



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE INGENIERÍA DE
ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

***OBTENCIÓN DE OLEOGELES DE HPMC.
INFLUENCIA DE LA FORMULACIÓN Y
DEL PROCESADO SOBRE LA
ESTABILIDAD.***

TRABAJO FIN DE GRADO UNIVERSITARIO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE
LOS ALIMENTOS

ALUMNO/A: **María Villamayor Belinchón**

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

COTUTOR/A: **Isabel Hernando Hernando**

DIRECTOR EXPERIMENTAL: **Santiago Bascuas Véntola**

Curso Académico: 2018-2019

VALENCIA, 29 de julio de 2019

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1-4
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	5
3. MATERIALES Y MÉTODOS	6-8
3.1. MATERIALES	6
3.1.1. INGREDIENTES	6
3.1.2. PREPARACIÓN	6
3.2. MÉTODOS	7-8
3.2.1. SECADO DE LAS EMULSIONES PARA LA OBTENCIÓN DE OLEOGELES	7
3.2.2. MICROESTRUCTURA DE LOS OLEOGELES	7
3.2.3. ESTABILIDAD FÍSICA DE LOS OLEOGELES	7
3.2.4. ESTABILIDAD OXIDATIVA DE LOS OLEOGELES	7-8
3.2.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	8
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	9-14
4.1. SECADO DE LAS EMULSIONES PARA LA OBTENCIÓN DE OLEOGEL	9
4.2. MICROESTRUCTURA DE LOS OLEOGELES	9-10
4.3. ESTABILIDAD FÍSICA DE LOS OELEOGELES	10-11
4.4. ESTABILIDAD OXIDATIVA DE LOS OLEOGELES	12-14
5. CONCLUSIONES	15
6. BIBLIOGRAFÍA	16-21

LISTA DE ABREVIATURAS

Cps: Centipoise.

°C: Grado centígrado.

EC: Etilcelulosa.

G: Aceite de girasol.

G60: Oleogel de aceite de girasol secado a 60°C.

G80: Oleogel de aceite de girasol secado a 80°C.

GA: Aceite de girasol con alto contenido en ácidos monoinsaturados.

GA60: Oleogel de aceite de girasol con alto contenido en ácidos monoinsaturados secado a 60°C.

GA80: Oleogel de aceite de girasol con alto contenido en ácidos monoinsaturados secado a 80°C.

GX: Goma xantana.

h: Hora.

HPMC: hidroxipropilmetilcelulosa.

IP: Índice de peróxidos.

meq: Miliequivalentes.

min: Minutos.

rpm: Revoluciones por minuto.

s: Segundos.

OBTENCIÓN DE OLEOGELES DE HPMC. INFLUENCIA DE LA FORMULACIÓN Y DEL PROCESADO SOBRE LA ESTABILIDAD

María Villamayor Belinchón, Santiago Bascuas Véntola, Isabel Hernando, Amparo Quiles Chuliá

RESUMEN

Numerosos estudios realizados en los últimos años han demostrado la relación directa entre el elevado consumo de grasas saturadas y *trans* y el aumento del riesgo de padecer enfermedades cardiovasculares y diabetes. Por este motivo las industrias alimentarias están realizando diversas investigaciones para intentar reemplazar las grasas sólidas (con elevado contenido en ácidos grasos saturados y *trans*) por otras grasas con un perfil lipídico rico en ácidos mono y poliinsaturados y libres de *trans* que mantengan las propiedades físicas y sensoriales aportadas por las grasas sólidas. La obtención de oleogeles se presenta como una posible solución saludable para lograr la sustitución total de estas grasas en los alimentos. En este trabajo se desarrollan oleogeles comestibles a partir de aceite de girasol y girasol con alto contenido en ácidos monoinsaturados, utilizando hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y goma xantana (GX) como agentes oleogelificantes y empleando dos condiciones diferentes de secado. El objetivo de este trabajo es desarrollar oleogeles de aceite de girasol estables, mediante el empleo de polímeros solubles en agua, la hidroxipropilmetilcelulosa y la goma xantana, como agentes estructurantes. Para ello se estudia la influencia de la composición del aceite empleado en la formulación y de las condiciones de elaboración del oleogel sobre su estabilidad estructural, física y oxidativa. Los resultados muestran que los oleogeles elaborados con aceite de girasol rico en ácidos grasos monoinsaturados presentan una mayor estabilidad oxidativa y los elaborados con temperaturas de secado de 80°C poseen mayor grado de estructuración y mayor estabilidad física.

PALABRAS CLAVE: Oleogelificación, celulosa, aceite de girasol, estructura.

ABSTRACT

Several studies have shown the direct relation between the high consumption of saturated and *trans* fats and the increase of the risk of suffering cardiovascular diseases and diabetes. For that reason, food industries are carrying out different investigations trying to replace solid fats (with a high content in saturated and *trans* fatty acids) by other fats with a fat profile rich in mono and polyunsaturated acids and free of *trans* fats that maintain the physical and sensory properties contributed by the solid fats. In this project, edible oleogels from sunflower oil and sunflower with high content in monounsaturated fatty acids are developed using hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) and xanthan gum (GX) as gelling agents, and using two different conditions of drying. The objective of this project is to develop stable sunflower oil oleogels, by using water-soluble polymers, the hydroxypropylmethylcellulose and the xanthan gum, as structural agents. The influence of the oil composition used in the formulation and the conditions of elaboration of the oleogel on the structural, physical and oxidative stability are studied. The results show that the oleogels made with sunflower with high content in

monounsaturated fatty acids present a better oxidative stability and the oleogels made with drying temperatures of 80°C have a higher grade of structuration and better physical stability.

KEY WORDS: Oleogelation, cellulose, sunflower oil, structure.

1. INTRODUCCIÓN

Las grasas sólidas están presentes en muchos alimentos procesados y juegan un papel esencial en su palatabilidad, textura, aroma y aceptabilidad (Co y Maragoni, 2012; Meng et al., 2019). Estas grasas son ricas en ácidos grasos saturados y en ocasiones también contienen ácidos grasos *trans*. Algunas de las más empleadas a nivel industrial son las grasas hidrogenadas. La hidrogenación es una reacción química que permite transformar aceites en grasas sólidas o semisólidas mediante la adición de hidrógeno a altas presiones y temperaturas, y en presencia de un catalizador. De este modo, al modificar las propiedades físicas y químicas de los aceites se consigue disminuir la insaturación de los ácidos grasos, y lograr grasas de mayor estabilidad oxidativa y de textura sólida o semisólida, similar a la de las grasas animales (Ajzenberg, 2002; Ballesteros-Vásquez et al., 2012).

El consumo excesivo de los ácidos grasos saturados y *trans* que contienen este tipo de grasas se ha demostrado que provoca un aumento en el riesgo de padecer enfermedades cardiovasculares, obesidad y diabetes tipo II (Estadella et al., 2013; Uauy et al., 2009). Como consecuencia, 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). En este sentido, tanto a nivel científico como industrial se está apostando por el desarrollo de nuevas estrategias que permitan obtener alimentos con un perfil lipídico adecuado, rico en ácidos grasos monoinsaturados y poliinsaturados, y también libres de ácidos grasos *trans* (Co y Maragoni, 2012; Rogers et al., 2009; Stortz et al., 2012).

Una estrategia que está en vías de estudio pero que cada vez está cobrando más fuerza es la estructuración de aceites vegetales con perfil lipídico de elevada calidad nutricional, mediante el empleo de agentes estructurantes u oleogelificantes comestibles, que además resulten económicos, sostenibles y efectivos en pequeñas concentraciones. El proceso de oleogelificación precisa, por lo tanto, del uso de agentes que sean capaces de estructurar el aceite y transformarlo en una grasa semisólida (Patel et al., 2014a) con unas características reológicas, viscoelásticas y de firmeza similares a las proporcionadas por las grasas saturadas y *trans* (FDA, 2015; Pehlivanoglu et al., 2017). Así pues, los oleogeles o aceites estructurados son sistemas constituidos por un aceite (normalmente contienen más de un 90% de aceite), que actúa como fase continua, inmovilizado en una red de moléculas que han sido capaces de gelificar. Los oleogeles están recibiendo una considerable atención por parte de la industria alimentaria, cosmética, farmacéutica y petroquímica (Yang et al., 2018). Conseguir oleogeles con un perfil lipídico de elevada calidad nutricional es una apuesta de futuro importante que permitirá aplicar los oleogeles en la industria alimentaria como sustitutos de grasas plásticas y disminuir las grasas saturadas de la alimentación.

