

RAPORT ȘTIINȚIFIC

Contract nr. 34PCBROMD/2025;

Etapă nr. 1/2025;

Titlu proiect: Dezvoltarea de noi produse alimentare cu destinație specială prin utilizarea de materii prime neconvenționale

Cod proiect: PN-IV-PCB-RO-MD-2024-0173

Acronim: ALIMPRON

Proiectul cu titlul: Dezvoltarea de noi produse alimentare cu destinație specială prin utilizarea de materii prime neconvenționale propune dezvoltarea de oleogeluri pe bază de polimeri naturali și introducerea acestora ca ingredient în produse alimentare ca înlocuitori de grăsimi saturate. Oleogelurile sunt descrise în literatura de specialitate ca sisteme gelificate în care o fază uleioasă lichidă este structurată și imobilizată prin intermediul unei rețele tridimensionale formate de molecule auto-asamblate ale unuia sau mai multor oleogelatori. Datorită capacității lor de a conferi proprietăți funcționale similare grăsimilor solide, aceste sisteme reprezintă o alternativă promițătoare pentru reducerea sau înlocuirea grăsimilor solide din produsele alimentare, oferind în același timp un profil nutrițional îmbunătățit și potențial mai sănătos. În cadrul aplicațiilor alimentare vizate, oleogelurile urmează să fie integrate în diverse tipuri de produse, precum brișe aglutenice și deserturi congelate.

Oleogeluri au fost obținute folosind uleiuri vegetale cu profiluri lipidice variate—ulei de floarea soarelui, ulei de soia, ulei de dovleac, ulei de rapiță, ulei de porumb și ulei de in, iar ca oleogelatori au fost folosiți: ceară de albine, ceară de carnauba, ceară de orez brun, ceară de floarea-soarelui, proteină de mazăre, etil celuloză și gumă xantan.

Întregul demers experimental și atingerea obiectivelor propuse presupus derularea unui set de activități organizate în mod sistematic prin parcurgerea mai multor activități structurate în trei etape.

Prima etapă a proiectului are în vedere obținerea și caracterizarea oleogelurilor folosind uleiuri vegetale și oleogelatori cu putere de gelificare diferită. În prima etapă s-au prevăzut următoarele obiective:

O1: obținerea oleogelurilor necesare pentru produsele de patiserie și deserturile congelate;

O2: analiza caracteristicilor fizico-chimice, reologice și texturale ale oleogelurilor;

O3: optimizarea oleogelurilor în funcție de caracteristicile de calitate;

Activitatea 1. Obținerea oleogelurilor necesare pentru aluaturi de brișe și deserturi congelate

Pentru obținerea oleogelurilor s-au utilizat diferiți agenți de gelificare (oleogelatori): ceară de albine, ceară de carnauba, ceară de orez, ceară de floarea-soarelui, pudră proteică din mazăre, gumă xantan și etilceluloză în concentrații de 2%, 4%, 6%, 8% și 10% cu șase tipuri de uleiuri vegetale comestibile (ulei de floarea-soarelui, ulei de soia, ulei de dovleac, ulei de rapiță, ulei de porumb și ulei de in.

Obținerea oleogelurilor începe cu dispersia oleogelatorului în uleiul selectat, urmată de încălzirea amestecului până la solubilizarea completă. Temperaturile necesare diferă în funcție

de natura oleogelatorului – cerurile naturale (de albine, carnauba, orez, floarea-soarelui) necesită topirea la temperaturi cuprinse între 70°C și 100°C, în timp ce oleogelatorii polimerici, precum etilceluloza, necesită temperaturi mult mai ridicate, cuprinse între 135°C și 150°C. După dizolvare, etapa critică o reprezintă răcirea controlată, care permite formarea rețelei interne: fie prin cristalizare (în cazul cerurilor), fie prin rearanjarea lanțurilor polimerice (în cazul etilcelulozei). La concentrații reduse, precum 2% sau 4%, oleogelatorii tind să formeze rețele incomplete sau mai puțin dense, rezultând geluri cu fermitate scăzută și cu o capacitate limitată de reținere a uleiului. În această etapă, comportamentul fiecărui tip de oleogelator poate fi evaluat pentru a determina pragul minim de gelificare. Cerurile cu punct de topire ridicat, precum ceara de carnauba, încep să formeze rețele stabile chiar la concentrații scăzute, în timp ce cerurile mai moi sau polimerii necesită proporții mai mari pentru obținerea unor structuri consistente. Odată ce concentrația crește la 6% și 8%, rețeaua tridimensională devine mai compactă, iar structura gelificată capătă rigiditate și stabilitate superioară. În această zonă intermediară, se observă diferențe notabile între oleogelatori: ceara de orez tinde să genereze geluri elastice, cu cristale mici și uniform distribuite, pe când ceara de albine produce structuri lamelare mai rigide. De asemenea, etilceluloza începe să formeze o rețea polimerică vâscoasă, conferind gelurilor o textură vâscoelastică distinctă și o rezistență crescută la temperatură (Figura 1). La concentrația maximă analizată, de 10%, toate tipurile de oleogelatori conduc la formarea unor structuri bine consolidate, capabile să imobilizeze complet uleiul. Gelurile formate la acest nivel prezintă cea mai mare fermitate, o stabilitate superioară în timp și proprietăți reologice optimizate pentru potențiale aplicații alimentare sau tehnologice. Totuși, diferențele de structură internă rămân vizibile: cerurile dure generează geluri rigide și friabile, în timp ce etilceluloza produce sisteme uniforme, cu comportament elastic și rezistent la variațiile termice. Prin urmare, analiza oleogelurilor obținute cu concentrații de 2%, 4%, 6%, 8% și 10% oleogelatori evidențiază modul în care gradul de adaos influențează formarea rețelei de gelificare și proprietățile finale ale produsului.



Figura 1. Oleogeluri cu etil celuloză

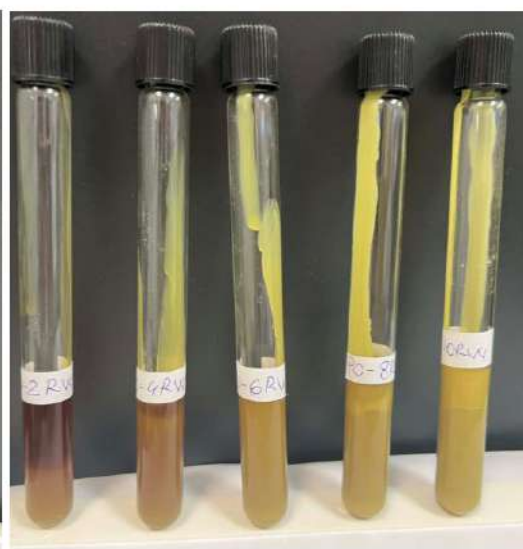


Figura 2. Oleogeluri cu ceară

Obținerea oleogelurilor pe bază de proteină de mază se bazează pe capacitatea acestora de a forma structuri tridimensionale stabilizante atunci când interacționează cu faza lipidică.

Particularitatea acestui oleogelator constă în necesitatea unei hidratări preliminare, care permite reactivarea fracțiilor proteice și favorizează formarea interacțiunilor necesare gelificării. Procesul începe prin pre-hidratarea proteinei de mazăre, realizată prin dispersarea controlată a pulberii proteice într-o cantitate redusă de apă, suficientă pentru a permite umflarea particulelor, fără a genera o fază apoasă separată. Hidratarea se desfășoară, de regulă, la temperatură ambientală, timp de câteva minute până la atingerea unui grad optim de absorbție. În această etapă, proteina își crește mobilitatea moleculară și capacitatea de interacțiune cu uleiul. Amestecul este apoi omogenizat prin agitare continuă, până la obținerea unui sistem uniform în care faza proteică hidratată este bine dispersată în ulei. Stabilitatea probelor și modul de legare a proteinei într-o structură complexă este în corelație cu procentul de proteină. Oleogelurile cu 2-6% proteină au prezentat geluri slabe cu rețele insuficient structurate comparativ cu procentele de 8 și 10 %. Obținerea oleogelurilor cu gumă xanthan se bazează pe capacitatea acesteia de a forma soluții foarte vâscoase după hidratarea completă, soluții care pot fi ulterior integrate într-un sistem lipidic pentru a genera o structură capabilă să imobilizeze uleiul. Având o afinitate ridicată pentru apă, guma xanthan necesită o hidratare prealabilă în exces de apă, proces esențial pentru activarea sa și pentru formarea lanțurilor polizaharidice extinse care contribuie la stabilizarea oleogelului. Procesul începe prin dispersarea gumei xanthan în apă la concentrația dorită și hidratarea acesteia sub agitație intensă. După obținerea soluției perfect hidratate, aceasta se combină treptat cu faza uleioasă, folosind un proces de emulsionare energetică, astfel încât structura vâscoasă a gumei xanthan să fie dispersată uniform în ulei. Oleogelurile sunt stabile și rețin în structură cantitatea de ulei folosită la formulare.

