

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου

Εργαστήριο Μηχανικής και Επεξεργασίας Τροφίμων

**ΠΜΣ: Επιστήμη και Τεχνολογία Τροφίμων και Διατροφής του
Ανθρώπου**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

*« Παρασκευή και μελέτη των θερμοφυσικών ιδιοτήτων πηγμάτων με
βάση το ελαιόλαδο και μερική υποκατάσταση τους από φυτικούς
κηρούς (oleogel)»*

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια
Ιωάννα Μαντάλα

Ιουλία Σ. Χρυσικού

Αθήνα
2019

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

*«Preparation and study of thermophysical properties of oleogels from
extra virgin olive oil and vegetable waxes »*

Εξεταστική Επιτροπή:

Μαντάλα Ιωάννα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Κουτίνας Απόστολος, Επίκουρος Καθηγητής

Στοφόρος Νικόλαος, Καθηγητής

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Ιωάννα Μαντάλα

Ιουλία Σ. Χρυσικού

Αθήνα

2019

*Στους γονείς μου, Σπύρο & Κωνσταντία
και στη γιαγιά μου, Παναγιώτα*

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μηχανικής και Επεξεργασίας Τροφίμων του Τμήματος Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Επιβλέπουσα καθηγήτριά μου, κ. Μαντάλα Ιωάννα, για την υπόδειξη του θέματος, την στήριξη της προσπάθειάς μου, την επιστημονική της καθοδήγηση και το αμείωτο ενδιαφέρον που έδειξε από την αρχή μέχρι και το τέλος. Επιπλέον να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή κ. Κουτίνα Απόστολο για την από κοινού ανάθεση του θέματος. Να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επίκουρο καθηγητή κ. Λιακόπουλο Γεώργιο του τμήματος Φυτικής Παραγωγής του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών για την φιλοξενία στο εργαστήριο φυσιολογίας και μορφολογίας φυτών για την χρήση του μικροσκοπίου πολωμένου φωτός. Ακόμη θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την πολύτιμη στήριξή τους και ιδιαιτέρως τον κ.Αναγνωσταρά Μανώλη μέλος του ΕΤΕΠ για την συμβολή του στη χρήση και εξοικείωση με τον εργαστηριακό εξοπλισμό. Επίσης τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Χατζηδάκη Στέλιο για την συμβολή του στην άμεση προμήθεια μέρους των πρώτων υλών για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Στο σημείο αυτό να ευχαριστήσω θερμά την διδάκτορα κ. Παπαδάκη Κατερίνα για την πολύτιμη συμβολή της στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας με την συνεχή υποστήριξη της και την επιστημονική της βοήθεια καθ' όλη την διάρκεια της επιστημονικής μου μελέτης. Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες και την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια μου για όλη την στήριξη τους, την αμέριστη συμπαράστασή τους και για όλα όσα μου έχουν προσφέρει στις ζωή μου αλλά και κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν ελαιοπηκτώματα από έξτρα παρθένο ελαιόλαδο και κηρούς φυτικής προέλευσης. Η σπουδαιότητα των στερεών λιπών στη βιομηχανία τροφίμων έχει ωθήσει τους ερευνητές να αναζητήσουν εναλλακτικούς τρόπους παραγωγής στερεάς φάσης από την υγρή με στόχο την παρασκευή προϊόντων με χαμηλή περιεκτικότητα κορεσμένων λιπαρών και απουσία trans λιπαρών οξέων. Η ελαιοπηκτωματοποίηση είναι η τεχνική η οποία έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας επειδή το υγρό έλαιο μετατρέπεται σε δομή πηγματος χωρίς μεταβολή των ιδιοτήτων του φυτικού ελαίου. Σήμερα τα ελαιοπηκτώματα (oleogel) μελετώνται για να προσδώσουν πιθανές εναλλακτικές χρήσεις στη βιομηχανία τροφίμων.

Για τα ελαιοπηκτώματα οι φυτικοί κηροί που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο καντελιλλικός κηρός (Candelilla wax), ο καρναουβικός κηρός (Carnauba wax) και ο κηρός από πίτυρα ρυζιού (rice bran wax) και ως φυτικό έλαιο το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο εξαιτίας της υψηλής διατροφικής του αξίας. Τα ελαιοπηκτώματα παρασκευάστηκαν σε συγκεντρώσεις κηρών σε ελαιόλαδο, 3, 7 και 10% w/w. Μελετήθηκαν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, η ικανότητα δέσμευσης του ελαίου, ο χαρακτήρας υφής, ο ιξωδοελαστικός χαρακτήρας, το μέτρο ιξώδους και τέλος η τήξη και κρυσταλλοποίηση των ελαιοπηκτωμάτων με χρήση θερμιδομετρίας. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των ελαιοπηκτωμάτων ως προς τις ιδιότητες αυτές-με τα ελαιοπηκτώματα από καντελιλλικό κηρό να παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές στην πλειονότητα των χαρακτηριστικών και η μορφολογία των κρυστάλλων των ελαιοπηκτωμάτων να καθορίζει τα περισσότερα από αυτά τα χαρακτηριστικά.

Το δεύτερο σκέλος της μελέτης αφορά την δημιουργία ελαιοπηκτωμάτων από έξτρα παρθένο ελαιόλαδο και κηρό εστέρων όπου παρασκευάστηκε εργαστηριακά από κετυλική αλκοόλη και ελαιόλαδο. Δεν κατάφεραν να δημιουργηθούν ελαιοπηκτώματα από τον κηρό με κετυλική αλκοόλη σε έξτρα παρθένο ελαιόλαδο σε συγκεντρώσεις 3, 7 και 10% αλλά και ούτε σε 15% και 20% που πειραματίστηκε στη συνέχεια. Έτσι για τη δημιουργία του κηρού αντί για κετυλική αλκοόλη(C16) χρησιμοποιήθηκε η βεχενική αλκοόλη(C22). Ο κηρός εστέρα παρασκευάστηκε μέσω αντίδρασης μετεστεροποίησης ελαιολάδου (τριγλυκερίδια) και βεχενικής αλκοόλης – ενζυμικά καταλυόμενη. Επίσης υπολογίστηκαν οι χημικές ιδιότητες του κηρού εστέρα(τριγλυκερίδια – behenyl alcohol): αριθμός ιωδίου, οξύτητα και αριθμός σαπωνοποίησης και συγκρίθηκαν με αυτές των

φυτικών κηρών σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Ελαιοπηκτώματα από έξτρα παρθένο ελαιόλαδο και κηρό από βεχενική αλκοόλη και ελαιόλαδο κατάφεραν να σχηματιστούν μόνο σε συγκεντρώσεις 15 και 20%. Στη συνέχεια μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά των ελαιοπηκτωμάτων αυτών όπως και στο πρώτο σκέλος με τα ελαιοπηκτώματα των εμπορικών φυτικών κηρών. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των χαρακτηριστικών των ελαιοπηκτωμάτων σε συγκεντρώσεις 15 και 20%. Στη συνέχεια συγκρίθηκαν τα χαρακτηριστικά των ελαιοπηκτωμάτων με κηρό εστέρα και των ελαιοπηκτωμάτων των φυτικών κηρών. Τα αποτελέσματα ήταν ότι σε κανένα από τα χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν δεν παρουσιάστηκαν κοινά σημεία αναφοράς μεταξύ των ελαιοπηκτωμάτων με τους εμπορικούς κηρούς και των ελαιοπηκτωμάτων με τον κηρό εστέρα από βεχενική αλκοόλη καθώς βρέθηκε ότι τα δεύτερα δημιουργούν ασθενή και ασταθή ελαιοπηκτώματα.

Λέξεις κλειδιά: ελαιοπηκτώματα, φυτικοί κηροί, κηροί εστέρων, έξτρα παρθένο ελαιόλαδο, μορφολογικά χαρακτηριστικά, ικανότητα δέσμευσης ελαίου, ρεολογικά χαρακτηριστικά

Abstract

In the current thesis, oleogels of extra virgin olive oil and waxes of vegetable origin were prepared. The importance of solid fats in the food industry has motivated researchers to look for an alternative way of producing solid-phase liquids for the purpose of producing low saturated fat products with absence of trans fatty acids. Oleogelation is a technique that has aroused the interest of the scientific community because liquid oil is converted into gel structure without altering the properties of the vegetable oil. Today, oleogels are being studied to give potential alternative uses to the food industry.

For oleogels, the waxes used are Candelilla wax, Carnauba wax and rice bran wax and as vegetable oil the extra virgin olive oil because of its high nutritional value. The oleogels were prepared at wax concentrations in 3%, 7% and 10% w/w olive oil. The morphological characteristics, oil binding capacity, texture characteristics, viscoelasticity, viscosity and thermal properties of the oleogels were also studied. Oleogels were compared for these properties - with candelilla wax oleogels presenting the best values in most of the characteristics and the morphology of oleogels microcrystals determining most of these characteristics.

The second part of the study concerns the creation of oleogel from extra virgin olive oil and wax esters that were prepared laboratory from cetyl alcohol and olive oil. No oleogels were produced from cetyl alcohol and extra virgin olive oil at concentrations of 3, 7 and 10% nor in 15% and 20% subsequently experimented. Thus, for the creation of wax ester instead of cetyl alcohol (C16), behenyl alcohol (C22) was used. Wax ester was prepared by transesterification reaction of olive oil (triglycerides) and behenyl alcohol - enzymatically catalyzed with Novozyme 435. Chemical properties of wax ester (triglycerides - behenyl alcohol) were also calculated: iodine number, acidity and saponification number and compared with those of commercial plant waxes according to the literature. Oleogels from extra virgin olive oil and wax from behenyl alcohol and olive oil were formed only at concentrations of 15 and 20%. The characteristics of these oleogels were then studied as in the first part with oleogels from commercial vegetable waxes. Comparison of the characteristics of the oleogels at concentrations of 15 and 20% was performed. The characteristics of oleogels from wax ester and vegetable waxes were then compared.

The results were that none of the characteristics showed commonalities between oleogels from commercial waxes and oleogels from wax ester of behenyl alcohol as the latter were found to produce weak and unstable oleogels.

Key words: oleogels, plant waxes, wax esters, extra virgin olive oil, morphological characteristics, oil binding ability, rheological characteristics

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	1
1.1	Ελαιοπηκτώματα (oleogel): ορισμός και ανάγκη δημιουργίας	1
1.1.1	Τρόποι παραγωγής ελαιοπηκτωμάτων	3
1.1.2	Χρήση και εφαρμογές των ελαιοπηκτωμάτων (oleogel)	8
1.1.3	Παραγωγή ελαιοπηκτωμάτων με χρήση φυτικών κηρών	9
1.2	Κηροί.....	11
1.2.1	Φυτικοί κηροί.....	12
1.2.2	Ιδιότητες και παραγωγή φυτικών κηρών.....	12
1.2.3	Σύσταση των φυτικών κηρών	19
1.2.4	Εφαρμογές των φυτικών κηρών.....	20
1.2.5	Διαθεσιμότητα των φυτικών κηρών.....	21
1.3	Παραγωγή ελαιοπηκτωμάτων από έξτρα παρθένο ελαιόλαδο	22
1.4	Δημιουργία κηρών εστέρων και ο ρόλος των ενζύμων.....	24
1.4.1	Δημιουργία κηρών με μετεστεροποίηση	24
1.4.2	Μετεστεροποίηση μέσω ενζυμικής κατάλυσης.....	26
1.4.3	Η περίπτωση του CandidaAntarctica (Novozyme 435).....	27
	ΣΚΟΠΟΣ.....	30
2	ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	31
2.1	Παρασκευή ελαιοπηκτωμάτων από φυτικούς κηρούς	31
2.2	Παρασκευή ελαιοπηκτωμάτων από κηρούς εστέρων (τριγλυκερίδια-αλκοόλη)	31
2.2.1	Μετεστεροποίηση ελαιολάδου με αλκοόλη προς σχηματισμό κηρού εστέρα	31
2.2.2	Παρασκευή μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (fatty acid methylesters–FAMES).....	33

2.2.3	Ανάλυση των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων με αέρια χρωματογραφία	33
2.2.4	Διερεύνηση δημιουργίας κηρού εστέρα - Τεχνική χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας	35
2.2.5	Ποσοτικός προσδιορισμός κηρού εστέρα με αέρια χρωματογραφία.....	36
2.3	Ιδιότητες κηρού.....	37
2.3.1	Αριθμός σαπωνοποίησης.....	37
2.3.2	Αριθμός ιωδίου	37
2.3.3	Αριθμός Οξύτητας.....	38
2.4	Πειραματικές τεχνικές προσδιορισμού των χαρακτηριστικών των ελαιοπηκτωμάτων.....	39
2.4.1	Χαρακτηριστικά του χρώματος	39
2.4.2	Χαρακτηριστικά της μορφολογίας των κρυστάλλων – μικροδομή	39
2.4.3	Ικανότητα δέσμευσης του ελαίου	40
2.4.4	Χαρακτηριστικά της υφής	40
2.4.5	Ρεολογικά χαρακτηριστικά.....	40
2.4.6	Θερμικά χαρακτηριστικά.....	41
3	Αποτελέσματα και συζήτηση	42
3.1	Σύσταση έξτρα παρθένου ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα.....	42
3.2	Προσδιορισμός του κηρού εστέρα.....	43
3.2.1	Ποιοτικός προσδιορισμός – τεχνική χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας.....	43
3.2.2	Ποσοτικός προσδιορισμός του εστέρα.....	45
3.3	Χημικές ιδιότητες των κηρών.....	45
3.4	Παρασκευή ελαιοπηκτωμάτων από φυτικούς κηρούς και κηρούς εστέρων	48
3.5	Μορφολογικά χαρακτηριστικά των ελαιοπηκτωμάτων	50

3.6	Ικανότητα δέσμευσης του ελαίου	55
3.7	Χαρακτηριστικά της υφής	57
3.7.1	Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων	57
3.7.2	Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στην σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων	65
3.8	Ρεολογικά χαρακτηριστικά.....	69
3.8.1	Μέτρο αποθήκευσης και μέτρο απώλειας των ελαιοπηκτωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	69
3.8.2	Μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	80
3.9	Θερμικά χαρακτηριστικά.....	85
4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	92
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	95

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.2-1 Κατηγοριοποίηση κηρών.....	12
Εικόνα 1.2-2 Διαδικασία καθαρισμού και εξευγενισμού των φυσικών κηρών	13
Εικόνα 1.2-3. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας αντανάκλασης, 200 φορές μεγέθυνση (αριστερά) και 500 φορές μεγέθυνση (δεξιά) φυτικών κηρών σε μορφή σκόνης	14
Εικόνα 1.2-4. Κήρος μέλισσας από την αρχική παραγωγή (ακατέργαστος) μέχρι την επεξεργασία (από αριστερά προς τα δεξιά) [30]	16
Εικόνα 1.2-5. Καρναουβικός κηρός πριν (crude) και μετά τον εξευγενισμό (διαφορετικές ποιότητες) [30].....	17
Εικόνα 1.2-6. Καντελιλλικός κηρός πριν και μετά τον εξευγενισμό, από αριστερά προς τα δεξιά [30]	18
Εικόνα 1.4-1 Μετεστεροποίηση εστέρα και αλκοόλης για τη δημιουργία διαφορετικού εστέρα και αλκοόλης.....	24
Εικόνα 1.4-2 Μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίου (TAG) με αλκοόλη παράγοντας εστέρες ελεύθερων λιπαρών οξέων και γλυκερόλη ως παραπροϊόν.....	25
Εικόνα 1.4-3 Σχηματική απεικόνιση της CandidaAntarctica [46].....	28
Εικόνα 3.2-1 Πλάκα χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας.....	44
Εικόνα 3.4-1 Ελαιοπηκτώματα έξτρα παρθένου ελαιόλαδου με CRX, CLX και RBX (από αριστερά προς τα δεξιά) στις αναγραφόμενες συγκεντρώσεις	49
Εικόνα 3.4-2 Ελαιοπηκτώματα από BHX σε συγκεντρώσεις 15% και 20%	49
Εικόνα 3.5-1 Μορφολογία κρυστάλλων για ελαιοπηκτώματα με 3, 7 και 10% καντελιλλικό κηρό.....	51
Εικόνα 3.5-2 Μορφολογία κρυστάλλων για ελαιοπηκτώματα με 7 και 10% καρναουβικό κηρό.....	52
Εικόνα 3.5-3 Μορφολογία κρυστάλλων για ελαιοπηκτώματα με 3, 7 και 10% κηρό από πίτυρα ρυζιού.....	53
Εικόνα 3.5-4 Μορφολογία κρυστάλλων για ελαιοπηκτώματα με 10 και 15% BHX. 54	

Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα 3.7-1 Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 0 ^η ημέρα.	58
Γράφημα 3.7-2 Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 0 ^η ημέρα.	59
Γράφημα 3.7-3 Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 10 ^η ημέρα.....	60
Γράφημα 3.7-4 Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 10 ^η ημέρα.....	60
Γράφημα 3.7-5 Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 20 ^η ημέρα.....	61
Γράφημα 3.7-6 Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 20 ^η ημέρα.....	62
Γράφημα 3.7-7 Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 30 ^η ημέρα.....	62
Γράφημα 3.7-8 Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 30 ^η ημέρα.....	63
Γράφημα 3.7-9 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στη σκληρότητα του δείγματος στην περίπτωση του CRX	65
Γράφημα 3.7-10 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στη σκληρότητα του δείγματος στην περίπτωση του CLX κηρού.....	66
Γράφημα 3.7-11 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στη σκληρότητα του δείγματος στην περίπτωση του RBX κηρού.....	67
Γράφημα 3.7-12 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στη σκληρότητα του δείγματος στην περίπτωση του BHX κηρού.....	68
Γράφημα 3.8-1 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 3% CLX.....	70
Γράφημα 3.8-2 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 7% CLX.....	71
Γράφημα 3.8-3 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 10% CLX.....	72
Γράφημα 3.8-4 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 7% CRX.....	73

Γράφημα 3.8-5 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 10% CRX.....	74
Γράφημα 3.8-6 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 3% RBX.....	75
Γράφημα 3.8-7 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 7% RBX.....	75
Γράφημα 3.8-8 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 10% RBX.....	76
Γράφημα 3.8-9 Το μέτρο απώλειας και αποθήκευσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για 15 wt% BHX	77
Γράφημα 3.8-10 Το μέτρο απώλειας και αποθήκευσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για 20% BXH	78
Γράφημα 3.8-11 Μεταβολή του ιξώδους με τη θερμοκρασία για τα δείγματα με CLX	81
Γράφημα 3.8-12 Μεταβολή του ιξώδους με τη θερμοκρασία για τα δείγματα με CRX.....	82
Γράφημα 3.8-13 Μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα με RBX κηρό.....	82
Γράφημα 3.8-14 Μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα με κηρό εστέρων.....	83
Γράφημα 3.9-1 Θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων με 7% και 10% καρναουβικό κηρό.....	86
Γράφημα 3.9-2 Θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων με 3, 7 & 10% CRX	87
Γράφημα 3.9-3 Θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων με 3, 7 και 10% κηρό από πίτυρα ρυζιού	88

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ελαιοπηκτώματα (oleogel): ορισμός και ανάγκη δημιουργίας

Η διαδικασία της ελαιοπηκτωματοποίησης είναι ένας νέος ορισμός για τη διαδικασία σχηματισμού υγρών ελαίων σε δομή τύπου γέλης. Η διαδικασία αυτή τα τελευταία χρόνια έχει κεντρίσει έντονα το ενδιαφέρον των ερευνητών σε πολλούς τομείς, όπως της φαρμακευτικής, των τροφίμων, της κοσμετολογίας, της πετροχημείας και λοιπά.[1, 2].

Πιο συγκεκριμένα η διαδικασία της ελαιοπηκτωματοποίησης είναι ο μετασχηματισμός ενός υγρού ελαίου σε μια ουσία η οποία έχει δομή γέλης και χαρακτηριστικά (ρεολογικές ιδιότητες, ιξωδοελαστικότητα, διαπερατότητα, σταθερότητα κλπ.) που ομοιάζουν με αυτά ενός στερεού λίπους χωρίς να περιέχει μεγάλες ποσότητες κορεσμένων λιπών και καθόλου ποσότητες trans λιπαρών οξέων. Τα πηκτώματα που κατασκευάζονται ως αποτέλεσμα της ελαιώδους πήξης ονομάζονται ελαιοπηκτώματα (oleogels) [3].

Τα ελαιοπηκτώματα λοιπόν περιγράφονται ως ένα σύνθετο μικροδομημένο σύστημα όπου ένα οργανικό υγρό εγκλωβίζεται μέσα σε ένα θερμο-αναστρέψιμο, τρισδιάστατο δίκτυο πηκτής ουσίας [4]. Αυτό το σύστημα παρέχει την ικανότητα δημιουργίας ελαιοπηκτωμάτων με ιδιότητες παρόμοιες ενός στερεού, εντός ενός τρισδιάστατου, θερμο-αναστρέψιμου δικτύου του παράγοντα πηκτωματοποίησης.

Τα ελαιοπηκτώματα ονομάστηκαν έτσι από το 1861 όπως ορίστηκαν από τον Thomas Graham. Μετά από 65 χρόνια, ο Jordan Lloyd έδωσε έναν άλλον ορισμό, όπως «κολλοειδής κατάσταση ή γέλη», όπου είναι αυτός που χρησιμοποιείται ευρέως. Μετά τον Lloyd, οι Herman και Ferry ανέπτυξαν τον ορισμό που ήταν και μείζονος σημασίας, προσθέτοντας και την φράση ‘δύο συστατικά’ (υγρή φάση και παράγοντας πηκτωματοποίησης)[5]. Ο Herman δήλωσε ότι ο πηκτωματοποιητής παρουσιάζει μηχανικές ιδιότητες ενός στερεού υλικού και οι δυο φάσεις του συστήματος πρέπει να επεκταθούν σε όλο το σύστημα. Από την άλλη πλευρά, ο Ferry κατέληξε σε έναν επεξηγηματικό ορισμό για το πηκτωμα: ‘είναι ένα σύστημα που δείχνει ασταθή ροή’.

Η σπουδαιότητα των στερεών λιπών στη βιομηχανία τροφίμων έχει ωθήσει τους ερευνητές να αναζητήσουν εναλλακτικούς τρόπους παραγωγής στερεάς φάσης από την υγρή. Στη βιομηχανία τροφίμων, δομές υγρών σε στερεά υλικά χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία από το 1903, όταν ο Wilhelm Norman παρήγαγε ένα στερεό λίπος με τη διαδικασία της υδρογόνωσης χρησιμοποιώντας υγρό ζωικό λίπος. Μετά από αυτό ιδρύθηκε η πρώτη εταιρεία από τον Norman, όπου τα στερεά λίπη παρασκευάστηκαν με τη χρήση υγρού ελαίου φάλαινας. Ωστόσο η πρώτη παραγωγή στερεών φυτικών λιπών χρονολογείται το 1911[5].

Έτσι, τα προϊόντα με βάση την τεχνολογία της υδρογόνωσης κατέληξαν σε νέες προσεγγίσεις για την παραγωγή δομημένων ειδικών προϊόντων που περιέχουν φυτικά έλαια. Τα υδρογονωμένα έλαια παράγονται επίσης ευρέως σήμερα για την παρασκευή διαφόρων προϊόντων όπως η μαργαρίνη, τα λιπαρά επικάλυψης και τα έλαια τηγανίσματος[6].

Ωστόσο η παραγωγή ελαίων μέσω της διαδικασίας της υδρογόνωσης στη βιομηχανία τροφίμων βρέθηκε ότι προκάλεσε προβλήματα υγείας τα οποία συσχετίστηκαν με καρδιαγγειακές παθήσεις λόγω της υψηλής κατανάλωσης κορεσμένων και trans λιπαρών οξέων. Εξαίρεση αποτελούν οι περιπτώσεις όπου για την παρασκευή τροφίμων χρησιμοποιήθηκαν φυτικά έλαια.. Με βάση λοιπόν τα παραπάνω, σήμερα ο σχηματισμός κορεσμένων ζωικών και φυτικών λιπών δε συνιστάται από την Αμερικάνικη Ένωση Καρδιοπαθών. Για το λόγο αυτό, με το χρόνο διερευνήθηκαν νέες μέθοδοι παραγωγής φυτικών ελαίων.

Σήμερα οι επιστήμονες έχουν επικεντρωθεί σε νέες τεχνικές για την ανάπτυξη εναλλακτικών λύσεων με στόχο την παραγωγή ακόρεστων λιπαρών για την αντιμετώπιση προβλημάτων υγείας και χωρίς να παρουσιάζονται τεχνικής φύσεως προβλήματα στα τρόφιμα, όπως η απουσία των επιθυμητών ιδιοτήτων. Από αυτές τις τεχνικές, η ελαιοπηκτωματοποίηση έχει αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία επειδή το υγρό έλαιο μετατρέπεται σε δομή που ομοιάζει με πηκτή χωρίς να πραγματοποιείται μεταβολή των ιδιοτήτων του φυτικού ελαίου. Μελέτες που σχετίζονται με τη συγκεκριμένη διεργασία πραγματοποιούνται από τα τέλη της δεκαετίας του '90. Αξίζει να σημειωθεί ότι το ενδιαφέρον για την εφαρμογή αυτής της διαδικασίας στη βιομηχανία τροφίμων έχει αυξηθεί την τελευταία δεκαετία.

Σήμερα στις ανεπτυγμένες χώρες, οι απαιτούμενες καθημερινές θερμίδες παρέχονται με τη μορφή λιπών, σε ποσοστό 35-40% για τα παιδιά, 30-35% για τους νέους και 25-40% για τους ενήλικες. Το ποσοστό αυτό είναι μόλις 5% στις ανεπτυγμένες χώρες. Τόσο ο Διεθνής Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας όσο και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας ανέφεραν ότι το 15-30% των συνολικών θερμίδων πρέπει να λαμβάνεται από τα λίπη εκ των οποίων σημαντική ποσότητα θα πρέπει να προέρχεται από φυτικά έλαια[7].

Τα κορεσμένα λίπη χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων γιατί παίζουν σημαντικό ρόλο στη βελτιστοποίηση χαρακτηριστικών ποιότητας όπως της αίσθησης στο στόμα και στις ιδιότητες της υφής. Η σύνθεση φυτικών ελαίων για χρήση τους σε αυτά τα προϊόντα έχει προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον λόγω των διατροφικών και υγειονομικών ωφελειών τους και των οικονομικών τους πλεονεκτημάτων. Από την άλλη πλευρά, η χρήση των ακόρεστων ελαίων αντί των κορεσμένων λιπών σε αυτά τα προϊόντα προκαλούν τεχνικά προβλήματα όπως την αδυναμία της υφής, τη διαρροή του ελαίου, τη ζωή του τελικού προϊόντος στο ράφι και άλλα[8].

1.1.1 Τρόποι παραγωγής ελαιοπηκτωμάτων

Σήμερα, χρησιμοποιούνται ευρέως τρεις μέθοδοι για τη μετατροπή των φυτικών ελαίων σε στερεό λίπος λόγω οικονομικών και πρακτικών λόγων: η υδρογόνωση, η εστεροποίηση και η κλασματοποίηση.

Η διαδικασία της υδρογόνωσης χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες, η μια περιλαμβάνει την πλήρη υδρογόνωση (πλήρης κορεσμός όλων των διπλών δεσμών ολόκληρης της αλυσίδας των λιπαρών οξέων), η δεύτερη τη μερική υδρογόνωση (για τον καθορισμό σημείου τήξης λίπους κάτω από τη θερμοκρασία του κυρίου σώματος) και η τρίτη την εκλεκτική υδρογόνωση (αντίδραση λιπαρών οξέων σύμφωνα με τον αριθμό διπλών δεσμών και μείωση από τρεις διπλούς δεσμούς σε ένα διπλό δεσμό).

Η υδρογόνωση περιλαμβάνει τρεις αντιδράσεις οι οποίες είναι έξης: i)κορεσμός του διπλού δεσμού μεταξύ των ανθράκων, ii) μεταβολή των γεωμετρικών ισομερών από cis σε trans και iii)σχηματισμός νέων ισομερών θέσης στις αλυσίδες λιπαρών οξέων. Με τον κορεσμό των διπλών δεσμών και τον ισομερισμό (cis σε trans) αυξάνεται το σημείο τήξης των λιπών.

Στη συνέχεια η ψύξη των υδρογονωμένων λιπών κάτω από το σημείο τήξης τους αρχίζει και επιδρά στην κρυσταλλική δομή του υλικού. Το τελικό ημιστερεό σύστημα λίπους έχει την ικανότητα παγίδευσης του υγρού ελαίου [9].

Η τεχνική μετεστεροποίησης έχει ως βάση την αντικατάσταση των ριζών λιπαρών οξέων ως ενδομοριακών μορίων γλυκεριδίου χωρίς μετασχηματισμό ισομερών. Η μετεστεροποίηση έχει τρεις κατηγορίες την ενζυμική, τη χημική και την μη καταλυόμενη αντίδραση[10]. Η τεχνική της μετεστεροποίησης θα αναλυθεί παρακάτω σε ειδικό υποκεφάλαιο.

Η διαδικασία της κλασματοποίησης διαχωρίζει τα συστατικά του υγρού ή στερεού ελαίου που έχουν υψηλά σημεία τήξης χρησιμοποιώντας χαμηλά σημεία τήξης και κατηγοριοποιείται σε τρεις τύπους: i) τη χρωματογραφία, ii) τη κρυστάλλωση τριβής και iii) την εκχύλιση υγρού/υγρού[11].

Τέλος, μια άλλη γνωστή μέθοδος μετατροπής των υγρών ελαίων σε στερεά λιπαρά είναι είτε προσθέτοντας κορεσμένα λιπαρά ή trans-λιπαρά. Το σημαντικότερο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι το τελικό προϊόν περιέχει υψηλή ποσότητα κορεσμένων ή trans-λιπαρών ουσιών [12].

Εάν ληφθεί υπόψη ότι πολλά προϊόντα τροφίμων περιλαμβάνουν στερεά λίπη που έχουν συντεθεί με μία από αυτές τις μεθόδους, γίνεται αντιληπτό ότι τα ευρέως καταναλωθέντα προϊόντα είναι πλούσια σε κορεσμένα λιπαρά οξέα και μερικά από αυτά περιλαμβάνουν τα trans λιπαρά οξέα ανάλογα με τον τύπο λίπους και τις μεθόδους παρασκευής και παραγωγής των αντίστοιχων προϊόντων.

Παρόλο που τα κορεσμένα και τα trans λιπαρά επιδρούν θετικά στις φυσικοχημικές ιδιότητες των τροφίμων, έχουν αρνητικές επιπτώσεις σε ότι αφορά την ανθρώπινη υγεία [13]. Η υπερκατανάλωση κορεσμένων λιπών συμβάλλει στην υπερβολική πρόληψη θερμίδων αυξάνοντας τον κίνδυνο παχυσαρκίας η οποία είναι μια από τις αιτίες καρδιαγγειακών νοσημάτων. Ενώ τα λιπαρά οξέα αυξάνουν την ποσότητα της LDL (low density lipoprotein) χοληστερόλης και μειώνουν τη χοληστερόλη HDL (high density lipoprotein) στο μεταβολισμό, η αύξηση της χοληστερόλης είναι η τρίτη αιτία παγκοσμίως για την πρόκληση καρδιαγγειακών νοσημάτων.

Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη νέων μεθόδων για την παρασκευή προϊόντων με διαφορετικούς τρόπους σύνθεσης στερεών λιπών, με χαμηλά κορεσμένα λιπαρά οξέα

και χωρίς trans λιπαρά οξέα έχει κεντρίσει την προσοχή των ερευνητών. Σήμερα, τα ελαιοπηκτώματα μελετώνται για αυτό το λόγο και για να προσδώσουν πιθανές εναλλακτικές χρήσεις τους στη βιομηχανία τροφίμων.

