

Efecto del periodo de almacenamiento de oleogeles de aceite de girasol común sobre su comportamiento térmico y deterioro oxidativo

Effect of storage period of common sunflower oil oleogels on their thermal behaviour and oxidative deterioration

Efeito do período de armazenamento dos oleogeles comuns de óleo de girassol no seu comportamento térmico e deterioração oxidativa

 **JIMENA LÁZARO** (1)

 **NADIA SEGURA** (1)

 **NATALIA MARTÍNEZ** (1)

 **BRUNO IRIGARAY** (1)

(1) Área Grasas y Aceites, Departamento Ciencia y Tecnología de Alimentos, Facultad de Química, Universidad de la República. Montevideo, Uruguay

RECIBIDO: 9/3/2023 → APROBADO: 18/4/2023 ✉ birig@fq.edu.uy

RESUMEN

Los oleogeles son especialmente importantes ya que pueden ser empleados como reemplazo de materiales grasos para uso alimentario, aunque su utilización queda condicionada por su vida útil. En este marco, se estudiaron las propiedades térmicas de los oleogeles de aceite de girasol común (AG) con ceras de abeja (CA) y de carnauba (CC) como estructurantes, a distintas concentraciones, por calorimetría diferencial de barrido, y el deterioro oxidativo a temperatura ambiente en función del tiempo de almacenamiento. De acuerdo con los termogramas de fusión de los oleogeles, el aumento de la concentración de estructurante provocó un incremento en las temperaturas de pico. Los rangos asociados a la temperatura de desestructuración variaron entre 26.3 y 60.8 °C, y 35.9 y 86.1 °C, mientras que las entalpías correspondientes variaron desde 1.5 a 6.5 J/g y 3.3 a 13.3 J/g para CA y CC, respectivamente. Los resultados de los parámetros asociados al deterioro oxidativo de los oleogeles con CC fueron los más elevados. Ello indica que los oleogeles con CA tienen una mayor resistencia a la oxidación y, por ende, mayor estabilidad oxidativa. En conclusión, los oleogeles estudiados solo podrían ser utilizados en alimentos con una vida útil menor a 6 meses.

Palabras clave: ceras, estructuración, estabilidad.

ABSTRACT

Oleogels are particularly important as they can be used as a replacement for fatty materials for food use, although their use is conditioned by their shelf life. In this context, thermal properties of sunflower oil (AG) oleogels with beeswax (CA) and carnauba wax (CC) as structurants at different concentrations were studied by differential scanning calorimetry, and their oxidative deterioration at room temperature as a function of storage time. According to oleogels melting thermograms, the increase of the structurant concentration caused an increase in the peak temperatures. The ranges associated with the destructuring temperature were between 26.3 and 60.8 °C and 35.9 and 86.1 °C while the corresponding enthalpies ranged from 1.5 to 6.5 J/g and 3.3 to 13.3 J/g for CA and CC, respectively. The results for oxidative deterioration were higher for the CC oleogels. This indicates that CA oleogels have a higher resistance to oxidation and thus higher oxidative stability. In conclusion, the oleogels studied could only be used in foods with a shelf life of less than 6 months.

Keywords: waxes, structuring, stability.

RESUMO

Os oleogeles são particularmente importantes porque podem ser utilizados como substitutos de materiais gordos para uso alimentar, embora a sua utilização esteja condicionada pelo seu prazo de validade. Neste contexto, as propriedades térmicas dos oleogeles de óleo de girassol (AG) com cera de abelha (CA) e cera de carnaúba (CC) como estruturantes em diferentes concentrações foram estudadas por calorimetria diferencial de varrimento, e a sua deterioração oxidativa à temperatura ambiente (20 °C) em função do tempo de armazenamento. De acordo com os termogramas de fusão dos oleogeles, o aumento da concentração estruturante provocou um aumento das temperaturas de pico. Os intervalos associados à temperatura de desestruturação situavam-se entre 26,3 e 60,8 °C, e 35,9 e 86,1 °C enquanto as entalpias correspondentes variaram de 1,5 a 6,5 J/g e 3,3 a 13,3 J/g para CA e CC, respectivamente. Os resultados para a deterioração oxidativa foram mais elevados para os oleogeles CC. Isto indica que os oleogeles CA têm uma maior resistência à oxidação e, portanto, uma maior estabilidade oxidativa. Em conclusão, os oleogeles formados só poderiam ser utilizados em alimentos com prazo de validade inferior a 6 meses.

Palavras-chave: cera, estruturação, estabilidade.

INTRODUCCIÓN

Los geles son formulaciones semisólidas conformadas por dos componentes básicos, un componente líquido (solvente) y un agente gelificante (o estructurante) que se caracteriza por su capacidad para generar una red tridimensional en el seno del líquido. Los geles se forman típicamente mediante el "atrapamiento" de la fase de solvente dentro de la red 3D del agente gelificante. Se denomina organogel al gel donde el líquido es un

solvente orgánico apolar (Shakeel et al., 2019), y oleogel a un tipo de organogel donde el líquido es un aceite. Por lo tanto, los oleogeles son materiales que parecen sólidos y que reológicamente se comportan como tales, aunque una gran parte de su contenido permanece líquido (más del 90 % es aceite). Son anhidros, termorreversibles, mantienen su forma y son materiales viscoelásticos estructurados por redes supramoleculares tridimensionales de moléculas de oleogelante unidas entre sí (Doan et al., 2015). La oleogelación se genera mediante la dispersión del oleogelante en el aceite en caliente hasta obtener su solubilidad total, seguida por el enfriamiento del sistema por debajo de cierta temperatura a la cual el oleogelante desarrolla una fase sólida en el aceite (Dassanayake et al., 2011).