Activitatea 2. Determinarea capacității de reținere a uleiului în structură (CBO)

Capacitatea de legare a uleiului în oleogeluri depinde atât de natura oleogelatorului, cât și de concentrația acestuia. Rețelele insuficient structurate la concentrații mici nu permit imobilizarea completă a uleiului, în timp ce concentrațiile optime de oleogelator generează geluri stabile, cu fermitate și proprietăți reologice adecvate aplicațiilor alimentare, demonstrând rolul critic al structurii interne în retenția și stabilitatea uleiului. Concentrația de 2% ceară în oleogeluri a condus la obținerea unor geluri moi, lipsite de structură specifică de gel iar capacitatea de reținere a uleiului este redusă. În cazul uleiului de dovleac, gelurile obținute sunt foarte slabe, structurându-se insuficient și nepermițând imobilizarea eficientă a uleiului, ceea ce evidențiază limitarea capacității de gelificare pentru acest tip de ulei. La concentrații mai mari (6–10%), oleogelurile cu alte uleiuri vegetale dezvoltă rețele dense și stabile, capabile să imobilizeze complet uleiul. Oleogelurile cu proteină de mazăre și gumă xanthan evidențiază, de asemenea, o legare eficientă a uleiului doar la concentrații optime, prin formarea unor rețele proteice sau vâscoelastice bine structurate.

Activitatea 3. Analiza caracteristicilor fizico-chimice a oleogelurilor.

Determinarea indicelui de aciditate și a indicelui de peroxid a oleogelurilor.

Valorile indicelui de aciditate în probele SYO arată o tendință clară de creștere progresivă pe măsură ce concentrația oleogelatorului crește de la 2% până la 10%. Astfel, probele SYO_2_BW prezintă valori între 2,7 și 3,25 mg KOH/g, în timp ce pentru SYO_10_BW acestea ajung la valori cuprinse între 4,27 și 4,87 mg KOH/g. Această creștere indică o posibilă

intensificare a conținutului de acizi grași liberi sau a compușilor acidificați în structura oleogelului, direct proporțională cu cantitatea de oleogelator adăugat. Aceeași tendință a fost observată și la alte oleogeluri formulate cu ceară iar valori mai ridicate au fost obținute la oleogelurile cu ulei de dovleac.

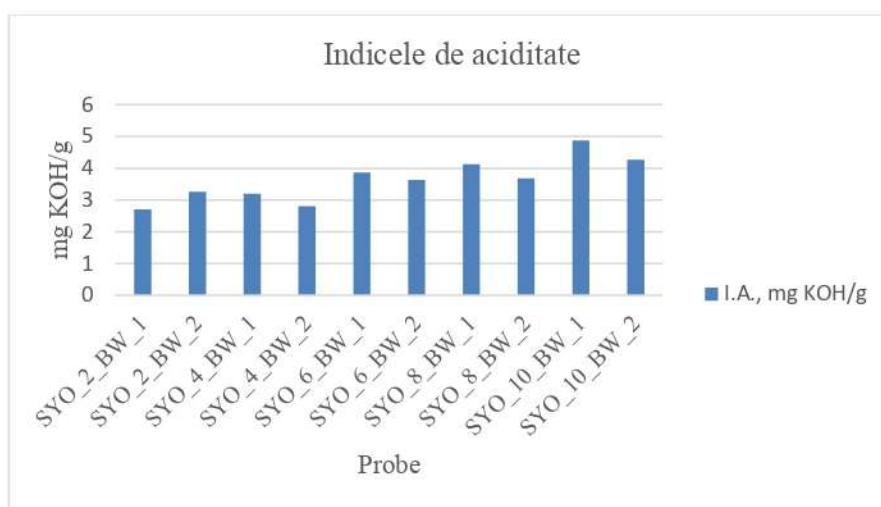


Figura 3. Graficul indicelui de aciditate a probelor de oleogel cu ulei de soia

Determinarea indicelui de peroxid

Determinarea stabilității oxidative a oleogelurilor a fost efectuată și prin testul de analiză chimică a indicelui de peroxid. Testul a fost efectuat pe probele de oleogel la cinci zile după obținerea lor. Rezultatele obținute pentru indicele de peroxid al oleogelurilor evidențiază o stare oxidativă redusă, toate probele prezentând valori scăzute după cinci zile de la obținere. Acest comportament se explică prin faptul că uleiurile vegetale utilizate ca fază lipidică au provenit din surse comerciale sigure, fiind în termenul de valabilitate și, implicit, având un nivel minim de peroxizi la momentul achiziției. Un alt aspect relevant este relația invers proporțională observată între concentrația de oleogelator și nivelul indicelui de peroxid. În probele analizate, o creștere a proporției de oleogelator de la 2% la 10% a determinat o diminuare consistentă a indicelui de peroxid, acesta scăzând de la 6,21 meq O₂/kg la aproximativ 2,16 meq O₂/kg. Această tendință poate fi explicată prin mecanismele de protecție fizico-chimică dezvoltate în cadrul rețelei gelificate. Pe măsură ce concentrația oleogelatorului crește, structura tridimensională devine mai densă și mai compactă, reducând mobilitatea fazei lipidice și limitând difuzia oxigenului către acizii grași susceptibili la oxidare.

Activitatea 4. Determinarea caracteristicilor de culoare

Culoarea este un factor esențial în determinarea calității vizuale și senzoriale a oleogelurilor, influențând percepția și oferind informații asupra uniformității și atractivității produselor. Sistemul *CIEL ab* este utilizat pe scară largă pentru evaluarea luminozității (L*), care variază de la negru (0) la alb (100). Componenta a* variază de la verde (valoare negativă) la roșu (valoare pozitivă), iar componenta b* variază de la albastru (valoare negativă) la galben (valoare pozitivă), oferind un cadru standardizat pentru evaluarea diferențelor cromatice. Rezultatele arată că oleogelurile prezintă comportamente cromatice distincte, influențate atât de tipul de oleogelator cât și de tipul de ulei utilizat. Oleogelurile obținute cu uleiuri simple (soia, floarea-soarelui, dovleac, rapiță, porumb, in) prezintă variații ale luminozității și tonului datorate caracterului natural al fiecărui ulei: uleiurile de soia și dovleac tind spre tonuri mai

verzi, în timp ce uleiurile de in, floarea-soarelui, rapiță sau porumb au nuanțe mai apropiate de galben. Oleogelurile cu ceară de albine (BW) au prezentat luminozitate ridicată și nuanță galbenă stabilă, probele situându-se în cadranul galben, indiferent de tipul de ulei, ceea ce indică capacitatea BW de a uniformiza culoarea și de a conferi luminozitate. În cazul uleiului de soia luminozitatea (L^*) și componenta b^* cresc proporțional cu adaosul de oleogelator, indicând o trecere de la tonuri întunecate (concentrație de 2%) spre tonuri deschise și galbene (concentrație de 10%). Valorile a^* și unghiul de nuanță (H) rămân relativ constante, sugerând că variațiile de culoare sunt mai mult legate de intensitate și luminozitate decât de nuanță. Chroma (C) atinge valori maxime pentru probe medii (adaos de 6 și 8%), ceea ce sugerează că acestea au cea mai intensă percepție a culorii. YI și BI sunt indicatori sensibili ai percepției de îngălbenire și albire și sunt invers proporționali cu luminozitatea. Oleogelurile cu ceară de carnauba (CW) au avut luminozitate moderată și galben uniform, cu oscilații ușoare spre cadranul galben-verde în probele inițiale, sugerând o evoluție graduală a tonurilor, mai vizibilă în uleiurile cu nuanțe naturale verzi. Oleogelurile cu ceară de orez (RW) au accentuat tonurile calde, roșu-galben, situând probele în cadranul roșu-galben și sporind percepția vizuală de intensitate, mai pronunțată în oleogelurile pe bază de uleiuri galben-roșii. Oleogelurile cu etilceluloză (EC) au arătat variabilitate mare a culorii, probele oscilând între cadranele galben și galben-verde, indicând sensibilitate la tipul de ulei și la concentrația gelului. Aceasta a condus la nuanțe inegale, în special în uleiurile cu tonuri naturale mai întunecate sau verzi. Oleogelurile cu proteină de mazăre (PP) au prezentat tonuri și luminozitate moderate, menținând galbenul stabil în cadranul galben, cu uniformitate vizuală constantă, indiferent de uleiul utilizat. Oleogelurile cu gumă xantan (XG) au evidențiat luminozitate ridicată și galben uniform, probele fiind constant în cadranul galben, cu percepție vizuală echilibrată și uniformitate cromatică ridicată. Oleogelurile obținute cu ceară de floarea-soarelui în ulei de soia (SW) au demonstrat luminozitate și albire intermediară între BW și CW, cu galben stabil și uniform, probele fiind preponderent în cadranul galben, cu ușoară tendință spre galben-verde în probele inițiale.