Τα ελαιοπηκτώματα σχηματίζονται με τρία διαφορετικά συστήματα τα οποία είναι: (i) κρυσταλλικά σωματίδια και αυτοσυναρμολογούμενες ινώδης δομές χαμηλού μοριακού βάρους, (ii) αυτοσυναρμολογούμενες δομές πολυμερών ή πολυμερών κλώνων και (iii) ανάμεικτες [14].

Κατά τον πρώτο σχηματισμό, λαμβάνει χώρα η πηκτωματοποίηση παγιδεύοντας την υγρή φάση του ελαίου σε σωματίδια τριακυλγλυκερόλης (triacylglycerol, TAG). Επίσης οι διακυλογλυκερόλες (DAG), οι μονοακυλογλυκερόλες (MAG) και τα λιπαρά οξέα είναι ικανά να σχηματίσουν παρόμοιες δομές όπως η τριακυλγλυκερόλη [15].

Τα αυτοσυναρμολογημένα ινώδη δίκτυα (SAFIN) εμφανίζονται με τη χρήση πηκτικού παράγοντα το οποίο έχει χαμηλό μοριακό βάρος όπως οι φυτοστερόλες (οριζανόλη, 12-υδροξυστεατικό οξύ και το ρικινελαϊκό οξύ). Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ελικοειδών και στριμμένων κρυσταλλικών κορδελών [15].

Κατά τη δεύτερη μέθοδο, η πηκτωματοποίηση λαμβάνει χώρα με αυτόματη συναρμολόγηση των δομών οι οποίες χρησιμοποιούν πολυμερή ή πολυμερικούς κλώνους όπως την αιθυλοκυτταρίνη. Η αιθυλοκυτταρίνη, η οποία είναι μια υδρόφοβη κυτταρίνη, παράγεται χημικά από την κυτταρίνη.

Πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες που είναι επίσης υδρόφοβα μόρια και θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως παράγοντες πηκτωματοποίησης. Μερικοί ερευνητές χρησιμοποίησαν ανόργανα σωματίδια για να επιτύχουν το δίκτυο πηκτώματος.

Για το σχηματισμό των ελαιοπηκτωμάτων δύο υλικά απαιτούνται. Το έλαιο και ο παράγοντας για τους σκοπούς πήξης. Ο τύπος του ελαίου είναι σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τις ρεολογικές, τις ιδιότητες υφής και τις θερμικές ιδιότητες των ελαιοπηκτωμάτων εκτός από τον τύπο και τη συγκέντρωση του πηκτωματοποιητή. Διάφορα φυτικά έλαια όπως το ηλιέλαιο, καλαμποκέλαιο, ελαιόλαδο, έλαιο κράμβης και φουντουκιού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή ελαιοπηκτωμάτων [16, 17].

Η επίδραση του τύπου του ελαίου στις ρεολογικές ιδιότητες, θερμικές ιδιότητες και ιδιότητες υφής των ελαιοπηκτωμάτων αναφέρθηκε από τον Patel[15]. Πέντε διαφορετικοί τύποι λαδιού (έλαιο κράμβης, έλαιο ρυζιού, αραβοσιτέλαιο, ηλίανθου και ορυκτέλαιο), με διαφορετικά επίπεδα κορεσμένων και ακόρεστων λιπαρών οξέων, μελετήθηκαν για την επίδραση τους στην ικανότητα δημιουργίας ελαιοπηκτωμάτων.

Με βάση τα αποτελέσματά τους, η ελάχιστη συγκέντρωση του παράγοντα πηκτωματοποίησης επηρεάστηκε σημαντικά από τα κορεσμένα και ακόρεστα επίπεδα των ελαίων, καθώς χαμηλότερες συγκεντρώσεις πηκτώματος απαιτούνται όταν χρησιμοποιήθηκαν φυτικά έλαια με υψηλότερη αναλογία κορεσμένων λιπαρών οξέων.

Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να οφείλεται σε διαφορετικούς λόγους, το υψηλότερο επίπεδο κορεσμένων λιπαρών οξέων συνεπάγεται υψηλότερο ποσοστό λιπαρών οξέων με υψηλό σημείο τήξης, γεγονός που μπορεί να προκάλεσε την ενίσχυση της δομής των ελαιοπηκτωμάτων. Ο δεύτερος λόγος μπορεί να είναι το χαμηλότερο επίπεδο χαμηλής τήξης των κορεσμένων λιπαρών οξέων με αποτέλεσμα να μειώνεται η επίδραση της διαλυτότητας των υγρών ελαίων που αναγκάζουν το σχηματισμό υψηλότερης κρυσταλλικής μάζας κηρού[15].

Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν επίσης από τους Dassanayakeetal.[1]. Αυτοί διερεύνησαν την επίδραση του τύπου ελαίου στη θερμοκρασία τήξης και κρυστάλλωσης του ελαιοπηκτώματος από κηρό πιτύρων ρυζιού. Επιπλέον μελέτησαν τις ιδιότητες, όπως ιξώδες και υφή, των ελαιοπηκτωμάτων που παρασκευάζονται από διαφορετικούς τύπους ελαίου και συγκέντρωσης κηρού(1%, 3%, 6% και 10% w/w).

Με βάση τα αποτελέσματά τους αναφέρθηκε ότι η θερμοκρασία τήξης και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης του κηρού του ρυζιού δεν επηρεάστηκε σημαντικά από τον τύπο του ελαίου, ενώ το ιξώδες και οι ιδιότητες της υφής σχετίζονταν ιδιαίτερα με τους τύπους ελαίου που χρησιμοποιήθηκαν.

Οι Zetzletal.[19] μελέτησαν την επίδραση του τύπου του ελαίου στις ρεολογικές και μικροδομικές ιδιότητες των ελαιοπηκτωμάτων. Για τον προσδιορισμό της επίδρασης χρησιμοποιήθηκε το Canola, η σόγια και ο λιναρόσπορος. Διαπιστώθηκε ότι η διάμετρος των πόρων ήταν μεγαλύτερη για την ελαιοκράμβη, ενώ η διάμετρος των

πόρων μειώθηκε με αυξανόμενη την ακορεστότητα των λιπαρών οξέων που υπάρχουν στα συστατικά του ελαίου.

Μπορεί να ειπωθεί ότι η ικανότητα πηκτωματοποίησης διαφέρει ανάλογα με τη σύνθεση των λιπαρών οξέων, το μοριακό βάρος και το μήκος της αλυσίδας των εδωδιμων ελαίων. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί μικρότερη ποσότητα πηκτωματοποιητών όταν η παρασκευή των ελαιοπηκτωμάτων με φυτικό έλαιο περιέχει υψηλή περιεκτικότητα σε κορεσμένα λιπαρά οξέα. [18]

Όπως γίνεται κατανοητό οι πηκτικοί παράγοντες αποτελούν άλλη μια παράμετρο που επηρεάζει τις ιδιότητες των ελαιοπηκτωμάτων. Κατά τη μετατροπή της υγρής φάσης σε στερεή είναι απαραίτητο να ακινητοποιηθούν τα υγρά έλαια, κατάσταση η οποία επιτυγχάνεται μέσω πηκτικών παραγόντων (δομικών παραγόντων) που είναι υπεύθυνοι για τη δημιουργία τρισδιάστατου δικτύου. Οι πιο γνωστοί και ευρέως χρησιμοποιούμενοι πηκτικοί παράγοντες είναι οι φυτικοί κηροί, τα μονοδιγλυκερίδια, οι αλκοόλες ή εστέρες λιπαρών οξέων, τα φωσφολιπίδια και οι φυτοστερόλες[20].

Σημειώνεται ότι τα ελαιοπηκτώματα θα πρέπει να έχουν τις ακόλουθες ιδιότητες: (i) να εμπεριέχουν λιποφιλικά και αλληλεπιδρώντα μέρη, ii) επιφανειακή δραστηριότητα, iii) θερμο αναστρέψιμα χαρακτηριστικά, iv) φυσική προέλευση και v) να θεωρούνται ασφαλή [21].

Η συμπεριφορά πηκτωματοποίησης των ελαιοπηκτωμάτων ταξινομείται σε τέσσερις ομάδες[15]:

- 1) κρυσταλλικά σωματίδια (φυσικοί κηροί, λιπαρά οξέα και λιπαρές αλκοόλες, D-λιμονένιο και μεσαίας τάξης αλυσίδες τρυγλυκεριδίων, δικαρβοξυλικά οξέα, φυτοστερόλες και μονογλυκερίδια, εστέρες σορβιτάνης και φωσφολιπίδια).
- 2) αυτοσυναρμολογημένες δομές με ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (υδροξυ στεατικό οξύ, ρικενολαϊκό οξύ, σφιγγολιπίδια), φυτοστερόλες και στερόλη, εστέρες μονοστεατικός σορβιτάνης, sorbitantristearate, C-σιτοστανόλη γ-ορυζανόλη,, φωσφολιπίδια C τοποφερόλης.
- 3) αυτοσυναρμολογημένες δομές πολυμερών (υδρόφοβα όπως αιθυλοκυτταρίνη και υδρόφιλες όπως μεθυλοκυτταρίνη, υδροξυπροπυλομεθυλο κυτταρίνη),

υδρόφιλες β-λακτοσφαιρίνες, ζελατίνη και υδρόφοβες (ζεϊνικές) πρωτεΐνες, C πολυσακχαρίτες, χιτοζάνη και χιτίνη, συμπολυμερές αιθυλενίου-οξικού βινυλεστέρα, ομοπολυμερές Isoplen PP 070.

4) διάφορες δομές ή ανόργανα σωματίδια (πυρογενές διοξείδιο του πυριτίου).

Στο σύστημα αυτό-συναρμολόγησης η αυτοοργάνωση της ελαιώδους φάσης σε μοριακό επίπεδο έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ελαιοπηκτωμάτων. Όσον αφορά στα κρυσταλλικά σωματίδια, η πυρήνωση η οποία ακολουθείται από την ανάπτυξη των κρυστάλλων είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό του δικτύου[22].

1.1.2 Χρήση και εφαρμογές των ελαιοπηκτωμάτων (oleogel)

Τα ελαιοπηκτώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρεία γκάμα εφαρμογών και με τα βήματα προόδου που γίνονται πάνω στον τομέα αυτό καθώς και με την ενδεδειγμένη μελέτη δύναται η χρήση τους να διευρυνθεί ακόμα περισσότερο. Έτσι λοιπόν τα ελαιοπηκτώματα μπορούν να εφαρμοστούν στις βιομηχανίες τροφίμων, στις βιομηχανίες φαρμάκων, στην κοσμετολογία καθώς επίσης μελέτες γίνονται για τη χρήση τους και στις πετροχημικές βιομηχανίες.

Στη βιομηχανία τροφίμων υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής τους ώστε να ελαχιστοποιήσουν την μετανάστευση του ελαίου σε διάφορα τρόφιμα πολλαπλών συστατικών, να προσδώσουν δομή στα φυτικά έλαια, μειώνοντας έτσι την ανάγκη για χρήση trans λιπαρών οξέων και κορεσμένων λιπαρών όπως για παράδειγμα στα παγωτά, στις σοκολάτες στα βούτυρα και στις μαργαρίνες.

Τα ελαιοπηκτώματα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την ενθυλάκωση, τη διανομή και την ελεγχόμενη απελευθέρωση διατροφικών φαρμακευτικών ουσιών όπως το β-καροτένιο και φαρμακευτικών προϊόντων στη κυκλοφορία του αίματος. Άλλη εφαρμογή των ελαιοπηκτωμάτων αποτελεί η σταθεροποίηση των γαλακτωμάτων, όπως στον τομέα της κοσμετολογίας [14].

Για παράδειγμα, σε μελέτες που αφορούσαν εφαρμογές ελαιοπηκτωμάτων, έδειξαν ότι η σταθερότητα της θερμότητας στις σοκολάτες αποτελεί μείζον πρόβλημα για την αποθήκευση σε χώρες με θερμό κλίμα. Επομένως τα χαρακτηριστικά της σοκολάτας

ως προς τη θερμική σταθερότητα θα πρέπει να βελτιωθούν ενδεχομένως με τη νέα αυτή προσέγγιση, τη χρήση ελαιοπηκτωμάτων.

Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα είναι ότι η διαρροή ελαίων σε προϊόντα κρέμας συμπεριλαμβανομένης και της τροφής η οποία μπορεί να εξαλειφθεί ή να μειωθεί με τη χρήση ελαιοπηκτωμάτων. Επιπλέον, τα ελαιοπηκτώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς για αδιάλυτες στο νερό βιοδραστικές ουσίες, βελτιώνοντας τις ιδιότητες απελευθέρωσης αυτών των ουσιών.

1.1.3 Παραγωγή ελαιοπηκτωμάτων με χρήση φυτικών κηρών

Οι κηροί ορίζονται ως λιπαρές ουσίες που αποτελούνται από μακριές υδρογονανθρακικές αλυσίδες με ή χωρίς την παρουσία λειτουργικών ομάδων. Οι πιο κοινές λειτουργικές ομάδες που μπορούν να βρεθούν στους κηρούς είναι αλδεΐδες, κετόνες, αλκοόλες και εστέρες. Μία από τις ομάδες με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τις βιομηχανικές εφαρμογές και τις εφαρμογές στα τρόφιμα είναι οι εστέρες.

Οι κηροί αυτοί περιέχουν εστέρες από λιπαρά οξέα με μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες και αλοϊφατικές αλκοόλες με μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες επίσης. Οι κηροί εστέρων που προέρχονται από τα φυτά, τα ζώα, τα έντομα και το πετρέλαιο χρησιμοποιούνται σε ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά, στα κοινά κερία, ως λιπαντικά, ως βερνίκια (γυαλιστικά), για την επίστρωση επιφανειών, στα μελάνια και ως συστατικά σε διάφορα προϊόντα τροφίμων.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [23, 24] οι κηροί είναι οι πιο αποδοτικοί παράγοντες πήξης λόγω της υψηλής τους ικανότητας κρυστάλλωσης για το σχηματισμό δικτύου, ακόμη και σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 10%. Η ιδιότητά τους αυτή συνδέεται με το γεγονός ότι έχουν υψηλή ικανότητα παγίδευσης του ελαίου στο τρισδιάστατο δίκτυο που σχηματίζεται.

Αυτή η συμπεριφορά των κηρών στην κρυσταλλοποίηση προέρχεται από τη χαμηλή πολικότητα τους, τη μακριά σε μήκος αλυσίδα τους και το υψηλό σημείο τήξης. Επομένως, η επιλογή του τύπου κηρού και της συγκέντρωσης που θα προστεθεί στη

διαμόρφωση του τροφίμου είναι σημαντική για την απόκτηση προϊόντων με την επιθυμητή ποιότητα και ιδιότητες.[25]

Αρκετές μελέτες στη βιβλιογραφία έχουν ήδη αναφερθεί στην κρυσταλλοποίηση κηρών σε υγρό έλαιο, όπως ο κήρος candelilla σε ηλιέλαιο[25], κηρός από πίτυρα ρυζιού σε ελαιόλαδο, κηρός ηλίανθου σε λίπος γάλακτος, φυτικοί κηροί και ζωικοί κηροί σε ηλιέλαιο[26] και κερί μελισσών σε έλαιο φουντουκιού.

Επομένως, έχουν διερευνηθεί πολλοί διαφορετικοί ελαιοπηκτωματές από την άποψη της ικανότητάς τους να σχηματίζουν ελαιοπηκτώματα. Τα ελαιοπηκτώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικές συνθέσεις τροφίμων προκειμένου να μειωθεί η συγκέντρωση των κορεσμένων λιπαρών οξέων και η εξάλειψη των trans λιπαρών.

Τέτοια ελπιδοφόρα χαρακτηριστικά των ελαιοπηκτωμάτων έχουν ενθαρρύνει τους ερευνητές να διερευνήσουν την πιθανή χρήση ελαιοπηκτωμάτων σε διαφορετικά υλικά τροφίμων. Ως εκ τούτου, κατά την εξέταση των τροφίμων τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται σε αυτά πρέπει να είναι διατροφικής αξίας. Επιπροσθέτως οι πηκτικοί παράγοντες πρέπει να είναι ασφαλείς, επιπλέον αποτελεσματικοί στο σχηματισμό πηκτώματος σε χαμηλές συγκεντρώσεις, εύκολα διαθέσιμοι στην αγορά, οικονομικοί καθώς και να παρέχουν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά[14].