Actualmente se están empleando diferentes métodos para la estructuración de aceites vegetales (Figura 1). Estas técnicas, en general, emplean agentes gelificantes que actúan como bloques de construcción para formar una red tridimensional. Los distintos agentes son capaces de estructurar de diferente manera. Algunos pueden estructurar porque forman partículas cristalinas. Estas partículas se pueden obtener a partir de “mono componentes” como, por ejemplo, las ceras naturales o a partir de “sistemas mixtos” formado por ácidos grasos, ésteres, fitoesteroles, etc. En este caso, la estructuración se consigue realizando una dispersión de la cera junto con el aceite que se va a emplear en caliente. A continuación, se enfría esta dispersión dando lugar al oleogel (Patel y Dewettinck, 2015). Otros agentes pueden formar estructuras autoensambladas. Los agentes estructurantes también pueden ser “mono componentes”, como las ceramidas o “sistemas mixtos” constituidos por ejemplo por fitoesteroles, ésteres de esteroles

y/o fosfolípidos, tocoferoles. La diferencia con el método anterior es que los oleogeles autoensamblados se forman a partir de interacciones no covalentes, lo que da lugar a cristales fibrilares o de plaquetas; estas interacciones pueden ser por puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas o por fuerzas de van der Waals (Singh et al., 2017). Además, los polímeros también pueden actuar como agentes estructurantes. Algunos polímeros como, por ejemplo, la etilcelulosa pueden estructurar el aceite empleando métodos directos y otros polímeros, como la hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), goma xantana (GX) y la β -lactoglobulina mediante el uso de métodos indirectos. Los métodos directos consisten en dispersar el aceite en agentes gelificantes que tienen afinidad por líquidos de naturaleza hidrofóbica. Los hidrocoloides pueden actuar como agentes estructurantes, pero mediante métodos indirectos ya que tienen carácter hidrofílico y es necesario hidratarlos antes de poder ser utilizados como agentes capaces de formar geles que atrapen de manera física los aceites líquidos. Las técnicas más empleadas para la estructuración de aceites mediante el empleo de hidrocoloides son el *emulsion-templated* y el *foam-templated* (Patel, 2018). En la técnica *emulsion-templated* primero se forma una emulsión aceite en agua (O/W) y después se elimina la fase acuosa para formar una red tridimensional capaz de atrapar aceite dentro de la matriz polimérica (Meng et al., 2018b; Patel et al., 2014a; Patel y Dewettinck., 2015; Romonascanu y Mezzenga, 2006). En el método *foam-templated* la formación de la red tridimensional se produce a partir de un gel poroso obtenido de una disolución agua/polímero. Para ello se evapora el agua mediante liofilización y el gel resultante se somete a una homogenización que permite atrapar el aceite (Patel et al., 2013). En general, los métodos indirectos se basan en calentar el polímero por encima de su temperatura de transición para obtener una dispersión del polímero, la cual se mezcla con el aceite. Al enfriarse se crean zonas de unión interpolímero dando lugar a una red de cadenas de polímero que atrapan el aceite formando un gel físico (Gravelle et al., 2016).

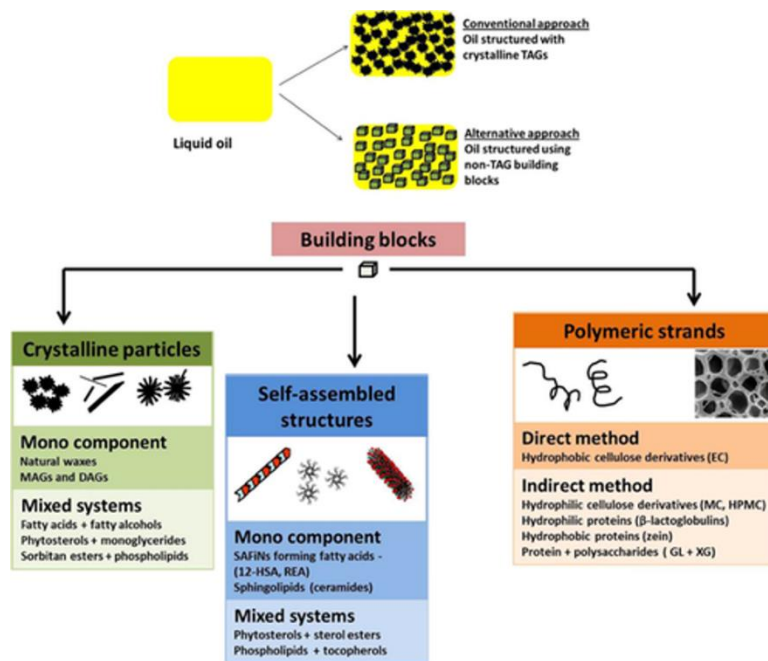


Figura 1. Imagen de los diferentes métodos de estructuración de aceites vegetales (Patel y Dewettinck, 2015) modificado.

Las sustancias que se han utilizado mayoritariamente como gelificantes o estructurantes para la obtención de oleogeles son de naturaleza hidrofóbica. En general, se clasifican básicamente en dos grupos; de bajo peso molecular o de alto peso molecular. Los gelificantes de bajo peso molecular más comúnmente empleados son las ceras, ácidos grasos, alcoholes,

monoacilglicerol, β -sisterol/ γ -oryzanol y ceramidas (Da Silva et al., 2018; Gandolfo et al., 2004; Rogers et al., 2009; Toro-Vázquez et al., 2013). El grupo de agentes estructurantes de alto peso molecular es muy limitado debido a una menor solubilidad en aceite de estos compuestos; los polímeros más estudiados son algunas proteínas y polisacáridos (Laredo et al., 2011), que son capaces de formar redes tridimensionales mediante interacciones físicas, como los puentes de hidrógeno. Entre los polisacáridos más empleados se encuentra la etilcelulosa (EC) que es un oleogelificante extremadamente efectivo. La EC es un polímero que se obtiene por modificación química de la celulosa, es seguro (GRAS) y actualmente se usa en gran variedad de aplicaciones industriales, ya que dependiendo del grado de sustitución es soluble en diversos disolventes orgánicos (Davidovich-Pinhas et al., 2014; Laredo et al., 2011). Sin embargo, para fabricar oleogeles con EC es necesario emplear altas temperaturas de calentamiento, lo que afecta a la calidad y a la estabilidad del aceite. Así pues, resulta interesante la búsqueda de nuevas sustancias oleogelificantes o estructurantes del aceite. Unas de esas sustancias podrían ser los hidrocoloides, muy utilizados en alimentos, sostenibles, de buena disponibilidad, pero ineficaces para gelificar el aceite de forma directa. Si bien los hidrocoloides funcionan muy bien para estructurar disolventes acuosos, no poseen una estructura molecular adecuada para formar enlaces fuertes con moléculas hidrofóbicas, como el aceite. Sería interesante optimizar alguno de los métodos actuales para que permitiera el empleo de estas moléculas para la estructuración del aceite vegetal. Algunos hidrocoloides como la HPMC y la GX han permitido estructurar exitosamente aceites de oliva, girasol, lino, cacahuete y soja (Meng et al., 2018a; Tanti et al., 2016; Vargas et al., 2019) pero no de forma directa (Patel et al. 2014b; Patel, 2015). El hidrocoloide HPMC es un éter de celulosa, se considera fibra dietética, no fermentable, su uso más frecuente a nivel industrial es como estabilizador, emulsificante y espesante (Van der Gronde et al., 2016), se puede utilizar en alimentos, es sostenible y tiene buena disponibilidad. Por otro lado, la GX es un polisacárido producido principalmente por las bacterias *Xantomonas campestris*; el principal uso de este polisacárido es como espesante y estabilizante (Borges y Vendruscolo, 2008).

