España) fueron adquiridos en supermercado.

2.2- Preparación de las emulsiones, productos secos y de los oleogeles

Las emulsiones, productos secos y oleogeles fueron preparados siguiendo el método propuesto por Patel et al., (2014a) con algunas modificaciones. En primer lugar, se dispersó 1 g de HPMC en 38,4 g de agua fría y se agitó durante 30 min. La disolución acuosa de HPMC se mantuvo en refrigeración a 8°C durante 24 h. A continuación, se añadió a la disolución de HPMC 0,6 g de goma xantana (GX) y se agitó durante 5 min, transcurridos los cuales se añadió 60 g de aceite. La mezcla se homogeneizó (Ultraturrax T18, IKA, Alemania) a 13.000 rpm durante 6 min. Se emplearon 3 tipos de aceite, oliva (O), girasol (G) y lino (L) por lo que se obtuvieron 3 emulsiones (EO, EG y EL). Cada una de estas emulsiones se secó hasta peso constante, empleando dos tipos de secado diferentes: convencional (C) a 80°C durante 10 h 30 min y vacío (V) a 60°C durante 14 h. Para obtener el oleogel, el producto seco se homogeneizó a 10.000 rpm (Ultraturrax T18, IKA, Alemania). Se obtuvieron 5 productos secos (POC, POV, PGC, PGV, PLC) que dieron lugar a 5 oleogeles (OOC, OOV, OGC, OGV, OLC). El oleogel de lino sometido a secado a vacío no se pudo obtener en las condiciones de trabajo establecidas en este proyecto, tal y como se expone en el apartado de resultados.

2.3- Propiedades estructurales

2.3.1. ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DE LAS EMULSIONES, PRODUCTOS SECOS Y OLEOGELES

Se analizó la microestructura de las emulsiones, productos secos y oleogeles por microscopía electrónica de barrido a bajas temperaturas (Cryo-SEM). Para ello las muestras se congelaron por inmersión en nitrógeno líquido y se transfirieron a una unidad criogénica (CT 15000 C, Oxford Instrument, Oxford, England) conectada a un microscopio electrónico de barrido JEOLJSM 5410 (JEOL, Tokyo, Japan). Después de fracturar, sublimar y metalizar con oro, las muestras se observaron a 15kV y a una distancia de trabajo de 15 mm.

2.3.2- ANÁLISIS DE LA TEXTURA DE LOS PRODUCTOS SECOS

El análisis de perfil de textura (TPA) se llevó a cabo en los productos secos empleando un texturómetro TA.XT.plus Texture Analyser (Stable Microsystems, Godalming, UK). Se estudiaron los parámetros de dureza, elasticidad, cohesividad, gomosidad y resiliencia. Para ello se utilizó una sonda plana de 25 mm de diámetro y se realizó un test de doble compresión con una velocidad de 5.0 mm/s antes, durante y después de la prueba. La fuerza de iniciación fue de 5.0 g y automática. El intervalo entre las dos compresiones fue de 5.0 s y el ratio de compresión del 50%.

2.4- Estabilidad de los oleogeles

2.4.1. ESTABILIDAD FÍSICA

Para estudiar la estabilidad física de los oleogeles se empleó como parámetro la capacidad de retención de aceite. Para ello se siguió el método empleado por Doan et al., (2016) con ligeras modificaciones. Se tomaron 10 g del oleogel y se situaron sobre un papel de filtro (Whatman Diámetro 110 mm, CAT N°. 1001-110, Buckinghamshire, UK) colocado en un embudo sobre un matraz Erlenmeyer y se determinó la pérdida de aceite producida a los 1, 2 y 5 días de almacenamiento a 20°C. El porcentaje de pérdida de aceite se calculó mediante la Ecuación 1.

$$\% \text{ Pérdida} = \frac{M_2 - M_1}{M_3} \times 100\% \quad (1)$$

Donde:

M1: Peso del matraz, papel de filtro y embudo sin muestra.

M2: Peso del matraz, papel de filtro y embudo con la muestra a cada uno de los tiempos.

M3: Peso de la muestra recién elaborada.

2.5- Estabilidad oxidativa

Se evaluó la estabilidad oxidativa, de los aceites sometidos a secado y también de los oleogeles recién elaborados y tras 7 días de almacenamiento a 20°C. Para ello se determinó el índice de peróxidos (IP) y la absorción específica en el ultravioleta visible (k_{232} y k_{270}). IP y k_{232} y k_{270} fueron analizados de acuerdo al método oficial AOCS 8b-90 e ISO 3656:2011, respectivamente.

2.6- Análisis estadístico

El análisis estadístico de los resultados obtenidos se realizó mediante el análisis de la varianza (ANOVA). Se calcularon las diferencias mínimas significativas (LSD) con un nivel de significación $P < 0,05$. Para ello se empleó el programa estadístico Statgraphics Centurion XVI.II (StatPoint Technologies, Inc., Warrenton, VA, Estados Unidos). Las determinaciones se realizaron por triplicado.

3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1- Microestructura

En las emulsiones elaboradas con O y G (Figura 1A y B), se observa que los glóbulos de aceite están distribuidos y atrapados en una red polimérica de HPMC, probablemente estabilizada por la adición de GX que produce un aumento de la viscosidad del sistema y protege a los glóbulos de la coalescencia. Patel et al., (2014a) observaron una estructura similar por Cryo-SEM en emulsiones elaboradas con distintas celulosas y estabilizadas con GX. En la emulsión de L (Figura 1C) también se aprecia una distribución de los glóbulos de aceite, pero ya no es tan evidente la red de HPMC, por lo que los glóbulos, en algunas zonas, empiezan a perder sus límites.

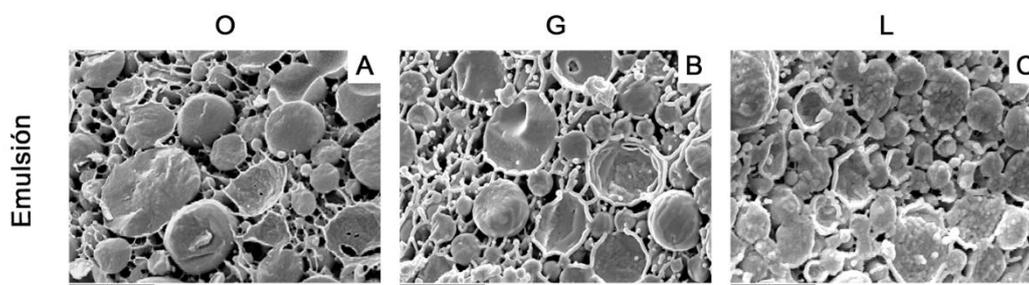


FIGURA 1. Cryo-SEM. Emulsiones elaboradas con aceite de oliva (O), aceite de girasol (G) y aceite de lino (L). 3500X.