Conocer el comportamiento de los oleogeles desde el punto de vista de la estabilidad oxidativa es de gran importancia cuando se plantea su uso en productos alimentarios, ya que se debe asegurar la calidad de los alimentos. Es de esperar que los oleogeles se oxiden a menor velocidad que un aceite almacenado debido a que el aceite contenido se encuentra atrapado en una red de estructurante (Hwang et al., 2018). En este sentido, Sobolev et al. (2022) reportaron que el uso de cera de abeja como estructurante para la preparación de oleogeles puede mejorar su estabilidad oxidativa. Otros autores han reportado que los compuestos minoritarios presentes en los agentes estructurantes pueden ser promotores de un incremento en la estabilidad oxidativa de los oleogeles (Luo et al., 2019; Giacintucci et al., 2018). Además, algunos de estos componentes minoritarios contribuyen a la estabilidad estructural durante la formación de los oleogeles (Martins et al., 2022; Gaudino et al., 2019).

De esa manera, en este trabajo se propone como objetivo el estudio de las propiedades térmicas y oxidativas de los oleogeles formulados con aceite de girasol común y ceras de abeja y carnauba utilizadas a diferentes concentraciones, en función del tiempo de almacenamiento (6 meses) a temperatura ambiente (20 °C).

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de oleogeles y determinación de la concentración crítica de oleogelante

Se prepararon 10 gramos de mezclas de aceite de girasol común refinado (AG) de origen comercial (COUSA) con ceras de abeja (CA) y carnauba (CC) suministradas por Sigma-Aldrich, Alemania. Para ello se pesó una cantidad de aceite en un tubo de 22 mL sellado y luego se agregó la cantidad necesaria de cera, de tal forma de alcanzar porcentajes máxicos desde 1.0 % hasta 5.0 %. Se colocó en estufa a 90 °C y se agitó para homogeneizar la mezcla hasta la completa disolución de la cera. La mezcla homogeneizada se dejó en reposo a temperatura ambiente (20 ± 2 °C) durante 24 horas. Luego de transcurrido el tiempo de reposo, el tubo se invirtió para observar si su contenido deslizaba por la pared o no (Sagiri et al., 2015; Blake y Marangoni, 2014). La concentración crítica es la mínima concentración de cera a la cual la mezcla no desliza por las paredes del tubo.

Preparación de oleogeles para el estudio de las propiedades térmicas y oxidativas

Una vez determinada la concentración crítica del agente estructurante, se establecieron distintas concentraciones de CA y CC para la preparación de los oleogeles.

La preparación se realizó mediante el método descrito anteriormente, agregando cantidades de agente estructurante al aceite en concentraciones de 2.0, 4.0 y 6.0 % m/m para CA, y 3.0, 5.0 y 7.0 % para CC. Posteriormente, se retiró de la estufa y se dejó en reposo a 20 ± 2 °C durante un período de tiempo de 6 meses.

Propiedades térmicas

Para el análisis térmico se pesaron aproximadamente 35 mg de oleogel fundidos en cápsulas de aluminio y posteriormente se analizaron en un DSC Shimadzu 60A Plus. Las muestras se fundieron en el DSC a 100 °C para borrar la memoria cristalina. Luego fueron enfriadas hasta 5 °C a -10 °/min para después llegar a los -50 °C a la máxima velocidad alcanzada por el DSC, permaneciendo a dicha temperatura durante 30 minutos. Finalmente se calentaron a una velocidad de 5 °/min hasta los 100 °C.

Composición en ácidos grasos

El aceite se derivatizó a sus ésteres metílicos según la técnica IUPAC 2.301 (IUPAC, 1987) mediante metilación a temperatura ambiente con KOH-metanol 2 N. Posteriormente, los ésteres metílicos de los ácidos grasos se analizaron mediante cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo marca Shimadzu, modelo 2014, equipado con una columna SP2560 (100 metros de largo, 0.25 mm de diámetro y 0.20 µm de espesor de film), y con un detector de ionización de llama. La identificación de los ácidos grasos se realizó utilizando una mezcla estándar de 37 ésteres metílicos de ácidos grasos suministrada por Sigma-Aldrich (FAME mix, C4-C24). El programa de temperatura utilizado fue el siguiente: un plateau inicial de 90 °C durante 2 minutos, seguido por un calentamiento empleando una rampa lineal de 20 °/min hasta alcanzar 175 °C, permaneciendo a dicha temperatura durante 35 minutos; y finalmente un calentamiento utilizando una rampa lineal de 15 °/min hasta alcanzar los 240 °C, permaneciendo a dicha temperatura durante 25 minutos. La inyección fue de 1 µL en modalidad split (relación 1:50), el gas portador fue nitrógeno, la temperatura del inyector fue de 260 °C, y el detector de ionización de llama (FID) se termostató a 340 °C.