Entre los aceites más empleados para el desarrollo de oleogeles, se encuentra el aceite de girasol (Amoah et al., 2017; Lee, 2018; Patel et al., 2013; Martins et al., 2017) que, además, es uno de los más ingeridos por la población española, con un consumo per cápita de 3,84 (MAPA, 2017). Sumado a su bajo coste, su elevada aceptabilidad global y sus efectos beneficiosos para la salud, el aceite de girasol puede tratarse de una opción adecuada para la producción de oleogeles. Los efectos favorables que produce en la salud son debidos principalmente a su contenido en ácido linoleico y α -tocoferol (vitamina E) (Durán et al., 2015). Sin embargo, el alto contenido que tiene el aceite de girasol en ácidos poliinsaturados, lo hace susceptible de ser oxidado.

La estabilidad oxidativa de los aceites es la resistencia que presentan frente a la oxidación durante su procesado y almacenamiento (Choe et al., 2006). En el proceso de oxidación se forman compuestos de bajo peso molecular con sabor desagradable, que hacen que el aceite sea inaceptable para los consumidores (Choe et al., 2006) y que la industria sufra pérdidas económicas significativas (Kamal, 2006). Desarrollar estrategias para mejorar la estabilidad oxidativa del aceite sin influir en sus propiedades nutricionales y sensoriales supone un avance importante en la calidad de los productos. El proceso de estructuración del aceite implica el empleo de temperaturas relativamente elevadas, necesarias para poder evaporar el agua de la emulsión que produce el oleogel. El tiempo que el aceite se expone a estas temperaturas, aunque moderadas, sumado a la presencia del aire atrapado en la estructura del oleogel pueden favorecer el proceso de oxidación del aceite (Capriste et al., 1999). Así pues, para mejorar la estabilidad oxidativa de los oleogeles, posibles estrategias de actuación podrían ser la optimización de las condiciones de elaboración y de la composición del aceite del oleogel,

mediante la presencia de ácidos grasos monoinsaturados que tienen mayor periodo de inducción para su oxidación que los poliinsaturados.

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El objetivo de este trabajo es desarrollar oleogeles de aceite de girasol estables, mediante el empleo de polímeros solubles en agua, la hidroxipropilmetilcelulosa y la goma xantana, como agentes estructurantes. Para ello se va a estudiar la influencia de la composición del aceite empleado en la formulación y de las condiciones de elaboración del oleogel sobre su estabilidad estructural, física y oxidativa.

Para alcanzar este objetivo se programa el siguiente plan de trabajo:

- Búsqueda y estudio bibliográfico, de manera sistemática, durante la realización del Trabajo Final de Grado. Estudio de la normativa y protocolos a seguir en la parte experimental.
- Diseño de experimentos.
- Diseño, desarrollo y obtención de los nuevos oleogeles.
- Determinación de la microestructura de los oleogeles, por microscopía óptica.
- Determinación de la estabilidad física de los oleogeles durante el almacenamiento.
- Determinación de la estabilidad a la oxidación, mediante el cálculo del índice de peróxidos (IP) y los coeficientes k_{232} y k_{270} .
- Análisis de los resultados.
- Redacción del documento de Trabajo Fin de Grado.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

3.1.1. Ingredientes

Se estudiaron cuatro formulaciones diferentes de oleogeles empleando en todas ellas como agentes estructurantes la hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y la goma xantana (GX). Para estudiar la influencia del tipo de aceite en la estabilidad del oleogel se emplearon dos tipos de aceite de girasol de diferente composición en ácidos grasos monoinsaturados. Para estudiar la influencia de las condiciones de elaboración, se estudiaron dos temperaturas de procesado (60°C y 80°C). La HPMC de 4000 cps de viscosidad fue suministrada por Dow Chemical Company, (Midland, MI, Estados Unidos) y la GX (Satiaxine CX 931) por Cargill R&D (Vilvoorde, Bélgica). Se empleó agua Bezoya (Segovia, España) y dos tipos de aceites, aceite refinado de girasol (G, Consum, España) y aceite refinado de girasol con alto contenido en ácidos grasos monoinsaturados (GA, Carrefour, España).

3.1.2. Preparación de los oleogeles

Los oleogeles se elaboraron siguiendo el método propuesto por Patel et al. (2014a) con algunas modificaciones. Para ello, se disolvió 1 g de HPMC en 38,4 g de agua fría y se agitó durante 30 min (Agitador de cabeza RZR 1, Heidolph, Schwabach, Alemania) a 1010 rpm. Esta disolución de HPMC se refrigeró a 8°C durante 24 h. Posteriormente, a la disolución de HPMC, se le añadió 0,6 g de GX y se mantuvo en agitación durante 5 min (Agitador de cabeza RZR 1, Heidolph, Schwabach, Alemania) a 1010 rpm. Para obtener las emulsiones, se añadió 60 g de aceite a la disolución anterior y se homogeneizó (Ultraturrax T18, IKA, Alemania) a 13.000 rpm durante 6 min y 15 s. Las emulsiones se extendieron sobre papel de aluminio hasta conseguir láminas de aproximadamente 24x19 cm y un espesor de 0,01 cm y se sometieron a secado hasta peso constante a dos temperaturas diferentes, 80°C y 60°C. Para obtener los oleogeles, los productos secados se sometieron a una homogeneización con una picadora durante 4 s a intervalos de 2 s (Moulinex A320R1, París, Francia). En la Tabla 1 se presenta la composición de todas las emulsiones que dan lugar a los oleogeles estudiados en este trabajo. Los oleogeles son cuatro, los G80 y GA80 se obtuvieron por secado a 80°C. Los oleogeles G60 y GA60 se obtuvieron por secado a 60°C.

Tabla 1. Composición de las emulsiones que se someten a secado para obtener los oleogeles.

Ingredientes (%)	Muestras			
	EG 80	EG 60	EGA 80	EGA 60
Aceite girasol	60	60	0	0
Aceite girasol alto monoinsaturados	0	0	60	60
Hidroxipropilmetilcelulosa	1	1	1	1
Goma xantana	0,6	0,6	0,6	0,6
Agua	38,4	38,4	38,4	38,4

EG 80 y EGA 80: emulsiones sometidas a secado a 80°C. Estas emulsiones dan lugar a los oleogeles OG 80 y OGA 80. EG 60 y EGA 60 emulsiones sometidas a secado a 60°C. Estas emulsiones dan lugar a los oleogeles OG 60 y OGA 60.

3.2. Métodos

3.2.1. Secado de las emulsiones para la obtención de oleogeles

Con el objetivo de establecer el tiempo óptimo de secado de las emulsiones para obtener los oleogeles, se siguió la pérdida de peso durante el secado de las emulsiones elaboradas con aceite de girasol (G) a dos temperaturas, 60°C y 80°C. Para ello, las emulsiones se introdujeron en una estufa de secado convencional a las temperaturas preestablecidas y se pesaron cada 2 h hasta alcanzar un peso constante.

3.2.2. Microestructura de los oleogeles

Para estudiar los oleogeles por microscopía óptica se utilizó un microscopio óptico Nikon Eclipse 80i (Nikon Co., Ltd., Tokio, Japón) (Figura VI) que lleva incorporada una cámara (ExwaveHAD, modelo nº. DXC-190, Sony Electronics Inc., Park Ridge, Nueva Jersey, EE.UU.). A partir de los oleogeles se obtuvieron secciones criostato de 20 µm de espesor que se colocaron sobre un portaobjetos de vidrio. Para estudiar la fracción lipídica de las muestras por campo claro, se utilizó como agente de tinción Sudán al 2%. Para estudiar las muestras por fluorescencia, las secciones se tiñeron con Nile Red y se utilizó una lámpara de mercurio con un filtro FITC ($\lambda_{\text{ex max}} = 482 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em max}} = 536 \text{ nm}$) como fuente de excitación. Las muestras se visualizaron a 4X y 10X aumentos y las imágenes fueron capturadas y almacenadas a 1280 x 1024 píxeles utilizando el software de microscopio (NIS-Elements M, Versión 4.0, Nikon, Tokio, Japón).

