



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE INGENIERÍA DE  
ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
(ETSIAMN)**

***ESTABILIDAD OXIDATIVA DE  
OLEOGELES BASADOS EN  
HIDROCOLOIDES. EFECTO DE  
LOS TOCOFEROLES Y DE LAS  
CONDICIONES DE ELABORACIÓN***

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

ALUMNO/A: **Laura Martínez Contreras**

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

COTUTOR/A: **Isabel Hernando Hernando**

DIRECTOR EXPERIMENTAL: **Santiago Bascuas Véntola**

**Curso Académico: 2019-2020**

## ESTABILIDAD OXIDATIVA DE OLEOGELES BASADOS EN HIDROCOLOIDES. EFECTO DE LOS TOCOFEROLES Y DE LAS CONDICIONES DE ELABORACIÓN.

### RESUMEN

El consumo elevado de grasas saturadas y *trans* en la alimentación está relacionado con la aparición de problemas de salud, como las enfermedades cardiovasculares, diabetes tipo II, síndrome metabólico y obesidad, entre otros. Las grasas saturadas y *trans* son las responsables de un gran número de atributos de alta calidad en los alimentos que consumimos, principalmente los relacionados con la textura, aroma, sabor, palatabilidad y estabilidad. Esta contribución positiva y fundamental a las propiedades sensoriales y a la fabricación tecnológica de los alimentos, es el motivo principal por el que la sustitución o la reducción de determinadas grasas resulta tan compleja. En consecuencia, un tema actual de gran interés es la necesidad de disponer de fuentes de grasa libres de ácidos grasos *trans*, y con baja proporción de ácidos grasos saturados, pero que posean la funcionalidad tecnológica y sensorial aportada por los mismos. El proceso de oleogelificación confiere estructura al aceite líquido y le proporciona características texturizantes, reológicas, organolépticas y propiedades estabilizantes similares a las aportadas por las grasas saturadas y *trans*. Esta técnica precisa del empleo de agentes estructurantes. El empleo de hidrocoloides como agentes estructurantes presenta numerosas ventajas; la más destacada es su larga historia de utilización en alimentos. Para que los hidrocoloides puedan formar oleogeles es necesario emplear un método de elaboración indirecto, como el *emulsion-template*.

El objetivo de este trabajo es desarrollar oleogeles de aceite de girasol de elevada estabilidad oxidativa, mediante el método *emulsion-template*, utilizando como agentes estructurantes los hidrocoloides, hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y goma xantana (XG), y estudiar el efecto de la presencia de tocoferoles y de las condiciones del método de elaboración sobre la estabilidad oxidativa de los oleogeles.

El tratamiento de vacío y la adición de tocoferoles no supone una mejora clara en la estabilidad oxidativa de los oleogeles. Asimismo, el tiempo de secado es un factor determinante que influye en la estabilidad oxidativa. La optimización del proceso de elaboración mediante el uso de una Thermomix como homogeneizador, permite obtener una mejor estabilidad oxidativa.

**PALABRAS CLAVE:** aceite de girasol, hidroxipropilmetilcelulosa, goma xantana, *emulsion-template*, índice de peróxidos

### RESUM

El consum elevat de greixos saturats i *trans* a l'alimentació està relacionat amb l'aparició de problemes de salut, com les malalties cardiovasculars, diabetis tipus II, síndrome metabòlica i obesitat, entre altres. Els greixos saturats i *trans* són les responsables d'un gran nombre d'atributs d'alta qualitat en els aliments que consumim, principalment els relacionats amb la textura, aroma, sabor, palatabilitat i estabilitat. Aquesta contribució positiva i fonamental a les propietats sensorials i a la fabricació tecnològica dels aliments, és el motiu principal pel qual la substitució o la reducció de determinades grasses resulta tan complexa. En conseqüència, un tema actual de gran interès és la necessitat de disposar de fonts de greix lliures d'àcids grassos *trans*, i amb baixa proporció d'àcids grassos saturats, però que posseïsquen la funcionalitat tecnològica i sensorial aportada per aquests. El procés de oleogelificació confereix estructura a l'oli líquid i li proporciona característiques de textura, reològiques, organolèptiques i propietats

estabilitzants similars a les aportades pels greixos saturats i *trans*. Aquesta tècnica precisa de l'ús d'agents estructurants. L'ús de hidrocoloides com a agents estructurants presenta nombrosos avantatges; la més destacada és la seua llarga història d'utilització en aliments. Perquè els hidrocoloides puguin formar oleogels és necessari emprar un mètode d'elaboració indirecte, com el emulsion- template.

L'objectiu d'aquest treball és desenvolupar oleogels d'oli de gira-sol d'elevada estabilitat oxidativa, mitjançant el mètode emulsion- template, utilitzant com a agents estructurants els hidrocoloides, hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) i goma xantana (XG), i estudiar l'efecte de la presència de tocoferols i de les condicions del mètode d'elaboració sobre l'estabilitat oxidativa dels oleogels.

El tractament de buit i l'addició de tocoferols no suposa una millora clara en l'estabilitat oxidativa dels oleogels. Així mateix, el temps d'assecat és un factor determinant que influeix en l'estabilitat oxidativa. L'optimització del procés d'elaboració mitjançant l'ús d'una Thermomix com a homogeneïtzador, permet obtindre una millor estabilitat oxidativa.