Valor de peróxidos

El valor de peróxidos se determinó utilizando el método oficial de AOCS Cd 8-53 (American Oil Chemists' Society, 1990). Las determinaciones se realizaron por triplicado y se informó el promedio correspondiente.

Coeficientes de extinción en el UV (K232 y K270)

Los coeficientes de extinción se determinaron con un espectrofotómetro Shimadzu UVmini-1240 a las longitudes de onda de 232 nm y 270 nm mediante el método oficial COI/T20 Doc N° 19 (Consejo Oleícola Internacional, 2019). Las determinaciones se realizaron por triplicado y se informó el promedio correspondiente.

Análisis estadístico

Los resultados obtenidos correspondientes al valor de peróxidos y a los coeficientes de extinción en el UV fueron analizados mediante el programa Infostat versión 2020 (Di Rienzo et al., 2020) para el cálculo del valor medio y el análisis de varianza (LSD Fischer) con un nivel de confianza de 95 %.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se observa en la Tabla 1, el aceite de girasol estudiado presentó un contenido elevado en ácidos grasos poliinsaturados y monoinsaturados, por lo que se esperaba que tuviera un bajo punto de fusión.

TABLA 1. Composición en ácidos grasos del aceite de girasol.

Ácido graso	Contenido (%)
14:0	0.1
16:0	5.7
16:1 n-7 <i>cis</i>	0.1
18:0	3.5
18:1 n-9 <i>cis</i>	42.1
18:2 n-6 <i>cis</i>	46.7
20:0	0.3
18:3 n-3 <i>cis</i>	0.3
20:1 n-11 <i>cis</i>	0.2
22:0	0.8
24:0	0.2
Ácidos grasos saturados (SFA)	10.6
Ácidos grasos monoinsaturados (MUFA)	42.4
Ácidos grasos poliinsaturados (PUFA)	47.0

La Figura 1 muestra los termogramas de cristalización y fusión para AG, CA y CC. El termograma de fusión obtenido para AG se presenta en la Figura 1a, donde se observa un pico a la temperatura de $-22.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{peak}) correspondiente a la fusión de varios tipos de triglicéridos, en su gran mayoría del tipo U3 (formado por tres ácidos grasos monoinsaturados y poliinsaturados) (Firestone, 2006) ya que contiene una elevada cantidad en MUFA y PUFA (Tabla 1). Se observó que el aceite a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ se encuentra completamente líquido, lo cual era de esperar debido a su composición rica en triglicéridos del tipo U3. Ello concuerda con lo esperado para un aceite que fue winterizado, ya que en dicho proceso fueron removidos compuestos de alto punto de fusión (ceras, triglicéridos saturados, etcétera).

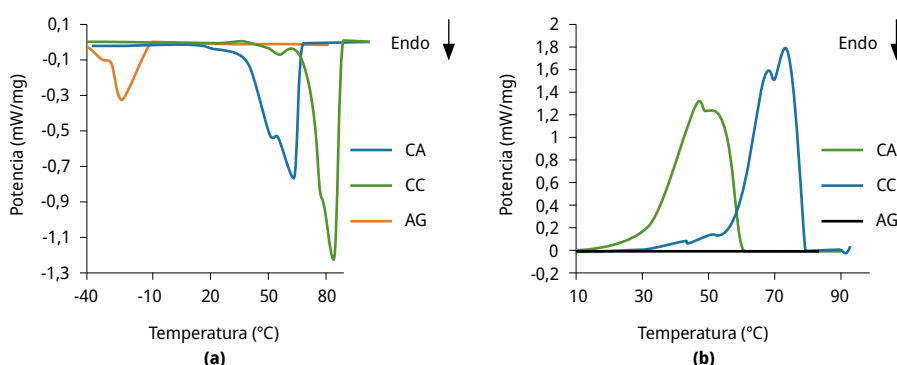


FIGURA 1. Termogramas de fusión (a) y cristalización (b) para CA, CC y AG.

Por otra parte, los termogramas de fusión de ambas ceras no presentaron picos a temperaturas por debajo de los $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo que se encuentran completamente sólidas a temperaturas inferiores. La temperatura de comienzo de fusión para CA fue de $23.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, presentando un primer pico a $53.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y otro de mayor intensidad a $62.8\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el caso de CC se observó que comienza a fundir a $48.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, presentando un pico a $83.4\text{ }^{\circ}\text{C}$. A su vez, la temperatura de finalización de fusión para CA y CC fue de $67.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $86.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. En consecuencia, los rangos de fusión se encuentran alrededor de $23.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $67.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ para CA, y entre $48.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $86.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ para CC. Blake y Marangoni (2014) mencionan para la cera de carnauba un punto de fusión de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que Buchwald et al. (2008) refieren para la cera de abeja un punto de fusión de $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $68\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es importante tener en cuenta que las diferencias en la composición que existen entre las ceras de un mismo origen pueden modificar los valores mencionados. Asimismo, los resultados obtenidos se encuentran en los rangos mencionados o muy cercanos a ellos.