Όσον αφορά σε αυτές τις ιδιότητες προτάθηκε ότι κηροί που προέρχονται από φυτά και κορεσμένα μονο-γλυκερίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις εφαρμογές τροφίμων. Τα χημικά χαρακτηριστικά των κηρών συγκεκριμένα των λιπαρών οξέων, των λιπαρών αλκοολών και των υδρογονανθράκων καθορίζουν τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες [27].

Οι Doanetal.[28] διερεύνησαν τα ρεολογικά χαρακτηριστικά, τη θερμική και στερεή συμπεριφορά ελαιοπηκτωμάτων προερχόμενα από έλαιο από πίτυρα ρυζιού και παρασκευασμένα με διαφορετικούς φυσικούς κηρούς (ηλιόσπορου, μελισσών, τριαλίσιο από ρυζόγαλο, candelilla, carnauba και από μούρο). Αυτοί διαπίστωσαν ότι χρησιμοποιώντας διαφορετικούς κηρούς για ένα ελαιοπήκτωμα επηρεάζουν σημαντικά όλα τα χαρακτηριστικά του.

Επιπλέον, η ελάχιστη απαιτούμενη συγκέντρωση των πηκτικών παραγόντων για το σχηματισμό δικτύου εξαρτάται επίσης από τον τύπο αυτών. Για παράδειγμα, σε υψηλό ελαϊκό ηλιέλαιο, η ελάχιστη συγκέντρωση πηκτικού που χρειάζονταν μεταξύ

των προαναφερόμενων κηρών κυμαίνονταν μεταξύ 0,5 και 7,0%. Στην περίπτωση του ηλίανθου η κρίσιμη συγκέντρωση ήταν 0,5% και 7,0% για τους κηρούς από φρούτα.

Αρκετές μελέτες επίσης έχουν διεξαχθεί σχετικά με τα υδρόφοβα πολυμερή ελαιοπηκτωματοποιητών των υδρόφοβων πολυμερών όπως η αιθυλοκυτταρίνη. Η εφαρμογή αυτών των τύπων πολυμερών ως ελαιοπηκτωματοποιητών έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον κυρίως στην τεχνολογία των τροφίμων διότι είναι εμπορικά διαθέσιμοι και σχετικά πιο οικονομικοί, σε σύγκριση με τα περισσότερα άλλα είδη.

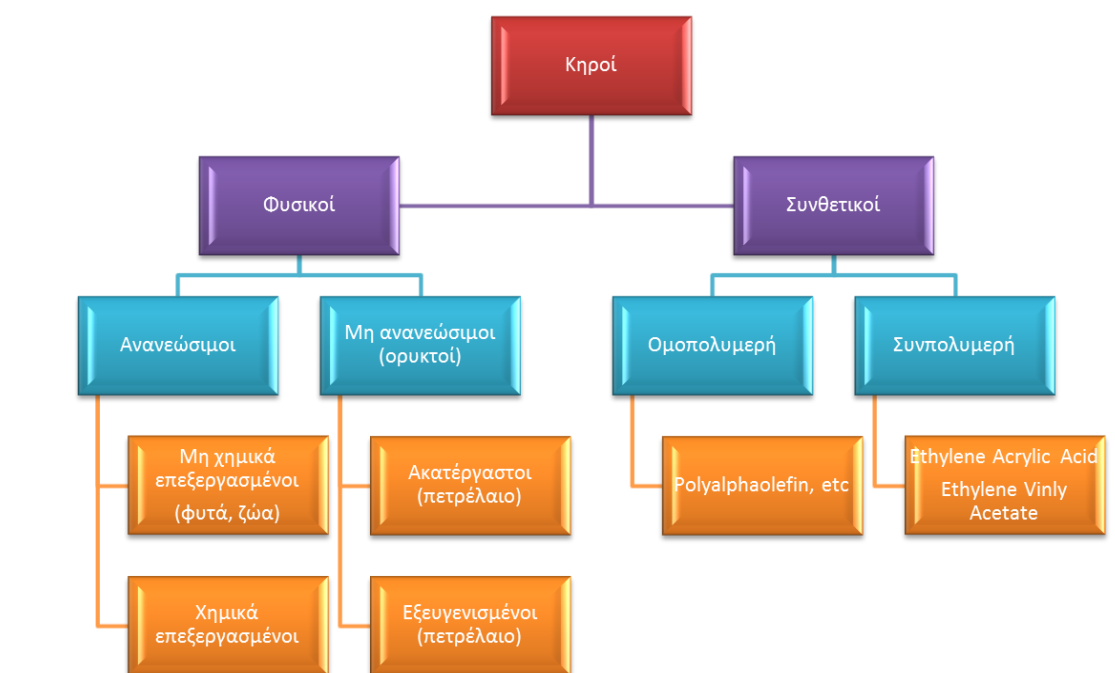
1.2 Κηροί

Οι κηροί υπάρχουν υπό μορφή φυσικών και συνθετικών ουσιών (Εικ.1.2-1). Οι φυσικοί κηροί μπορεί να χωριστούν σε ανανεώσιμου και σε μη ανανεώσιμους. Οι ανανεώσιμοι κηροί, όπως γίνεται κατανοητό ανανεώνονται και μπορεί να είναι ή να μην είναι χημικά επεξεργάσιμοι, όπως τα υδρογονωμένα ή επανεστεροποιημένα είδη.

Οι μη ανανεώσιμοι κηροί χωρίζονται σε ακατέργαστους ή εξευγενισμένους και είναι προϊόντα πετρελαίου. Οι συνθετικοί κηροί υπάρχουν ως ομο-πολυμερή (π.χ. PE, PP, PAO, PT) και συμπολυμερή (π.χ., EAS). Λόγω της δυσκολίας να βρεθεί μια κοινή χημεία για όλα τα είδη κηρών είναι απαραίτητο να υπάρξει ένας αποδεκτός κοινός ορισμός.

Σύμφωνα λοιπόν με τη Γερμανική Εταιρεία για τις Επιστήμες των Λιπαρών ο ορισμός που δόθηκε είναι ότι κηρός είναι ένα μείγμα περισσότερο ή λιγότερο υδρόφοβων ουσιών με μέτριο μήκος αλυσίδας με τις ακόλουθες ιδιότητες:

- υλικό από μαλακό και κολλώδες έως σκληρό και πλαστικό ή εύθραυστο υλικό στους 20 °C.
- με σημείο τήξης από 40 έως 140 °C, περίπου.
- με επανασύνθεση χωρίς αλλαγή μετά την τήξη.
- ως επί το πλείστον σχετικά χαμηλά ιξώδη τήγματος.
- ισχυρή εξάρτηση της διαλυτότητας και της συνοχής από τη θερμοκρασία.



Εικόνα 1.2-1 Κατηγοριοποίηση κηρών

1.2.1 Φυτικοί κηροί

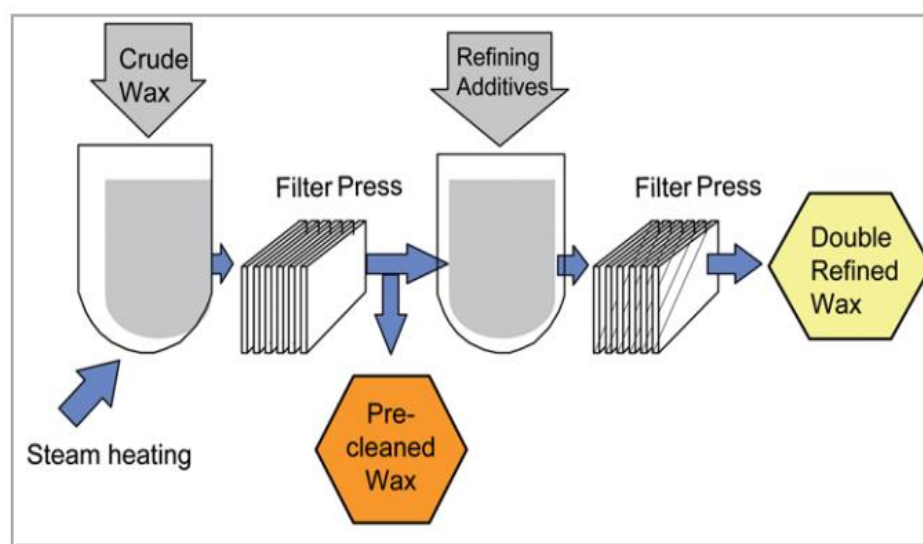
Οι κηροί οι οποίοι χρησιμοποιούνται περισσότερο σήμερα είναι αυτοί οι οποίοι προέρχονται από τα φυτά. Οι φυτικοί κηροί χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερο βαθμό, κυρίως γιατί τα φυτά είναι ευρέως διαθέσιμα σε πολύ μεγάλες ποσότητες. Μερικοί από τους πιο κοινώς διαδεδομένους φυτικούς κηρούς είναι οι κηροί μέλισσας, οι καρναουβικοί κηροί, οι καντελιλλικοί κηροί, οι κηροί από πίσυρα ρυζιού, οι κηροί μούρων, οι κηροί από ηλιέλαιο και οι κηροί από ζαχαροκάλαμο. Ο καντελιλλικός κηρός (candelilla wax, CLX) παράγεται μόνο στο Μεξικό. Ο κηρός από πίσυρα ρυζιού είναι φυσικός φυτικός κηρός προερχόμενος από τα πίσυρα του αλεσμένου πυρήνα του ρυζιού[33].

1.2.2 Ιδιότητες και παραγωγή φυτικών κηρών

Στη φύση οι κηροί είναι αποτελεσματικά προστατευμένοι στα φυσικά συστήματα έναντι της μηχανικής καταπόνησης, της απώλειας νερού, της ακτινοβολίας UV και των παρασίτων. Η διαπερατότητα των λεπτών κηρωδών μεμβρανών είναι απαραίτητη για τα φυτά για την εισαγωγή και εξαγωγή των αερίων και των ατμών του νερού.

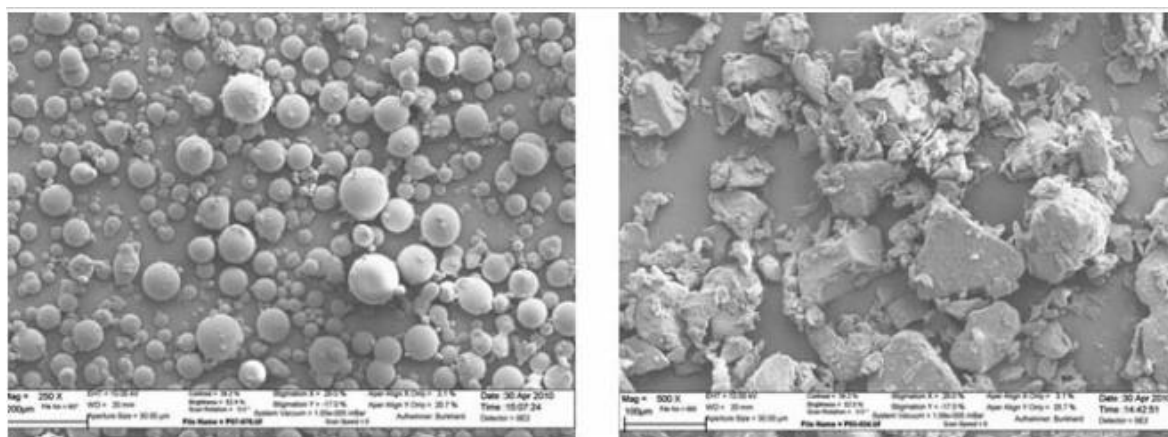
Η ‘βιογένεση’ των φυτικών κηρών είναι μια βιώσιμη διαδικασία. Ο εξευγενισμός των ακατέργαστων φυτικών κηρών διεξάγεται σε μία διαδικασία πολλαπλών σταδίων και μπορεί να διαφέρει κατά περίπτωση.

Η πιο βασική διεργασία της βιογένεσης περιλαμβάνει αρχικά το ακατέργαστο υλικό το οποίο τήκεται υπό θέρμανση με ατμό και στη συνέχεια καθαρίζεται με συγκεκριμένες διαδικασίες φιλτραρίσματος όπου το προϊόν που λαμβάνεται είναι ένα προ-καθαρισμένο κερί. Μετά την προσθήκη διαφορετικού είδους πρόσθετων καθαρισμού το μείγμα καθαρίζεται δεύτερη φορά για να ληφθεί ο τελικός πλήρως επεξεργασμένος κηρός. Αυτή η διαδικασία απαιτεί μια βαθιά γνώση. Η βασική αρχή και διαδικασία του εξευγενισμού παρουσιάζεται σχηματικά σε διάγραμμα ροής στην Εικ.1.2-2[34].



Εικόνα 1.2-2 Διαδικασία καθαρισμού και εξευγενισμού των φυτικών κηρών[34].

Ανάλογα με την επεξεργασία ή την εφαρμογή των κηρών αυτά μπορεί να έχουν τη μορφή σφαιριδίων, σβώλων, κόνεων, ινών και γαλακτωμάτων με διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων. Τα γαλακτώματα για παράδειγμα τυπικά περιέχουν σωματίδια με μέσες διαμέτρους περίπου 100 nm. Στην Εικ.1.2-3 δίνεται η σχηματική απεικόνιση του γεωμετρικού σχήματος των κηρών[34].



Εικόνα 1.2-3 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας αντανάκλασης, 200 φορές μεγέθυνση (αριστερά) και 500 φορές μεγέθυνση (δεξιά) φυτικών κηρών σε μορφή σκόνης[34].

Οι ανανεώσιμοι φυτικοί κηροί μπορούν να προέρχονται από έντομα, όπως κερι μέλισσας και σέλακ κερι ή όπως προαναφέρθηκε από φυτό καρναούβης, candelilla, καθώς και από φρούτα και λουλούδια. Παραδείγματα κηρών φρούτων και λουλουδιών είναι το berry wax και ο κηρός Ιαπωνίας τα οποία προέρχονται από τα δέντρα *rhysverniciflua* και *hussuccedanea* στην Ασία. Οι φυτικοί κηροί μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε πρώτη και δεύτερης γενιάς. Η πρώτη γενιά είναι ο κηρός μέλισσας, ο καρναουβικός και ο καντελιλλικός.

Το κερι των μελισσών είναι μια έκκριση των κοιλιακών αδένων της μέλισσας. Για να συγκεντρωθεί 1 κιλό μέλι, είναι απαραίτητες περίπου από τις μέλισσες 100.000 πτήσεις πάνω από 240.000 km με επαφή με περίπου 15 εκατομμύρια άνθη. Από μια αποικία με 30-70.000 μέλισσες περίπου παράγονται 30 kg μέλι και περίπου 1 kg κερι.

Ο οργανικός κηρός της μέλισσας ορισμένες φορές μπορεί να προέρχεται από βιολογική παραγωγή μελιού υπό αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες, ιδιαίτερα όταν αυτός ο κηρός πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στην κοσμετολογία.

Κάποια σχετικά χαρακτηριστικά κηρού μέλισσας είναι:

- περίπου 70% C40-C52 εστέρες με C24-C34 αλκοόλες μακράς αλυσίδας με C16-C18 λιπαρά οξέα (C46, μυρυλικός δεσμός).
- 13-18% κυρίως υδρογονάνθρακες C25-C35 (κυριαρχεί το C27)
- 10-15% C24-C32 ελεύθερα λιπαρά οξέα (C26 και C30 = κυριαρχία)

- περίπου 1% C34-C36 ελεύθερες λιπαρές αλκοόλες
- 0,5-1% μυριστολακτόνη

Ο αρχικός κηρός που εκκρίνεται από τις μέλισσες είναι άχρωμος ή λευκός, αλλά με τη συλλογή και την αποθήκευση γύρης γίνεται κατά βάση κίτρινος. Οι ιδιότητες των κηρών των μελισσών είναι:

- σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (61-65 °C)
- μέτρια σκληρότητα και λίγο κολλώδες
- πλαστικό και εύκαμπτο σε κανονική θερμοκρασία
- μη κρυσταλλικό, λεπτόκοκκο
- παρέχει άριστη συγκράτηση ελαίων με διαφορετικές πολικότητες
- παρέχει ματ επιφάνειες

Το κερι των μελισσών είναι ένας από καλύτερους και γνωστούς συνδέτες κατά την παραγωγή ελαιοπηκτωμάτων. Για παράδειγμα κερι μέλισσας χρησιμοποιείται σε σημαντικές ποσότητες κυρίως στην κοσμετολογία σε παρασκευάσματα για εφαρμογή στα χείλη για να παρέχουν κρεμώδη υφές και καλή πρόσφυση στο δέρμα.