**PARAULES CLAU:** oli de gira-sol, hidroxipropilmetilcelulosa, goma xantana, emulsion- template, índex de peròxids.

## **ABSTRACT**

The high consumption of saturated and *trans* fats in the diet is related to health problems, such as increased cardiovascular disease, type II diabetes, metabolic syndrome, and obesity, among others. Saturated fats are responsible for many high-quality attributes in the food we eat, mainly those related to texture, aroma, flavour, and stability. This positive and fundamental contribution to the sensory properties and technological manufacturing of food is the main reason why the replacement or reduction of certain fats is so complex. Consequently, a current topic of great interest is the need to have free of *trans* fat sources, with a low proportion of saturated fatty acids, but keeping the technological and sensory functionality of solid fat. Oleogelification gives structure to the liquid oil and provides texturization, rheological, organoleptic and stabilizing properties like those provided by saturated fats. This technique requires using structuring agents. The use of hydrocolloids as structuring agents has many advantages; the most outstanding one is its long history in food formulation. To prepare oleogels with hydrocolloids, an indirect method, such as the emulsion-template, needs to be used.

The objective of this work is to develop sunflower oil oleogels with high chemical stability, using the emulsion-template method and hydrocolloids, hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) and xanthan gum (XG) as structuring agents, and to study the effect of the presence of tocopherols on the oxidative stability of oleogels.

Vacuum treatment and the variation of tocopherols does not show a clear improvement in the oxidative stability of oleogels. Likewise, the drying time is a determining factor that influences the oxidative stability. The optimization of the elaboration process by using a Thermomix as a homogenizer, allows to obtain a better oxidative stability.

**KEY WORDS:** sunflower oil, hydroxypropyl methylcellulose, xanthan gum, emulsion- template.

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO .....	4
3. MATERIALES Y MÉTODOS .....	5
3.1. MATERIALES .....	5
3.2. MÉTODOS .....	5
3.2.1. ELABORACIÓN DE LOS OLEOGELES MEDIANTE EL MÉTODO <i>EMULSION</i> <i>TEMPLATE</i> . .....	5
3.2.2. ESTABILIDAD OXIDATIVA .....	7
3.2.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO .....	8
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	8
4.1. ESTABILIDAD OXIDATIVA DE OLEOGELES ELABORADOS MEDIANTE EL MÉTODO <i>EMULSION-TEMPLATE</i> CON ULTRATURRAX. ....	8
4.2. ESTABILIDAD OXIDATIVA DE OLEOGELES ELABORADOS MEDIANTE EL MÉTODO <i>EMULSION TEMPLATE</i> CON THERMOMIX. ....	10
5. CONCLUSIÓN .....	12
6. BIBLIOGRAFÍA .....	13

## 1. INTRODUCCIÓN

Las grasas saturadas y *trans* son muy empleadas en la formulación de alimentos por presentar características atrayentes tanto para el consumidor como para la industria. Las grasas saturadas y *trans* presentan un coste moderado, una prolongada vida útil y unas propiedades organolépticas, como palatabilidad y textura (Meng *et al.*, 2019) muy apreciadas por los consumidores. No obstante, el consumo de este tipo de grasas puede producir problemas de salud, como enfermedades coronarias ateroscleróticas, relacionadas con el aumento de los niveles de colesterol sérico total (Meng *et al.*, 2019), y un aumento en la incidencia de enfermedades tales como diabetes tipo II, síndrome metabólico y obesidad, entre otras.

Los ácidos grasos saturados contribuyen de manera positiva y fundamental a las propiedades sensoriales y a la fabricación tecnológica de los alimentos, este es el motivo principal de que la reducción de las grasas saturadas (grasas sólidas a temperatura ambiente) resulte tan compleja. A lo largo de la historia se han desarrollado diversos métodos para obtener grasas sólidas a partir de aceites líquidos. Una de las técnicas más usadas a nivel industrial es la hidrogenación de aceites, que aumenta el punto de fusión, transformándolo en grasa sólida. La hidrogenación consiste en la adición de una molécula de hidrógeno en los puntos de insaturación de la grasa o dobles enlaces, bajo condiciones de alta temperatura y presión con la presencia de un catalizador, principalmente, níquel (Lawson, 1995). En el caso de las grasas obtenidas por hidrogenación parcial, a la problemática de los ácidos grasos saturados se le suma la generación de ácidos grasos *trans* en importantes cantidades, cuyo efecto nocivo en la salud está claramente demostrado. Hasta 1990 se pensaba que las grasas *trans* eran una alternativa saludable a la mantequilla y a las grasas saturadas, sin embargo, en los últimos años se ha demostrado que los ácidos grasos *trans* provocan la reducción del colesterol HDL y el incremento del colesterol LDL (Carrillo *et al.*, 2011). Así mismo, también se ha demostrado que producen dislipidemia, arteriosclerosis acelerada, disfunción endotelial, aumento de la actividad inflamatoria y oxidativa (Martínez y Velasco, 2007). Ante esta evidencia, está justificada la búsqueda de nuevas formas para reducir o eliminar el consumo de grasas *trans*.

Una estrategia que está en vías de estudio es la oleogelificación. La oleogelificación confiere estructura al aceite líquido y le proporciona textura, características reológicas, organolépticas y propiedades estabilizantes similares a las aportadas por las grasas saturadas. Los oleogeles se definen como sistemas gel en los que se inmoviliza una fase líquida continua de aceite en una red de moléculas autoensambladas de un oleogelificante o una combinación de estos. Uno de los aceites más empleados para el desarrollo de oleogeles es el aceite de girasol debido a su elevada aceptabilidad, su alto consumo y su bajo coste (Amoah *et al.*, 2017; Lee, 2018; Patel *et al.*, 2013; Martins *et al.*, 2017).