În concluzie, atât tipul de ulei, cât și tipul de agent structurant influențează evoluția cromatică a oleogelurilor. Uleiurile cu nuanțe naturale verzi sau închise reduc luminozitatea și influențează componentele a^* și b^* , în timp ce uleiurile galben-roșii sporesc percepția de galben intens și cald. BW și XG oferă albire și luminozitate maxime, RW accentuează tonuri calde și intensitate vizuală, CW și PP asigură uniformitate moderată, EC permite ajustări rapide ale nuanței, iar SW oferă un echilibru între luminozitate, uniformitate și stabilitate cromatică. Aceste observații oferă un cadru valoros pentru optimizarea proceselor de obținere a oleogelurilor și controlul calității culorii în produsele alimentare.

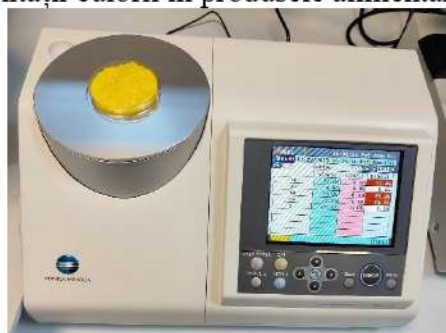


Figura 4. Determinarea parametrilor de culoare cu spectrofotometrul CM-5 (Konica Minolta)

Activitatea 5. Analiza oleogelurilor prin Spectroscopie FTIR

Analiza FT-IR a oleogelurilor preparate cu uleiurile vegetale de floarea-soarelui, în, dovleac, rapiță, soia și porumb și agenți gelifianți (ceară de albine, ceară de orez, ceară de floarea-soarelui, carnauba, gumă xantan, proteină din mazăre și etilceluloză) a evidențiat diferențe structurale semnificative în funcție de tipul și concentrația acestora (2, 4, 6, 8 și 10%). Spectrele colectate în domeniul $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ au permis identificarea vibrațiilor caracteristice ale trigliceridelor, lanțurilor alifaticе și interacțiunilor cu agenții gelifianți. În toate oleogelurile s-au observat benzile caracteristice ale uleiurilor vegetale: întinderea C–H din dubbele legături cis ($\sim 3009\text{ cm}^{-1}$) reflectă prezența acizilor grași nesaturați; vibrațiile asimetrice și simetrice ale CH_2 din lanțurile alifaticе (2916 și 2848 cm^{-1}) indică structura n-alcanică a trigliceridelor; întinderea C=O a esterilor trigliceridelor și grupărilor carboxil ($1740\text{--}1743\text{ cm}^{-1}$) confirmă prezența trigliceridelor saturate și nesaturate; iar vibrațiile de îndoire CH_2/CH_3 (1463 și 1377 cm^{-1}), împreună cu benzile C–O ester ($1173\text{--}1097\text{ cm}^{-1}$) și balansul CH_2 /îndoirea cis C=C (720 cm^{-1}), indică ambalarea ordonată a lanțurilor și formarea cristalelor. Creșterea concentrației agenților gelifianți, de la 2% la 10%, a condus la o intensificare a benzilor CH_2/CH_3 și C–O, evidențiind o densitate mai mare a lanțurilor alifaticе, rigidizarea rețelei și creșterea gradului de cristalizare al structurii lipidice. Intensitatea benzii C=O a crescut și s-a deplasat ușor către numere de undă mai mici, sugerând interacțiuni mai puternice între trigliceride și esteri de ceară sau polimeri structuranți. Banda de la 720 cm^{-1} s-a intensificat proporțional cu creșterea concentrației de gelifiant, confirmând stabilizarea rețelei tridimensionale. În cazul oleogelurilor cu gumă, spectrul FT-IR a evidențiat un vârf intens și larg la 3391.88 cm^{-1} , corespunzător vibrațiilor de întindere O–H. Această absorbție este atribuită grupărilor hidroxil prezente în molecula de xantan și interacțiunii acestora cu apa adăugată în formulare. Tipul de ulei vegetal a influențat ușor intensitatea benzii cis =CH ($\sim 3009\text{ cm}^{-1}$), reflectând diferențele în conținutul de acizi grași nesaturați, însă structura globală a oleogelurilor a fost influențată în principal de tipul și concentrația agenților gelifianți. Astfel, spectrele FT-IR evidențiază rolul central al agenților gelifianți și al interacțiunilor moleculare în formarea și stabilitatea rețelei lipidice a oleogelurilor.

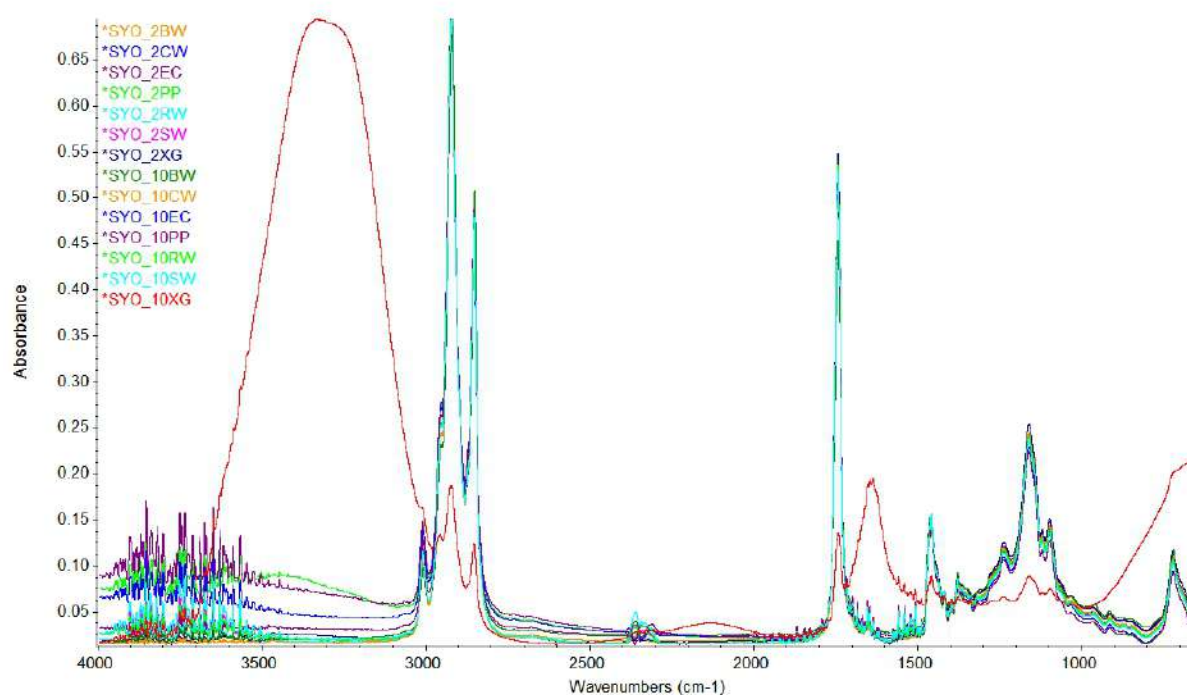


Figura 5. Spectre FT-IR obținute pentru oleogelurile cu ulei de soia și ceară de albine 2 și 10% (SYO_2BW, SYO_10BW), ceară carnauba 2 și 10% (SYO_2CW, SYO_10CW), ceară de orez 2 și 10% (SYO_2RW, SYO_10RW), ceară de floarea-soarelui 2 și 10% (SYO_2SW, SYO_10SW), etilceluloză 2 și 10% (SYO_2EC, SYO_10EC), gumă xantan 2 și 10% (SYO_2XG, SYO_10XG) și proteină din mazăre 2 și 10% (SYO_2PP, SYO_10PP)