Las entalpías de fusión para CA y CC fueron de $158.5 \pm 4.7\text{ J/g}$ y $167.4 \pm 5.0\text{ J/g}$, respectivamente; por lo que no mostraron diferencias significativas entre sí. Yilmaz y Öğütçü (2014) reportaron valores de entalpías de fusión para la cera de carnauba de 199.7 J/g . Estos valores son marcadamente diferentes al obtenido para el aceite de girasol ($57.5 \pm 2.4\text{ J/g}$). Ello evidencia que las estructuras cristalinas formadas luego del enfriamiento de las ceras son notoriamente más estables que las formadas en el caso del aceite, ya que requieren de una mayor energía por unidad de masa para su fusión.

El comportamiento térmico durante el enfriamiento desde 90 °C a 10 °C (Figura 1b) mostró que CA y CC comenzaron a cristalizar a una temperatura de 61,7 °C y 78,6 °C, respectivamente. Yilmaz y Öğütçü (2014) reportaron un valor de 77.9 °C para la temperatura de comienzo de cristalización de la cera de carnauba. Tal como era de esperar, el aceite no presentó ningún pico vinculado a un proceso de cristalización en dicho rango.

Con respecto a la formación de los oleogel, se encontró que la concentración crítica de los oleogel de SFO fue de 2.0 % para CA y de 3.0 % para CC a 20 °C. Para el estudio de las propiedades térmicas de los oleogel de AG, con CA y CC como oleogelantes, se utilizaron las concentraciones críticas obtenidas anteriormente, así como también concentraciones superiores, 4.0 y 6.0 % de CA, y 5.0 y 7.0 % de CC.

La Figura 2 muestra los termogramas de fusión y cristalización de los oleogel estructurados con CA y CC a las concentraciones de 2.0, 4.0 y 6.0 %, y 3.0, 5.0 y 7.0 %, respectivamente, a tiempo inicial (t0) y luego de 6 meses (t6) de almacenamiento a 20 °C.

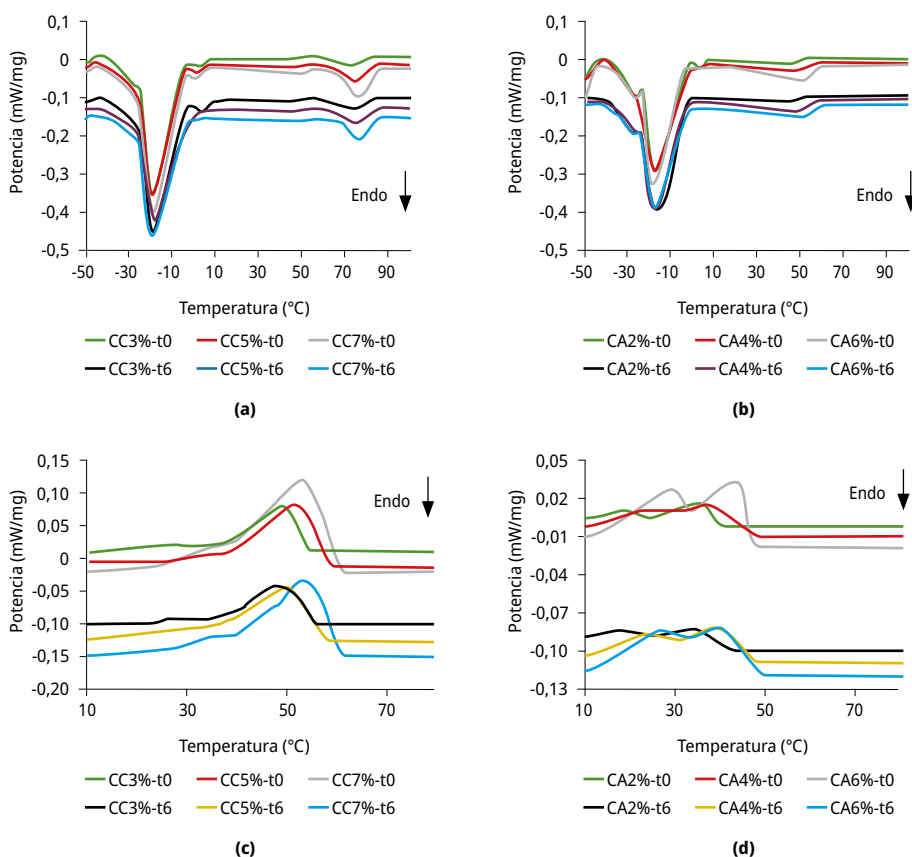


FIGURA 2. Termogramas de fusión (a y b) y cristalización (c y d) para los oleogel estructurados con CA y CC a tiempo 0 y 6 meses.