Τα ελαιοπηκτώματα από κερι μέλισσας μπορεί να χρησιμοποιηθούν επίσης για τη σταθεροποίηση του νερού σε γαλακτώματα ελαίου, για εφαρμογές σε δέρμα και τριχωτό, αλλά και για τη δημιουργία απαλής υφής.

Το κερι μέλισσας (Εικ.1.2-4) εφαρμόζεται σε κρέμες και αλοιφές για τη δημιουργία ιξώδους, με βάση τις κάψουλες και ως συστατικό λάμψης σε συνδυασμό με κηρό καρναούβης. Ο κηρός μέλισσας είναι ο πιο πολυχρησιμοποιημένος από όλους τους φυσικούς κηρούς. Για εφαρμογή στη βιομηχανία καλλυντικών και στη βιομηχανία τροφίμων πρέπει να πληροί διαφορετικές προδιαγραφές[34].



Εικόνα 1.0-1. Κήρος μέλισσας από την αρχική παραγωγή (ακατέργαστος) μέχρι την επεξεργασία (από αριστερά προς τα δεξιά)[34].

Ο καρναουβικός κηρός προέρχεται από το Βραζιλιάνικο φοίνικα *Copernicia cerifera* (Εικ. 1.2-5). Ο φοίνικας παράγει το κερί στα φύλλα του τα οποία συλλέγονται από τα άγρια αναπτυσσόμενα δέντρα και ξεραίνονται στον ήλιο. Ο ακατέργαστος κηρός εξευγενίζεται ανάλογα με την εκάστοτε επιθυμητή εφαρμογή.

Το κερί Carnauba είναι καλό να διατίθεται από οργανική συγκομιδή. Ο εξευγενισμένος οργανικός κηρός καρναούβης πρέπει να είναι πιστοποιημένος σύμφωνα με την οδηγία ΕΚ 834/2007 για βιολογικά τρόφιμα. Ο κηρός Carnauba έχει εξαιρετικά μικρό εύρος καμπύλης τήξης με σημείο τήξης περίπου 84 °C. Επίσης έχει υψηλή κρυσταλλικότητα και υψηλή συστολή, είναι πολύ σκληρό αλλά και εύθραυστο σαν υλικό[34].

Κάποια χαρακτηριστικά του καρναουβικού κηρού είναι:

- 60-65% αλειφατικοί & αρωματικοί (βασισμένοι σε κινναμωμικό οξύ) μονο- και δι-εστέρες
- 4-6% ελεύθερα λιπαρά οξέα
- περίπου 30% ελεύθερες λιπαρές αλκοόλες
- 2-3% λακτίδια
- 1-2% υδρογονάνθρακες
- ρητίνες 4-6%.

Στην Εικ.1.2-5 απεικονίζεται ο ακατέργαστος κηρός σε σύγκριση με διαφορετικές ποιότητες εξευγενισμένου κηρού.



Εικόνα 1.0-2. Καρναουβικός κηρός πριν (crude) και μετά τον εξευγενισμό (διαφορετικές ποιότητες)[34].

Ο κηρός carnauba έχει πολύ καλές ιδιότητες γαλακτωματοποίησης και εξαιρετική ικανότητα σύνδεσης ελαίων για εστερικά έλαια καθώς και για ορυκτέλαιο. Αυτό συγκεκριμένα ορίζει το σημείο τήξης των πηκτωμάτων ελαίου. Ως εκ τούτου αποτελεί ένα προτιμώμενο πρόσθετο στην κοσμετολογία , σε πολλές εφαρμογές.

Για φαρμακευτικές εφαρμογές και εφαρμογές τροφίμων χρησιμοποιείται μόνο του ή σε συνδυασμό με κηρό μέλισσας ως παράγοντες υαλοποίησης. Για παράδειγμα, χρησιμοποιείται σε τσίγλες, επικαλύψεις φρούτων, επιχρίσματα αρτοποιίας (γκοφρέτες) και άλλα.

Ο οργανικός κηρός καρναούβης, λαμβάνεται μόνο με τήξη και διήθηση από ακατέργαστο κηρό καρναούβης υψηλής ποιότητας. Είναι πολύ ανοιχτόχρωμος (Εικ.1.2 - 5) και με μια αμυδρή ευχάριστη οσμή.

Ο καντελιλλικός κηρός αποτελεί έκκριση ενός άγριου φυτού *euphorbia cerifera* (*antisiphilitica*) που βρίσκεται στη βόρεια Μεξικάνικη έρημο. Ο κηρός λαμβάνεται από το άνω μέρος του φυτού στο έδαφος. Για τη λήψη του κηρού από το φυτό, ξηραίνεται ο καρπός, βράζεται με νερό και στη συνέχεια απομακρύνεται ο κηρός με έγχυση. Ο σκούρος καφέ ακατέργαστος κηρός Candelilla εξευγενίζεται και παίρνει ανοιχτό κίτρινο χρώμα (Εικ.1.2-6).



Εικόνα 1.0-3. Καντελιλλικός κηρός πριν και μετά τον εξευγενισμό, από αριστερά προς τα δεξιά[34].

Ο καντελιλλικός κηρός έχει μια αξιοσημείωτη σκληρότητα αλλά μικρή κρυσταλλικότητα. Σε υψηλές θερμοκρασίες θρυμματίζεται και το σημείο τήξης του είναι περίπου 72 °C. Η περιεκτικότητά του σε ρητίνες και σιτοστερόλες μαζί με τους εστέρες είναι υπεύθυνη για την εξαιρετική του σύνδεση με τα έλαια.

Αυτός ο κηρός παρέχει μεγάλη γυαλιστερή επιφάνεια όταν εφαρμόζεται σε κραγιόν και εξυπηρετεί στην επαρκή συστολή, σημαντική για την απομάκρυνση του κραγιόν. Επίσης είναι ελεύθερο από υπεροξείδια, δίνει ένα πλήρως διαφανές τήγμα χωρίς κανένα ρητινώδες κατάλοιπο. Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στα τρόφιμα, στη κοσμετολογία και σε φαρμακευτικά δισκία.

Ο κηρός του ηλίανθου παράγεται από το φυτό του ηλίόσπορου. Ο κηρός αυτός είναι μη χημικά επεξεργασμένος, είναι κορεσμένος, έχει υψηλό σημείο τήξης και ανοιχτόχρωμο χρώμα. Χημικώς αποτελείται από μακρά αλυσίδα (περίπου C60) εστέρα κηρού, από μονοσθενείς αλκοόλες και οξέα κυρίως. Μικρά συστατικά όπως οι αλκοόλες δεν είναι σημαντικά.

Το σημείο τήξης του είναι περίπου 80 °C. Ο κηρός ηλίανθου σχηματίζει σκληρές και πολύ ομοιογενείς θερμικά σταθερές γέλες ελαίου και είναι ως εκ τούτου εξαιρετικά κατάλληλος για κραγιόν, πρακτικά άοσμα και άγευστα. Το κηρί ηλίανθου παρουσιάζει μια μικρού εύρους καμπύλη τήξης χωρίς να πραγματοποιείται καθόλου τήξη σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 55 °C. Επομένως τα ελαιοπηκτώματα του είναι πολύ καλά αντιθερμικά.

Ο κηρός από πίτυρα ρυζιού λαμβάνεται από το ακατέργαστο ρύζι. Όπως στον κηρό ηλίανθου τα κύρια συστατικά του είναι οι εστέρες μακράς αλυσίδας, σε αριθμό επίσης C60. Αν και η χημεία του είναι πολύ παρόμοια σε αυτή του ηλίανθου, οι εφαρμογές είναι αρκετά διαφορετικές.

Ο εξευγενισμένος κηρός ρυζιού έχει πολύ υδρόφοβο χαρακτήρα και δημιουργεί πηκτώματα από μαλακό έλαιο και ως εκ τούτου προτιμάται ιδιαίτερα για γαλακτώματα για προϊόντα όπως η μάσκα και περιποίησης επιδερμίδας. Εξυπηρετεί δηλαδή μια πολύ λιγότερο κολλώδη υφή σε σύγκριση με τους κηρούς των μελισσών.

1.2.3 Σύσταση των φυτικών κηρών

Η χημική σύσταση είναι μοναδική για κάθε κηρό και καθορίζει τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά των ελαιοπηκτωμάτων (όπως θερμική, ρεολογική, μορφολογική) στα οποία οι κηροί δρουν ως πηκτικοί παράγοντες. Έτσι η αποσαφήνιση των συστατικών των κηρών μπορεί να αξιοποιηθεί για εφαρμογές στα τρόφιμα όπου ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα επιλέγεται και ο κατάλληλος κηρός ως πηκτικός παράγοντας των φυτικών ελαίων [35].

Γενικά, οι κηροί αποτελούνται από εστέρες με μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες που προέρχονται από λιπαρά οξέα και λιπαρές αλκοόλες. Άλλες ενώσεις που συναντώνται στους κηρούς είναι υδρογονάνθρακες, ελεύθερα λιπαρά οξέα, ελεύθερες λιπαρές αλκοόλες, κετόνες και στερόλες[35].

Πιο συγκεκριμένα, ο καρναουβικός κηρός αποτελείται κυρίως από εστέρες σε ποσοστό περίπου 60% ακολουθούμενο από ελεύθερες λιπαρές αλκοόλες σε ποσοστό περίπου 32% και από ελεύθερα λιπαρά οξέα με ποσοστό κάτω από 10%. Ο κηρός από πίτυρα ρυζιού θεωρείται μόνο-συστατικό υλικό καθώς ο εστέρας που αποτελεί το κυρίαρχο συστατικό του βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90%.

Τέλος, ο καντελιλλικός κηρός σε αντίθεση με τους προηγούμενους φυτικούς κηρούς αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες σε ποσοστό που φτάνει το 73% και έπειτα ακολουθούν οι εστέρες με πολύ μικρότερο ποσοστό, περίπου 16%. Στον πίνακα 1.2-7

που ακολουθεί δίνεται αναλυτικά η σύσταση των κηρών που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη όπως δημοσιεύτηκε από τον Doan και την ομάδα του το 2017 [15, 35].

	RBX	CLX	CRX
Εστέρες	93,49±2,63	15,76±0,35	62,05±3,03
Υδρογονάνθρακες	0,29±0,29	72,92±2,23	0,41±0,3
Ελεύθερα λιπαρά οξέα	6±2,12	9,45±1,14	6,8±0,76
Ελεύθερες λιπαρές αλκοόλες	0,22±0,22	2,20±1,02	30,74±2,48

Πίνακας 1.0-7. Χημική σύσταση του καντελιλλικού κηρού, του καρναουβικού κηρού και του κηρού από πίτυρα ρυζιού[35].

1.2.4 Εφαρμογές των φυτικών κηρών

Οι φυτικοί κηροί βρίσκουν εφαρμογές σε ποικίλες περιπτώσεις και χρησιμοποιούνται κυρίως στις βιομηχανίες τροφίμων, στις φαρμακευτικές βιομηχανίες καθώς και στην κοσμετολογία. Οι τρεις κηροί που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη ο κηρός δηλαδή από πίτυρα ρυζιού (RBX), ο καντελιλλικός κηρός (CLX) και ο καρναουβικός κηρός (CRX) έχουν καταχωρηθεί από τον FDA (food and drug administration) της Αμερικής ως γενικά αναγνωρισμένα ως ασφαλή (GRAS, general recognized as safe) [36].

Ο καντελιλλικός κηρός χρησιμοποιείται πιο εξειδικευμένα στους υαλοπίνακες, ως σταθεροποιητής, για να προσδώσει χαρακτηριστική υφή στη βάση της τσίχλας, ως υλικό για το φινίρισμα επιφανειών, φορέας για πρόσθετα τροφίμων (συμπεριλαμβανομένων των αρωμάτων και των χρωστικών), ως παράγοντας θολώματος και τέλος χρησιμοποιείται στα καλλυντικά ως συστατικό για παράδειγμα σε προϊόντα για τα χείλη και σε κρέμες ποικίλων εφαρμογών [37].

Ο κηρός από πίτυρα ρυζιού είναι ένας φυτικός κηρός αποτελώντας παραπροϊόν της αλέσεως του πυρήνα του ρυζιού. Χρησιμοποιείται κυρίως στα καλλυντικά σε υψηλή

συχνότητα, στα φαρμακευτικά προϊόντα, στα τρόφιμα, στα πολυμερή και στις βιομηχανίες δερμάτων ειδών.

Ο καρναουβικός κηρός ως γενικά αναγνωρισμένος ως ασφαλής μια από τις πιο σύνηθες εφαρμογές του είναι να προστίθεται σε εδώδιμα σκευάσματα επικάλυψης για φρούτα και λαχανικά. Επιπλέον χρησιμοποιείται κατά κόρον σε καλλυντικά και σε εδώδιμα φιλμ ως υλικό δόμησης των ελαίων.

Οι κύριες ιδιότητες των κηρών που ενδιαφέρουν όταν πρόκειται για τις εφαρμογές είναι η πηκτωματοποίηση του ελαίου, η αύξηση του ιξώδους και η υφή. Πολλοί λεγόμενοι gellifiers (υδροκολλοειδή) για συστήματα με βάση το νερό είναι γνωστοί αλλά όχι για τα έλαια[38].

1.2.5 Διαθεσιμότητα των φυτικών κηρών

Οι τρεις φυτικοί κηροί της συγκεκριμένης μελέτης χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές όπως είδαμε παραπάνω καθώς πέρα από τα πλεονεκτήματα και τις ιδιότητες τις οποίες προσφέρουν στα συστήματα τα οποία εφαρμόζονται παράγονται και σε αρκετά μεγάλες ποσότητες ετησίως από τα αντίστοιχα φυτά από τα όποια προέρχονται. Για τον κηρό από πίτυρα ρυζιού δεν υπάρχουν διαθέσιμοι αριθμοί για την ετήσια παγκόσμια παραγωγή του. Η ποσότητά του μπορεί να εκτιμηθεί από την παραγωγή συναφών προϊόντων, το ρύζι και τα πίτυρα ρυζιού.

Η ετήσια παραγωγή ρυζιού το 2012 εκτιμάται περί στα 731 εκατομμύρια τόνοι και από αυτά το περίπου 8% είναι πίτυρα από τον πυρήνα του ρυζιού τα οποία έτσι κυμαίνονται στα 58 εκατομμύρια τόνοι ετησίως. Ο κηρός ο οποίος απομακρύνεται από το λάδι των πίτουρων ρυζιού το οποίο ανέρχεται στα 15% με 20% από τα συνολικά πίτυρα ρυζιού και έτσι με συντηρητική εκτίμηση η παγκόσμια παραγωγή λαδιού είναι περίπου 9 εκατομμύρια τόνοι. Στο λάδι αυτό περιέχεται από 0,4% έως 1,5% ο κηρός οπότε με συντηρητική εκτίμηση η παγκόσμια παραγωγή κηρού από πίτυρα ρυζιού αγγίζει τους 35000 τόνους ετησίως.

Σε ότι αφορά στον καντελιλλικό κηρό η μόνη χώρα στην οποία παράγεται είναι το Μεξικό. Η συνολική ποσότητα παραγωγής του κηρού το 2009 ήταν 1071 τόνοι. Σχετικά μικρός αριθμός εξαιτίας κυρίως της χρήσης φθηνότερων συνθετικών

ορυκτών κηρών για την αντικατάσταση του καντελιλικού κηρού σε διάφορες εφαρμογές.