3.2.3. Estabilidad física de los oleogeles

Para estudiar la estabilidad física de los oleogeles se empleó como parámetro la capacidad de retención de aceite. Para ello se colocaron 10 g de oleogel sobre papel de filtro (Whatman Diámetro 110 mm, CAT N°. 100-110, Buckinghamshire, UK) en un embudo situado sobre un matraz Erlenmeyer y se determinó la pérdida de aceite a los 1, 2, 5, 7, 14, 21, 28 y 35 días de almacenamiento a 20°C. El porcentaje de pérdida se calculó aplicando la Ecuación 1.

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

Donde:

M₁: Peso del matraz con el embudo y el papel de filtro.

M₂: Peso del matraz con el embudo, papel de filtro y la muestra almacenada.

M₃: Peso del matraz con el embudo, papel de filtro y la muestra recién elaborada (t=0).

3.2.4. Estabilidad oxidativa de los oleogeles

La estabilidad oxidativa se evaluó en los oleogeles recién elaborados y tras 7, 14, 21, 28 y 35 días de almacenamiento a 20°C. Para determinar el índice de peróxidos (IP), que mide los productos primarios de la oxidación, se prepararon los reactivos según la norma ISO 3960:2007 y se siguió el método descrito por Cho y Lee, (2015). Para ello, se pesó 1 g de muestra que se disolvió en 30 mL de una disolución de ácido acético glacial y cloroformo en proporción 3:2. A continuación, a la disolución se le adicionó 1 mL de yoduro potásico y se dejó en oscuridad durante 10 min. Transcurrido ese tiempo, se adicionó 30 mL de agua destilada y se valoró con tiosulfato 0,01 M empleando 1 mL de almidón soluble como indicador.

Los productos secundarios de la oxidación se determinaron midiendo la absorción específica en el ultravioleta visible (k_{232} y k_{270}) siguiendo los pasos de la ISO 3656:2011 y AOAC 2005. Para ello se aforó entre 0,0060-0,0100 g de muestra a 10 mL con ciclohexano y se homogenizó. Se determinaron las absorbancias a 232 y 270 nm en un espectrofotómetro UV-VIS (Espectrofotómetro UV-VIS, 1000, CECIL, Reino Unido) empleando como blanco ciclohexano.

3.2.5. 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).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Secado de las emulsiones para la obtención de oleogeles

Para determinar el tiempo de secado de las emulsiones que dan lugar a los oleogeles se realizó el secado a dos temperaturas diferentes, 60 y 80°C. Como se observa en la Figura 2, el tiempo requerido para que la emulsión elaborada con aceite de girasol alcance un peso constante fue de 10 h y 30 min a una temperatura de 80°C y de 24 h a una temperatura de 60°C.

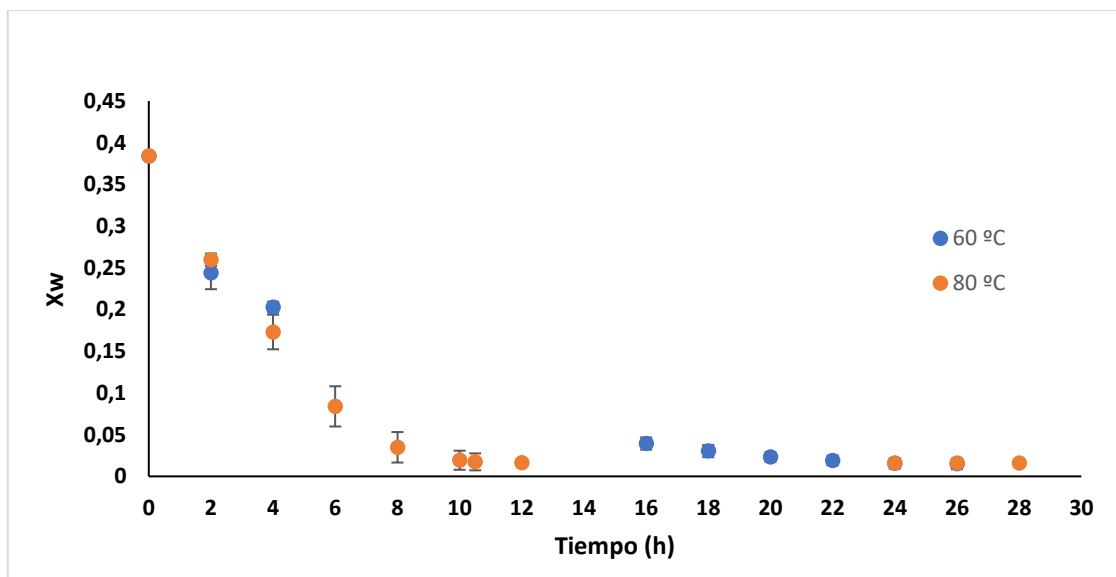


Figura 2. Secado de las emulsiones de aceite de girasol sometidas a 80°C y 60°C.

4.2. Microestructura de los oleogeles

En la Figura 3 se presentan las imágenes de los diferentes oleogeles observados por microscopía óptica, tanto por luz polarizada como por campo claro. El oleogel G60 está constituido por una red polimérica que se extiende formando ramificaciones que compartimentalizan y atrapan áreas constituidas por pequeños glóbulos de grasa (Figura 3 A). Además, se pueden apreciar glóbulos de grasa libres de gran tamaño, bien porque han tenido lugar fenómenos de coalescencia entre la grasa lixiviada o bien porque la red formada por los agentes estructurantes no ha resistido el proceso de secado y no ha llegado a retener/atrapar todos los glóbulos en su red (Figura 3 E). En el oleogel G80 los hidrocoloides forman una red homogénea en la que se puede apreciar que la gran mayoría de los glóbulos de grasa, de diferente tamaño, sí permanecen atrapados (Figura 3 B). En general, en este oleogel se aprecia una mayor distribución de los agentes estructurantes y menos grasa libre (Figura 3 F) que en el oleogel G60 (Figura 3 E). En el oleogel GA60, como en el caso anterior, la red polimérica constituida por los hidrocoloides se aprecia distribuida/diseminada por todo el oleogel (Figura 3 C y G); en algunas zonas, los hidrocoloides forman una red que rodea varios glóbulos que pueden ser de diferente tamaño, pero además también se aprecia hidrocoloides que rodean glóbulos aislados, tanto de pequeño como de gran tamaño (Figura 3 G), lo que muestra una estructuración algo similar a la del oleogel G80 (Figura 3 F). En el oleogel GA80 los hidrocoloides muestran una red uniforme y homogéneamente distribuida (Figura 3 D) que rodea y atrapa tanto a glóbulos de gran tamaño como de pequeño tamaño (Figura 3 H).