Se observó que los termogramas de fusión (Figura 2a y b) presentaron dos zonas: una primera zona entre -43 y 10 °C, correspondiente a la fusión del aceite, y otra zona

a temperaturas por encima de los 10 °C, asociada a la desestructuración del oleogel formado como consecuencia del agregado de cera. La zona de desestructuración del oleogel es característica del tipo de estructurante utilizado. La Tabla 2 muestra las temperaturas de pico y los rangos de desestructuración de los oleogeles de AG preparados con cera de carnauba y abeja a tiempo inicial. En el caso de la CA, se observó una zona de fusión asociada a la desestructuración del oleogel que presentó un rango aproximado entre 26 y 61 °C, mientras que para la CC fue entre 36 y 86 °C. Estos rangos se aproximaron a los rangos de fusión que presentaron las ceras puras, tal como se vio en la Figura 1a. Por otra parte, se observó que a medida que disminuyó el contenido de cera en el oleogel, las temperaturas de pico (T_{peak}) y los rangos de temperatura asociados a la desestructuración se desplazaron hacia temperaturas menores.

TABLA 2. Temperatura de pico y rangos de desestructuración para los oleogeles de AG formados con CC y CA a tiempo 0.

		Fracción en masa (%)		
CC (%)		3.0	5.0	7.0
Rango de fusión (°C)		(35.9-84.4) ± 0.2	(37,6-85.0) ± 0.2	(38.2-86.1) ± 0.2
T_{peak} (°C)	I	42.7 ± 0.1	46.7 ± 0.1	49.9 ± 0.1
	II	73.7 ± 0.1	75.1 ± 0.1	76.6 ± 0.1
CA (%)		2.0	4.0	6.0
Rango de fusión (°C)		(26.3-56.8) ± 0.2	(27.9-59.6) ± 0.2	(28.4-60.8) ± 0.2
T_{peak} (°C)		44.8 ± 0.1	47.7 ± 0.1	50.0 ± 0.1

A su vez, se observó que los rangos de temperatura para la desestructuración de los oleogeles no se vieron afectados apreciablemente luego de transcurridos los 6 meses de almacenamiento (Figura 2a y b). La Figura 3 muestra las entalpías de fusión para los oleogeles de AG estructurados con CA y CC a tiempo inicial y a los 6 meses de almacenamiento. Se comprobó que la entalpía de fusión para los oleogeles a lo largo del tiempo no se vio drásticamente modificada en la mayoría de los casos. Solo el oleogel estructurado con CC al 7.0 % presentó una disminución importante en la entalpía de fusión. Este resultado evidencia que existe un marcado cambio en la estructura del oleogel que podría deberse a un incremento en su deterioro oxidativo (Hwang, 2020).

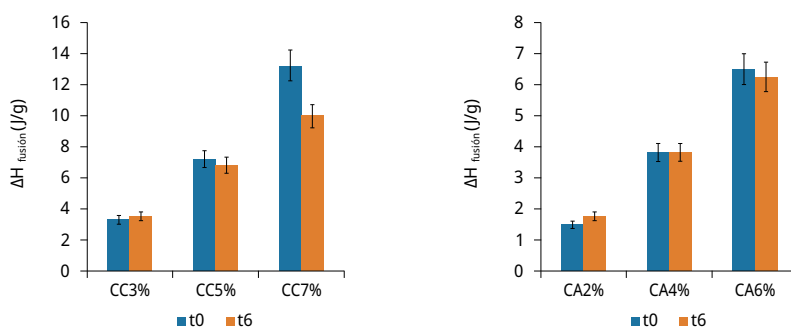


FIGURA 3. Entalpías de fusión para los oleogeles de AG preparados con CC y CA a tiempo 0 y a los 6 meses de almacenamiento.

Los termogramas de cristalización de los oleogeles estructurados con CA y CC (Figura 2c y d) presentaron diferentes perfiles térmicos que variaron según el tipo y la concentración de cera utilizada. La Figura 4 muestra cómo varió la temperatura onset (T_{onset}) de cristalización para los oleogeles preparados con ambas ceras en concentraciones diferentes en función del tiempo de almacenamiento. Esta temperatura refleja el inicio de la formación del oleogel, lo cual depende del tipo y la concentración de cera utilizada. El incremento de la concentración de cera provocó un aumento de la T_{onset} de cristalización, lo cual es concordante con lo reportado por Toro-Vazquez et al. (2007). Durante el enfriamiento a temperaturas muy inferiores a las de fusión de la cera (superenfriamiento), los componentes se separan en fases cristalinas que forman agregados y se interconectan para conformar una red tridimensional que atrapa físicamente el aceite en una estructura de gel (Patel et al., 2015). Entonces un aumento en la concentración de ceras genera más interacciones entre las moléculas del oleogelante, lo que conlleva a la formación temprana de la estructura del gel con respecto a los geles que contienen una concentración menor.

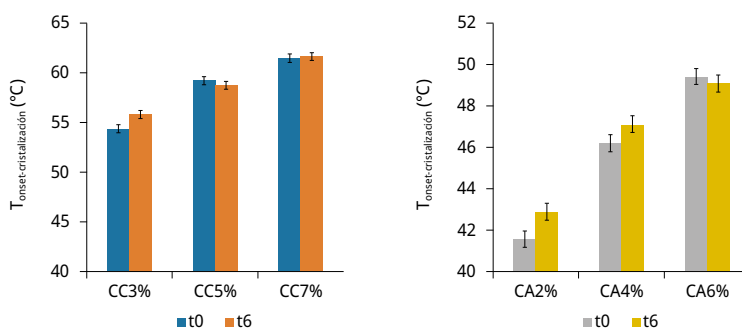


FIGURA 4. Temperaturas onset para la cristalización de los oleogeles estructurados con CA y CC a tiempo 0 y 6 meses.