Activitatea 6. Determinarea acizilor grași din oleogeluri

Separarea și cuantificarea acizilor grași s-a realizat prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometrie de masă (GC-MS), Shimadzu (GC-MS-QP 2010 Plus, Shimadzu, Kyoto, Japonia). Derivatizarea acizilor grași s-a realizat prin următoarea procedură: 0,1 g probă (oleogel) s-a dizolvat în 0,4 ml de n-hexan și apoi s-a adăugat 0,4 ml de reactiv Boron Trifluoride –Methanol ($\text{BF}_3:10\text{-}20\%$, lot Y6BGJ-PC). Amestecul a fost menținut timp de 5 minute pe o baie de apă la $60\text{ }^\circ\text{C}$, iar apoi a fost lăsat să se răcească la temperatura camerei. După ce amestecul s-a răcit, s-au adăugat 2 ml de soluție saturată de NaCl ($35,7\%$) și s-a centrifugat timp de 3 minute la 2000 rpm. Supernatantul a fost filtrat printr-un filtru de seringă având diametrul de 13 mm și dimensiunea porilor de $0,45\text{ }\mu\text{m}$. Temperatura inițială a cuptorului a fost de $100\text{ }^\circ\text{C}$, iar temperatura de injectare a fost de $220\text{ }^\circ\text{C}$. Debitul gazului purtător (heliu) prin coloana cromatografică a fost de $0,83\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, iar valoarea raportului de splitare a fost de 50. Volumul de injecție a fost de $2\text{ }\mu\text{l}$ și s-a utilizat o coloană cromatografică SUPELCOWAX 10 de $60\text{ m} \times 0,25\text{ mm i.d.}$, $0,25\text{ }\mu\text{m}$ grosimea filmului (Supelco Inc. Bellefonte, PA, SUA), iar temperatura injectorului a fost setată la $220\text{ }^\circ\text{C}$. Separarea și detecția se realizează pe baza raportului m/z : 25 - 500 la o rată de $0,14\text{ scanari}\cdot\text{s}^{-1}$ cu un timp intermediar de $0,02\text{ s}$ între scanări. Identificarea acizilor grași a fost realizată prin compararea timpilor lor de retenție cu cei ai standardelor cunoscute (Food Industry FAME Mix, lot nr. 35077) și spectrele de masă rezultate cu cele din baza de date (NIST MSSearch 2.0). Compoziția acizilor grași a fost exprimată în $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ oleogel și ca procente (%) în compoziția acizilor grași.

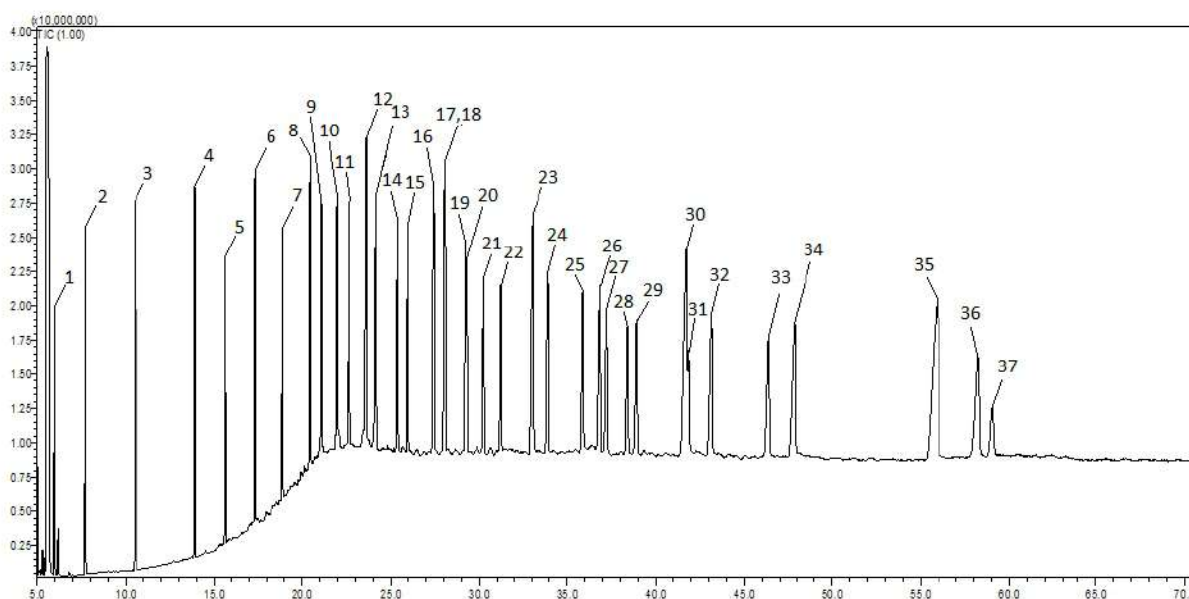


Figura 6. Cromatograma obținută prin GC-MS-QP 2010 Plus pentru mixul de 37 de acizi grași din standardul Food Industry FAME Mix

Nr. crt.	Acizii grași din standardul Food Industry FAME Mix
1	Acid butiric (C4:0)
2	Acid caproic (C6:0)
3	Acid caprilic (C8:0)
4	Acid decanoic (C10:0)
5	Acid undecanoic (C11:0)
6	Acid dodecanoic (C12:0)
7	Acid tridecanoic (C13:0)
8	Acidul miristic (C14:0)
9	Acid miristoleic (C14:1 [cis-9])
10	Acid pentadecanoic (C15:0)
11	Acid pentadecenoic (C15:1 [cis-10])
12	Acid palmitic (C16:0)
13	Acid palmitoleic (C16:1 [cis-9])
14	Acid heptadecanoic (C17:0)
15	Acid heptadecenoic (C17:1 [cis-10])
16	Acid stearic (C18:0)
17 + 18	Acid elaidic C18:1 [trans-9]) + Acid oleic (C18:1[cis-9])
19	Acid linolelaidic (C18:2 [trans-9,12])
20	Acid linoleic (C18:2 [cis-9,12])
21	Acid arahidic (C20:0)
22	Acid gamma-linolenic (C18:3 [cis-6,9,12])
23	Acidul 11-eicosenoic (C20:1 [cis-11])
24	Acid α -linolenic (C18:3 [cis-9,12,15])
25	Acid heneicosilic (C21:0)

26	Acid eicosadienoic (C20:2 [cis-11,14])
27	Acid behenic (C22:0 FAME)
28	Acid 8,11,14-eicosatrienoic (C20:3 [cis-8,11,14])
29	Acid erucic (C22:1 [cis-13])
30	Acid eicosatrienoic (C20:3 [cis-11,14,17])
31	Acid arahidonic(C20:4 [cis-5,8,11,14])
32	Acid tricosilic (C23:0)
33	Acid docosadienoic (C22:2 [cis-13,16])
34	Acid lignoceric (C24:0)
35	Eicosapentaenoat de metil cis 5,8,11,14,17 Methyl cis 5,8,11,14,17 eicosapentaenoate
36	Acid nervonic (C24:1 [cis-15])
37	Docosaheaxaenoat de metil Methyl Docosaheaxaenoate (cis-4,7,10,13,16,19)