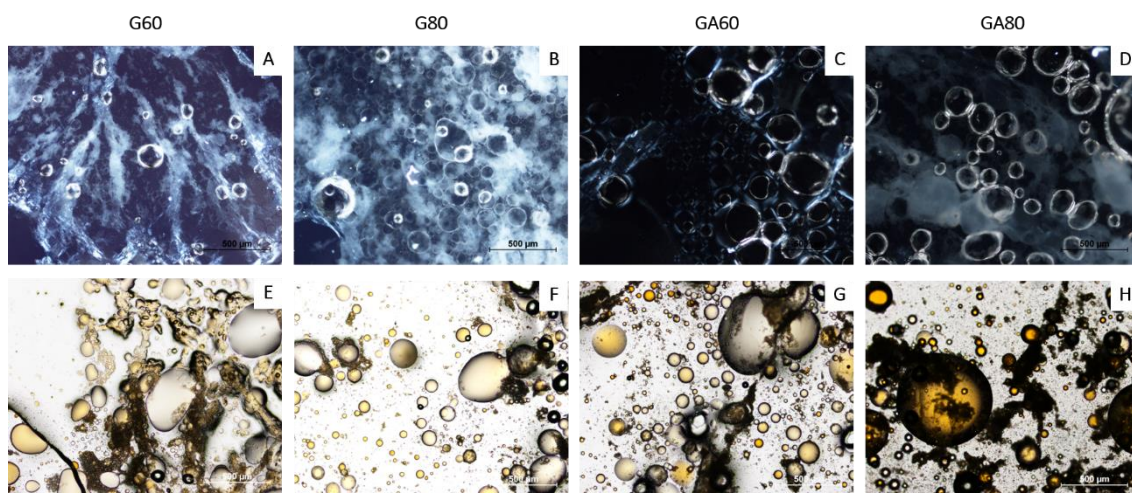


Figura 3. Microscopía óptica. A-D: luz polarizada, E-H: campo claro, tinción Sudán III. A y E: oleogel de aceite de girasol sometido a secado convencional a 60°C. B y F: oleogel de aceite de girasol sometido a secado convencional a 80°C. C y G: oleogel de aceite de girasol alto en ácidos grasos monoinsaturados sometido a secado convencional a 60°C. D y H: oleogel de aceite de girasol alto en ácidos grasos monoinsaturados sometido a secado convencional a 80°C

4.3. Estabilidad física de los oleogeles

La estabilidad física de los oleogeles se relaciona con la capacidad que tienen para retener el aceite durante el almacenamiento. En la Tabla 2 se muestra la proporción de pérdida de aceite de los oleogeles desarrollados en este trabajo a los 1, 2, 5, 7, 14, 21, 28 y 35 días de almacenamiento a 20°C.

Los oleogeles recién elaborados no presentan pérdidas de aceite. La mayor pérdida de aceite se produce principalmente, durante las primeras 24 h de almacenamiento en todos los oleogeles estudiados en este trabajo.

El oleogel G60 presenta una pérdida paulatina de aceite a lo largo del almacenamiento, presentando el día 35 los valores significativamente ($P < 0.05$) más altos. El oleogel G80 solo sufre pérdida significativa ($P < 0.05$) de aceite el día 2 de almacenamiento y a partir de ese día los valores se mantienen constantes. El oleogel GA60 parece sufrir pérdida importante ($P < 0.05$) de aceite los días 5 y 35 de almacenamiento y el oleogel GA80 no sufre pérdidas de aceite y se mantiene estable durante todo el periodo de almacenamiento a 20°C.

Si se comparan los oleogeles elaborados con el mismo tipo de aceite y sometidos a diferentes condiciones de elaboración se puede observar que existen diferencias significativas ($P < 0.05$) en la pérdida de aceite entre los oleogeles G60 y G80 y entre los oleogeles GA60 y GA80 a partir del segundo día y durante todo el periodo de almacenamiento. Los oleogeles elaborados a 80°C presentan una mayor estabilidad física que los elaborados a 60°C, tal y como también se ha observado en los resultados de la microestructura. Según Bajwa et al.2009), la transformación de sólido a gel tiene lugar entre los 56-60°C, por lo que el secado a 80°C podría producir un aumento de la fuerza del gel. Este aumento se podría relacionar con la mayor capacidad de retención de aceite que presenta el agente estructurante a 80°C que a 60°C. Si se comparan los oleogeles sometidos a las mismas condiciones de secado, se puede observar que no existen diferencias significativas ($P > 0.05$) entre ellos durante el almacenamiento. Los oleogeles GA80 alcanzan el día 35 de almacenamiento valores de pérdida de aceite inferiores a los que presentan el resto de los oleogeles al comienzo del almacenamiento.

Tabla 2. Proporción de pérdida de aceite de oleogel sometidos a secado convencional a 60 y 80°C y elaborados con aceite de girasol (G) y girasol con alto contenido en ácidos grasos monoinsaturados (GA) durante el almacenamiento a 20°C.

Pérdida de aceite (g/100g)				
Almacenamiento	G60	GA60	G80	GA80
1	10.18 ± 0.28 ^{aA}	10.12 ± 0.25 ^{aA}	9.68 ± 0,13 ^{aA}	9.13 ± 0.34 ^{aA}
2	11.10 ± 0.17 ^{bB*}	10.46 ± 0.18 ^{abA*}	10.06 ± 0,10 ^{bA}	9.23 ± 0.34 ^{aA}
5	11.54 ± 0.42 ^{bcA*}	11.37 ± 0.47 ^{bcA*}	10.12 ± 0.18 ^{bA}	9.27 ± 0.40 ^{aA}
7	11.90 ± 0.54 ^{cdA*}	11.54 ± 0.55 ^{cdA*}	10.19 ± 0.19 ^{bA}	9.33 ± 0.40 ^{aA}
14	12.13 ± 0.41 ^{cdeA*}	11.75 ± 0.62 ^{cdA*}	10.22 ± 0.16 ^{bA}	9.34 ± 0.42 ^{aA}
21	12.52 ± 0.43 ^{defA*}	11.98 ± 0.57 ^{cdA*}	10.26 ± 0.148 ^{bA}	9.49 ± 0.41 ^{aA}
28	12.77 ± 0.28 ^{efA*}	12.10 ± 0.69 ^{cdA*}	10.26 ± 0.15 ^{bA}	9.51 ± 0.45 ^{aA}
35	13.13 ± 0.18 ^{fA*}	12.33 ± 0.67 ^{dA*}	10.26 ± 0.15 ^{bA}	9.55 ± 0.41 ^{aA}

Diferentes letras en minúscula indican diferencias significativas a lo largo del almacenamiento para el mismo aceite ($P < 0.05$). Presencia de * indica diferencias entre el mismo aceite a diferente tratamiento ($P < 0.05$). Diferentes letras en mayúscula indican diferencias significativas entre distintos aceites para un mismo tratamiento y almacenamiento ($P < 0.05$).

4.4. Estabilidad oxidativa

En la Tabla 3 se presenta los valores del índice de peróxidos (IP) de los oleogel estudiados en este trabajo y almacenados durante 35 días a 20°C. El IP es un parámetro empleado para caracterizar la estabilidad oxidativa primaria de los aceites. En general, se acepta que un aceite de girasol es de alta calidad cuando en crudo presenta valores de IP inferiores o iguales a 10 meq/Kg (Kaya et al., 1993). El límite de aceptabilidad de aceites vegetales varía entre 15-20 meq/kg. Cuando los valores están entre 30-40 meq/Kg significa que el aceite es de muy baja calidad y lo normal es que presente un sabor desagradable (O'Keefe y Pike, 2010; Patel et al. 2014b).

Los valores de IP de los aceites de girasol (G) y girasol rico en ácidos grasos monoinsaturados (GA) utilizados en este trabajo han sido de $3,24 \pm 0,07$ y $6,27 \pm 0,29$ meq/Kg, respectivamente. Estos valores de IP indican que ambos aceites son adecuados, se encuentran en buen estado y presentan alta calidad.