La Figura 5 muestra las entalpías de cristalización de los oleogeles de CA y CC a tiempo 0 y 6 meses. La entalpía o calor de cristalización representa el área comprendida en una zona de temperatura, que puede involucrar uno o más picos exotérmicos,

obtenida del termograma de cristalización. Para ello se consideró el rango de temperatura entre el inicio de la cristalización del oleogel y 10 °C. En la Figura 2c y d se observa que concentraciones mayores de ceras mostraron áreas más grandes debajo de la curva del termograma, lo que implica que las entalpías de cristalización durante la formación del oleogel fueron mayores a mayor concentración de cera (Figura 5). Este comportamiento es concordante con la tendencia de la entalpía de fusión en función de la concentración de oleogelante (Figuras 3 y 5). Luego de 6 meses de almacenamiento, la entalpía de cristalización no presentó cambios para la mayoría de los oleogeles.

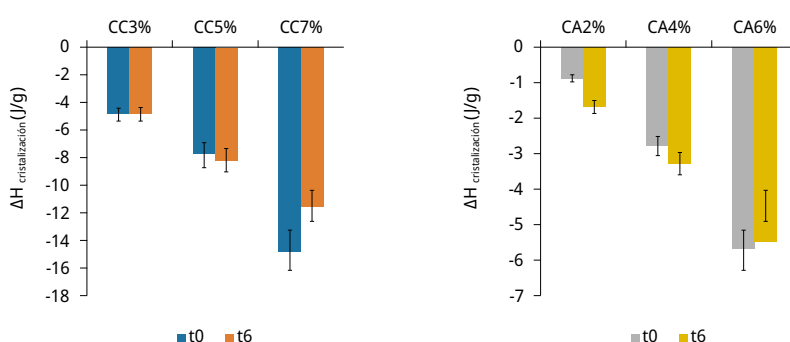


FIGURA 5. Entalpías de cristalización de los oleogeles estructurados con CA y CC a tiempo 0 y 6 meses.

Por otro lado, se evaluó el deterioro oxidativo de los oleogeles en función del tiempo de almacenamiento, para lo cual se determinaron el valor de peróxidos (VP) y los coeficientes de extinción al UV (Tabla 3).

TABLA 3. Valores de índice de peróxidos y coeficiente de extinción para los oleogeles estructurados con CA y CC con sus correspondientes desviaciones estándar.

		AG sin estructurar	CC3%	CC5%	CC7%	CA2%	CA4%	CA6%
VP	t0	1.9 ± 0.1 ^h	4.8 ± 0.1 ^a	4.9 ± 0.1 ^a	5.5 ± 0.2 ^a	8.6 ± 0.3 ^c	7.1 ± 0.2 ^b	7.0 ± 0.2 ^b
	t6	Nd	32.3 ± 0.8 ^e	42.1 ± 0.6 ^g	37.7 ± 1.5 ^f	37.4 ± 0.3 ^f	28.8 ± 1.3 ^d	36.7 ± 0.3 ^f
K ₂₃₂	t0	3.14 ± 0.03 ^a	7.75 ± 0.09 ^e	6.17 ± 0.35 ^c	8.23 ± 0.94 ^f	3.63 ± 0.02 ^b	3.77 ± 0.01 ^b	3.52 ± 0.06 ^{ab}
	t6	Nd	8.25 ± 0.08 ^f	8.80 ± 0.08 ^g	9.35 ± 0.20 ^h	6.69 ± 0.02 ^d	6.08 ± 0.04 ^c	7.29 ± 0.08 ^e
K ₂₇₀	t0	2.10 ± 0.01 ^b	2.31 ± 0.05 ^c	2.31 ± 0.04 ^c	3.24 ± 0.44 ^f	1.01 ± 0.02 ^a	1.08 ± 0.01 ^a	0.99 ± 0.02 ^a
	t6	Nd	2.05 ± 0.02 ^b	2.60 ± 0.02 ^d	2.99 ± 0.05 ^e	1.03 ± 0.01 ^a	1.02 ± 0.01 ^a	1.05 ± 0.03 ^a

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0.05$).

Nd: no fue determinado.

El VP es una medida del contenido de hidroperóxidos totales presentes en la muestra. La absorbancia a 232 nm (K232) determina fundamentalmente la presencia de hidroperóxidos del ácido linoleico (dienos conjugados). La absorbancia a 270 nm (K270) determina la presencia de productos obtenidos de la oxidación secundaria y de trienos conjugados presentes en aceites refinados. De acuerdo con la Tabla 3, los oleogeles estructurados con CA presentaron valores de VP significativamente superiores a los de CC a t₀, y a su vez al del aceite sin estructurar. Ello indica que los oleogeles presentaron mayor grado de deterioro oxidativo como consecuencia de su proceso de obtención.