Los productos secos obtenidos por secado convencional de las emulsiones elaboradas por O y G (Figura 2A y B) presentan una estructura en la que se observa los glóbulos de aceite individuales y separados unos de otros. Durante el proceso de secado probablemente se produce un

acercamiento entre los glóbulos, ya que al eliminar el agua, la matriz de HPMC se va estrechando y delimita o atrapa los glóbulos de grasa. Sin embargo, el producto seco obtenido a partir de la emulsión elaborada con L (Figura 2C) presenta una estructura más fusionada que los anteriores ya que, en algunas zonas, se pierden los límites entre los glóbulos de aceite; en muchas áreas el aceite no está estructurado en forma de glóbulos o éstos son irregulares y de gran tamaño. Esto podría indicar que durante el proceso de secado convencional se produce coalescencia entre los glóbulos de aceite de lino.

Los oleogeles obtenidos a partir de los productos sometidos a secado convencional presentan una estructura similar a la de los productos secos. El oleogel elaborado con aceite de oliva (Figura 2D) muestra un alto grado de estructuración con glóbulos regulares de tamaño similar. El oleogel de girasol (Figura 2E) se observa también estructurado, aunque los glóbulos presentan una forma más irregular y mayor tamaño que los del elaborado con oliva. El oleogel de lino (Figura 2F) es el que muestra un mayor grado de desestructuración ya que presenta glóbulos de gran tamaño y de forma irregular, lo que parece confirmar que el proceso de elaboración del oleogel de lino, mediante secado convencional, favorece la coalescencia de los glóbulos.

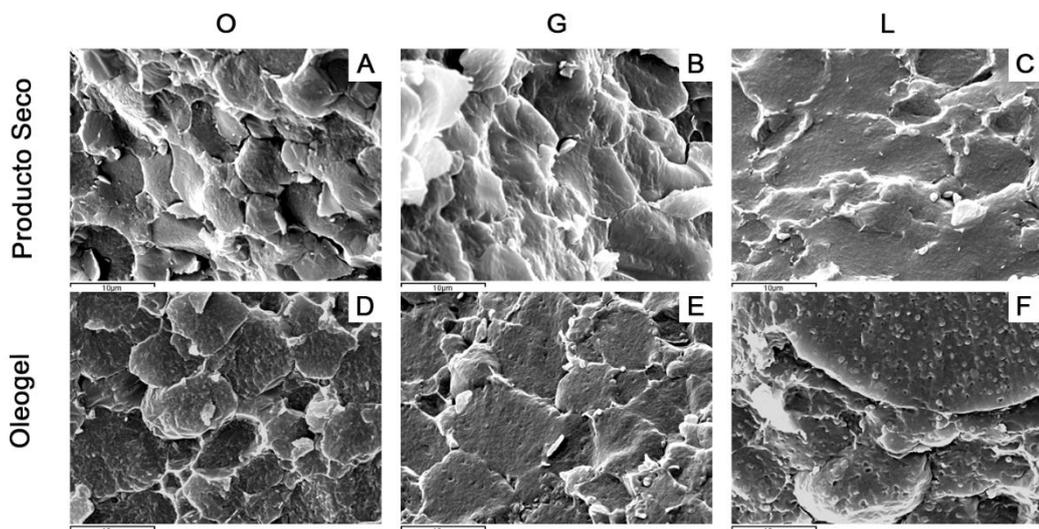


FIGURA 2. Cryo-SEM. Productos secos (A, B, C) y oleogeles (D, E, F) obtenidos por secado convencional utilizando aceite de oliva (O), aceite de girasol (G) y aceite de lino (L). 3500X.

No está claro cómo influye el grado de insaturación del aceite en la estabilidad de las emulsiones. Según algunos autores (Delgado-Pando et al., 2011) aceites con elevados índices de insaturación podrían reducir la estabilidad de la emulsión por el menor punto de fusión de los triglicéridos. Sin embargo, otros autores (Laredo et al., 2011) en sus estudios demuestran que oleogeles elaborados con etilcelulosa y aceite de lino presentan una elevada estabilidad, posiblemente porque la menor viscosidad del aceite de lino permitiría una mejor estructuración del polímero, y por otra parte, porque

la etilcelulosa, por sus características hidrofóbicas, interacciona y forma una red estable capaz de atrapar el aceite. En el caso de la utilización de HPMC, polímero de marcado carácter hidrofílico, parece que el mayor grado de insaturación produce una mayor desestructuración del sistema.

En la Figura 3 se presenta la microestructura de los productos secos y oleogeles elaborados con O y G mediante secado a vacío.

No es factible obtener oleogeles de lino secados a vacío mediante las condiciones empleadas en este trabajo. El proceso de secado a vacío produce una elevada salida y expansión de aire desde la muestra, lo que desestructura el sistema. Meng et al., (2018a, b) emplean con éxito aceite de soja para la elaboración de oleogeles de HPMC y GX mediante el método *emulsion-template* y secado a vacío. Sin embargo, no hay evidencias de oleogeles elaborados con aceites de alto grado de insaturación como el de lino, HPMC y secados a vacío. Sería interesante, no obstante, optimizar las condiciones del proceso para obtener este tipo de oleogeles.

Los productos secados a vacío y elaborados con aceite de oliva o de girasol (Figuras 3A y B) muestran una tendencia similar a la de los obtenidos por secado convencional; sin embargo, sí se observa un mayor grado de estructuración en los productos secos obtenidos a vacío que los sometidos a secado convencional, ya que en ambos productos se aprecian glóbulos de tamaño similar, distribuidos de forma homogénea, con límites muy definidos. Los correspondientes oleogeles presentan también un mayor grado de estructuración que los secados mediante el método convencional. En general, el oleogel elaborado con aceite de oliva (Figura 3C) muestra un mayor grado de estructuración que el de girasol (Figura 3D), ya que en este último se aprecian glóbulos de mayor tamaño posiblemente por fenómenos incipientes de coalescencia.

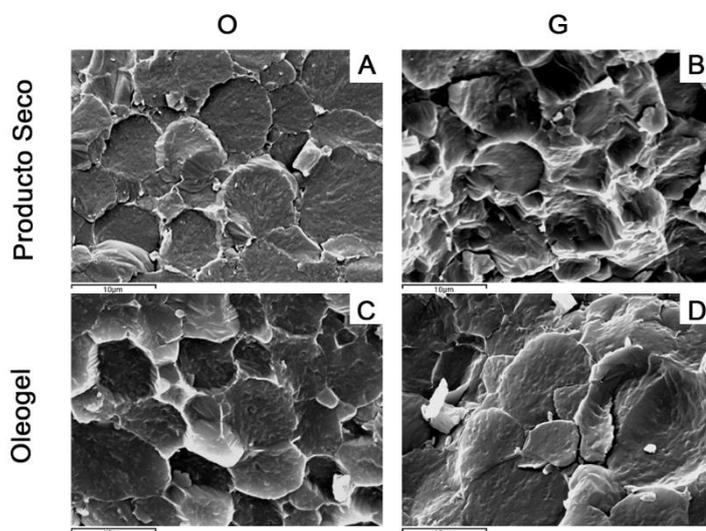


FIGURA 3. Cryo-SEM. Productos secos (A, B) y oleogeles (C y D) obtenidos por secado a vacío utilizando aceite de oliva (O) y aceite de girasol (G). 3500X.