Soluții standard pentru 37 acizi grași au fost analizate separat și rezultatele au fost folosite pentru a calcula conținutul de acizi grași pentru fiecare tip de oleogel, cu ajutorul ariei peak-urilor obținută în funcție de timpii de retenție. Din rezultatele obținute se poate observa o scădere a conținutului de acizi grași odată cu creșterea concentrației de ceară utilizată. Analiza conținutului de acizi grași din uleiul de soia (SYO) și oleogeluri (SYO_2BW și SYO_10BW) arată modificări semnificative ale profilului acizilor grași în funcție de adaosul de ceară. În uleiul de soia pur (SYO), cei mai abundenți acizi grași au fost C16:0 (palmitic, 2341 μg/g), C18:1 (oleic + trans-9, 40,48 μg/g) și C23:0 (tricosanoic, 3425 μg/g), iar câțiva acizi grași cu lanț scurt sau mediu (C13:0, C14:1, C15:1, C18:3) au fost de asemenea detectați. Acizii grași polinesaturați mai lungi (C18:2, C18:3, C20:4) nu au fost detectați. Adaosul de 2% ceară de albine (SYO_2BW) a determinat creșterea concentrațiile acizilor grași C16:0 și C18:1 (C16:0 = 4914,7 μg/g; C18:1 = 6672,8 μg/g) față de uleiul de soia pur, iar acizii grași mai scurți (C13:0, C14:1, C15:1, C18:3) nu au mai fost detectabili. În cazul adaosului de 10% ceară de albine (SYO_10BW), concentrațiile acizilor grași au scăzut comparativ cu amestecul de 2% ceară, ceea ce poate fi atribuit interacțiunilor cerii cu uleiul la concentrații mai mari. Astfel, pentru oleogelul obținut cu ulei de soia și 2% ceară de albine s-a obținut un conținut de 4914 μg/g palmitat de metil iar când concentrația de ceară a crescut la 10% concentrația acestui acid gras a scăzut la 1781,46 μg/g. Aceeași tendință a fost observată și în cazul celorlalte oleogeluri preparate cu uleiurile vegetale de floarea-soarelui, in, dovleac, rapiță și porumb și agenți gelifianti (ceară de albine, ceară de orez, ceară de floarea-soarelui, carnauba, gumă xantan, proteină din mazăre și etilceluloză) în diferite concentrații (2, 4, 6, 8 și 10%).

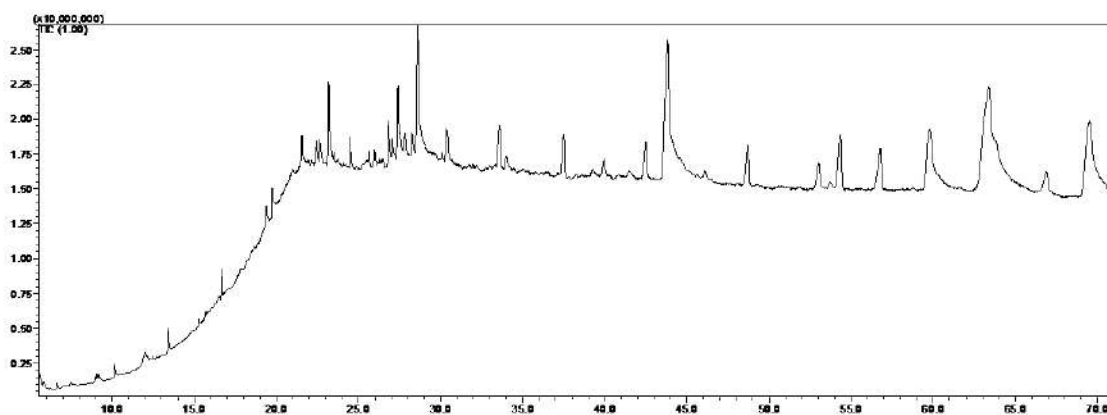


Figura 7. Cromatograma obținută prin GC-MS-QP 2010 Plus pentru uleiul de soia

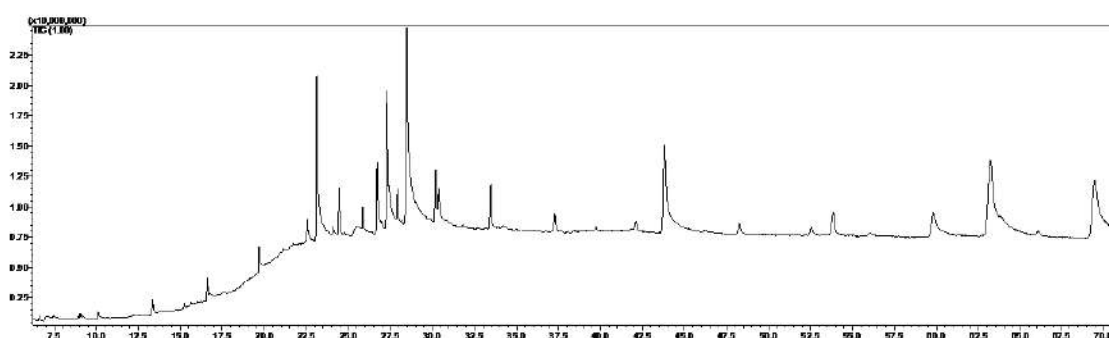


Figura 8. Cromatograma obținută prin GC-MS-QP 2010 Plus pentru oleogelul obținut cu ulei și 2% ceară de albine

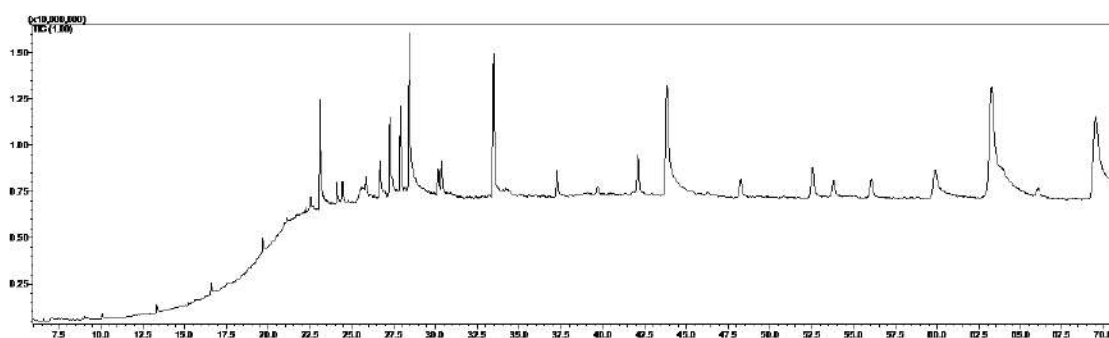


Figura 9. Cromatograma obținută prin GC-MS-QP 2010 Plus pentru oleogelul obținut cu ulei și 10% ceară de albine

Activitatea 7. Analiza termică a oleogelurilor

Calorimetrie cu scanare diferențială (DSC)

Influența tipului de ulei și a concentrației de ceară asupra comportamentului termic al oleogelurilor a fost evaluată prin calorimetrie cu scanare diferențială (DSC). Analiza a fost realizată cu un calorimetru DSC 25 (TA Instruments, Delaware, SUA), calibrat cu indiu (28,71 J/g) la 156,6 °C. O cantitate de aproximativ 3,8–4,2 mg din fiecare probă a fost cântărită într-un creuzet din aluminiu și sigilată etanș cu un capac din același material; proba astfel pregătită

a fost introdusă în instrumentul de analiză împreună cu un creuzet gol utilizat ca referință. Probele au fost mai întâi echilibrate la 20 °C, iar apoi temperatura a fost variată în două etape, după cum urmează: răcire de la 20 °C la -60 °C și încălzire de la -60 °C la 300 °C; temperatura a fost redusă în final la 20 °C. Rata de încălzire a fost de 10 °C/min, iar ca gaz de purjare a fost utilizat azotul, cu un debit de 20 ml/min.

Proprietățile termice ale oleogelurilor

Calorimetria cu scanare diferențială (DSC) și analiza termogravimetrică (TGA) sunt tehnici complementare esențiale pentru caracterizarea oleogelurilor. DSC permite determinarea temperaturilor de tranziție de fază, cum ar fi topirea și cristalizarea uleiurilor și a oleogelatorului, oferind informații despre formarea structurii de gel și energia implicată, reflectând rigiditatea și stabilitatea rețelei. TGA evaluează stabilitatea termică a oleogelurilor prin monitorizarea pierderii masei la încălzire, identificând temperaturile la care apar degradarea uleiului sau descompunerea oleogelatorului, precum și comportamentul general la temperaturi ridicate. Împreună, aceste tehnici furnizează o imagine completă asupra proprietăților termice și a stabilității oleogelurilor, fiind utile în optimizarea compoziției și a aplicațiilor lor industriale.