Esta técnica precisa, por lo tanto, del empleo de agentes estructurantes para poder transformar el aceite en una grasa semisólida (Patel *et al.*, 2015). Una de las asignaturas pendientes en el campo de la oleogelificación en tecnología de alimentos es encontrar agentes estructurantes que sean efectivos a bajas concentraciones, baratos, fácilmente disponibles y, lo más importante, que cuenten con la aprobación reglamentaria requerida para su uso en productos comestibles (Patel, 2015; Patel y Dewettinck, 2015). El empleo de hidrocoloides en la obtención de oleogeles para uso en alimentación presenta numerosas ventajas; la más destacada es su

larga historia de utilización en alimentos. Asimismo, los hidrocoloides se pueden obtener de fuentes renovables y de forma respetuosa con el medio ambiente.

El hidrocoloide hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) es un biopolímero anfipático, derivado de la celulosa. A pesar de la presencia de grupos hidrófobos en la cadena de HPMC, este polímero mantiene parcialmente las propiedades hidrofílicas de la celulosa. Esas propiedades permiten que el HPMC actúe como emulsionante. El uso de HPMC como agente oleogelificante presenta ventajas, por ejemplo, tiene efectos beneficiosos para la salud, ya que es capaz de disminuir los niveles de colesterol total y los de LDL absorbidos durante la digestión (Van der Gronde *et al.*, 2016), así mismo, el HPMC es un producto económico y seguro (GRAS). Su uso más frecuente a nivel industrial es como estabilizante, emulsificante y espesante (Van der Gronde *et al.*, 2016).

La capacidad estructurante del HPMC se refuerza con el uso combinado de un polisacárido no activo en superficie, como la goma xantana (GX). El HPMC posee la capacidad de adsorberse en la interfaz agua-aceite y actúa como agente emulsionante, mientras que la GX aumenta la viscosidad de la fase acuosa continua y actúa como agente espesante. La estabilidad del sistema mejora por la adición de la goma xantana, y se evita la coalescencia de las gotas de aceite debido a un aumento de la viscosidad de la fase acuosa y a un aumento en la rigidez de la interfaz aceite-agua. (Patel *et al.*, 2014; Meng *et al.*, 2018). La goma xantana es un polisacárido producido principalmente por las bacterias *Xantomonas campestris*. La GX se emplea como espesante y estabilizante (Druzian y Plagiarini, 2007). Este polisacárido presenta una alta estabilidad a la temperatura y al pH, lo cual ha supuesto un gran éxito comercial (Ochoa *et al.*, 2000).

Sin embargo, hay estudios limitados que consideran la producción de oleogeles usando HPMC, debido a su naturaleza hidrofílica. Los hidrocoloides no pueden estructurar el aceite líquido debido a su limitada dispersión en el aceite. Por lo tanto, para dispersar HPMC en aceite y lograr la formación de la red requerida para la gelificación, es necesario un método indirecto, como el *emulsion-template* (Patel *et al.*, 2014; Romoscanu y Mezzenga, 2006).

Existen diferentes métodos para elaborar el oleogel, entre ellos, podemos encontrarnos métodos directos e indirectos. Los métodos directos consisten en una incorporación directa del agente estructurante en la fase oleosa, mientras que, en los métodos indirectos, el agente estructurante se somete a un tratamiento previo que le proporciona la capacidad de interactuar con la fase oleosa (Patel *et al.*, 2014).

El método indirecto *emulsion-template* consiste en hidratar primero el hidrocoloide, a continuación, se prepara una emulsión de aceite en agua y posteriormente, se elimina el agua de la emulsión mediante secado. Como resultado, se obtiene un producto seco en el que el aceite está atrapado físicamente (Vargas *et al.*, 2016). Este método crea una estructura porosa que es simple y fácil de preparar. Sin embargo, el método *emulsion-template* podría favorecer la degradación oxidativa del aceite (Patel y Dewettinck, 2015; Romoscanu y Mezzenga, 2006; Patel *et al.*, 2014). En este caso, sería adecuado desarrollar protocolos que permitan mejorar la estabilidad oxidativa del oleogel (Patel y Dewettinck, 2015; Romoscanu y Mezzenga, 2006; Patel *et al.*, 2014). La estabilidad oxidativa de un aceite es la resistencia que presenta este frente a la oxidación durante su procesado y almacenamiento (Choe y Min, 2006). Durante la oxidación se forman compuestos de bajo peso molecular como aldehídos, cetonas y otros compuestos que

confieren sabores desagradables. La adición de antioxidantes a los alimentos es una manera efectiva de retrasar la oxidación.

El tocoferol o vitamina E es un antioxidante liposoluble natural que actúa en las primeras fases de la oxidación, bloqueando los radicales hidropéroxidos (ROO·) formados. Los hidropéroxidos, productos primarios de la oxidación, son compuestos inestables que se descomponen fácilmente en radicales para formar productos secundarios de oxidación. La formación de radicales se propaga rápidamente en cadena, lo cual provoca una alteración en la funcionalidad y estructura de la grasa (Quevedo *et al.*, 2003). El tocoferol interrumpe la reacción en cadena de radicales libres mediante la donación de hidrógeno (Quevedo *et al.*, 2003). Sería interesante estudiar el efecto de estos antioxidantes naturales sobre la estabilidad oxidativa de oleogeles elaborados mediante el método *emulsion- template*.

## 2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El objetivo de este trabajo es desarrollar oleogeles de aceite de girasol de elevada estabilidad oxidativa, mediante el método *emulsion-template*, utilizando como agentes estructurantes los hidrocoloides, HPMC y XG, y estudiar el efecto de la presencia de tocoferoles y de las condiciones del método de elaboración sobre la estabilidad oxidativa de los oleogeles.