3.2- Textura

La Tabla 1 recoge los resultados de los parámetros texturales (dureza, elasticidad, cohesividad, gomosidad y resiliencia) estudiados mediante análisis de perfil de textura (TPA) de los productos secos de aceite de oliva (POC, POV), girasol (PGC, PGV) y lino (PLC) obtenidos mediante secado convencional y a vacío. La dureza indica la fuerza de la estructura del gel y si éste es compacto. Los efectos del tipo de secado sobre la fuerza del gel son significativos, de esta forma los POC, PGC, PLC son más duros y por lo tanto más compactos que los obtenidos a vacío, POV y PGV. Si se comparan los productos obtenidos por secado convencional entre sí se puede apreciar que PLC es el que tiene los valores de dureza significativamente ($P < 0,05$) superiores. Esto coincide con los resultados obtenidos en el apartado de microestructura en los que se observa el PLC con una estructura compacta y fusionada. El secado a vacío por el contrario genera productos de menor dureza que el convencional. Probablemente la formación y expansión de burbujas de aire que se produce durante el secado a vacío genera estructuras porosas de menor compacidad. Como resultado, la elasticidad, parámetro que mide la altura que recupera la muestra durante el tiempo que transcurre entre el final de la primera compresión y el comienzo de la segunda compresión, es significativamente ($P < 0,05$) menor en los productos secados a vacío que por el método convencional.

La cohesividad es el parámetro que indica la fuerza interna de las muestras y su capacidad para resistir esfuerzos externos y mantener su propia integridad. El valor significativamente ($P < 0,05$) más alto en este parámetro es el de los productos POC y PLC, probablemente por ser estos también los productos de mayor dureza. Los productos secos obtenidos por secado a vacío presentan valores de cohesividad significativamente ($P < 0,05$) menores que los de los obtenidos por secado convencional, debido probablemente a que presentan una estructura menos compacta.

Los parámetros de gomosidad y resiliencia presentan la misma tendencia que los de dureza y cohesividad, es decir, las muestras con los mayores valores de dureza también son las que presentan los mayores valores en estos parámetros. Resultados similares fueron obtenidos por Meng et al., (2018a) en productos secados a vacío elaborados con HPMC, GX y aceite de soja mediante el método *emulsion-template*.

TABLA 1. Análisis de perfil de textura (TPA) realizado sobre el producto secado por el método convencional (C) y a vacío (V) de aceite de oliva (POC, POV), girasol (PGC, PGV) y lino (PLC).

	Dureza (g)	Elasticidad	Cohesividad	Gomosidad (g)	Resiliencia
POC	5150 ^c (1111)	0,67 ^c (0,08)	0,54 ^c (0,03)	2768 ^c (563)	0,30 ^c (0,03)
PGC	4133 ^b (820)	0,50 ^b (0,08)	0,40 ^b (0,04)	1649 ^b (375)	0,18 ^b (0,03)
PLC	6349 ^a (606)	0,70 ^c (0,08)	0,53 ^c (0,04)	3354 ^a (295)	0,34 ^a (0,03)
POV	560 ^a (93)	0,32 ^a (0,03)	0,28 ^a (0,03)	155 ^a (27)	0,096 ^a (0,015)
PGV	512 ^a (77)	0,35 ^a (0,07)	0,28 ^a (0,03)	145 ^a (30)	0,093 ^a (0,014)

Diferentes superíndices en la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($P < 0,05$).

3.3- Estabilidad física

La estabilidad física de los oleogeles está relacionada con la capacidad del oleogel para retener el aceite durante el almacenamiento. En la Figura 4 se presenta el porcentaje de pérdida de aceite de los oleogeles desarrollados en este trabajo, a los 1, 2 y 5 días de almacenamiento a 20°C.

Con lo que respecta al efecto del tiempo de almacenamiento no existen diferencias significativas ($P < 0,05$) para cada uno de los oleogeles estudiados. La mayor pérdida de aceite se produce, en todos los oleogeles, durante las primeras 24 h de almacenamiento. Esto podría deberse a una semicristalización de la red polimérica formada por la HPMC (Meng et al. 2018a) que reforzaría la capacidad de retención del aceite. Este efecto también se ha visto en diferentes formulaciones de oleogeles. Doan et al., (2016) desarrollan oleogeles de cera de abeja con aceite de salvado de arroz y los utilizan como sustitutos de rellenos de avellana y comprueban que las mayores pérdidas de aceite suceden durante las primeras 24 h, estabilizándose posteriormente debido a la cristalización parcial de la cera empleada como gelificante. Resultados similares son observados por Tavernier et al., (2018) en oleogeles de aceite de girasol con cera de abeja y proteína de soja.

Si se comparan los diferentes oleogeles entre sí, dentro de un mismo tiempo de almacenamiento, se puede apreciar, de forma general, que los elaborados con aceite de oliva y de girasol presentan mayor estabilidad física que los elaborados con lino. De hecho, el oleogel elaborado con lino, OLC, presenta una pérdida de aceite estadísticamente mayor ($P < 0,05$) que el resto de oleogeles, mientras que el oleogel OOC presenta la pérdida significativamente más baja ($P < 0,05$), aunque no existen diferencias significativas ($P > 0,05$) entre este oleogel y los OOV y OGV. Los oleogeles de aceite de oliva y girasol, como se ha visto en el apartado de microestructura están más estructurados que los elaborados con aceite de lino. Los oleogeles de lino, que presentan una estructura en la que los

glóbulos de grasa están fusionados, son también los que más fácilmente pierden aceite. Esto puede deberse a que, durante el secado convencional, probablemente la red polimérica de HPMC y GX en las condiciones empleadas no tiene suficiente capacidad para estructurar un aceite tan insaturado como es el de lino.

Aunque no existen diferencias significativas ($P > 0,05$) entre las muestras parece que el secado convencional favorece la estabilidad física del aceite de oliva y el secado a vacío la del de girasol.