Pentru analiza prin DSC a oleogelurilor, figura 10 prezintă o selecție reprezentativă a tranzițiilor de fază pe care le suferă probele analizate în domeniul de temperatură studiat. Profilul de răcire al probelor de oleogel a prezentat două peakuri exotermice: unul corespunzător tranziției de fază, înregistrat pentru toate probele de oleogel și oleogelatori și unul atribuit cristalizării, caracteristic doar oleogelurilor obținute cu ulei de floarea-soarelui. Oleogelurile cu ceară de albine au prezentat în general o entalpie a tranziției de fază mai scăzută în comparație cu celelalte probe de oleogel, indicând o cristalinătate mai redusă, observație care este în concordanță cu studiile anterioare (Wei et al., 2021). Al doilea peak exotermic, cu entalpie mai ridicată, a fost asociat tranziției de fază a fracțiunii cu punct de topire scăzut și bogată în acizi grași nesaturați din compoziția uleiului de floarea-soarelui (acizi oleic, linoleic și palmitic) (Calligaris et al., 2008).

În profilul de încălzire, termogramele probelor de oleogel au evidențiat mai multe peakuri endotermice și exotermice. În primul rând, toate oleogelurile au prezentat un peak de topire mai mic, urmat de unul mai pronunțat, în intervalul -40 până la 0 °C, corespunzător peak-ului endotermic înregistrat pentru probele de ulei; acest peak endotermic a fost raportat și de alți autori care au studiat comportamentul termic al uleiurilor vegetale și este asociat în principal cu conținutul ridicat de triacilgliceroli cu punct de topire scăzut și cu proporția mare de acizi grași mono- și polinesaturați, principalii constituenți ai uleiurilor vegetale utilizate pentru obținerea oleogelurilor (Dominguez et al., 2024). Tranziția de fază a fost observată în jurul valorii de 0 °C pentru toate probele de oleogel, reflectând aceeași modificare termică înregistrată în profilul de răcire. Al treilea peak de topire, observat între 40 și 80 °C, a fost atribuit exclusiv oleogelatorului. Acest peak a fost înregistrat la temperaturi mai scăzute pentru oleogelurile cu ceară de albine comparativ cu oleogelurile care conțin alți oleogelatori, datorită temperaturii de topire mai reduse a cerii de albine. Nu în ultimul rând, un peak exotermic a fost observat în jurul valorii de 200 °C și a fost atribuit oleogelatorului, fiind cel mai probabil asociat cu degradarea termică. Deoarece acest peak a fost mai pronunțat pentru oleogelurile cu 10% concentrație de oleogelator, se poate presupune că o concentrație ușor mai redusă de oleogelator (de exemplu 6 sau 8%) asigură o stabilitate termică mai mare a oleogelului pe durata tratamentului termic al produselor în care acesta este încorporat.

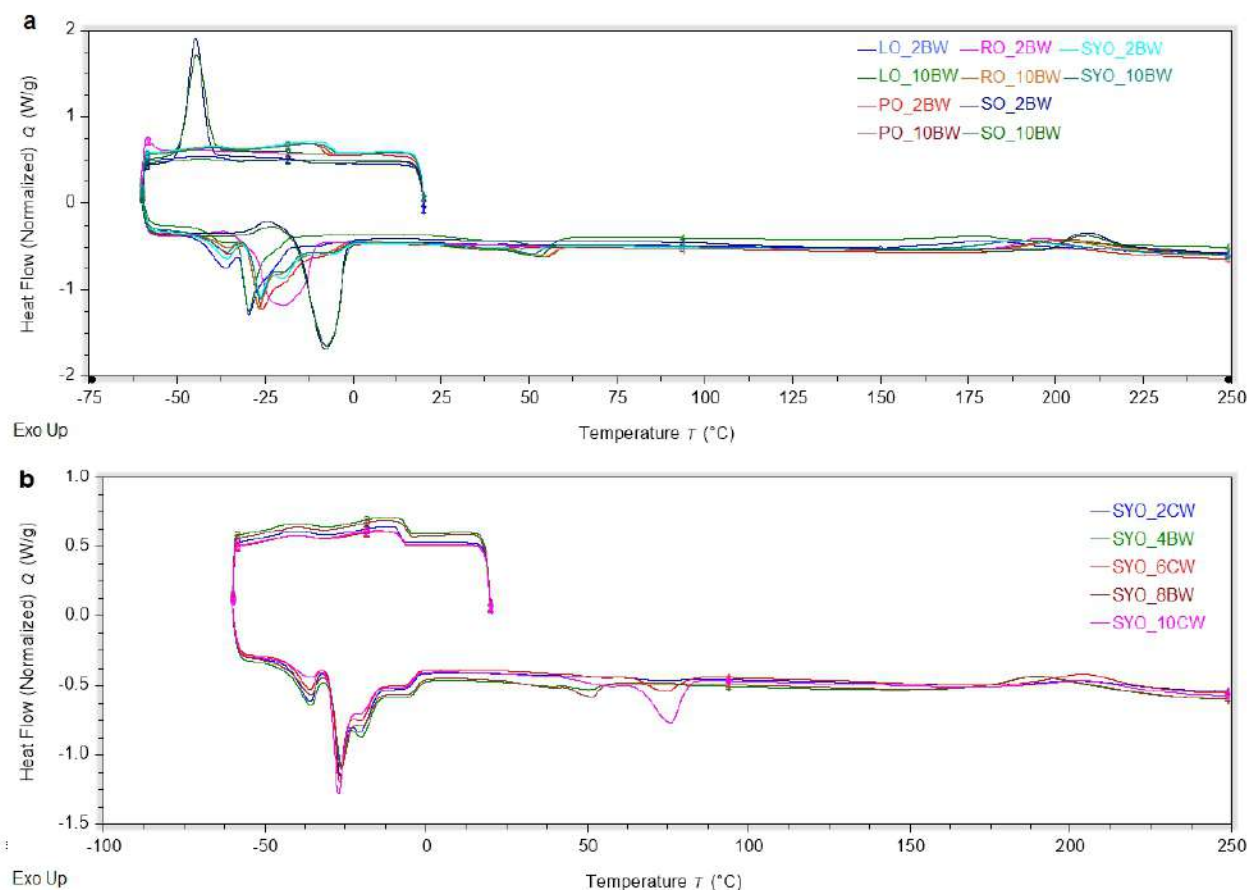


Figura 10. Termograme DSC ale probelor de oleogeluri (selecție): *a* – oleogeluri obținute din diferite tipuri de uleiuri și ceară de albine ca oleogelator; *b* – oleogeluri obținute din ulei din semințe de soia și ceară de albine/carnauba ca oleogelator

Analiza termogravimetrică (TGA)

Analiza proprietăților termice ale oleogelurilor prin termogravimetrie a fost realizată utilizând un sistem de analiză TGA 2 (Mettler Toledo, Columbus, SUA), prin plasarea a 4–6 mg din probă într-un creuzet din oxid de aluminiu și expunerea acestuia la încălzire de la 30 la 500 °C, cu o rată de încălzire de 10 °C/min, în atmosferă de azot (debit de 20 ml/min).

Degradarea termică a oleogelurilor, în funcție de tipul de ulei și de tipul de oleogelator utilizat în formulare, a fost studiată prin analiza termogravimetrică, iar rezultatele sunt prezentate în figura 11 ca o selecție reprezentativă, care include în acest caz probe de oleogel obținute cu ulei de soia. Se observă că modificarea termică esențială este reprezentată de descompunerea oleogelului, care a avut loc în una sau două etape bine definite. Prima etapă, considerată și etapa principală, a avut loc între 340 și 460 °C și a fost cauzată de descompunerea componentelor oleogelului, determinată de proporția de acizi grași saturați și nesaturați din masa totală de grăsime (Çokay & Ögütçü, 2023). Această etapă este, de asemenea, asociată cu volatilizarea termică a uleiului vegetal utilizat pentru formularea oleogelurilor. O a doua etapă a fost observată între 460 și 480 °C numai pentru oleogelurile cu concentrații reduse de ceară de albine (2 și 4%) și poate fi atribuită degradării componentelor cu lanț lung (de exemplu acizi grași cu lanț lung, triacilgliceroli) prezente în ceară. Absența acestei etape în cazul oleogelurilor care conțin 6, 8 sau 10% ceară de albine indică faptul că, la concentrații mai mari de oleogelator, oleogelul se descompune termic ca o masă omogenă, observație confirmată și de rezultatele analizei DSC.