Para alcanzar los objetivos, 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 los experimentos.
- Estudio del efecto de diferentes condiciones (vacío, temperatura y tiempo de secado...) del método *emulsion-template* sobre la estabilidad oxidativa de los oleogeles de aceite de girasol basados en hidrocoloides mediante la determinación del índice de peróxidos.
- Estudio de diferentes protocolos (uso de Ultraturrax, Thermomix) del método *emulsion-template* para mejorar la estabilidad oxidativa de los oleogeles de aceite de girasol basados en hidrocoloides mediante la determinación del índice de peróxidos.
- Estudio del efecto de la presencia de tocoferoles en el aceite de girasol sobre la estabilidad oxidativa de oleogeles de aceite de girasol e hidrocoloides elaborados mediante el método *emulsion-template* mediante la determinación del índice de peróxidos.
- Análisis de los resultados.
- Redacción del documento de Trabajo Fin de Grado.



### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. MATERIALES

La hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) con una viscosidad de 4000 cP fue proporcionado por Dow Chemical Company, (Midland, MI, Estados Unidos). La goma xantana (GX), Satiatine CX 931 fue suministrada por Cargill R&D (Vilvoorde, Bélgica). El agua utilizada fue Bezoya (Segovia, España). Se emplearon dos aceites: aceite refinado de girasol (G, Coosol, Carrefour, España) y aceite de girasol enriquecido con antioxidantes (GA, Coosol, Carrefour, España). Como antioxidante para incorporar en el aceite de girasol (GT) se empleó extracto rico en tocoferoles (E 306) (BTSA, NUTRABIOL T90, Madrid, España), cuya composición, según la información proporcionada por el proveedor, fue la siguiente: contenido en tocoferoles del 90.6%, de los cuales un 12.5% fue de  $\alpha$ -tocoferol, 63.1% de  $\beta$ + $\gamma$ -tocoferol, 24.4% de  $\delta$ -tocoferol y un 9.4% aceite de soja.

#### 3.2. MÉTODOS

##### 3.2.1. ELABORACIÓN DE LOS OLEOGELES MEDIANTE EL MÉTODO *EMULSION TEMPLATE*.

###### Método *Emulsion- template* con Ultraturrax

###### Preparación de la emulsión

En primer lugar, se añadió 1 g de HPMC y 0,6 g de GX en 38,4 g de agua fría. La mezcla se mantuvo en agitación durante 30 min a 1010 rpm (agitador RZR 1, Heidolph, Schwabach, Alemania) para conseguir la completa rehidratación de los hidrocoloides.

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. Se empleó aceite de girasol (G) y aceite de girasol al que se le añadió extracto de tocoferol (GT) en diferentes concentraciones (100, 250, 500, 750 y 1000 ppm).

###### Secado de la emulsión

Las emulsiones se extendieron sobre moldes de papel de aluminio para conseguir láminas de aproximadamente 24x19 cm de lado y un espesor de 0.01 cm.

Las láminas se introdujeron en una estufa de secado convencional (KB115; BINDER, Tuttlingen, Alemania) a 60°C durante 24h.

Tras realizar diferentes experiencias y con vistas a mejorar la estabilidad oxidativa de los oleogees, se decidió disminuir el contacto de la emulsión con el oxígeno.

Por una parte, para ello, se sometió la emulsión a una etapa de secado a vacío a temperatura ambiente durante 30 minutos en un desecador, de forma previa al secado a 60°C durante 24 h en una estufa de secado convencional.

Por otra parte, se decidió acortar los tiempos de secado. Para ello, la emulsión se extendió sobre un molde de teflón de dimensiones 42 cm x 35 cm x 0.13 mm (Pritogo, Alemania) con la ayuda de una manga pastelera de silicona (Kurtzy, India) y boquillas de plástico con un diámetro de 4.5 cm (Carrefour, TESCO, España) hasta conseguir láminas rectangulares de aproximadamente 24 cm x 1.2 cm de lado y un espesor de 0.01 cm. Estas láminas se sometieron a secado a 80°C en estufa (KB115; BINDER, Tuttlingen, Alemania) durante dos tiempos diferentes; 10 h y 30 min y 6 h. El efecto del tiempo de secado se estudió en oleogel elaborados con aceite de girasol con diferentes cantidades de extracto de tocoferol, concretamente 100, 250, 750 y 1000 ppm, es decir en los oleogel, OGT<sub>100</sub>, OGT<sub>250</sub>, OGT<sub>750</sub> y OGT<sub>1000</sub>.

#### Obtención de los oleogel

Para obtener los oleogel, los productos secados se sometieron a una homogeneización con una picadora durante 4 s (Moulinex A320R1, París, Francia).

Dado que el empleo del Ultraturrax incorpora oxígeno en la emulsión, después de varias pruebas se optimizó un método de elaboración de oleogel con Thermomix, para minimizar el contacto del aire con la emulsión.

#### Método *Emulsion-template* con Thermomix.

#### Preparación de la emulsión

En primer lugar, se vertieron 2 g de HPMC, lentamente, sobre 76.8 g de agua fría en agitación a 10000 rpm depositada en una Thermomix (Thermomix TM6, Vorwerk, Alemania). La mezcla de agua y HPMC se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 20 min. A continuación, se adicionaron 1.2 g de GX y se mantuvo en agitación para su homogeneización. Finalmente, se vertieron 120 g de aceite y se homogeneizó hasta formar la emulsión. Se emplearon 3 tipos diferentes de aceites, aceite de girasol (G), aceite de girasol con antioxidantes (GA) y aceite de girasol al que se le añadió extracto de tocoferol (GT) en diferentes concentraciones (100, 350, 500, 750 y 1000 ppm).