Los oleogel elaborados en este trabajo G60, G80, GA60 y GA80 presentan valores iniciales de IP de 12.86 ± 0.51 , 16.22 ± 0.68 , 7.78 ± 0.76 y 7.69 ± 0.07 , respectivamente (Tabla 3). Los oleogel elaborados con aceite de girasol (G) muestran valores iniciales de IP adecuados, sin embargo, ambos procesos de elaboración del oleogel con aceite G favorecen la degradación oxidativa de este aceite, siendo el secado a 60°C el que produce una mayor degradación. Los oleogel elaborados con aceite de girasol rico en ácidos grasos monoinsaturados, sin embargo, presentan valores iniciales de IP dentro de los límites que indican alta calidad del aceite. Estos oleogel son más estables a la oxidación y les influye en menor medida el proceso de elaboración que a los oleogel de girasol (G60 y G80). Tanto los oleogel G60 como G80 presentan un aumento significativo ($P < 0.05$) de los valores de IP a lo largo del almacenamiento, llegando a alcanzar valores elevados, superiores a 40 meq/Kg. En estos oleogel, el día 35 de almacenamiento se sobrepasan los valores de IP de 40 meq/Kg que indican mala calidad e incluso presencia de sabores desagradables. El oleogel GA60, en cambio, presenta un aumento significativo ($P < 0.05$) de los valores del IP los días 14 y 28 de almacenamiento y a partir de este día, los valores se mantienen estables hasta el día 35. El oleogel GA80 presenta aumento

significativo ($P < 0.05$) de los valores de IP, el día 14 y el 21, y los valores se mantienen estables hasta el día 35 de almacenamiento. Los oleogeles elaborados a partir de girasol rico en monoinsaturados llegan a alcanzar al final del periodo de almacenamiento valores alrededor de los 15 meq/Kg y nunca se llega a sobrepasar los valores de IP que indican mala calidad del aceite.

Tabla 3. Índice de peróxidos de oleogeles sometidos a secado convencional a 60 y 80°C y elaborados con aceite de girasol (G) y girasol con alto contenido en ácidos grasos monoinsaturados (GA) y almacenados a 20°C.

Almacenamiento	IP (meq/Kg)			
	G60	GA60	G80	GA80
0	12.86 ± 0.51 ^{aB*}	7.78 ± 0.76 ^{aA}	16.22 ± 0.68 ^{aB}	7.69 ± 0.07 ^{aA}
7	19.62 ± 1.64 ^{bB}	8.47 ± 0.62 ^{aA}	18.27 ± 0.42 ^{bB}	9.00 ± 0.52 ^{aA}
14	27.07 ± 0.56 ^{cB*}	11.08 ± 0.17 ^{bA*}	21.68 ± 0.62 ^{cB}	10.58 ± 0.18 ^{bA}
21	32.69 ± 1.43 ^{dB}	11.90 ± 0.14 ^{bA}	30.60 ± 0.96 ^{dB}	12.13 ± 1.26 ^{cA}
28	39.346 ± 0.95 ^{eB*}	14.63 ± 0.32 ^{cA}	34.71 ± 0.94 ^{eB}	13.39 ± 1.29 ^{cdA}
35	46.81 ± 1.70 ^{fB}	15.49 ± 1.13 ^{cA}	44.22 ± 1.27 ^{fB}	14.66 ± 0.39 ^{dA}

Diferentes letras en minúscula indican diferencias significativas a lo largo del almacenamiento para el mismo aceite ($P < 0.05$). Presencia de * indica diferencias entre el mismo aceite a diferente tratamiento ($P < 0.05$). Diferentes letras en mayúscula indican diferencias significativas entre distintos aceites para un mismo tratamiento y almacenamiento ($P < 0.05$).

Si se comparan los oleogeles elaborados con aceite de girasol y sometidos a diferentes condiciones de elaboración (G60 y G80) se puede observar que existen diferencias significativas ($P < 0.05$) entre ambos oleogeles los días 0, 14 y 28 de almacenamiento. El oleogel G80 presenta valores de IP más elevados el día 0 de almacenamiento y el G60 los días 14 y 28. Por otro lado, los oleogeles elaborados con aceite de girasol rico en monoinsaturados y sometidos a diferentes condiciones de elaboración (GA60 y GA80) no presentan diferencias significativas ($P > 0.05$) durante todo el periodo de almacenamiento. Si se comparan los oleogeles elaborados con diferente aceite y sometidos a las mismas condiciones de elaboración se puede observar que existen diferencias significativas ($P < 0.05$) en los valores de IP entre los oleogeles G60 y GA60 y entre los oleogeles G80 y GA80 para todos los tiempos de almacenamiento. Esta diferencia en los valores de IP puede deberse a que la presencia en el aceite de ácidos grasos monoinsaturados consigue disminuir el periodo de inducción de la oxidación lipídica, siendo el periodo de inducción un indicador de la resistencia a la oxidación. Esta hipótesis se corresponde con estudios anteriores (Marmesat et al., 2009; Márquez-Ruiz et al., 2009) en los que determinaron que el aumento del contenido en ácidos grasos monoinsaturados, concretamente de ácido oleico, en el aceite de girasol implicaba una reducción de los valores del IP. Además, el hecho de que los oleogeles sometidos a 60°C presenten valores superiores de IP puede deberse a que cuanto más tiempo se encuentra sometido el aceite al calor más aumenta el contenido de productos de la oxidación (Giuffrè et al., 2017).

El coeficiente de extinción UV (k) específico a 232 nm y 270 nm es un estimador del deterioro de la grasa, indicando el grado de oxidación secundaria y por lo tanto la presencia de dienos (máximo de absorbancia a 232 nm) y trienos conjugados (máximo de absorbancia 270 nm). Los valores de absorción específica en el ultravioleta visible (k_{232} y k_{270}) de los aceites empleados en la elaboración de los oleogeles se muestran en la Tabla 4. Los valores obtenidos indican que estos aceites presentan una buena estabilidad oxidativa, ya que poseen valores similares a los obtenidos en otros estudios (Albi et al., 1997; Mascan y Bağci, 2003).

Tabla 4. Absorción específica en el ultravioleta visible (k_{232} y k_{270}) de aceite de girasol (G) y girasol con alto contenido en ácidos grasos monoinsaturados (GA).

	G	GA
K_{232}	3.40 ± 0.28	2.15 ± 0.02
K_{270}	3.51 ± 0.14	0.78 ± 0.04

En la Tabla 5 se presenta los valores de k_{232} de los oleogeles estudiados en este trabajo y almacenados durante 35 días a 20°C. Los oleogeles G60 y G80 muestran un aumento significativo ($P < 0.05$) de los valores de k_{232} durante todo el periodo de almacenamiento. En los oleogeles GA60 se aprecia un aumento significativo ($P < 0.05$) de los valores de k_{232} cada 14 días de almacenamiento. En los oleogeles GA80 se produce un aumento significativo ($P < 0.05$) los días 14, 21 y 35 de almacenamiento.

En el caso de los oleogeles elaborados a partir de aceite de girasol sometidos a diferentes tratamientos térmicos (G60 y G80), se puede determinar que se producen diferencias significativas ($P < 0.05$) a los días 28 y 35 de almacenamiento. En contraposición, si se comparan los oleogeles elaborados a partir de aceite de girasol rico en monoinsaturados sometidos a diferentes tratamientos térmicos (GA60 y GA80), se observa que a partir del 14 día de almacenamiento ya no existen diferencias significativas ($P > 0.05$) entre ambos oleogeles para los valores de K_{232} . Los oleogeles elaborados a partir de diferentes aceites y con mismo tratamiento, existen diferencias significativas ($P < 0.05$) entre los oleogeles G80 y GA80 y entre los G60 y GA60 durante todo el almacenamiento, mostrando los mayores valores siempre los oleogeles elaborados con aceite de girasol.

Observando los resultados obtenidos, se puede determinar que los oleogeles elaborados a partir de girasol rico en monoinsaturados sometidos a cualquiera de los tratamientos térmicos, presentan valores de k_{232} inferiores en comparación a los valores obtenidos para el mismo tratamiento y tiempo de almacenamiento en los oleogeles elaborados a partir de aceite de girasol. Estos resultados se encuentran en concordancia con los obtenidos en experimentos anteriores, los cuales determinaban que a una misma temperatura el valor de los dienos es superior en el aceite de girasol con respecto al aceite de girasol con elevado contenido en ácidos grasos monoinsaturados, más concretamente, ácido oleico (Morales et al., 2010).