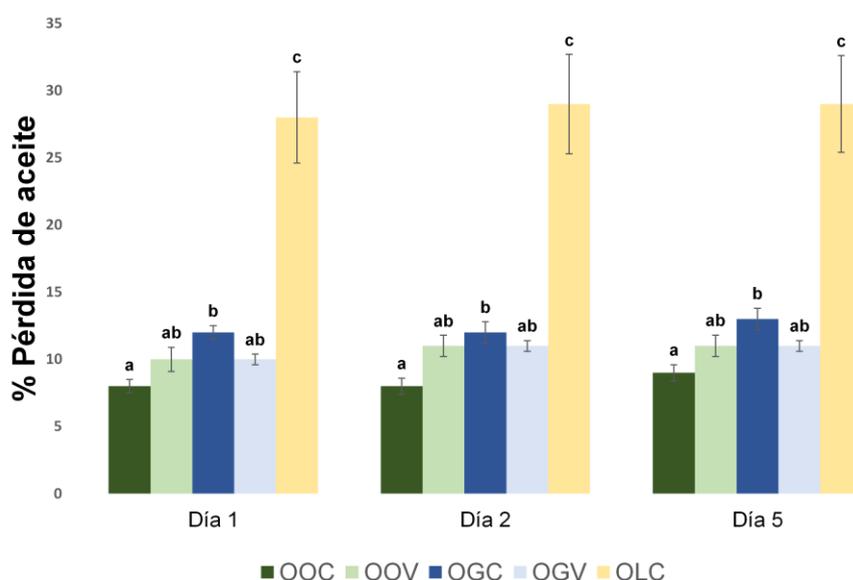


FIGURA 4. Pérdida de aceite durante el almacenamiento a 20°C de oleogeles sometidos a secado convencional (C) y a vacío (V) y elaborados con aceite de oliva (OOC, OOV), girasol (OGC, OGV) y lino (OLC).

Diferentes letras en la misma barra indican diferencias significativas entre formulaciones para el mismo tipo de almacenamiento ($P < 0,05$).

3.4- Estabilidad oxidativa

En las Figuras 5 y 6 se presentan los valores de índice de peróxidos (IP) de los aceites y oleogeles estudiados en este trabajo. IP es el parámetro más común empleado para caracterizar la estabilidad oxidativa primaria de los aceites. Generalmente el IP de los aceites frescos es menor de 10 meq kg⁻¹. El límite de aceptación en aceites vegetales oscila entre 15-20 meq kg⁻¹ (Gómez-Alonso et al., 2004, O'Keefe y Pike, 2010), cuando el valor de IP está entre 30 y 40 meq kg⁻¹ ya se perciben sabores rancios (Steele, 2004).

Los valores de IP de los aceites frescos de oliva, girasol y lino utilizados en este trabajo, son de $4,82 \pm 0,14$, $1,88 \pm 0,12$ y $3,29 \pm 0,14$ meq kg⁻¹, respectivamente. Estos valores de IP son adecuados e indican que los aceites utilizados están en buen estado. Cuando estos aceites se someten a secado convencional (C) o a vacío (V), se produce un aumento de los

valores de IP, aunque estos valores se mantienen por debajo del límite de aceptación de los aceites vegetales. Sin embargo, este aumento en los valores de IP podría indicar que los aceites han sufrido un cierto grado de oxidación primaria. El aceite de girasol secado mediante el método convencional es el que presenta los valores de IP significativamente ($P < 0,05$) superiores, mientras que cuando este aceite se seca a vacío los valores de IP son los menores. No se observan diferencias significativas ($P > 0,05$) entre los aceites OC, OV y LC.

Los aceites de oliva sometidos a secado convencional y a vacío y el de lino, no presentan diferencias significativas ($P > 0,05$) tras 7 días de almacenamiento a 20°C , tal y como se observa en los valores de IP (Figura 5). En cuanto, al aceite de girasol, tanto el sometido a secado convencional como a vacío, sí presenta valores superiores de IP ($P < 0,05$) tras el almacenamiento. Sin embargo, el secado a vacío afecta en menor grado a la estabilidad oxidativa primaria del aceite de girasol, ya que los valores de IP son inferiores ($P < 0,05$) a los del aceite de girasol secado de forma convencional.

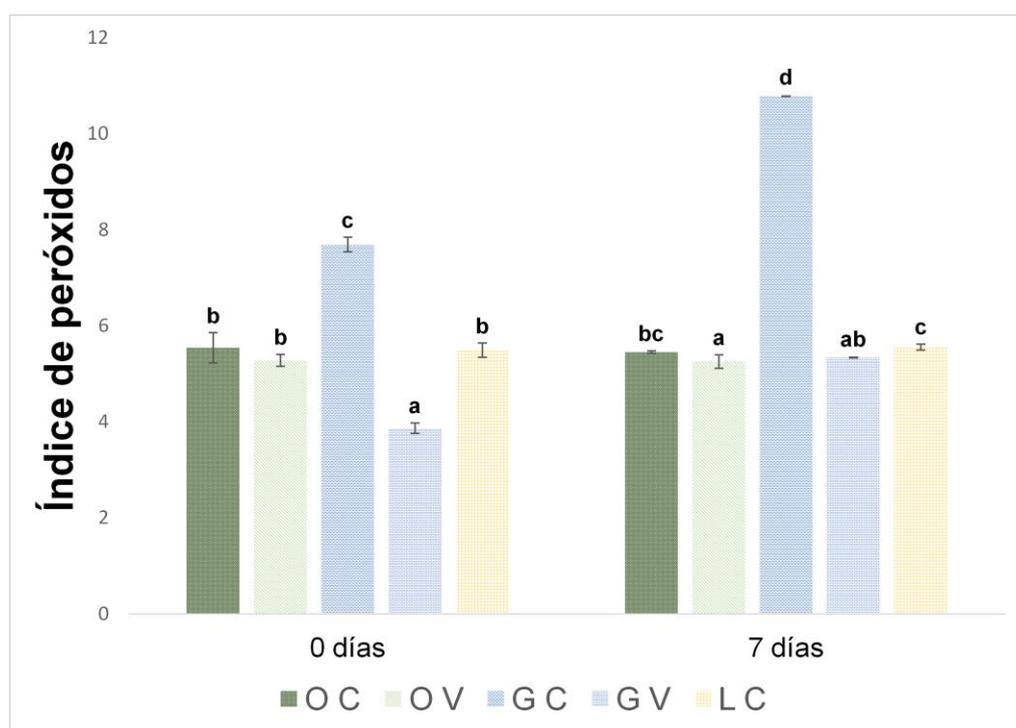


FIGURA 5. Índice de peróxidos durante el almacenamiento a 20°C de los aceites de oliva (OC, OV), girasol (GC, GV) y lino (LC), sometidos a secado convencional (C) y a vacío (V)

Diferentes letras en la misma barra indican diferencias significativas entre formulaciones para el mismo tipo de almacenamiento ($P < 0,05$).

Los oleogeles elaborados con aceite de oliva y sometidos a ambos métodos de secado (convencional y vacío), mantienen una buena estabilidad oxidativa primaria durante el almacenamiento, no presentando diferencias significativas ($P < 0,05$) entre ellas (Figura 6). En contraposición, los oleogeles elaborados con aceite de girasol y lino y sometidos a secado convencional presentan elevados valores de IP, aunque están dentro de los límites de aceptación ($15-20 \text{ meq kg}^{-1}$). Parece que el proceso de secado convencional junto con la elaboración del oleogel favorecen la oxidación de estos aceites. Sin embargo, los oleogeles de girasol secados a vacío presentan una buena estabilidad oxidativa, durante el almacenamiento.