#### Secado de la emulsión

Las emulsiones se extendieron sobre un molde de teflón de dimensiones 42 cm x 35 cm x 0.13 mm (Pritogo, Alemania) con la ayuda de una manga pastelera de silicona (Kurtzy, India) y boquillas de plástico con un diámetro de 4.5 cm (Carrefour, TESCO, España) hasta conseguir láminas rectangulares de aproximadamente 24 cm x 1.2 cm de lado y un espesor de 0.01 cm. Estas láminas se sometieron a secado a 80°C durante 6 h en estufa (KB115; BINDER, Tuttlingen, Alemania).

### Obtención de los oleogeles

Para obtener los oleogeles, las emulsiones secadas se sometieron a una homogeneización con una picadora (Moulinex A320R1, París, Francia) durante 4 s.

Los oleogeles preparados con el método *emulsion-template* con Thermomix se almacenaron durante 8 días en condiciones de estrés térmico, es decir, a 70°C.

### **3.2.2. ESTABILIDAD OXIDATIVA**

#### Oleogeles elaborados mediante el método *Emulsion-template* con Ultraturrax

Se estudió la estabilidad oxidativa de oleogeles elaborados mediante el método *emulsion-template* con Ultraturrax y con una etapa de vacío antes de la etapa de secado a 60°C durante 24 h. Estos oleogeles se almacenaron a dos temperaturas diferentes, 5 y 20°C, durante 7 días y se estudió la estabilidad oxidativa a los 1 y 7 días de almacenamiento. También, se estudió el efecto del vacío en la estabilidad oxidativa de oleogeles elaborados con aceite de girasol al que se le incorporaron diferentes cantidades de extracto de tocoferoles (100 y 500 ppm; OGT<sub>100</sub> y OGT<sub>500</sub> respectivamente).

El efecto del tiempo de secado se evaluó sometiendo a los oleogeles a un secado a 80°C durante 10 horas 30 min y 6 horas. Asimismo, se estudió la influencia del tiempo de secado sobre la estabilidad oxidativa de oleogeles elaborados con aceite de girasol con diferentes cantidades de extracto de tocoferol, concretamente 100, 250, 750 y 1000 ppm, es decir en los oleogeles, OGT<sub>100</sub>, OGT<sub>250</sub>, OGT<sub>750</sub> y OGT<sub>1000</sub>.

#### Oleogeles elaborados mediante el método *Emulsion-template* con Thermomix

Se estudió el efecto del homogeneizador en la estabilidad oxidativa de los oleogeles. Estos fueron secados a 80°C durante 3 horas 30 minutos en estufa convencional.

La estabilidad oxidativa de los aceites y oleogeles se estudió tras ser sometidos a condiciones de estrés oxidativo (70°C durante 8 días). Para ello, se determinaron los productos primarios de oxidación a los 1 y 8 días de almacenamiento. Se estudió el efecto del estrés oxidativo en oleogeles de girasol (OG), oleogeles de girasol con antioxidantes (OGA) y en oleogeles de girasol con 350 ppm de extracto de tocoferoles (OGT<sub>350</sub>) y en los aceites empleados en la formulación de estos oleogeles.

#### Determinación de productos primarios de oxidación mediante el Índice de Peróxidos

Los valores de índice de peróxido (PV) se usaron para estudiar la estabilidad oxidativa de los oleogeles. El PV se determinó de acuerdo con Cho y Lee (2015).

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 (Patel *et al.*, 2014).

### 3.2.3. 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. ESTABILIDAD OXIDATIVA DE OLEOGELES ELABORADOS MEDIANTE EL MÉTODO *EMULSION-TEMPLATE* CON ULTRATURRAX.

En la tabla 1 se presentan los valores de índice de peróxidos (IP) de los oleogeles de aceite de girasol elaborados mediante el método *emulsion-template* con Ultraturrax con la incorporación de una etapa de vacío, previa al secado de la emulsión a 60°C durante 24 h. Estos oleogeles se almacenaron 7 días a dos temperaturas diferentes, 5 y 20°C.

Las muestras se analizaron por triplicado. Si se comparan las muestras con y sin tratamiento de vacío, a día 1 y a día 7, se puede observar que el tratamiento a vacío de la emulsión antes de la etapa de secado no mejoró los valores de oxidación primaria del aceite del oleogel en ninguna de las temperaturas de almacenamiento estudiadas, ni al principio ni al final del almacenamiento. El tratamiento a vacío es un método para el retraso del deterioro oxidativo de los alimentos, sin embargo, en sistemas lipídicos, la efectividad del vacío puede verse limitada (Morales *et al.*, 2010). Hay una relación lineal entre la velocidad de oxidación y la presión del oxígeno. No obstante, en sistemas con superficie grandes, la velocidad de oxidación es muy rápida e independiente de la presión del oxígeno (Morales *et al.*, 2010).

Las muestras sometidas a vacío almacenadas a 5°C a día 7, tuvieron un IP significativamente inferior ( $P < 0.05$ ) que las muestras almacenadas a 20°C. Sin embargo, a día 1, las muestras no presentan diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) entre una temperatura de almacenamiento y otra, pero sí se observa diferencias entre muestras sometidas a vacío y sin vacío ( $P < 0.05$ ) a 5°C. En general, todos los valores de IP obtenidos en los oleogeles estudiados estuvieron dentro de los límites de aceptabilidad.

**Tabla 1.** Valores medios y desviaciones del índice de peróxidos (IP) de oleogeles de girasol elaborados mediante el método *emulsion- template* y almacenados a 5°C y 20°C. **OG1:** oleogel de aceite de girasol el día 1 de almacenamiento. **OG7:** oleogel de aceite de girasol el día 7 de almacenamiento.