Los valores iniciales de peróxidos para los oleogeles se encontraron entre 4.8 y 8.6 meq O₂ activo/kg de muestra, mientras que luego de 6 meses alcanzaron valores significativamente más elevados, comprendidos entre 28.8 y 42.1 meq O₂ activo/kg de muestra. Los oleogeles estructurados con CC presentaron un incremento mayor del contenido de hidroperóxidos totales que los estructurados con CA en función del tiempo de almacenamiento, lo que indica un mayor grado de deterioro oxidativo para los oleogeles de CC. A su vez, no se observó una tendencia definida en la variación de los valores de VP con la concentración de estructurante, sino que estarían relacionados más con el tipo de estructurante utilizado como se discutió anteriormente.

Todos los oleogeles a t₆ superaron el máximo valor de VP establecido por la normativa bromatológica vigente para aceites comestibles refinados (10 meq O₂/Kg) (Uruguay. Ministerio de Salud Pública, 1994). Los valores del coeficiente de extinción a 232 nm (K₂₃₂) también presentaron un incremento significativo luego de 6 meses de almacenamiento para todos los oleogeles, siendo mayor para los de CA. Esto es consistente con la tendencia general en los valores de VP, aunque se esperaba que tal incremento fuera mayor para los oleogeles estructurados con CC. El comportamiento de los coeficientes de extinción (K232) resulta llamativo ya que desde el inicio (t₀) los oleogeles de CC mostraron valores de K232 más altos que los oleogeles de CA, siendo que estos últimos fueron los que presentaron los valores de hidroperóxidos totales más elevados. Por lo que es posible que existan algunos componentes característicos de la CC que absorban a 232 nm, interfiriendo principalmente con la medida de los hidroperóxidos del linoleico.

Por otra parte, los coeficientes de extinción a 270 nm de los oleogeles estructurados con CA permanecieron constantes durante el período de almacenamiento e independientes de la concentración de cera, a diferencia de los oleogeles estructurados con CC. De todas maneras, los valores de los coeficientes de extinción no pueden ser comparables entre oleogeles estructurados con diferentes tipos de oleogelantes, debido a que es una medida dependiente de la composición del material graso completo. Si bien el aceite es el mismo las ceras son de distinta naturaleza, por lo que presentan una composición química diferente. Por lo tanto, a diferencia de los VP, no sería correcto considerar los resultados de K232 y K270 para obtener una conclusión válida.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, los oleogeles estructurados con CC presentaron un grado de deterioro oxidativo más alto que los estructurados con CA en función del tiempo de almacenamiento. Por lo tanto, se podría decir que los oleogeles estructurados con CA evidenciaron mayor resistencia a la oxidación y, por lo tanto, mayor estabilidad oxidativa.

Frolova et al. (2021) aseguran que los oleogeles presentan una estabilidad menor a los aceites de partida, habiendo encontrado valores de periodo de inducción a 90 °C menores

para los oleogeles preparados que para el aceite de partida. También mencionan que seguramente la menor estabilidad oxidativa puede deberse a componentes minoritarios presentes en las ceras. Estos comentarios son razonables debido a que las ceras poseen una alta complejidad en diversos compuestos químicos.

CONCLUSIONES

Todos los oleogeles preparados mostraron un marcado deterioro oxidativo luego de 6 meses de almacenamiento, el cual está más vinculado con el tipo de estructurante que con su concentración. Los oleogeles estructurados con CC presentaron un grado de deterioro oxidativo más alto que los estructurados con CA en función del tiempo de almacenamiento. Por lo tanto, se podría decir que los oleogeles estructurados con CA presentaron mayor resistencia a la oxidación, y por lo tanto mayor estabilidad oxidativa.

El periodo de almacenamiento no afectó el comportamiento térmico de los oleogeles, ya que se mantuvieron las características térmicas propias de acuerdo con el tipo y la concentración de estructurante utilizado; con lo cual seguramente los oleogeles conserven su utilidad desde el punto de vista térmico. Sin embargo, los parámetros oxidativos estudiados estarían indicando la necesidad de un estricto control y seguimiento de las materias primas utilizadas, así como de los oleogeles preparados, a los efectos de asegurar su calidad con el propósito final de su consumo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC) y al Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas (PEDECIBA) por el apoyo económico.

REFERENCIAS

- American Oil Chemists' Society, 1990. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*. 4a ed. Champaign: AOCS. Official method Cd 8-53.
- Blake, A. I. y Marangoni, A. G., 2014. Structure and physical properties of plant wax crystal networks and their relationship to oil binding capacity. En: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 91(6), pp. 885-903. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2435-0>
- Buchwald, R.; Breed, M. D. y Greenberg, A. R., 2008. The thermal properties of beeswaxes: unexpected findings. En: *Journal of Experimental Biology*, 211(1), pp. 121-127. DOI: <https://doi.org/10.1242/jeb.007583>
- Consejo Oleícola Internacional, 2019. *Method of analysis. Spectrophotometric investigation in the ultraviolet. COI/T.20/Doc. No 19*. [En línea]. Madrid: COI. [Consulta: 16 de febrero de 2023]. Disponible en: <https://www.internationaloliveoil.org/wp-content/uploads/2019/11/Method-COI-T.20-Doc.-No-19-Rev.-5-2019-2.pdf>