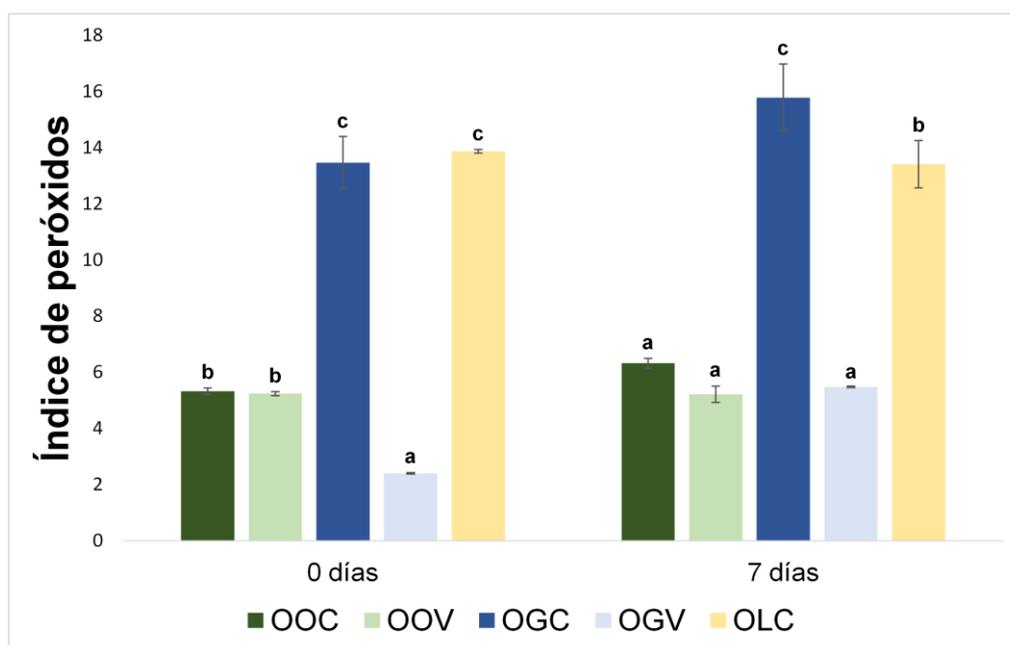


FIGURA 6. Índice de peróxidos durante el almacenamiento a 20°C en oleogeles sometidos a secado convencional (C) y a vacío (V) y elaborados con aceite de oliva (OOC, OOV), girasol (OGC, OGV) y lino (OLC).

Diferentes letras en la misma barra indican diferencias significativas entre formulaciones para el mismo tipo de almacenamiento ($P < 0,05$).

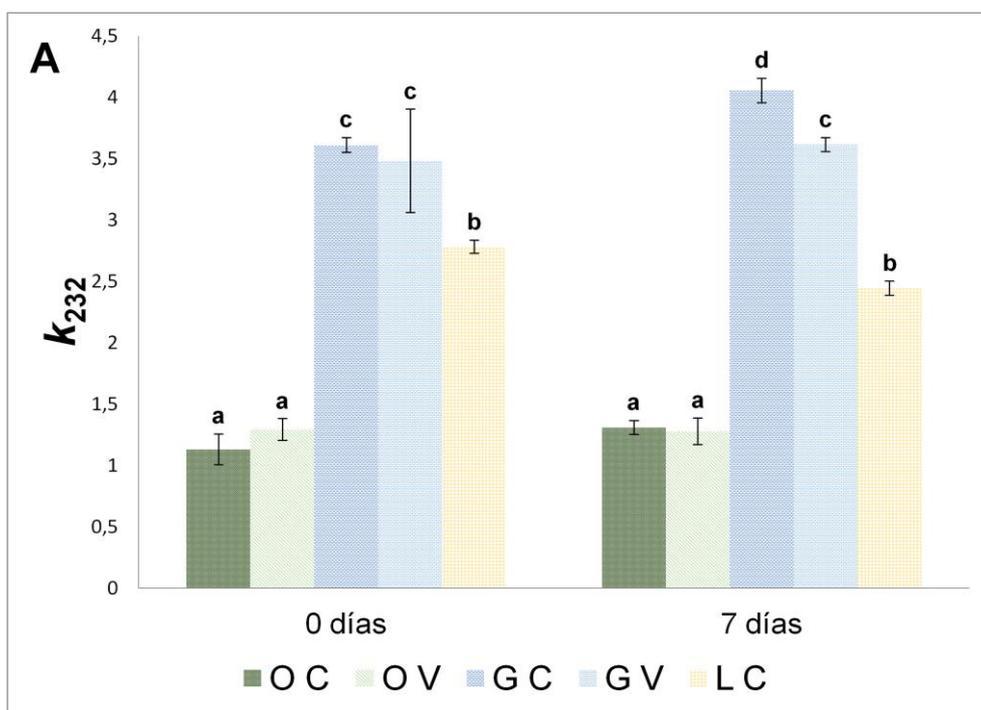
El coeficiente de extinción UV (k) específico a 232 nm y 270 nm se basa en la lectura de dienos y trienos conjugados, los cuales tienen un máximo de absorbancia a 232 nm y 270 nm, respectivamente. En la Figura 7 y Figura 8 se pueden observar los valores de absorción específica en el ultravioleta visible (k_{232} y k_{270}) medidos para los diferentes aceites y oleogeles sometidos a secado convencional y a vacío.

Los valores de absorción específica en el ultravioleta visible (k_{232} y k_{270}) que indican el grado de oxidación secundaria en los aceites frescos de O, G y L se muestran en la Tabla 2. La legislación para el aceite de oliva virgen extra establece un valor máximo de 2,5 a 232 nm y de 0,22 a 270 nm (Reglamento EC 61/2011). No se han encontrado límites establecidos en otros aceites vegetales.

TABLA 2. Absorción específica en el ultravioleta visible (k_{232} y k_{270}) de aceite de oliva (O), girasol (G) y lino (L).

	232 nm	270 nm
O	1,060 (0,046)	0,046 (0,015)
G	3,40 (0,279)	3,511 (0,137)
L	2,459 (0,267)	0,450 (0,049)

En la Figura 7A se muestran los valores de k_{232} y k_{270} de los diferentes aceites sometidos a secado. El aceite de oliva mantiene una buena estabilidad oxidativa durante el almacenamiento y presenta valores de estos parámetros por debajo de los límites establecidos en la legislación. Los aceites de girasol y lino sometidos a secado presentan valores superiores de estos parámetros pero que se mantienen estables a lo largo del almacenamiento. El aceite de girasol es el que presenta los valores más elevados de k_{232} y k_{270} probablemente porque durante el proceso de refinado del aceite se generan dienos y trienos conjugados (Abbas y Baeten, 2016).