Temperatura almacenamiento		IP (m equivalentes de O <sub>2</sub> activo por kg de grasa)	
		OG1	OG7
20°C	vacío	14 <sup>bc</sup> (3)	22 <sup>c</sup> (4)
	Sin vacío	11.4 <sup>ab</sup> (0.7)	15 <sup>a</sup> (1)
5°C	vacío	16.7 <sup>c</sup> (0.9)	18.7 <sup>b</sup> (0.4)
	Sin vacío	11 <sup>a</sup> (0)	14.7 <sup>a</sup> (0.6)

<sup>abc</sup> Diferentes letras en la misma columna indican diferencias significativas entre las muestras (P < 0,05).

En la tabla 2 se muestran los valores del índice de peróxidos (IP de oleogeles elaborados con aceite de girasol al que se le incorporaron diferentes cantidades de extracto rico en tocoferoles, concretamente 100 y 500 ppm. Estos oleogeles, OGT<sub>100</sub> y OGT<sub>500</sub>, se elaboraron mediante el método *emulsion- template* y la emulsión se sometió a una etapa de vacío, previa al secado de la emulsión a 60°C durante 24 h. Las muestras se analizaron por triplicado.

**Tabla 2.** Valores medios y desviaciones del índice de peróxidos (IP) de oleogeles de aceite de girasol con tocoferoles y sometidos a una etapa de vacío previa al secado. **OG:** oleogel de aceite de girasol. **OGT<sub>100</sub>:** oleogel de aceite de girasol con 100 ppm de extracto de tocoferoles. **OGT<sub>500</sub>:** oleogel de aceite de girasol con 500 ppm de extracto de tocoferoles.

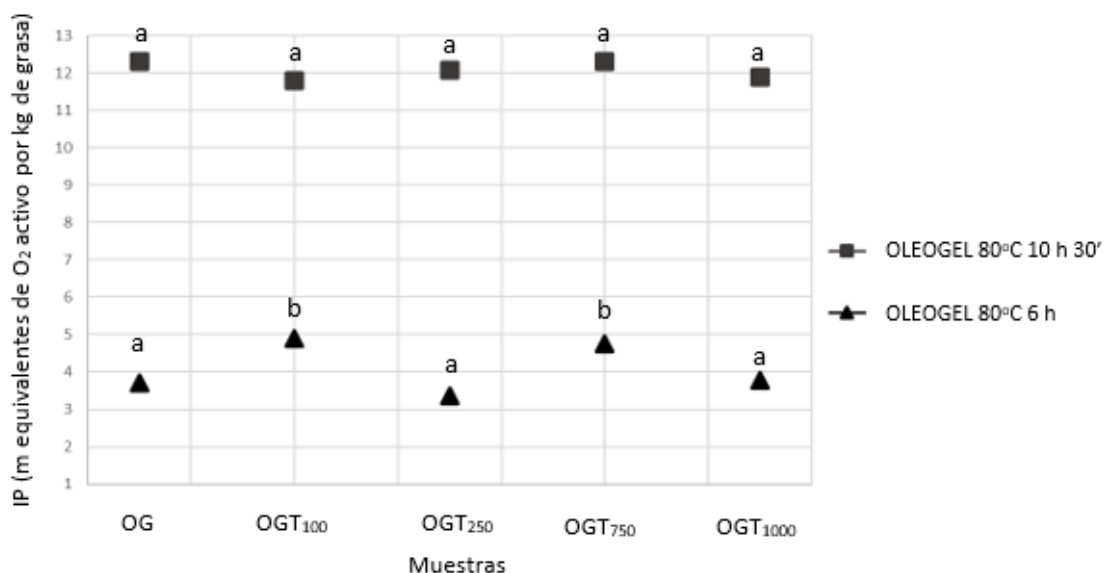
Muestra	IP (m equivalentes de O <sub>2</sub> activo por kg de grasa)
OG	11.4 <sup>a</sup> (0.4)
OGT <sub>100</sub>	14 <sup>a</sup> (0)
OGT <sub>500</sub>	18 <sup>b</sup> (2)

<sup>abc</sup> Diferentes letras en la misma columna indican diferencias significativas entre las muestras (P < 0,05).

Todos los valores obtenidos en los oleogeles estudiados estuvieron dentro de los límites de aceptabilidad. Como se puede observar (tabla 2), la adición de extracto de tocoferol al aceite de girasol no tuvo un claro efecto positivo sobre la estabilidad oxidativa de los oleogeles elaborados mediante el método *emulsion- template* con etapa de vacío antes del secado de la emulsión. Esto podría estar relacionado con el efecto prooxidante de los tocoferoles estudiado por algunos autores (Niki *et al.*, 2005; Durán y Padilla, 1993).

Para estudiar la influencia del tiempo de secado sobre la estabilidad oxidativa de oleogeles elaborados con aceite de girasol y diferentes cantidades de extracto de tocoferol, concretamente 100, 250, 750 y 1000 ppm (OGT<sub>100</sub>, OGT<sub>250</sub>, OGT<sub>750</sub> y OGT<sub>1000</sub>), las láminas de las emulsiones extendidas sobre el molde de teflón se secaron a 80°C durante dos tiempos diferentes, 10 h y 30 min y 6 h. En la figura 1 se presentan los valores de índice de peróxido de

los diferentes oleogeles sometidos a los dos tiempos de secado. Las muestras se analizaron por triplicado.



abc Diferentes letras indican diferencias significativas entre las muestras ( $P < 0,05$ ).