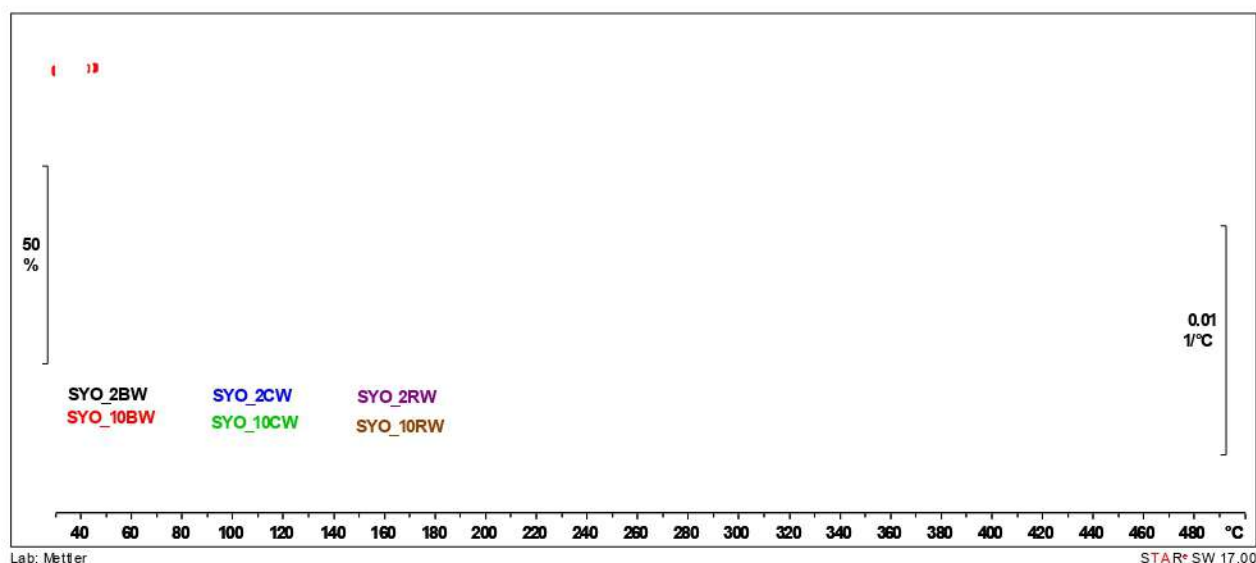


Figura 11. Prima derivată (DTG) obținută pentru analiza termogravimetrică a oleogelurilor (selecție – oleogeluri cu ulei de soia)

Activitatea 8. Analiza reologică a oleogelurilor

Caracteristicile reologice ale oleogelurilor obținute cu diferiți oleogelatori s-a determinat la Rheometru Haake MARS folosind geometria placă/placă cu diametrul rotorului de 40 mm și gap=0.9 mm. Oleogelurile au fost analizate din punct de vedere a vâscozității la temperatura de 25 °C. Au fost analizate proprietățile vâscoelastice la interval de temperatură (25°C) constantă și variabilă (4-100 °C). Modulul elastic (G') exprimă măsura de energie stocată pe ciclu de deformare și indică proprietățile de tip solid, determinarea efectuându-se la temperatura de -25°C. Modul vâscos (G'') indică mărimea energiei pierdute pe ciclu de deformare și reflectă proprietățile asemănătoare materialelor de consistență ridicată. Modulele de stocare dinamică oscilativă (G') și pierdere (G'') ale oleogelurilor au fost măsurate în intervalul de frecvență 0,01–100 Hz.

Vâscozitatea oleogelurilor crește progresiv odată cu creșterea concentrației de oleogelator de la 2% la 10%, datorită formării unei rețele mai dense care limitează mobilitatea fazei uleioase (Figura 12). Oleogelurile proteice prezintă o creștere similară a vâscozității, însă structura gelului este influențată și de interacțiunile proteice, ceea ce poate conferi stabilitate termică și elasticitate suplimentară. La concentrații scăzute, sistemul rămâne relativ fluid, în timp ce la concentrații mari se dezvoltă o matrice tridimensională stabilă cu comportament semi-solid.

Analiza reologică prezentată în figura 13 evidențiază comportamentul elastic (modulul de stocare, G') al oleogelurilor cu diferite concentrații de oleogelator (2%, 4%, 6%, 8% și 10%), în funcție de frecvență. Pe măsură ce proporția de agent gelifiant crește, structura oleogelului devine mai compactă, iar proprietățile sale mecanice se îmbunătățesc, trecând de la geluri slabe la geluri puternic structurate. Modulul elastic este un indicator al rigidității gelului și reflectă capacitatea acestuia de a stoca energia aplicată mecanic într-o manieră predominant elastică.

Modulul elastic (G') al oleogelului scade progresiv odată cu creșterea temperaturii, ceea ce evidențiază slăbirea continuă a rețelei structurale (Figura 14). La temperaturi joase, oleogelul prezintă un comportament solid bine definit, caracterizat prin rigiditate ridicată și stabilitate. Pe măsură ce temperatura crește, structura internă începe să se relaxeze, iar proprietățile elastice

se diminuează constant. În zona de tranziție termică (40-60°C) oleogelul nu mai prezintă structură de gel, iar comportamentul se deplasează treptat de la solid spre lichid. La temperaturi ridicate, rețeaua tridimensională este complet dezorganizată, iar oleogelul se comportă ca un fluid cu caracter elastic nesemnificativ, incapabil să își mai recupereze structura gelificată.