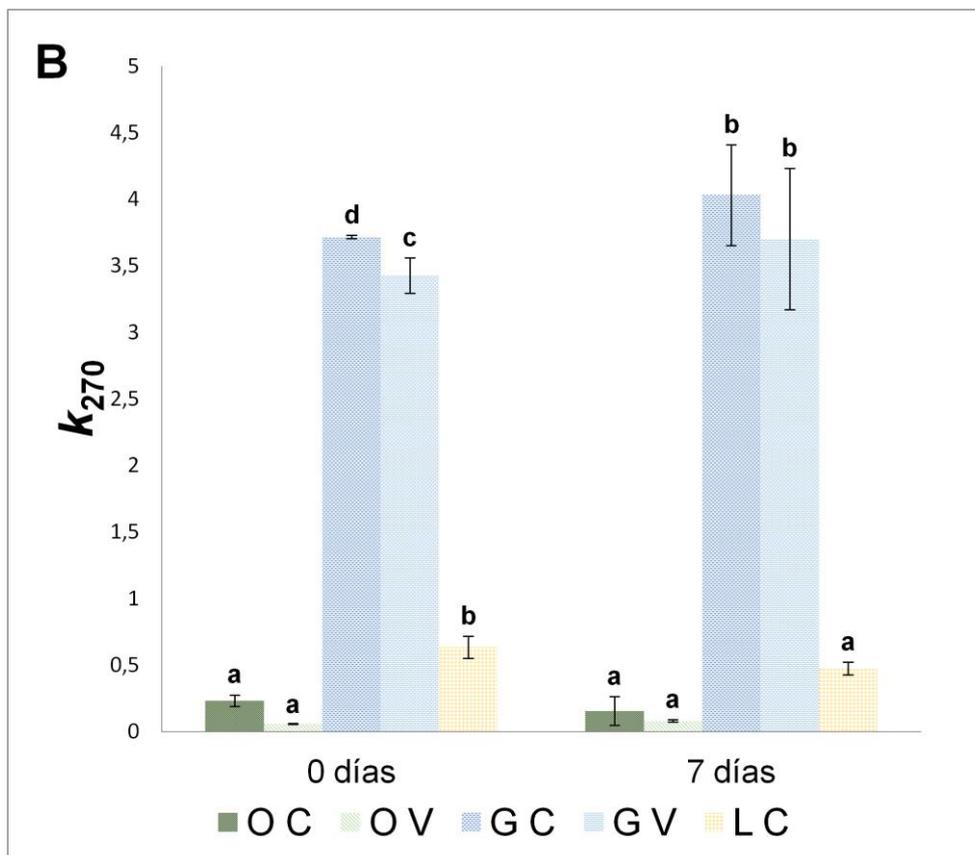


FIGURA 7. Absorción específica en el ultravioleta visible (k_{232} y k_{270}) durante el almacenamiento a 20°C de los aceites de oliva (OC, OV), girasol (GC, GV) y lino (LC), sometidos a secado convencional (C) y a vacío (V)

Diferentes letras en la misma barra indican diferencias significativas entre formulaciones para el mismo tipo de almacenamiento ($P < 0,05$).

Los oleogel elaborados con aceite de oliva y sometidos a métodos de secado convencional y vacío, no presentan altos valores de dienos y trienos conjugados, cumpliendo con los parámetros legislativos (Reglamento EC 61/2011). Estos valores, además, se mantienen estables a lo largo del almacenamiento. Los oleogel de lino presentan valores intermedios en estos parámetros y también se mantienen constantes a lo largo de los 7 días de almacenamiento. Los oleogel elaborados con aceite de girasol, independientemente del método de secado, presentan los valores significativamente ($P < 0,05$) más elevados de k_{232} y k_{270} , pero estos valores no sufren grandes variaciones durante el almacenamiento. En general, todos los oleogel presentan una buena estabilidad oxidativa durante 7 días de almacenamiento. El oleogel elaborado con aceite de girasol muestra valores iniciales de dienos y trienos conjugados más elevados probablemente debido a que es un aceite refinado.

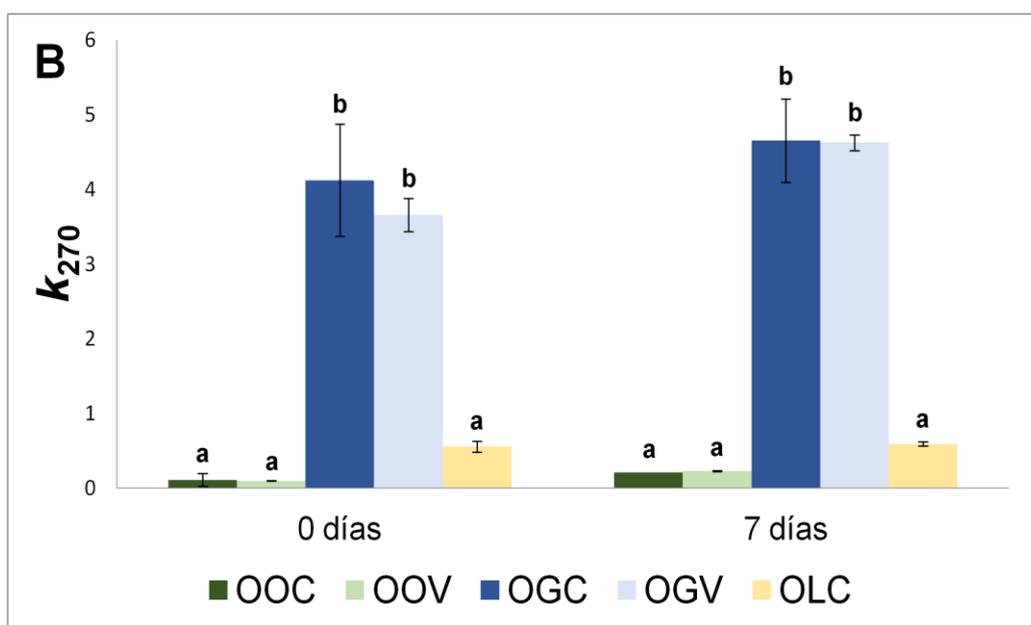
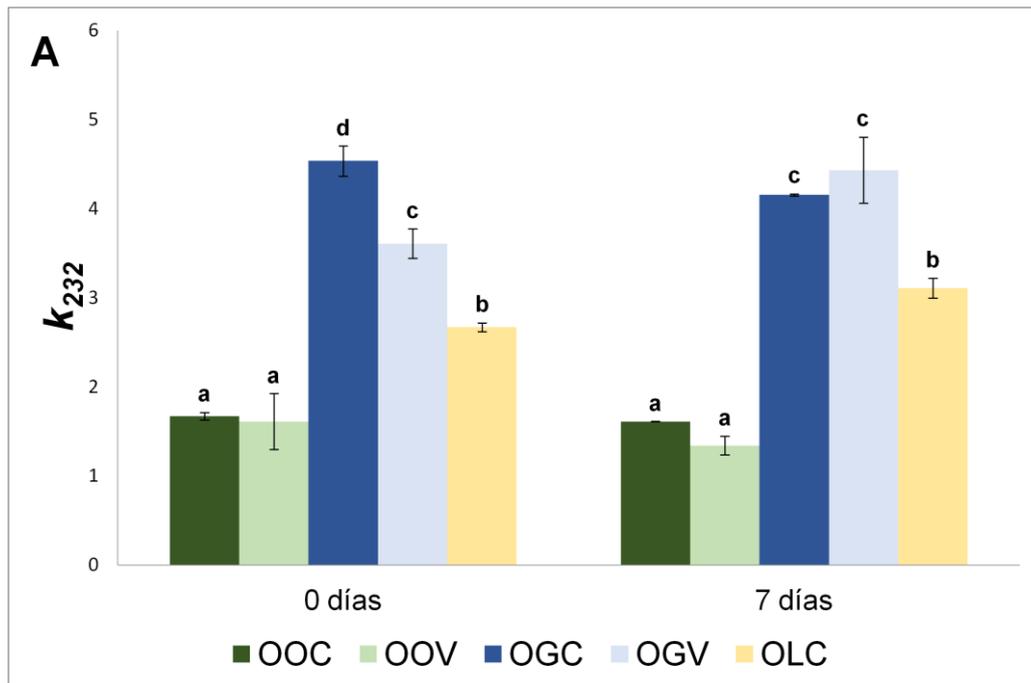