**Figura 1.** Valores de índice de peróxido de oleogeles de aceite de girasol y diferentes concentraciones de extracto rico en tocoferoles (100, 250, 750 y 1000 ppm) elaborados mediante el método *emulsion- template* y secados a 80°C durante 10 h y 30 min, y 6 h. **OG:** oleogel de aceite de girasol. **OGT<sub>100</sub>:** oleogel de aceite de girasol con 100 ppm de extracto de tocoferoles. **OGT<sub>250</sub>:** oleogel de aceite de girasol con 250 ppm de extracto de tocoferoles. **OGT<sub>750</sub>:** oleogel de aceite de girasol con 750 ppm de extracto de tocoferoles. **OGT<sub>1000</sub>:** oleogel de aceite de girasol con 1000 ppm de extracto de tocoferoles.

Aunque todos los oleogeles estudiados presentaron valores de IP aceptables, los oleogeles sometidos a un menor tiempo de secado (6h) presentaron valores significativamente ( $P < 0.05$ ) menores de IP. Al acortar los tiempos de secado, la exposición del aceite al oxígeno se vio reducida y por lo tanto aumentó la estabilidad a la oxidación del oleogel. Sin embargo, la presencia de tocoferol en el aceite, en ninguna de las concentraciones estudiadas, pareció influir en los valores de IP y en ninguno de los tiempos de secado estudiados.

#### 4.2. ESTABILIDAD OXIDATIVA DE OLEOGELES ELABORADOS MEDIANTE EL MÉTODO *EMULSION TEMPLATE* CON THERMOMIX.

En la tabla 3 se muestran los valores del IP de los oleogeles de aceite de girasol elaborados con el método *emulsion-template* con Ultraturrax y Thermomix. Las muestras se analizaron por triplicado.

**Tabla 3.** Valores medios y desviaciones del índice de peróxidos (IP) de oleogel de aceite de girasol elaborados mediante el método *emulsion template* con Ultraturrax y Thermomix.

Muestra	IP (m equivalentes de O <sub>2</sub> activo por kg de grasa)
Oleogel elaborado con Ultraturrax	3.4 <sup>b</sup> (0.9)
Oleogel elaborado con Thermomix	1.8 <sup>a</sup> (0.2)

<sup>abc</sup> Diferentes letras en la misma columna indican diferencias significativas entre las muestras (P < 0,05).

El uso de la Thermomix produjo menor oxidación del aceite del oleogel que el del Ultraturrax. El oleogel elaborado con Thermomix estuvo menos expuesto al oxígeno, la homogeneización en este equipo se hace en oscuridad, con temperatura controlada, emplea menos tiempo e incorpora menos oxígeno en la emulsión que el Ultraturrax. El mecanismo de homogenización por Ultraturrax provoca un aumento de la temperatura debido a la cinética de giro de la hélice. Así pues, la presencia de oxígeno, temperatura y luz que lleva implícito el uso de este equipo afectó de forma negativa a la estabilidad oxidativa de los ácidos grasos del aceite del oleogel.

Para estudiar la estabilidad oxidativa de los oleogel elaborados con el método *emulsion-template* con Thermomix, los aceites y oleogel se sometieron a condiciones de estrés oxidativo (70°C durante 8 días).

En la tabla 4 se presentan los valores del IP de aceites y oleogel de aceite de girasol con tocoferol, sometidos a condiciones de estrés oxidativo. Las muestras se analizaron por triplicado.

**Tabla 4.** Valores medios y desviaciones del índice de peróxidos (IP) de aceites y oleogel de girasol sometidos a estrés oxidativo durante 8 días a 70°C. **G:** aceite de girasol. **GA:** aceite de girasol con tocoferoles comercial. **GT<sub>350</sub>:** aceite de girasol con 350 ppm de extracto de tocoferoles. **OG:** oleogel de aceite de girasol. **OGA:** oleogel de aceite de girasol con tocoferoles comercial. **OGT<sub>350</sub>:** oleogel de aceite de girasol con 350 ppm de extracto de tocoferoles.

Muestra	IP (m equivalentes de O <sub>2</sub> activo por kg de grasa)	
	Día 1	Día 8
G	3.4 <sup>a</sup> (0.6)	182 <sup>a</sup> (8)
GA	4.4 <sup>a</sup> (0.7)	169 <sup>a</sup> (19)
GT <sub>350</sub>	2.98 <sup>a</sup> (0.02)	170 <sup>a</sup> (11)
OG	3.4 <sup>a</sup> (0.6)	925 <sup>b</sup> (90)
OGA	4.0 <sup>a</sup> (0.5)	897 <sup>b</sup> (38)
OGT <sub>350</sub>	4.48 <sup>a</sup> (0.01)	886 <sup>b</sup> (30)

<sup>abc</sup> Diferentes letras en la misma columna indican diferencias significativas entre las muestras (P < 0,05).

Todos los aceites y oleogel estudiados presentaron, el día 1 de almacenamiento valores bajos de índice de peróxidos, lo que indica que son productos de calidad aún en condiciones de estrés

oxidativo. El proceso de elaboración del oleogel con Thermomix no modificó los niveles de estabilidad oxidativa del aceite de los oleogeles, ya que, no se encontraron diferencias significativas ( $P > 0,05$ ) en los valores de IP entre los aceites y oleogeles estudiados. La adición de 350 ppm de extracto de tocoferol al aceite ni el uso de aceite con antioxidantes (GA) influyó en la estabilidad oxidativa de los aceites y oleogeles.