Tabla 5. Absorción específica en el ultravioleta visible k_{232} durante el almacenamiento a 20°C de oleogeles sometidos a 60 y 80°C y elaborados con aceite de girasol (G) y girasol con alto contenido en ácidos grasos monoinsaturados (GA).

Almacenamiento	k_{232}			
	G60	GA60	G80	GA80
0	3.92 ± 0.50 ^{aB}	2.51 ± 0.05 ^{aA*}	4.50 ± 0.23 ^{aB}	2.20 ± 0.09 ^{aA}
7	4.74 ± 0.78 ^{bB}	2.63 ± 0.16 ^{aA*}	4.65 ± 0.34 ^{bB}	2.29 ± 0.14 ^{aA}
14	5.48 ± 0.74 ^{cB}	3.20 ± 0.04 ^{bA*}	5.06 ± 0.09 ^{cB}	2.74 ± 0.15 ^{bA}
21	5.77 ± 0.57 ^{dB}	3.20 ± 0.22 ^{bA}	5.55 ± 0.40 ^{dB}	3.01 ± 0.32 ^{cA}
28	6.67 ± 0.06 ^{eB*}	3.71 ± 0.24 ^{cA}	5.90 ± 0.15 ^{eB}	3.36 ± 0.08 ^{cdA}
35	6.88 ± 0.28 ^{fb*}	3.67 ± 0.40 ^{cA}	6.19 ± 0.10 ^{fb}	3.37 ± 0.21 ^{da}

Diferentes letras en minúscula indican diferencias significativas a lo largo del almacenamiento para el mismo aceite ($P < 0.05$). Presencia de * indica diferencias entre el mismo aceite a diferente tratamiento

($P < 0.05$). Diferentes letras en mayúscula indican diferencias significativas entre distintos aceites para un mismo tratamiento y almacenamiento ($P < 0.05$).

En la Tabla 6 se muestran los valores de k_{270} de los diferentes oleogeles elaborados a partir de aceite de girasol y girasol rico en monoinsaturados sometidos a dos temperaturas de secado a los 0, 7, 14, 21, 28 y 35 días de almacenamiento a 20°C. Aunque se han encontrado algunas diferencias a lo largo del almacenamiento, estas son tan pequeñas que se acepta que todos los oleogeles estudiados mantienen estables a lo largo del almacenamiento los valores de k_{270} .

En el caso de los oleogeles elaborados a partir de aceite de girasol sometidos a diferentes tratamientos térmicos (G60 y G80), se puede determinar que existen diferencias significativas ($P < 0.05$) entre los dos oleogeles para todos los tiempos de almacenamiento. Por otra parte, si se comparan los oleogeles elaborados a partir de aceite de girasol rico en monoinsaturados sometidos a diferentes tratamientos térmicos (GA60 y GA80), únicamente hay diferencias significativas ($P < 0.05$) el día 14 de almacenamiento. Si se comparan los mismos tipos de tratamiento se aprecia que entre G60 y GA60 y entre G80 y GA80 existen diferencias significativas ($P < 0.05$) durante todo el periodo de almacenamiento.

En cuanto a los valores obtenidos en los trienos, de la misma manera que ocurre con los dienos, la presencia de ácidos grasos monoinsaturados implica un menor valor de k_{270} , esto concuerda con otros estudios realizados (Márquez-Ruiz et al., 2008) en aceites de oliva, girasol y girasol alto oleico sometidos a diferentes temperaturas.

Tabla 6. Absorción específica en el ultravioleta visible k_{270} durante el almacenamiento a 20°C de oleogeles sometidos a 60 y 80°C y elaborados con aceite de girasol (G) y girasol con alto contenido en ácidos grasos monoinsaturados (GA).

Almacenamiento	k_{270}			
	G60	GA60	G80	GA80
0	2.86 ± 0.01 ^{ab*}	0.80 ± 0.08 ^{aA}	5.33 ± 0.15 ^{aB}	0.86 ± 0.06 ^{aA}
7	2.69 ± 0.19 ^{ab*}	0.83 ± 0.11 ^{abA}	5.52 ± 0.34 ^{abB}	1.00 ± 0.12 ^{abA}
14	3.06 ± 0.17 ^{abB*}	1.29 ± 0.12 ^{dA*}	5.50 ± 0.19 ^{abB}	0.90 ± 0.099 ^{aA}
21	3.05 ± 0.47 ^{abB*}	1.23 ± 0.16 ^{cdA}	5.62 ± 0.19 ^{abB}	0.97 ± 0.24 ^{aA}
28	3.46 ± 0.17 ^{bb*}	1.06 ± 0.12 ^{cA}	6.72 ± 0.50 ^{abB}	1.20 ± 0.09 ^{bA}
35	2.92 ± 0.15 ^{ab*}	1.04 ± 0.16 ^{bcA}	7.16 ± 0.62 ^{bb}	1.22 ± 0.003 ^{bA}

Diferentes letras en minúscula indican diferencias significativas a lo largo del almacenamiento para el mismo aceite ($P < 0.05$). Presencia de * indica diferencias entre el mismo aceite a diferente tratamiento ($P < 0.05$). Diferentes letras en mayúscula indican diferencias significativas entre distintos aceites para un mismo tratamiento y almacenamiento ($P < 0.05$).

5. CONCLUSIONES

Resulta factible el desarrollo de oleogeles a partir de aceite de girasol y girasol con alto contenido en ácidos grasos monoinsaturados empleando las condiciones de elaboración y secado desarrolladas en este trabajo (60°C, 24 h y 80°C, 10 h 30 min). Aunque todos los oleogeles desarrollados presentan buena estabilidad estructural y física, la composición del aceite y las condiciones del procesado sí parecen influir en la estabilidad de los oleogeles. La composición del aceite aumenta la estabilidad estructural y física del oleogel de forma proporcional a su contenido en ácidos grasos monoinsaturados. El procesado con condiciones de secado de 80°C durante 10h 30 min es el que genera oleogeles de mayor estabilidad estructural y física. En cuanto a la estabilidad oxidativa, todos los oleogeles presentan una buena estabilidad inicial. El mantenimiento de la estabilidad oxidativa durante el almacenamiento principalmente depende del tipo de composición del aceite. Los oleogeles elaborados con aceite de girasol alto en ácidos grasos monoinsaturados son los que presentan mayor estabilidad oxidativa.

6. BIBLIOGRAFÍA

- AJZENBERG, N. (2002). Introducción a la hidrogenación de aceite y su implementación en un proceso supercrítico: Caso del aceite de girasol. *Grasas y Aceites*, 53(2), 229-238.
- ALBI, T., LANZÓN, A., GUINDA, A., PÉREZ-CAMINO, M., & LEÓN, M. (1997). Microwave and conventional heating effects on some physical and chemical parameters of edible fats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(8), 3000-3003.
- AMOAHA, C., LIM, J., JEONG, S., & LEE, S. (2017). Assessing the effectiveness of wax-based sunflower oil oleogels in cakes as a shortening replacer. *Lwt*, 86, 430-437.
- BAJWA, G. S., SAMMON, C., TIMMINS, P., & MELIA, C. D. (2009). Molecular and mechanical properties of hydroxypropyl methylcellulose solutions during the sol: Gel transition. *Polymer*, 50(19), 4571-4576.
- BALLESTEROS-VÁSQUEZ, M., VALENZUELA-CALVILLO, L., ARTALEJO-OCHOA, E., & ROBLES-SARDIN, A. (2012). Ácidos grasos trans: Un análisis del efecto de su consumo en la salud humana, regulación del contenido en alimentos y alternativas para disminuirlos. *Nutrición Hospitalaria*, 27(1), 54-64.
- BORGES, C. D., & VENDRUSCOLO, C. T. (2008). Goma xantana: Características e condições operacionais de produção. *Semina: Ciências Biológicas e Da Saúde*, 29(2), 171-188.
- CHO, Y. J., & LEE, S. (2015). Extraction of rutin from tartary buckwheat milling fractions and evaluation of its thermal stability in an instant fried noodle system. *Food Chemistry*, 176, 40-44.
- CHOE, E., & MIN, D. B. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5(4), 169-186.
- CRAPISTE, G. H., BREVEDAN, M. I., & CARELLI, A. A. (1999). Oxidation of sunflower oil during storage. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(12), 1437.