FIGURA 8. Valores de absorción específica en el ultravioleta visible (k_{232} y k_{270}) de oleogeles sometidos a secado convencional (C) y a vacío (V) y elaborados con aceite de oliva (OOC, OOV), girasol (OGC, OGV) y lino (OLC).

Diferentes letras en la misma barra indican diferencias significativas entre formulaciones para el mismo tipo de almacenamiento ($P < 0,05$).

4- CONCLUSIONES

Resulta factible desarrollar oleogeles de aceite de oliva y de girasol utilizando HPMC y goma xantana como agentes estructurantes, tanto utilizando la técnica de secado convencional como el secado a vacío. Sin embargo, los oleogeles desarrollados con lino mediante secado convencional resultan tener una estructura poco organizada, con glóbulos de grasa en coalescencia, lo que produce una falta de estabilidad física durante el almacenamiento. La obtención de oleogeles de aceite de lino usando secado a vacío, no es factible en las condiciones experimentales. Todos los oleogeles de oliva y lino desarrollados presentan valores de estabilidad oxidativa (primaria y secundaria) dentro de los límites aceptados. No obstante, es necesario llevar a cabo medidas encaminadas a mejorar los índices de estabilidad oxidativa de los oleogeles de girasol.

5- REFERENCIAS

- Abbas, O., & Baeten, V. (2016). Advances in the Identification of Adulterated Vegetable Oils. In *Advances in Food Authenticity Testing* (pp. 519-542).
- AOCS Official Method Cd 8b-90. (2011). In: *Official methods and recommended practices of the AOCS*. Urbana, IL: AOCS Press.
- Berner, H. L., Limbaugh, M., Cramer, E. D., Harper, W. J., & Maleky, F. (2016). Vegetable organogels incorporation in cream cheese products. *Food Research International*, 85, 67-75.
- Biguzzi, C., Schlich, P., & Lange, C. (2014). The impact of sugar and fat reduction on perception and liking of biscuits. *Food Quality and Preference*, 35, 41-47.
- de Souza Paglarini, C., Martini, S., & Pollonio, M. A. R. (2019). Using emulsion gels made with sonicated soy protein isolate dispersions to replace fat in frankfurters. *LWT*, 99, 453-459.
- Delgado-Pando, G., Cofrades, S., Rodríguez-Salas, L., & Jiménez-Colmenero, F. (2011). A healthier oil combination and konjac gel as functional ingredients in low-fat pork liver pâté. *Meat science*, 88(2), 241-248.
- Doan, C. D., Patel, A. R., Tavernier, I., De Clercq, N., Van Raemdonck, K., Van de Walle, D., ... & Dewettinck, K. (2016). The feasibility of wax-based oleogel as a potential co-structurant with palm oil in low-saturated fat confectionery fillings. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(12), 1903-1914.
- EC Commission Regulation No. 61/2011 (2011)
- Edmund Daniel Co, and Alejandro G. Marangoni. "Organogels: An alternative edible oil-structuring method." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 89.5 (2012): 749-780.

- Estadella, D., da Penha Oller do Nascimento, C., Oyama, L. M., Ribeiro, E. B., Damaso, A. R., & de Piano, A. (2013). Lipotoxicity: effects of dietary saturated and transfatty acids. *Mediators of inflammation*, 2013.
- Fayaz, G., Goli, S. A. H., Kadivar, M., Valoppi, F., Barba, L., Calligaris, S., & Nicoli, M. C. (2017). Potential application of pomegranate seed oil oleogels based on monoglycerides, beeswax and propolis wax as partial substitutes of palm oil in functional chocolate spread. *LWT-Food Science and Technology*, 86, 523-529.
- Food and Drug Administration [FDA], (2015). *Final determination regarding partially hydrogenated oils (removing tranfat)*. Visto el 20 de Enero de 2019; <https://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/foodadditivesingredients/ucm449162.htm>
- Gómez-Alonso, S., Mancebo-Campos, V., Desamparados Salvador, M., & Fregapane, G. (2004). Oxidation kinetics in olive oil triacylglycerols under accelerated shelf-life testing (25–75° C). *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106(6), 369-375.
- Gómez-Estaca, J., Herrero, A. M., Herranz, B., Álvarez, M. D., Jiménez-Colmenero, F., & Cofrades, S. (2019). Characterization of ethyl cellulose and beeswax oleogels and their suitability as fat replacers in healthier lipid pâtés development. *Food Hydrocolloids*, 87, 960-969.
- Hu, Z., Marway, H. S., Kasem, H., Pelton, R., & Cranston, E. D. (2016). Dried and redispersible cellulose nanocrystal Pickering emulsions. *ACS Macro Letters*, 5(2), 185-189.
- ISO 2011. Animal and vegetable fats and oils. Determination of ultraviolet absorbance expressed as specific UV extinction. International Organization for Standardization, Geneva (ISO 3656)
- Joint, F. A. O. (2010). Fats and fatty acids in human nutrition. Report of an expert consultation, 10-14 November 2008, Geneva.
- Kanjilal, S., Shanker, K. S., Rao, B. V. S. K., Indrani, D., Reddy, S. R. Y., Prasad, R. B. N., & Lokesh, B. R. (2016). Application of low calorie hypocholesterolemic structured lipid as potential bakery fat. *International Food Research Journal*, 23(2).
- Laneville, S. I., Paquin, P., & Turgeon, S. L. (2005). Formula optimization of a low-fat food system containing whey protein isolate-xanthan gum complexes as fat replacer. *Journal of food science*, 70(8), s513-s519.
- Laredo, T., Barbut, S., & Marangoni, A. G. (2011). Molecular interactions of polymer oleogelation. *Soft Matter*, 7(6), 2734-2743.
- Lim, J., Inglett, G. E., & Lee, S. (2010). Response to consumer demand for reduced-fat foods; multi-functional fat replacers. *Japan Journal of Food Engineering*, 11(4), 147-152.
- Lim, J., Jeong, S., & Lee, S. (2017). Evaluation of soybean oil-carnauba wax oleogels as an alternative to high saturated fat frying media for instant fried noodles. *LWT-Food Science and Technology*, 84, 788-794.
- Maki, K. C., Reeves, M. S., Carson, M. L., Miller, M. P., Turowski, M., Rains, T. M., ... & Wilder, D. M. (2009). Dose-Response Characteristics of High-Viscosity Hydroxypropylmethylcellulose in Subjects at Risk for the Development of Type 2 Diabetes Mellitus. *Diabetes technology & therapeutics*, 11(2), 119-125.
- Martins, A. J., Cerqueira, M. A., Cunha, R. L., & Vicente, A. A. (2017). Fortified beeswax oleogels: effect of β -carotene on the gel structure and oxidative stability. *Food & function*, 8(11), 4241-4250.