Τέλος, η ετήσια παγκόσμια παραγωγή του καρναουβικού κηρού για το έτος 2006 ήταν περίπου 22500 τόνοι. Έτσι λοιπόν οι κηροί αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ελαιοπηκτικοί παράγοντες, όπως πραγματοποιήθηκε και στην παρούσα μελέτη, δεδομένου της μεγάλης ετήσιας παραγωγής τους σε συνδυασμό με τις ελάχιστες ποσότητες που απαιτούνται για να δώσουν δομή στα βρώσιμα φυτικά έλαια[33].

1.3 Παραγωγή ελαιοπηκτωμάτων από έξτρα παρθένο ελαιόλαδο

Το ελαιόλαδο αποτελεί σημαντική πηγή λίπους στη μεσογειακή διατροφή και αποτελεί εξαιρετική πηγή μονοακόρεστων λιπαρών οξέων και χαρακτηρίζεται από αξιοσημείωτη αντοχή στην οξείδωση, η οποία σχετίζεται με τη σύνθεση λιπαρών οξέων. Επίσης το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο παρέχει υψηλό επίπεδο φυσικών πολικών και μη πολικών αντιοξειδωτικών ενώσεων, όπως πολυφαινόλες, τοκοφερόλες και καροτενοειδή[39]. Επιπλέον αυτό είναι πλούσιο σε δευτερεύουσες αλλά βιολογικώς δραστικές ενώσεις και η πρόσληψή του συνδέεται τυπικά με διάφορα σημαντικά οφέλη για την ανθρώπινη υγεία.

Η αυξανόμενη τάση στην παχυσαρκία και η αύξηση των διαταραχών που σχετίζονται με αυτή, καθώς και οι κίνδυνοι που συνδέονται με την κατανάλωση κορεσμένων λιπών έχουν ωθήσει την ερευνητική κοινότητα στην εκμετάλλευση του ελαιολάδου για αντικατάσταση για παράδειγμα των κορεσμένων λιπών στη βιομηχανία των τροφίμων [40].

Παρ' όλα αυτά, η αντικατάσταση στερεού λίπους με υγρό έλαιο σε ένα προϊόν διατροφής μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα, εξαιτίας της έλλειψης δομής, η οποία επηρεάζει την υφή και τις αισθητικές ιδιότητες. Μία από τις στρατηγικές για την υπέρβαση αυτού του προβλήματος βασίζεται στη δυνατότητα να προδίδονται στα υγιή λίπη ιδιότητες στερεού μέσω της διαδικασίας της πηκτωματοποίησης.

Μέχρι σήμερα το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο δεν έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην παρασκευή ελαιοπηκτωμάτων και αποτελεί ένα έλαιο με πολλές προκλήσεις ως προς

τη χρήση του, κυρίως λόγω της πολύπλοκης σύνθεσής του, ιδιαίτερα, δεδομένης της ευρείας περιοχής μικρών και πολικών ενώσεων, όπως φωσφολιπίδια, μονο- και διακυλογλυκερόλες και πολυφαινόλες. Σημειώνεται ότι οι μικρές ενώσεις αυτές του έξτρα παρθένου ελαιολάδου ασκούν κάποια επιφανειακή δραστηριότητα με αποτέλεσμα να επηρεάζουν τη γαλακτωματοποίηση του ελαίου και τη φυσική σταθερότητα του μοντέλου και των πραγματικών σύνθετων συστημάτων διατροφής (για παράδειγμα μαγιονέζα)[41].

Στη βιβλιογραφία οι Lupi*et al.*[42] χρησιμοποίησαν ένα μείγμα λιπαρών αλκοολών με ικανότητα ζελατινοποίησης, για να σχηματίσουν πηκτώματα με βάση το ελαιόλαδο. Το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο χρησιμοποιήθηκε ως πηκτωματοποιητής, σε συνδυασμό με τα μονογλυκερίδια των λιπαρών οξέων για καλλυντικά προϊόντα.

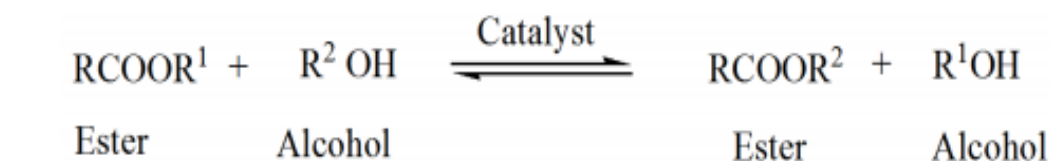
Οι Giacintucci*et al.*[43] μελέτησαν τη δομή έξτρα παρθένου ελαιολάδου και την επίδραση των ενώσεων που βρίσκονται σε μικρότερη συγκέντρωση σε αυτό στις δομικές και μηχανικές ιδιότητες του. Αυτοί βρήκαν ότι τα στάδια εξευγενισμού του ελαιολάδου επηρεάζουν τη χημική σύνθεση του και την πολικότητα του με αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι τελικές ιδιότητες του ελαιοπηκτώματος.

Από την άποψη της μικροδομής παρατηρήθηκε μια αλλαγή στο μέγεθος, τη διάμετρο και το σχήμα των πόρων στα ελαιοπηκτώματα που παρήχθησαν με τα εξευγενισμένα έλαια. Η στρογγυλότητα των πόρων και η κυκλικότητά τους μειώθηκε καθ' όλη τη διάρκεια του εξευγενισμού, με προοδευτική απώλεια στρογγυλότητας και κυκλικότητας και υπεροχή επιμήκων και φαινομενικών πόρων καθώς μικρές ενώσεις απομακρύνθηκαν επιλεκτικά από τη μήτρα. Ακόμα παρατηρήθηκε μειούμενη τάση στην σκληρότητα του ελαιοπηκτώματος μετά από εξευγενισμό ελαίου που έδειξε ότι οι δευτερεύουσες ενώσεις επηρεάζουν σημαντικά και τις μηχανικές ιδιότητες των ελαιοπηκτωμάτων.

1.4 Δημιουργία κηρών εστέρων και ο ρόλος των ενζύμων

1.4.1 Δημιουργία κηρών με μετεστεροποίηση

Ως μετεστεροποίηση περιγράφεται μια σημαντική κατηγορία οργανικών αντιδράσεων όπου ένας εστέρας μετασχηματίζεται σε άλλον μέσω ανταλλαγής του αλκοξυτιμήματος:

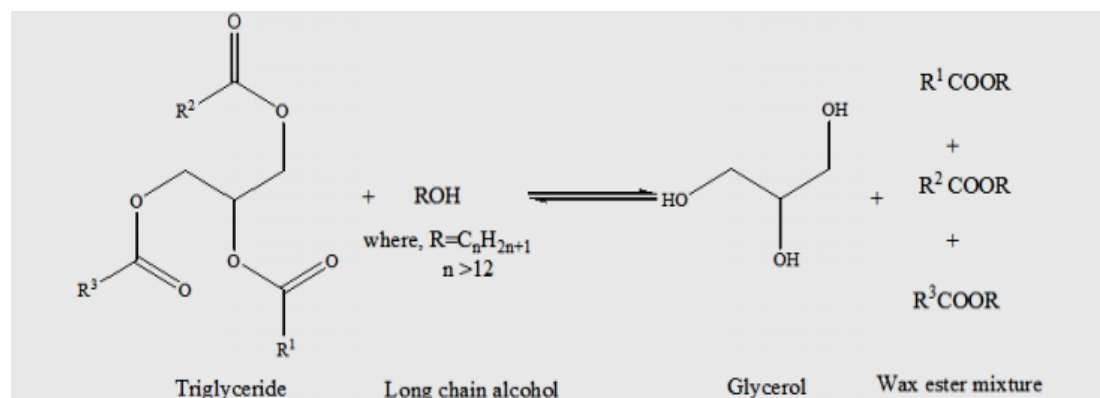


Σχήμα 1.4-1 Μετεστεροποίηση εστέρα και αλκοόλης για τη δημιουργία διαφορετικού εστέρα και αλκοόλης

Στην παραγωγή βιοντίζελ, τα έλαια και τα λίπη διεστεροποιούνται με μεθανόλη παρουσία οξέος, βάσης ή ενζύμου για να δώσουν μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων και γλυκερόλη ως παραπροϊόν. Με την αντίδραση της μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίων με αλκοόλη μακράς ανθρακικής αλυσίδας, 12 ή περισσότερα άτομα άνθρακα της μεθανόλης, παράγεται μίγμα εστέρων ελεύθερων λιπαρών οξέων (κηρός) και ως παραπροϊόν γλυκερόλη.

Η μετεστεροποίηση εστέρα της γλυκερόλης είναι μια αναστρέψιμη αντίδραση η οποία απαιτεί 1 mol τριγλυκεριδίου και 3 mol αλκοόλης (1:3) και στη συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε μέσω ενζυμικής κατάλυσης, με το ένζυμο Novozyme 435. Οι αλκοόλες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη ήταν η κετυλική με αριθμό ατόμων άνθρακα 16 και η βεχενική αλκοόλη με 22 άτομα άνθρακα. Οι αλκοόλες αυτές οι οποίες είναι φυτικής προέλευσης χρησιμοποιήθηκαν καθώς οι εστέρες αυτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα των λιπαρών υλών σε διάφορα προϊόντα τροφίμων. Πιο συγκεκριμένα, για παράδειγμα έχουν χρησιμοποιηθεί σε προϊόντα ζαχαροπλαστικής (ως επικάλυψη σοκολάτας) με σκοπό την αντικατάσταση του λίπους και την μείωση της θερμιδικής πρόσληψης. Ένα υπερβάλλον ποσό αλκοόλης χρησιμοποιείται έτσι ώστε να αυξάνεται η απόδοση

των αλκυλεστέρων και για να επιτραπεί ο διαχωρισμός της φάσης από τη σχηματιζόμενη γλυκερόλη. Στην εικόνα 1.4-2 παριστάνεται η αντίδραση μετεστεροποίησης τρυγλυκεριδίων και αλκοόλης προς σχηματισμό μείγματος εστέρων ελεύθερων λιπαρών οξέων (κηρός) και ως παραπροϊόν τη γλυκερόλη.



Σχήμα 1.4-2 Μετεστεροποίηση τρυγλυκεριδίου (TAG) με αλκοόλη παράγοντας εστέρες ελεύθερων λιπαρών οξέων και γλυκερόλη ως παραπροϊόν

Υπάρχουν τρεις μέθοδοι δημιουργίας εστέρων μέσω της αντίδρασης μετεστεροποίησης. Οι τρεις αυτοί μέθοδοι είναι η μη καταλυόμενη αντίδραση, η χημικά καταλυόμενη αντίδραση και η ενζυμικά καταλυόμενη αντίδραση.

Οι μη καταλυόμενες αντιδράσεις μπορούν να ολοκληρωθούν σε πολύ σύντομο χρόνο όσο αυτό των δύο λεπτών αλλά παρόλα αυτά απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις που κυμαίνονται από 280°C έως 400°C και 10 έως 30MPa, αντίστοιχα. Επιπλέον χρειάζεται υψηλή μοριακή αναλογία αλκοόλης προς έλαιο.

Οι χημικά καταλυόμενες αντιδράσεις χαρακτηρίζονται από υψηλή κατανάλωση ενέργειας και άρα υψηλό ενεργειακό κόστος. Επιπλέον απαιτούνται επιπρόσθετα στάδια για την ανάκτηση και τον καθαρισμό του καταλύτη και της γλυκερόλης ως δευτερεύον προϊόν. Η ανάκτηση και ο καθαρισμός του καταλύτη στη χημική κατάλυση είναι αρκετά περίπλοκη και δύσκολη διαδικασία αυξάνοντας έτσι επιπλέον το συνολικό κόστος.

1.4.2 Μετεστεροποίηση μέσω ενζυμικής κατάλυσης

Εξαιτίας των προβλημάτων που παρουσιάζονται στις μη καταλυόμενες και στις χημικά καταλυόμενες αντιδράσεις μετεστεροποίησης όπως αναφέραμε και παραπάνω, το ενδιαφέρον της έρευνας έχει προσανατολιστεί εδώ και κάποιες δεκαετίες στις ενζυμικά καταλυόμενες αντιδράσεις οι οποίες βρίσκουν έδαφος σε όλο και περισσότερες εφαρμογές. Οι καταλυόμενες από λιπάση αντιδράσεις χρησιμοποιούνται κυρίως σε βιομηχανίες βιολογικών επεξεργασιών, για την παραγωγή διαφόρων σημαντικών προϊόντων όπως λιπάσματα, βιοντίζελ, καλλυντικά, τρόφιμα, κλπ. Οι περισσότερες καταλυόμενες με λιπάση αντιδράσεις εστεροποίησης που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων είναι κυρίως για την παραγωγή γλυκεριδίων από λίπη και έλαια.

Οι λιπάσες είναι από τα πλέον χρησιμοποιούμενα ένζυμα ως καταλύτες. Μπορούν να προέρχονται από βακτήρια, μύκητες ή ζύμες. Τα κύρια πλεονεκτήματα της χρήσης λιπασών είναι η ευρεία γκάμα υποστρωμάτων και σε πολλές περιπτώσεις με υψηλή χημειο- και στερεο- εκλεκτικότητα ως προς αυτά. Επιπλέον σημαντικά πλεονεκτήματα αποτελούν οι πολύ ήπιες συνθήκες της αντίδρασης στις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν, η υψηλή ποιότητα και καθαρότητα των προϊόντων της αντίδρασης, η χαμηλή αναλογία αλκοόλης ως προς το έλαιο ενώ επιπλέον η λιπάση ως καταλύτης μπορεί εύκολα να καθαριστεί και να επαναχρησιμοποιηθεί μειώνοντας έτσι το κόστος. Τέλος στις αντιδράσεις που καταλύονται από λιπάσες δεν παρατηρούνται φαινόμενα σαπωνοποίησης και λαμβάνουν χώρα χωρίς την παραγωγή αποβλήτων [45].

Οι λιπάσες μπορεί να υπάρχουν σε δύο διαφορετικές δομικές μορφές. Σε μία από αυτές, η δραστική θέση της λιπάσης απομονώνεται από το μέσο με ελικοειδή ολιγοπεπτιδική αλυσίδα που ονομάζεται "καπάκι" ή "πτερύγιο". Η άλλη δομή παρουσιάζει το καπάκι εκτοπισμένο και το δραστικό σημείο της λιπάσης εκτεθειμένο στο μέσο αντίδρασης και θεωρείται ότι βρίσκεται σε μια ενεργή (ανοικτή) μορφή. Στρατηγικές οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν για την ακινητοποίηση της λιπάσης στην ανοικτή μορφή είναι κατά την αλληλεπίδραση με μία υδρόφοβη επιφάνεια όπως τα έλαια, οι υδρόφοβες πρωτεΐνες ή άλλες λιπάσες ή υδρόφοβους φορείς. Η ακινητοποιημένη λιπάση προτιμάται από την ελεύθερη καθώς συντελεί στην εύκολη ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του ενζύμου, στην σταθερότητα του ενζύμου

παρουσία οργανικών διαλυτών και επιπλέον μπορεί να επηρεάσει την ενεργότητα, την εξειδίκευση και την εκλεκτικότητα της λιπάσης.[46, 47]

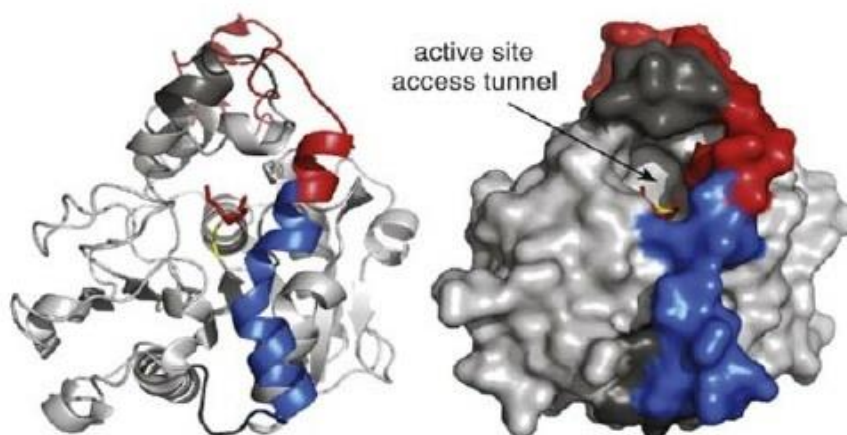
Οι λιπάσες διαφοροποιούνται ως προς την περιοχή επιλεκτικότητας και χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ως προς αυτό το χαρακτηριστικό. Η λιπάση με ειδίκευση στις θέσεις 1-3 όπου υδρολύονται οι δεσμοί του τριγλυκεριδίου στις θέσεις 1 και 3, η λιπάση με εξειδίκευση στη θέση 2 και η μη εξειδικευμένη λιπάση όπου υδρολύονται οι δεσμοί σε όλες τις θέσεις. Παραδείγματα μη ειδικευμένων λιπασών αποτελούν οι λιπάσες από *Candida antarctica*, *Candida rugosa* και άλλα. Παραδείγματα εξειδικευμένων λιπασών στις θέσεις 1 και 3 αποτελούν οι λιπάσες από *R. oryzae*, *M. Miei* και άλλα[48].