- DA SILVA, T. L., ARELLANO, D. B., & MARTINI, S. (2018). Physical properties of candelilla wax, monoacylglycerols, and fully hydrogenated oil oleogels. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 95(7), 797-811.
- DAVIDOVICH-PINHAS, M., BARBUT, S., & MARANGONI, A. (2015). The gelation of oil using ethyl cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 117, 869-878.
- DURÁN AGÜERO, S., TORRES GARCÍA, J., & SANHUEZA CATALÁN, J. (2015). Aceites vegetales de uso frecuente en sudamérica: Características y propiedades. *Nutrición Hospitalaria*, 32(1), 11-19.
- EDMUND DANIEL CO, & MARANGONI, A. G. (2012). Organogels: An alternative edible oil-structuring method. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(5), 749-780.
- ESTADELLA, D., DA PENHA OLLER DO NASCIMENTO, C.M., 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, 137579. doi:10.1155/2013/137579 [doi]
- GANDOLFO, F. G., BOT, A., & FLÖTER, E. (2004). Structuring of edible oils by long-chain FA, fatty alcohols, and their mixtures. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(1), 1-6.
- GIUFFRÈ, A. M., CAPOCASALE, M., ZAPPÀ, C., & POIANA, M. (2017). Influence of high temperature and duration of heating on the sunflower seed oil properties for food use and bio-diesel production. *Journal of Oleo Science*, 66(11), 1193-1205.
- GRAVELLE, A., DAVIDOVICH-PINHAS, M., ZETZL, A., BARBUT, S., & MARANGONI, A. (2016). Influence of solvent quality on the mechanical strength of ethylcellulose oleogels. *Carbohydrate Polymers*, 135, 169-179.
- ISO 2007. Animal and vegetable fats and oils -- Determination of peroxide value -- Iodometric (visual) endpoint determination. International Organization of Standardization, July 2007, Vernier, Geneva, Switzerland. (ISO 3960)

- ISO 2011. Animal and vegetable fats and oils -- Determination of ultraviolet absorbance expressed as specific UV extinction. International Organization of Standardization, February 2011, Vernier, Geneva, Switzerland. (ISO 3656)
- JIANG, Y., LIU, L., WANG, B., SUI, X., ZHONG, Y., ZHANG, L., et al. (2018). Cellulose-rich oleogels prepared with an emulsion-templated approach. *Food Hydrocolloids*, 77, 460-464.
- KAMAL-ELDIN, A. (2006). Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108(12), 1051-1061.
- KAYA, A., TEKIN, A. R., & ÖNER, M. D. (1993). Oxidative stability of sunflower and olive oils: Comparison between a modified active oxygen method and long term storage. *LWT-Food Science and Technology*, 26(5), 464-468.
- LAREDO, T., BARBUT, S., & MARANGONI, A. G. (2011). Molecular interactions of polymer oleogelation. *Soft Matter*, 7(6), 2734-2743.
- LEE, S. (2018). Utilization of foam structured hydroxypropyl methylcellulose for oleogels and their application as a solid fat replacer in muffins. *Food Hydrocolloids*, 77, 796-802.
- MAPA (2017). Informe del consumo de alimentación en España. Subsecretaria. Dirección General de Alimentación, visto el 1 de Julio de 2013.
https://www.mapa.gob.es/es/alimentacion/temas/consumo-y-comercializacion-y-distribucion-alimentaria/informeconsumoalimentacionenespana2017_prefinal_tcm30-456186.pdf
- MARMESAT, S., MORALES, A., VELASCO, J., RUIZ-MÉNDEZ, M., & DOBARGANES, M. C. (2009). Relationship between changes in peroxide value and conjugated dienes during oxidation of sunflower oils with different degree of unsaturation. *Grasas y Aceites*, 60(2), 155-160.
- MÁRQUEZ-RUIZ, G., MARTÍN-POLVILLO, M., VELASCO, J., & DOBARGANES, C. (2008). Formation of oxidation compounds in sunflower and olive oils under oxidative stability index conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(5), 465-471.

- 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.
- MASKAN, M., & BAĞCI, H. İ. (2003). The recovery of used sunflower seed oil utilized in repeated deep-fat frying process. *European Food Research and Technology*, 218(1), 26-31.
- MENG, Z., GUO, Y., WANG, Y., & LIU, Y. (2019). Oleogels from sodium stearyl lactylate-based lamellar crystals: Structural characterization and bread application. *Food Chemistry*, 292, 134-142.
- 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.
- MORALES, A., DOBARGANES, C., MÁRQUEZ-RUIZ, G., & VELASCO, J. (2010). Quantitation of hydroperoxy-, keto-and hydroxy-dienes during oxidation of FAMES from high-linoleic and high-oleic sunflower oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87(11), 1271-1279.
- O'KEEFE, S. F., & PIKE, O. A. (2010). Fat characterization. *Food analysis* (pp. 239-260) Springer.
- PATEL, A. R. (2015). Polymer-based oleogels created using indirect methods. *Alternative routes to oil structuring* (pp. 29-39) Springer.
- PATEL, A. R. (2018). Structuring edible oils with hydrocolloids: Where do we stand? *Food Biophysics*, 13(2), 113-115.

- 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., SCHATTEMAN, D., LESAFFER, A., & DEWETTINCK, K. (2013). A foam-templated approach for fabricating organogels using a water-soluble polymer. *Rsc Advances*, *3*(45), 22900-22903.
- PEHLIVANOĞLU, H., DEMIRCI, M., TOKER, O. S., KONAR, N., KARASU, S., & SAGDIC, O. (2017). Oleogels, a promising structured oil for decreasing saturated fatty acid concentrations: Production and food-based applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *58*(8), 1330-1341.
- ROGERS, M. A., WRIGHT, A. J., & MARANGONI, A. G. (2009). Nanostructuring fiber morphology and solvent inclusions in 12-hydroxystearic acid/canola oil organogels. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, *14*(1), 33-42.
- ROMOSCANU, A. I., & MEZZENGA, R. (2006). Emulsion-templated fully reversible protein-in-oil gels. *Langmuir*, *22*(18), 7812-7818.
- SINGH, A., AUZANNEAU, F., & ROGERS, M. (2017). Advances in edible oleogel technologies—A decade in review. *Food Research International*, *97*, 307-317.

- STORTZ, T. A., ZETZL, 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.
- TANTI, R., BARBUT, S., & MARANGONI, A. G. (2016). Oil stabilization of natural peanut butter using food grade polymers. *Food Hydrocolloids*, 61, 399-408.
- TORO-VAZQUEZ, J. F., MAURICIO-PÉREZ, R., GONZÁLEZ-CHÁVEZ, M. M., SÁNCHEZ-BECERRIL, M., DE JESÚS ORNELAS-PAZ, J., & PÉREZ-MARTÍNEZ, J. D. (2013). Physical properties of organogels and water in oil emulsions structured by mixtures of candelilla wax and monoglycerides. *Food Research International*, 54(2), 1360-1368.
- UAUY, R., ARO, A., CLARKE, R., L'ABBÉ, M., MOZAFFARIAN, D., SKEAFF, C., et al. (2009). WHO scientific update on trans fatty acids: Summary and conclusions. *European Journal of Clinical Nutrition*, 63(S2), S68.
- US Food and Drug Administration. (2015). Final determination regarding partially hydrogenated oils (removing trans fat).
- 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.
- VARGAS FRAILE, H. (2019). Desarrollo de oleogeles comestibles con HPMC elaborados con distintos aceites. estructura y estabilidad. Trabajo fin de máster en ciencia e ingeniería de los alimentos. Univ. Politècnica de València.