- Meng, Z., Qi, K., Guo, Y., Wang, Y., & Liu, Y. (2018a). Effects of thickening agents on the formation and properties of edible oleogels based on hydroxypropyl methyl cellulose. *Food Chemistry*, 246, 137-149.
- Meng, Z., Qi, K., Guo, Y., Wang, Y., & Liu, Y. (2018b). Macro-micro structure characterization and molecular properties of emulsion-templated polysaccharide oleogels. *Food Hydrocolloids*, 77, 17-29.
- Moghtadaei, M., Soltanizadeh, N., & Goli, S. A. H. (2018). Production of sesame oil oleogels based on beeswax and application as partial substitutes of animal fat in beef burger. *Food Research International*, 108, 368-377.
- Oh, I., Lee, J., Lee, H. G., & Lee, S. (2019). Feasibility of hydroxypropyl methylcellulose oleogel as an animal fat replacer for meat patties. *Food Research International*.
- Onacik-Gür, S., Żbikowska, A., Kapler, E., & Kowalska, H. (2016). Effect of barley β -glucan addition as a fat replacer on muffin quality. *Acta scientiarum polonorum. Technologia alimentaria*, 15(3).
- O'Keefe, S. & Pike, O in Food Analysis, ed. S. S. Nielsen, Springer, US, 2010, ch. 14, pp. 239–260.
- Pareyt, B., & Delcour, J. A. (2008). The role of wheat flour constituents, sugar, and fat in low moisture cereal based products: a review on sugar-snap cookies. *Critical reviews in food science and nutrition*, 48(9), 824-839.
- Pareyt, B., Talhaoui, F., Kerckhofs, G., Brijs, K., Goesaert, H., Wevers, M., & Delcour, J. A. (2009). The role of sugar and fat in sugar-snap cookies: Structural and textural properties. *Journal of Food Engineering*, 90(3), 400-408.
- Park, C., Bemer, H. L., & Maleky, F. (2018). Oxidative Stability of Rice Bran Wax Oleogels and an Oleogel Cream Cheese Product. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 95(10), 1267-1275.
- Patel, A. R., Cludts, N., Bin Sintang, M. D., Lewille, B., Lesaffer, A., & Dewettinck, K. (2014a). Polysaccharide-based oleogels prepared with an emulsion-templated approach. *ChemPhysChem*, 15(16), 3435-3439.
- Patel, A. R., Cludts, N., Sintang, M. D. B., Lesaffer, A., & Dewettinck, K. (2014b). Edible oleogels based on water soluble food polymers: preparation, characterization and potential application. *Food & function*, 5(11), 2833-2841.
- Patel, A. R., & Dewettinck, K. (2015). Comparative evaluation of structured oil systems: Shellac oleogel, HPMC oleogel, and HIPE gel. *European journal of lipid science and technology*, 117(11), 1772-1781.
- Patel, A. R., & Dewettinck, K. (2016). Edible oil structuring: an overview and recent updates. *Food & function*, 7(1), 20-29.
- Patel, A. R., Rajarethinem, P. S., Cludts, N., Lewille, B., De Vos, W. H., Lesaffer, A., & Dewettinck, K. (2014c). Biopolymer-based structuring of liquid oil into soft solids and oleogels using water-continuous emulsions as templates. *Langmuir*, 31(7), 2065-2073.
- Pehlivanoglu, H., Ozulku, G., Yildirim, R. M., Demirci, M., Toker, O. S., & Sagdic, O. (2018). Investigating the usage of unsaturated fatty acid-rich and low-calorie oleogels as a shortening mimetics in cake. *Journal of Food Processing and Preservation*, e13621.
- Rangrej, V., Shah, V., Patel, J., & Ganorkar, P. M. (2015). Effect of shortening replacement with flaxseed oil on physical, sensory, fatty acid and storage characteristics of cookies. *Journal of food science and technology*, 52(6), 3694-3700.

- Rodríguez-García, J., Laguna, L., Puig, A., Salvador, A., & Hernando, I. (2013). Effect of fat replacement by inulin on textural and structural properties of short dough biscuits. *Food and Bioprocess Technology*, 6(10), 2739-2750.
- Rogers, M. A., Wright, A. J., & Marangoni, A. G. (2009). Oil organogels: the fat of the future?. *Soft Matter*, 5(8), 1594-1596.
- Romoscanu, A. I., & Mezzenga, R. (2006). Emulsion-templated fully reversible protein-in-oil gels. *Langmuir*, 22(18), 7812-7818.
- Steele, R. (Ed.). (2004). *Understanding and measuring the shelf-life of food*. Woodhead Publishing.
- Stortz, T. A., Zetzi, A. K., Barbut, S., Cattaruzza, A., & Marangoni, A. G. (2012). Edible oleogels in food products to help maximize health benefits and improve nutritional profiles. *Lipid Technology*, 24(7), 151-154.
- Tavernier, I., Doan, C. D., Van der Meeren, P., Heyman, B., & Dewettinck, K. (2018). The Potential of Waxes to Alter the Microstructural Properties of Emulsion-Templated Oleogels. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(3), 1700393.
- Uauy, R., et al. "WHO Scientific Update on trans fatty acids: summary and conclusions." *European Journal of Clinical Nutrition* 63.S2 (2009): S68.
- van der Gronde, T., Hartog, A., van Hees, C., Pellikaan, H., & Pieters, T. (2016). Systematic review of the mechanisms and evidence behind the hypocholesterolaemic effects of HPMC, pectin and chitosan in animal trials. *Food chemistry*, 199, 746-759.
- Wolfer, T. L., Acevedo, N. C., Prusa, K. J., Sebranek, J. G., & Tarté, R. (2018). Replacement of pork fat in frankfurter-type sausages by soybean oil oleogels structured with rice bran wax. *Meat science*, 145, 352-362.
- Yılmaz, E., & Öğütçü, M. (2015). Oleogels as spreadable fat and butter alternatives: Sensory description and consumer perception. *RSC Advances*, 5(62), 50259-50267.