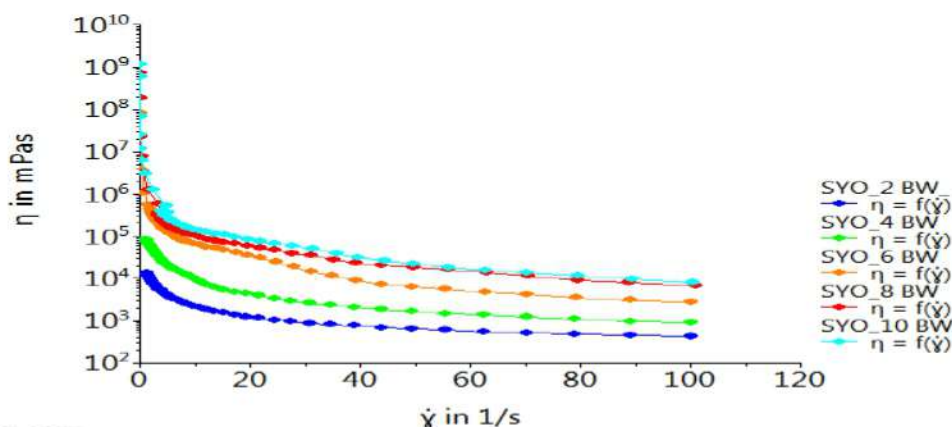


Figura 12. Reprezentarea grafică a vâscozității probelor de oleogel

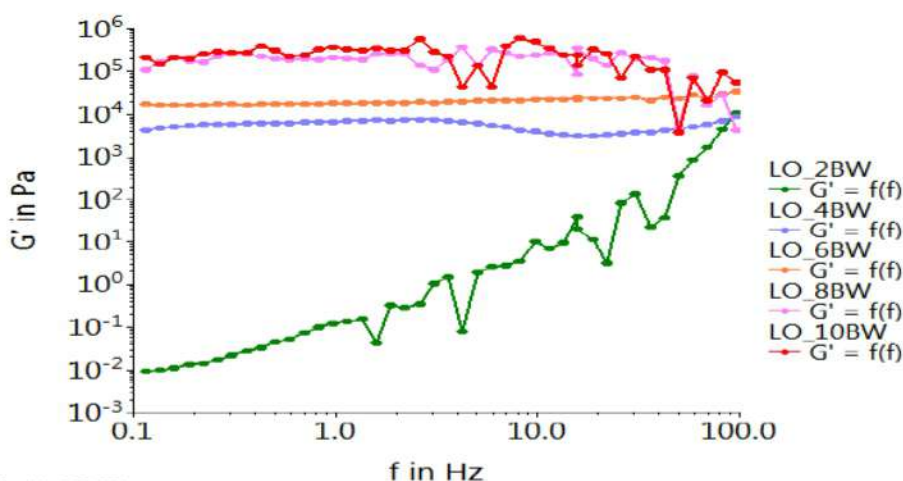


Figura 13. Modulul vâscos al oleogelurilor în funcție de frecvență

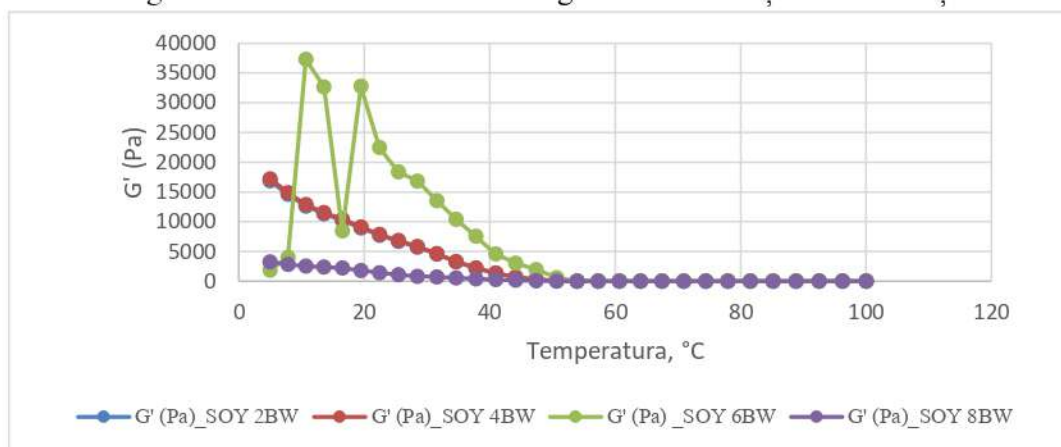


Figura 14. Modulul vâscos al oleogelurilor în funcție de temperatură

Activitatea 9. Analiza proprietăților texturale

Profilul texturii (duritate, aderență și caracter lipicios) în oleogeluri a fost măsurat pe oleogelurile cu ceară, etil celuloză, proteină de mazăre și gumă xantan. Oleogelurile au fost plasate într-un recipient cu înălțimea de 2 cm apoi cilindrul cu diametru de 25mm a analizorului textural Peten a realizat o compresie pe suprafața oleogelului de 10%, cu o viteză de 1,0 mm/s. Datele obținute de la analizorul de textură au fost calculate, iar rezultatele au fost prezentate în forță (g).

Textura oleogelurilor variază semnificativ în funcție de natura și concentrația oleogelatorului utilizat. Cele obținute cu ceară dezvoltă un gel ferm și elastic, cu duritate care crește treptat de la aproximativ 3 g la oleogelurile formulate cu 2% oleogelator până la aproximativ 12 g la oleogelurile obținute cu 10% oleogelator, oferind o structură stabilă și coerentă. Oleogelurile pe bază de etilceluloză rămân mai moi și neadezive în special la oleogelurile cu ulei de dovleac și floarea soarelui, indicând o rețea mai puțin densă și mai moale. În schimb, sistemele proteice cu mazăre și cele cu gumă xanthan formează geluri vâscoase, semi-solide, cu elasticitate moderată, care devin mai rigide pe măsură ce procentul de oleogelator crește. Astfel, atât tipul de oleogelator, cât și concentrația acestuia influențează direct fermitatea, elasticitatea și consistența tactilă a oleogelurilor. Diferențele de duritate observate în oleogelurile cu ceară sunt determinate în mare măsură de compoziția esterilor și a hidrocarburilor din ceară, care contribuie esențial la formarea rețelei gelificate. Conform literaturii de specialitate, există o corelație pozitivă între rezistența gelului și lungimea lanțului esterilor de ceară, precum și cu concentrația acizilor grași liberi. Astfel, o proporție mai mare de esteri cu lanț lung și un conținut ridicat de acizi grași liberi favorizează dezvoltarea unui gel mai ferm și mai stabil.

CONCLUZII

Obiectivele specifice ale etapei I de derulare a proiectului au fost realizate.

Rezultatele cercetării au fost diseminate printr-un articol ISI și participarea la două manifestări științifice internaționale.

Articol în curs de publicare

1. Sorina Ropciuc, Viorica Bulgaru, Florina Dranca, Daniela Oana Pauliuc, Olga Smerea. *Application of soybean oil oleogel structured with bees wax as a fat substitute in gluten-free muffins based on millet flour*, SGEM Conference Proceedings 2025 - Volume XXV

Participare conferințe

1. Sorina Ropciuc, Florina Dranca, Daniela Pauliuc, Georgiana Codină, Mircea Oroian, Viorica Bulgaru, *Thermal behavior and stability of carnauba wax-structured sunflower and pumpkin seed oil oleogels* -Lucrare prezentată la: 10th International Conference of Biotechnologies: Current Advances and New Perspectives, 17–19 October 2025, Stefan cel Mare University of Suceava;

2. Sorina Ropciuc, Viorica Bulgaru, Florina Dranca, Daniela Oana Pauliuc, Olga Smerea. *Application of soybean oil oleogel structured with bees wax as a fat substitute in gluten-free muffins based on millet flour*- Lucrare publicată la Conferința: SGEM Vienna GREEN Scientific Sessions “Green Science for Green Life”03 - 06 December 2025, Schönbrunn Palace, Vienna, Austria. Section: 24. Biotechnology for Sustainable Solutions. Bioengineering

REZUMAT

Proiectul cu titlul: *Dezvoltarea de noi produse alimentare cu destinație specială prin utilizarea de materii prime neconvenționale* propune dezvoltarea de oleogeluri pe bază de polimeri naturali și introducerea acestora ca ingredient în produse alimentare ca înlocuitori de grăsimi saturate. Oleogelurile sunt sisteme gelificate în care o fază uleioasă lichidă este structurată și imobilizată prin intermediul unei rețele tridimensionale formate de molecule auto-asamblate ale unuia sau mai multor oleogelatori. Datorită capacității lor de a conferi proprietăți funcționale similare grăsimilor solide, aceste sisteme reprezintă o alternativă promițătoare pentru reducerea sau înlocuirea grăsimilor solide din produsele alimentare, oferind în același timp un profil nutrițional îmbunătățit și potențial mai sănătos. În cadrul aplicațiilor alimentare vizate, oleogelurile urmează să fie integrate în diverse tipuri de produse, precum briose aglutenice și deserturi congelate. Oleogeluri au fost obținute folosind uleiuri vegetale cu profiluri lipidice variate—ulei de floarea soarelui, ulei de soia, ulei de dovleac, ulei de rapiță, ulei de porumb și ulei de in, iar ca oleogelatori au fost folosiți: ceară de albine, ceară de carnauba, ceară de orez brun, ceară de floarea-soarelui, proteină de mazăre, etil celuloză și gumă xantan.

Analiza chimică a oleogelurilor a arătat că oleogelurile au o stabilitate oxidativă ridicată, cu valori scăzute după cinci zile, iar creșterea concentrației de oleogelator reduce semnificativ indicele de peroxid datorită structurii gelificate mai dense.

În ceea ce privește culoarea, aceasta depinde de tipul de ulei și de agentul structurant, ceara de albine și xantan oferind luminozitate și uniformitate maxime, în timp ce alte oleogeluri accentuează tonuri calde sau permit ajustări cromatice, influențând percepția vizuală și atractivitatea produsului.

Profilului acizilor grași se modifică odată cu creșterea concentrației de ceară, conținutul acestora scăzând la niveluri ridicate de oleogelator, după o creștere inițială observată la adaosul de 2% ceară. Aceeași tendință a fost observată pentru toate oleogelurile analizate, indiferent de tipul de ulei sau agent gelifiant utilizat.

Proprietățile termice ale oleogelurilor, evaluate prin DSC și TGA, arată tranziții de fază și comportamente de topire specifice atât uleiului cât și oleogelatorului, precum și diferențe de stabilitate termică influențate de tipul și concentrația oleogelatorului, cu ceara de albine prezentând tranziții la temperaturi mai scăzute și stabilitate superioară la concentrații moderate.

Analiza reologică arată că vâscozitatea și modulul elastic ale oleogelurilor cresc odată cu concentrația de oleogelator, formând o rețea mai densă și mai rigidă care conferă proprietăți mecanice superioare. Pe măsură ce temperatura crește, structura gelului se slăbește progresiv până la pierderea completă a comportamentului elastic, oleogelul trecând de la solid la lichid.

Textura oleogelurilor depinde puternic de tipul și concentrația oleogelatorului, cele pe bază de ceară formând geluri ferme și elastice, în timp ce etilceluloza produce sisteme mai moi, iar proteina de mazăre și guma xantan generează geluri vâscoase și semi-solide care devin tot mai rigide la concentrații crescute. Duritatea crescută a oleogelurilor cu ceară este legată de compoziția esterilor și a acizilor grași liberi, care contribuie la formarea unei rețele gelificate stabile.

Director Proiect,

Ropciuc Sorina