- Dassanayake, L. S. K.; Kodali, D. R. y Ueno, S., 2011. Formation of oleogels based on edible lipid materials. En: *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(5), pp. 432-439.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.05.005>
- Di Rienzo, J. A.; Casanoves, F.; Balzarini, M. G.; Gonzalez, L.; Tablada, M. y Robledo, C. W., 2020. *InfoStat* [En línea]. Versión 2020. Córdoba: Universidad Nacional de Córdoba. [Consulta: 20 de febrero de 2023]. Disponible en: <http://www.infostat.com.ar>
- Doan, C. D.; Van der Walle, D.; Dwettinck, K. y Patel, A. R., 2015. Evaluating the oil-gelling properties of natural waxes in rice bran oil: Rheological, thermal and microstructural study. En: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 92(86), pp. 801-811.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2645-0>
- Firestone, D., 2006. *Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes*. 2a. ed. Champaign: AOCS Press.
- Frolova, Y. V.; Sobolev, R. V.; Sarkisyan, V. A. y Kochetkova, A. A., 2021. Approaches to study the oxidative stability of oleogels. En: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 677(3), 032045. DOI: 10.1088/1755-1315/677/3/032045
- Gaudino, N., Ghazani, S. M.; Clark, S.; Marangoni, A.G. y Acevedo, N.C., 2019. Development of lecithin and stearic acid based oleogels and oleogel emulsions for edible semisolid applications. En: *Food Res. Int.*, 116, pp. 79-89.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.12.021>
- Giacintucci, V., Di Mattia, C. D., Sacchetti, G., Flamminii, F., Gravelle, A. J., Baylis, B., Dutcher, J. R., Marangoni, A. G. y Pittia, P., 2018. Ethylcellulose oleogels with extra virgin olive oil: the role of oil minor components on microstructure and mechanical strength. En: *Food Hydrocolloids*, 84, pp. 508-514.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.05.030>
- Hwang, H. S.; Fhaner, M.; Winkler-Moser, J. K. y Liu, S. X., 2018. Oxidation of fish oil oleogels formed by natural waxes in comparison with bulk oil. En: *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 120(5), 1700378. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejlt.201700378>
- Hwang, H. S., 2020. A critical review on structures, health effects, oxidative stability, and sensory properties of oleogels. En: *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 101657. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101657>
- IUPAC, 1987. *Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives*. 7ma ed. Oxford: Blackwell. Method 2.301.
- Luo, S. Z.; Hu, X. F.; Jia, Y. J.; Pan, L. H.; Zheng, Z.; Zhao, Y. Y.; Mu, D. D.; Zhong, X. Y.; Jiang, S. T., 2019. Camellia oil-based oleogels structuring with tea polyphenol-palmitate particles and citrus pectin by emulsion-templated method: Preparation, characterization and potential application. En: *Food Hydrocoll.*, 95, pp. 76-87.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.04.016>
- Martins, A. J., Cerqueira, F., Vicente, A. A., Cunha, R. L., Pastrana, L. M. y Cerqueira, M. A., 2022. Gelation behavior and stability of multicomponent sterol-based oleogels. En: *Gels*, 8(37), pp. 1-15, DOI: <https://doi.org/10.3390/gels8010037>
- Patel, A. R.; Babaahmadi, M.; Lesaffer, A. y Dewettinck, K., 2015. Rheological profiling of organogels prepared at critical gelling concentrations of natural waxes in a triacylglycerol solvent. En: *J. Agric. Food Chem.*, 63, pp. 4862-4869.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01548>

- Sagiri, S. S.; Singh, V. K.; Pal, K.; Banerjee, I. y Basak, P., 2015. Stearic acid based oleogels: a study on the molecular, thermal and mechanical properties. En: *Mater Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, 48, pp. 688-699, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.018>
- Shakeel, A.; Farooq, U.; Iqbal, T.; Yasin, S. y Lupi, F. R., 2019. Key characteristics and modeling of bigels systems: A review. En: *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.*, 97, pp. 932-953, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.075>
- Sobolev, R.; Frolova, Yu.; Sarkisyan, V.; Makarenko, M. y Kochetkova A., 2022. Effect of beeswax and combinations of its fractions on the oxidative stability of oleogels. En: *Food Bioscience*, 48, 101744. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.101744>
- Toro-Vazquez, J. F.; Morales-Rueda, J. A.; Dibildox-Alvarado, E.; Charó-Alonso M.; Alonzo-Macias M. y González-Chávez, M. M., 2007. Thermal and textural properties of organogels developed by candelilla wax in safflower oil. En: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84(11), pp. 989-1000. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1139-0>
- Uruguay. Ministerio de Salud Pública, 1994. *Reglamento bromatológico nacional, decreto 315/994* [En línea]. Cap. 17. Montevideo: IMPO. pp. 147-151. [Consulta: 14 de febrero de 2023]. Disponible en: <https://www.impo.com.uy/bases/decretos-reglamento/315-1994>
- Yılmaz, E. y Öğütçü, M., 2014. Oleogels of virgin olive oil with carnauba wax and monoglyceride as spreadable products. En: *Grasas y Aceites*, 65(3). DOI: <https://doi.org/10.3989/gya.0349141>