Η ενεργότητα της λιπάσης ορίζεται έτσι όπως έχει περιγραφεί από την ACS Specifications(1993). Μία μονάδα ενεργότητας λιπάσης ορίστηκε ως η ποσότητα του ενζύμου που καταλύει την υδρόλυση 1,0 μmole λιπαρού οξέος από ένα τριγλυκερίδιο ανά λεπτό σε pH 7,7 και στους 37 ° C χρησιμοποιώντας ελαιόλαδο ως υπόστρωμα. Η δραστηριότητα του ενζύμου εκφράστηκε ως μονάδα δραστηριότητας λιπάσης ανά g του μείγματος αντίδρασης (U / g)[57].

Στην επόμενη υποενότητα συζητείται η περίπτωση του *Novozyme 435* το οποίο χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία.

1.4.2 Η περίπτωση του *Candida Antarctica* (Novozyme 435)

Το ένζυμο *Novozyme 435* (εμπορική ονομασία) είναι ακινητοποιημένη μη εξειδικευμένη λιπάση B από *Candida Antarctica*. Η ισομορφή B της λιπάσης από *Candida Antarctica* (CAL-B) έχει μοριακό βάρος 33kDa, με ισοηλεκτρικό σημείο 6.0. Η 3D δομή της και η αλληλουχία αμινοξέων έχουν διερευνηθεί από τους *Uppenberg et al.*[49]. Η CAL-B είναι μία από τις πλέον χρησιμοποιούμενες λιπάσες σε βιομετασχηματισμούς, σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές (κινητική ανάλυση των ρακεμικών μιγμάτων, μετεστεροποίηση, αμινολύση, κλπ.). Το *Novozyme 435* χρησιμοποιείται κυρίως εξαιτίας της μη εξειδικευμένης του δράσης σε συγκεκριμένες θέσεις, της βιοκαταλυτικής του αποτελεσματικότητας και της διαθεσιμότητάς του.



Εικόνα 1.4-3. Σχηματική απεικόνιση της *Candida antarctica*[50].

Το Novozyme 435 είναι CAL-B ακινητοποιημένο πάνω σε μία μακροπορώδη ρητίνη ακρυλικού πολυμερούς (Lewatit VP OC 1600, Bayer) ακολουθώντας ένα άγνωστο πρωτόκολλο. Το CAL-B μπορεί να προσροφηθεί πάνω στο υπόστρωμα κυρίως μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων[50,51].

Πρόσφατα οι Kuo*et al.*[52] απέδειξαν ότι το Novozym® 435 είναι πιο αποτελεσματικός βιοκαταλύτης από το Lipozyme® RMIM, παρασκευάζοντας έναν ειδικό εστέρα (κηρό), το οκτανοϊκοκετύλιο, σε *n*-εξάνιο. Οι Dengetal.[53] ανέφεραν ότι οι εστέρες κήρου που παράγονται μέσω εστεροποίησης του ολεϊκού οξέος και της κετυλικής αλκοόλης καταλυόμενης με λιπάση θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατο για το έλαιο jojoba.

Οι Ungharoenwiwatet *al.*[54] ανέφεραν τη διεστεροποίηση του ελαίου jatropha, μετά από 12 ώρες στους 45 °C, με ελαϊκή αλκοόλη από Lipozyme RM IM με απόδοση μετατροπής 86%, χρησιμοποιώντας εξάνιο ως διαλύτη. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί υψηλές αποδόσεις μετατροπής των εστέρων κεριών (μέχρι 95%) οι οποίες επιτεύχθηκαν μέσω εστεροποίησης λιπαρών οξέων με ελαϊκή αλκοόλη ή αλκοόλες που προέρχονται από έλαια crambe και camelina, χρησιμοποιώντας το Novozyme 435 ως βιοκαταλύτη[55].

Οι Wan*et al.* [56] χρησιμοποίησαν αυτή τη λιπάση για τη βελτιστοποίηση παραγωγής εστέρων λιπαρών οξέων ολιγογλυκερόλης. Οι Papadaki*et al.*[57] μελέτησαν τα μικροβιακά έλαια που παράγονται από απόβλητα τροφίμων και παραπροϊόντα τα

οποία μετατράπηκαν από τρεις μαλακούς ζυμομύκητες σε εστέρες κηρών μέσω ενζυμικής κατάλυσης. Οι υψηλότερες αποδόσεις μετατροπής (έως 79,6%) επιτεύχθηκαν χρησιμοποιώντας το Novozyme 435 στους 70 °C. Στην παρούσα εργασία το συγκεκριμένο ένζυμο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για τη μετεστεροποίηση αλκοόλης ελαιόλαδου για την παρασκευή του κηρού και στη συνέχεια των ελαιοπηκτωμάτων.

ΣΚΟΠΟΣ

- Δημιουργία ελαιοπηκτωμάτων από έξτρα παρθένο ελαιόλαδο εξαιτίας της υψηλής διατροφικής του αξίας
- Δημιουργία ελαιοπηκτωμάτων από φυτικούς κηρούς μη χημικά επεξεργασμένους, τον καντελιλλικό, τον καρναουβικό και τον κηρό από πίτυρα ρυζιού σε έξτρα παρθένο ελαιόλαδο με στόχο την μείωση των κορεσμένων και trans λιπαρών οξέων στα τρόφιμα
- Διερεύνηση δημιουργίας ελαιοπηκτωμάτων από έξτρα παρθένο ελαιόλαδο και τους τρεις φυτικούς κηρούς σε συγκεντρώσεις 3%, 7% και 10% w/w.
- Μελέτη φυσικών χαρακτηριστικών των ελαιοπηκτωμάτων. Τα χαρακτηριστικά τα οποία μελετήθηκαν σε κάθε ελαιοπήκτωμα και σε κάθε συγκέντρωση είναι η θερμική συμπεριφορά, ο ιξωδοελαστικός χαρακτήρας, η μικροδομή - μορφολογία των ελαιοπηκτωμάτων, η ικανότητα δέσμευσης του ελαίου και τα χαρακτηριστικά της υφής
- Σύγκριση των ελαιοπηκτωμάτων μεταξύ τους ως προς τα χαρακτηριστικά τα οποία μελετήθηκαν
- Διερεύνηση δημιουργίας κηρού εστέρα με την διαδικασία της μετεστεροποίησης από έξτρα παρθένο ελαιόλαδο και αλκοόλη. Οι αλκοόλες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ήταν η κετυλική και βεχενική αλκοόλη
- Μελέτη των ιδιοτήτων του κηρού εστέρα που σχηματίστηκε. Πιο συγκεκριμένα, ο αριθμός οξύτητας, ο αριθμός σαπωνοποίησης και ο αριθμός ιωδίου.
- Διερεύνηση παρασκευής ελαιοπηκτωμάτων από τον κηρό εστέρα και έξτρα παρθένο ελαιόλαδο σε συγκεντρώσεις 3%, 7%, 10%, και στη συνέχεια λόγω ειδικών καταστάσεων σε 15% και 20% w/w.
- Μελέτη των φυσικών χαρακτηριστικών των ελαιοπηκτωμάτων με κηρό εστέρα και ελαιόλαδο όπως και στο πρώτο σκέλος με τα ελαιοπηκτώματα των φυτικών κηρών
- Σύγκριση των χαρακτηριστικών των ελαιοπηκτωμάτων από κηρό εστέρα και ελαιόλαδο στις συγκεντρώσεις όπου επιτεύχθηκαν ελαιοπηκτώματα
- Σύγκριση των χαρακτηριστικών των ελαιοπηκτωμάτων από κηρό εστέρα και τον ελαιοπηκτωμάτων από φυτικούς κηρούς

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Παρασκευή ελαιοπηκτωμάτων από φυτικούς κηρούς

Αρχικά ζυγίστηκαν οι ποσότητες έξτρα παρθένου ελαιολάδου και κηρών καρναουβικού, καντελίλλικου και πιτύρων ρυζιού σε συγκεντρώσεις 3%, 7% και 10% w/w. Σε ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε το ελαιόλαδο και ο κηρός στις εκάστοτε συγκεντρώσεις. Το μίγμα θερμάνθηκε σε υδατόλουτρο στους 90°C με ταυτόχρονη ανάδευση μέχρι να διαλυθεί πλήρως όλη η ποσότητα του κηρού. Στη συνέχεια το μίγμα απομακρύνθηκε από το υδατόλουτρο και αμέσως τοποθετήθηκε σε κατάλληλα σκεύη για τις αναλύσεις που ακολουθήθηκαν και αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου (περί τους 25°C) όλο το βράδυ για τη πλήρη δημιουργία των ελαιοπηκτωμάτων [58,59].

2.2 Παρασκευή ελαιοπηκτωμάτων από κηρούς εστέρων (τριγλυκερίδια-αλκοόλη)

2.2.1 Μετεστεροποίηση ελαιολάδου με αλκοόλη προς σχηματισμό κηρού εστέρα

Πραγματοποιήθηκε αντίδραση μετεστεροποίησης του ελαιολάδου (εστέρας της γλυκερόλης) με κετυλική αλκοόλη φυτικής προέλευσης για τη δημιουργία του κηρού εστέρων. Η αντίδραση της μετεστεροποίησης πραγματοποιήθηκε με το ακινητοποιημένο μη εξειδικευμένο ένζυμο Novozyme 435 και η αναλογία της αντίδρασης είναι 1:3 mmol. Η μετεστεροποίηση πραγματοποιήθηκε σε υδατόλουτρο στους 60°C, σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο τήξης της κετυλικής αλκοόλης το οποίο είναι 50°C.

Για να μπορέσουμε να βρούμε τη μάζα του ελαιολάδου με την οποία θα συμμετέχει στην αντίδραση ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Πραγματοποιήθηκε αντίδραση μεθυλεστεροποίησης (FAMES) του ελαιολάδου με τη μέθοδο παρουσίας βάσης, όπου ο εστέρας της γλυκερόλης μετατράπηκε σε εστέρα της μεθανόλης, μία πτητική ένωση. Στη συνέχεια από τον εστέρα της μεθανόλης με τη μέθοδο της αέριας

χρωματογραφίας βρήκαμε τη χημική σύσταση – το προφίλ των λιπαρών οξέων του ελαιολάδου κατ' επέκταση το μοριακό βάρος και από εκεί τα γραμμάρια του ελαιολάδου που θα χρησιμοποιήσουμε στην αντίδραση μετεστεροποίησης για τη δημιουργία του κηρού.

Από την αντίδραση μετεστεροποίησης πήραμε δείγμα στις πέντε και στις εικοσιτέσσερις ώρες και με τη μέθοδο χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (TLC) διερευνήθηκε αν πραγματοποιήθηκε επιτυχώς η δημιουργία του εστέρα –κηρού [60-62].

Με τη διαδικασία δημιουργίας των ελαιοπηκτωμάτων όπως περιγράφηκε και παραπάνω με τους φυτικούς κηρούς, έγινε δοκιμή σε συγκεντρώσεις κηρού 3, 7, 10, 15 και 20% w/w κηρού εστέρα κετυλικής αλκοόλης σε ελαιόλαδο.

Τα αποτελέσματα δεν ήταν τα επιθυμητά καθώς σε καμία από τις συγκεντρώσεις δεν δημιουργήθηκαν ελαιοπηκτώματα. Έτσι για τη δημιουργία κηρού χρησιμοποιήσαμε την βεχενική αλκοόλη (φυτικής προέλευσης) η οποία αποτελείται από 22 άτομα άνθρακα ενώ η κετυλική αλκοόλη από 16. Πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της μετεστεροποίησης του ελαιολάδου με την βεχενική αλκοόλη με το ίδιο ένζυμο σε υδατόλουτρο στους 70°C καθώς το σημείο τήξης της βεχενικής αλκοόλης είναι στους 69°C. Δείγμα από την αντίδραση στις πέντε και στις εικοσιτέσσερις ώρες χρησιμοποιήθηκε με τη μέθοδο TLC ώστε να διερευνηθεί αν πραγματοποιήθηκε επιτυχώς η δημιουργία του εστέρα (κηρού). Για να θεωρηθεί επιτυχής η δημιουργία του κηρού θα πρέπει η απόδοση μετατροπής, η οποία υπολογίζεται με τη μέθοδο αέριας χρωματογραφίας να είναι μεγαλύτερη από 60%. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η απόδοση μετατροπής, δηλαδή τα mmol του εστέρα που παρήχθισαν προς τα mmol του ελαίου που χρησιμοποιήθηκαν υπολογίστηκε στο 81%, μεγαλύτερο από το απαιτούμενο 60% .

Η διαδικασία για την δημιουργία ελαιοπηκτωμάτων με τον κηρό εστέρα από βεχενική αλκοόλη ακολουθήθηκε και σε αυτή την περίπτωση όπως με τους φυτικούς κηρούς. Η δοκιμή έγινε σε συγκεντρώσεις κηρού 3, 7, 10, 15 και 20% w/w. Τα αποτελέσματα ήταν ότι μόνο σε συγκεντρώσεις κηρού 15% και 20% δημιουργήθηκαν ελαιοπηκτώματα. Για τα ελαιοπηκτώματα αυτά όπως και σε αυτά από φυτικούς κηρούς μελετήθηκαν οι παράμετροι χρώματος, τα ρεολογικά χαρακτηριστικά, τα

χαρακτηριστικά της υφής, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, η θερμική συμπεριφορά και η ικανότητα δέσμευσης του ελαίου.

Επιπλέον μελετήθηκαν οι ιδιότητες του κηρού που παράχθηκε. Υπολογίστηκε ο αριθμός οξύτητας, ο αριθμός σαπωνοποίησης, και ο αριθμός ιωδίου του κηρού.

2.2.2 Παρασκευή μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (fatty acid methyl esters–FAMES)

Για να βρούμε την ποσότητα του ελαιολάδου με την οποία θα συμμετέχει στην αντίδραση μετεστεροποίησης απαιτείται να βρούμε το προφίλ των λιπαρών οξέων συνεπώς και το μοριακό βάρος και κατ επέκταση τα γραμμάρια του ελαιολάδου για την αντίδραση. Η παρασκευή μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων πραγματοποιείται με τη μετεστεροποίηση του ελαιολάδου (τριγλυκερίδια) εν ψυχρώ μέσω μεθανολικού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου (MeKOH). Η διαδικασία έχει ως εξής : σε ογκομετρική φιάλη των 20ml προστέθηκαν 0,01g ελαιολάδου και μέχρι την χαραγή προστέθηκε άπολος διαλύτης εξάνιο (550rpm ελαιολάδου). Σε δοκιμαστικό σωλήνα προσθέσαμε 2ml από το παραπάνω διάλυμα και 0,1ml βάσης. Στη συνέχεια το διάλυμα αναδεύεται ισχυρά για 20-30s σε κυκλομίκτη μέχρι να θολώσει. Μετά το θόλωμα η γλυκερόλη (παραπροϊόν) κατασταλάζει, το διάλυμα γίνεται διαυγές και προσθέτουμε άνυδρο θειικό νάτριο για την απορρόφηση της υγρασίας. Η άνω στιβάδα η οποία περιέχει το μείγμα των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων και το εξάνιο μεταγγίζεται σε φιαλίδιο δειγματοληψίας και είναι έτοιμο για έγχυση στον αέριο χρωματογράφο (GC). Αν δεν χρησιμοποιηθεί άμεσα, διατηρείται στο ψυγείο μέχρι τη στιγμή της χρωματογραφικής ανάλυσης κα αποφεύγεται η υποθήκευσή του για χρονικό διάστημα άνω των δώδεκα ωρών [62,63].