Después de 8 días de almacenamiento en condiciones de estrés oxidativo, ni en el aceite ni en los oleogeles, se apreció un efecto positivo en los valores de IP por la presencia de tocoferol en el aceite. No se encontraron diferencias significativas ( $P > 0,05$ ) en los valores de IP entre los aceites ni entre los oleogeles estudiados. Tras 8 días de almacenamiento si se detectaron diferencias significativas ( $P < 0,05$ ) entre los aceites empleados en la elaboración de los oleogeles y los oleogeles.

## 5. CONCLUSIÓN

Someter la emulsión a vacío antes de la etapa de secado a 60°C durante 24 h no presentó mejoras en la estabilidad oxidativa de los oleogeles elaborados mediante el método *emulsion-template* con Ultraturrax. Probablemente, la larga duración de la etapa de secado, en la que la emulsión está en contacto con el oxígeno a elevadas temperaturas, junto con la incorporación de aire que produce el uso del Ultraturrax, anularon el posible efecto positivo que sobre la estabilidad oxidativa podría tener la incorporación de una etapa de vacío. La presencia de tocoferol no supuso mejoras en la estabilidad oxidativa de los oleogeles elaborados mediante el método *emulsion-template* con Ultraturrax. Ni la presencia de tocoferol ni el empleo de aceite con antioxidantes mejoró la estabilidad oxidativa de los oleogeles elaborados con Thermomix, mediante el método *emulsion-template*, ni incluso en condiciones de almacenamiento de estrés oxidativo a 70°C durante 8 días. Un factor determinante que influyó en la estabilidad oxidativa de los oleogeles fue el tiempo de secado. La relación entre el tiempo de secado de la emulsión y la estabilidad oxidativa del oleogel fue inversamente proporcional. La elaboración de oleogeles con Thermomix en lugar de con Ultraturrax mediante el método *emulsion-template* permitió obtener oleogeles de buena estabilidad oxidativa.



## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Amoah, C., Jeong, S., Kyung, I., & Lim, J. (2017). Assessing the effectiveness of wax-based sunflower oil oleogels in cakes as a shortening replacer. *LWT*, 86, 430-437.
- Carrillo, L., Dalmau, J., Martínez, J., Solà, R., & Pérez, F. (2011). Grasas de la dieta y salud cardiovascular. Dietary fats and cardiovascular health. *Anales de pediatría*, 192.
- Chen, J., Azhar, U., Wang, Y., Liang, J., & Geng, B. (2019). Preparation of fluoropolymer materials with different porous morphologies by an emulsion template method using supercritical carbon dioxide as a medium. *RSC Advances*, 3(44), 21200-21203
- Choe, E., & Min, D. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 5(4), 169-186.
- Durán, M., & Padilla, B. (1994). Actividad antioxidante de las vitaminas C y E y de la provitamina A. *Grasas y aceites*, 109.
- Druzian, J. I., & Plagiarini, A. P. (2007). Produção de foma antana por fermentação do resíduo de suco de maçã. *Ciencia Tecnol. Alime*, 27 (1), 26-31.
- James, J., Nicolantonio, D., Sean, C., & O'Keefe, J. (2016). The evidence for saturated fat and for sugar related to coronary heart disease. *Progress in Cardiovascular Diseases*, 464-472.
- 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*, 26 (5), 464-468.
- Lawson, H. (1995). *Food Oils and Fats. Technology, Utilization and Nutrition*. Nueva York: Chapman & Hall.
- 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.
- Martínez, F., & Velasco, M. (2007). Cañones o margarina: la grasa trans y el riesgo cardiovascular. *Clínica e Investigación en Arteriosclerosis*, 39-48.
- Martins, A., Cerqueira, Cunha, A., & Vicente, A. (2017). Fortified beeswax oleogels: Effect of  $\beta$ -carotene on the gel structure and oxidative stability. *Food & Function*, 8 (11), 4241-4250.
- Meng, Z., Qi, K., Guo, Y., Wang, Y., & Liu, Y. (2018). Macro- microstructure characterization and molecular properties of emulsion- templated polysaccharide oleogels. *Food Hydrocolloids*, 77, 17-29.
- Meng, Z., Qi, K., 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.
- 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), 1262-1265.
- Niki, E., Yoshida, Y., Saito, Y., & Noguchi, N. (2005). Lipid peroxidation: Mechanisms, inhibition, and biological effects. *Biochem Biophys Res Commun*, 338 (1), 668-676.
- Ochoa, F. S. (2000). Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnology Advances*, 549-579.
- 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., Cludts, N., Sintang, M. D. B., Lesaffer, A., & Dewettinck, K. (2014). Edible oleogels based on water soluble food polymers: Preparation, characterization, and potential application. *Food & Function*, 5(11), 2833-2841.
- 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.
- Patel, A.R., Cludts, N., Bin Sintang, M.D., Lewille, B., Lesaffer, A., & Dewettinck, K. (2014). Polysaccharide-based oleogels prepared with an emulsion-templated approach. *ChemPhysChem*, 3435– 3439.
- Qingqing, S. (2018). HIPE-templated oleogels stabilized by protein- polysaccharide: preparation and characterization. *The Digital Repository of University of Helsinki*.
- Quevedo. S., Vidaillet. A., Alvarez. L., & Lorie, O. (2003). Radicales libres y defensas antioxidantes. *Revista de Información Científica*, 37.
- Romonascanu, A. I., & Mezzenga, R. (2006). Emulsion-templated fully reversible protein-in-oil gels. *Langmuir*, 22(18), 7812-7818.
- 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, H., Bascuas, S., Hernando, I., & Quiles, A. (2019). *Desarrollo de oleogeles comestibles con HPMC elaborados con distintos aceites. Estructura y estabilidad*. Universitat Politècnica de València.