2.2.3 Ανάλυση των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων με αέρια χρωματογραφία

Για τον προσδιορισμό και τη σύσταση του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας. Με την συγκεκριμένη μέθοδο θα επιτευχθεί διαχωρισμός των συνολικών λιπαρών οξέων στα επιμέρους λιπαρά οξέα. Με την αέρια χρωματογραφία έτσι όπως αυτή έχει εξελιχθεί σήμερα πραγματοποιείται διαχωρισμός μέσα στη στήλη και προσδιορισμός των

διαχωρισθέντων συστατικών του δείγματος στον ανιχνευτή. Το δείγμα εισάγεται στο τμήμα έγχυσης, εξαερώνεται και μεταφέρεται με τη κινητή φάση (φέρον αέριο) μέσα στη στήλη όπου τα συστατικά διαχωρίζονται καθώς κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες λόγω της αλληλεπίδρασής τους με τη στατική φάση. Στο τέλος της στήλης εξέρχονται τα συστατικά διαχωρισμένα και οδηγούνται για προσδιορισμό στον ανιχνευτή όπου το σήμα μεταφέρεται στον καταγραφέα ως χρωματογράφημα. Ο αέριος χρωματογράφος ο οποίος χρησιμοποιήθηκε είναι Fisons GC-8060 εξοπλισμένος με στήλη CPWAX 52CB. Η στήλη έχει μήκος 30m, εσωτερική διάμετρο 0,32mm και πάχος επίστρωσης που έρχεται σε επαφή με το δείγμα 0,25μm. Ως φέρον αέριο(κινητή φάση) χρησιμοποιήθηκε το ήλιον με ταχύτητα ροής 2mL/min. Η ποσότητα των μεθυλεστέρων που εισήχθη μερικώς (split/splitless injector) στον αυτόματο δειγματολήπτη του αέριου χρωματογράφου ήταν 1μL με αναλογία δείγματος προς φέρον αέριο 1:50. Η θερμοκρασία του θαλάμου εξαέρωσης (είσοδος) ορίστηκε στους 250 °C. Η θερμοκρασία του φούρνου αρχικά ορίστηκε στους 100° C για ένα λεπτό. Στην συνέχεια προγραμματίστηκε με ρυθμό 25°C/min στους 200 °C για ένα λεπτό έπειτα ανήλθε στους 230 °C με ρυθμό 3°C /min και παρέμεινε για έξι λεπτά και τέλος μετέβη με ρυθμό 30°C /min στους 250 °C για δυόμιση λεπτά. Ο ανιχνευτής ο οποίος χρησιμοποιήθηκε είναι ανιχνευτής ιονισμού φλόγας – flame ionization detector και η θερμοκρασία αυτού στους 270°C. Τα αέρια καύσης που χρησιμοποιούνται στον ανιχνευτή είναι υδρογόνο και αέρας με πιέσεις 60KPa και 120KPa, αντίστοιχα.

Από την σύγκριση των χρόνων κατακράτησης των μεθυλεστέρων του δείγματος μέσα στη στήλη και των πρότυπων δειγμάτων μεθυλεστέρα (Supelco 37 Component FAME mix) πιστοποιείται η ταυτότητά τους[57,62].

Έχοντας ως δεδομένο ότι στο χρωματογράφημα εμφανίστηκε το σύνολο των συστατικών του δείγματος , με τρόπο ώστε το συνολικό εμβαδόν που περικλείεται από τις κορυφές να αντιπροσωπεύει το 100% των συστατικών (πλήρης έκλυση), το ποσοστό ενός λιπαρού οξέος Α στο μίγμα των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων δίνεται από τον τύπο:

$$A\% = \frac{E_A}{\Sigma E_A} \times 100$$

Όπου E_A : το εμβαδόν της καμπύλης του μεθυλεστέρα Α

Σ_{EA} : το άθροισμα των εμβαδών των καμπυλών όλων των μεθυλεστέρων

Έπειτα από το ποσοστό του κάθε λιπαρού οξέος και το μοριακό βάρος του καθενός υπολογίζεται το συνολικό μοριακό βάρος του ελαιολάδου (τριακυλγλυκερόλες) από τον τύπο[73]:

$$M_{TAG} = 3 * M_{FA} + 38,04$$

Όπου 38,04 το μοριακό βάρος της υπόλοιπης ένωσης του τριγλυκεριδίου

2.2.4 Διερεύνηση δημιουργίας κηρού εστέρα - Τεχνική χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας

Για τον έλεγχο της επιτυχίας της μετεστεροποίησης χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας. Αρχικά η πλάκα από διοξείδιο του πυριτίου (silica gel) τοποθετείται στο φούρνο για ενεργοποίηση για περίπου 20-30 λεπτά στους 120°C. Δίνεται προσοχή καθώς η πλάκα δεν πρέπει να έρθει σε επαφή με άλλα αντικείμενα. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε άπολος διαλύτης, γνωστό και ως κινητή φάση, και πιο συγκεκριμένα πετρελαϊκός αιθέρας-διαιθυλεθέρας-οξικό οξύ (90:10:1). Πριν τοποθετηθεί η πλάκα μέσα στο θάλαμο προηγείται κορεσμός με τους υδρατμούς του διαλύτη για περίπου 20λεπτά για την καλύτερη ανάπτυξη του χρωματογραφήματος. Τα δείγματα τα οποία επιλέγουμε είναι τα εξής και στις εξής θέσεις της πλάκας:

- Θέση 1^η : ελαιολάδο (τριγλυκερίδια και κάποια ελεύθερα λιπαρά οξέα)
- Θέση 2^η : τριολείνη (καθαρό τριγλυκερίδιο)
- Θέση 3^η : βεχενική αλκοόλη
- Θέση 4^η : πρότυπος κηρός (behenyl oleit)
- Θέση 5^η : πρώτο δείγμα κηρού στις 5ώρες
- Θέση 6^η : πρώτο δείγμα στις 24ώρες
- Θέση 7^η : δεύτερο δείγμα στις 5 ώρες
- Θέση 8^η : δεύτερο δείγμα στις 24 ώρες

Το ελαιόλαδο και τα τέσσερα δείγματα της μετεστεροποίησης διαλύθηκαν σε επτάνιο (άπολος διαλύτης) σε συγκέντρωση 500ppm.

Η συγκεκριμένη πλάκα είχε 10cm ύψος, οπότε σημάδεψαμε με μία γραμμή ύψος ενός χιλιοστού στην κάτω πλευρά τις πλάκας όπου εκεί τοποθετήθηκαν τα οκτώ δείγματα και ένα χιλιοστό στην πάνω πλευρά όπου εκεί θέλουμε να σταματήσει να “τρέχει” ο διαλύτης. Η πλάκα τοποθετήθηκε μέσα στον κορεσμένο θάλαμο έως ότου να τρέξει ο διαλύτης μέχρι την πάνω γραμμή της πλάκας. Στην συνέχεια αφαιρείται και αφήνεται για περίπου μισή ώρα. Τέλος η πλάκα τοποθετείται σε θάλαμο κορεσμένου ιωδίου όπου και έγιναν ορατά ως καφέ στίγματα τα δείγματα πάνω στην πλάκα[64-66].

2.2.5 Ποσοτικός προσδιορισμός κηρού εστέρα με αέρια χρωματογραφία

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του κηρού εστέρα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας. Ο αέριος χρωματογράφος ο οποίος χρησιμοποιήθηκε είναι Fisons GC-8060 εξοπλισμένος με τριχοειδή στήλη ZB-5HT και ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Στο τμήμα έγχυσης εισήχθη 1μl κηρού σε διαλύτη επτανίου συγκέντρωσης 100ppm. Η στήλη έχει μήκος 30m, εσωτερική διάμετρο 0,25mm και πάχος επίστρωσης που έρχεται σε επαφή με το δείγμα 0,25μm. Ως φέρον αέριο (κινητή φάση) χρησιμοποιήθηκε το ήλιο με ταχύτητα ροής 1mL/min. Η θερμοκρασία του φούρνου προγραμματίστηκε ως εξής: αρχικά στους 80 °C για ένα λεπτό, έπειτα θέρμανση στους 240 °C με ρυθμό 20 °C/min και τέλος αύξηση στους 350 °C με ρυθμό 10 °C/min όπου και παρέμεινε για 20 λεπτά. Η θερμοκρασία του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας ρυθμίστηκε στους 360 °C. Η ποσοτικοποίηση των εστέρων κηρού βασίστηκε σε καμπύλες βαθμονόμησης που παρασκευάστηκαν με πρότυπα αναφοράς βεχενικού εστέρα του παλμιτικού και ελαιικού οξέος και παλμιτικός βεχενικός εστέρας καθώς το ελαιικό και παλμιτικό οξύ είναι τα κύρια οξέα στο ελαιόλαδο σε ποσοστό περίπου 93%. Ως εσωτερικό πρότυπο (internal standard) χρησιμοποιήθηκε παλμιτικός μεθυλεστέρας. Η συγκέντρωση του κηρού εστέρα υπολογίστηκε από την εξίσωση:

$$C_x = \frac{A_x * C_{is}}{A_{is} * \alpha}$$

Όπου A_x : εμβαδόν του συστατικό x

Ais: εμβαδόν του εσωτερικού προτύπου

Cis: συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου (ppm)

α: η κλίση της καμπύλης του Cx/Cis με Ax/Ais

Η ποσοστιαία ποσότητα του εστέρα υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Ποσοστιαία ποσότητα (\%)} = \frac{\text{mmol εστέρα που παρήχθησαν}}{3 * \text{mmol ελαιολάδου που χρησιμοποιήθηκε}} \times 100 \quad [66]$$

2.3 Ιδιότητες κηρού

2.3.1 Αριθμός σαπωνοποίησης

Ο αριθμός σαπωνοποίησης δίνει πόσα mg KOH χρειάζονται για να σαπωνοποιήσουν ένα γραμμάριο λιπαρής ύλης. Πιο συγκεκριμένα, 1-2 g του δείγματος μεταφέρθηκαν σε φιάλη όγκου 250mL και προστέθηκαν σταδιακά 25mL 0,5N KOH. Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε θερμομανδύα για 30 λεπτά έως και μια ώρα και αφού απομακρύνθηκαν προστέθηκε 1 mL του δείκτη φαινολοφθαλεΐνη. Ακολούθησε τιτλοδότηση με 0,5N HCl μέχρι αποχρωματισμό. Ο υπολογισμός έγινε από την εξίσωση:

$$\frac{(Vb - Vs) * 0,5N * Mw_{KOH}}{m_{\text{δείγματος}}} \quad [67]$$

Όπου

V_b: ο όγκος σε (ml) HCL που καταναλώθηκε για το τυφλό διάλυμα

V_s: ο όγκος σε (ml) HCL που καταναλώθηκε για το δείγμα

2.3.2 Αριθμός ιωδίου

Ο αριθμός ιωδίου μας δείχνει το ποσό του ιωδίου που συνδέεται με 100g λιπαρών οξέων. Για τη μέτρηση του αριθμού ιωδίου σε ογκομετρική φιάλη 250mL

μεταφέρεται 1 g δείγματος και προστίθενται 10mL χλωροφορμίου. Στη συνέχεια προστίθενται 20 mL ιωδοχλωρίου και το δείγμα εσωκλείεται και μένει για 30 λεπτά στο σκοτάδι ανακινεινώντας περιοδικά. Έπειτα προστίθενται 30mL ιωδιούχο κάλιο και 100mL νερό. Ακολουθεί τιτλοδότηση με 0,1 N θειοθειϊκό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Όταν το χρώμα γίνεται ωχρο προστίθεται 3 mL δείκτη αμύλου και συνεχίζεται η τιτλοδότηση μέχρι αποχρωματισμό. Η εξίσωση η οποία μας δίνει τον αριθμό ιωδίου είναι η εξής:

$$\frac{(Vb-Vs)*12,69*N}{m_{\text{δείγματος}}} \quad [67]$$

Όπου:

Vb: όγκος, σε ml, του πρότυπου διαλύματος θειοθειικού νατρίου που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση του τυφλού διαλύματος,

Vs: ο όγκος, σε ml, του πρότυπου διαλύματος θειοθειικού νατρίου που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση του δείγματος

N: η ακριβής συγκέντρωση, σε mol/l, του πρότυπου διαλύματος θειοθειικού νατρίου που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση

2.3.3 Αριθμός Οξύτητας

Αριθμός οξύτητας είναι τα mg KOH, που απαιτούνται για την πλήρη εξουδετέρωση των ελευθέρων λιπαρών οξέων που περιέχονται σε 1 g λιπαρής ύλης. Πιο αναλυτικά για τη μέτρηση της οξύτητα προστέθηκαν 2 g του κηρού σε 250mL ογκομετρική φιάλη. Στη συνέχεια προστέθηκαν 50mL ισοπροπυλικής αλκοόλης-τολουενίου (5:4). Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε κάθετο ψυκτήρα μέχρι να πραγματοποιηθεί η τήξη. Έπειτα απομακρύνθηκαν από τον ψυκτήρα και προστέθηκε 1 mL του δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και ακολούθησε αμέσως τιτλοδότηση με 0,5N KOH μέχρι το διάλυμα να γίνει ελαφρώς ροζ. Ο υπολογισμός του αριθμού οξύτητας έγινε από την εξίσωση:

$$\frac{(Vs-Vb)*N*56,1}{m_{\text{δείγματος}}} \quad [67]$$

Όπου:

Vb: όγκος, σε ml, του πρότυπου διαλύματος υδροξειδίου του καλίου που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση του τυφλού διαλύματος,

Vs: ο όγκος, σε ml, του πρότυπου διαλύματος υδροξειδίου του καλίου που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση του δείγματος

N: η ακριβής συγκέντρωση, σε mol/l, του πρότυπου διαλύματος υδροξειδίου του καλίου που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση

2.4 Πειραματικές τεχνικές προσδιορισμού των χαρακτηριστικών των ελαιοπηκτωμάτων

2.4.1 Χαρακτηριστικά του χρώματος

Το χρώμα των δειγμάτων των ελαιοπηκτωμάτων μετρήθηκε με χρωματόμετρο 3nh NS800 (Shenzhen, Guangdong, China). Αρχικά, το όργανο βαθμονομήθηκε με άσπρο και μαύρο πλακίδιο και στη συνέχεια η ανάγνωση των χρωμάτων πραγματοποιήθηκε σε πλαστικά φιαλίδια τα οποία ήταν γεμάτα με τα δείγματα των ελαιοπηκτωμάτων και καταγράφηκαν οι τιμές των παραμέτρων L, a* και b*. Όπου L η φωτεινότητα, a* πράσινο-κόκκινο σε αρνητικές και θετικές τιμές αντίστοιχα και b* μπλε-κίτρινο σε θετικές και αρνητικές τιμές αντιστοίχως[68].

2.4.2 Χαρακτηριστικά της μορφολογίας των κρυστάλλων – μικροδομή

Για τη μελέτη της μορφολογίας της τρισδιάστατης δομής των δειγμάτων των ελαιοπηκτωμάτων μικρή ποσότητα αυτών απλώθηκε στο κέντρο αντικειμενοφόρου πλάκας όπου πάνω αυτής τοποθετήθηκε καλυπτήδρα. Η μορφολογία των δειγμάτων παρατηρήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με πολωμένο φως σε μικροσκόπιο Zeiss Axiolab (Carl Zeiss, Jena, Germany). Οι μικροφωτογραφίες των ελαιοπηκτωμάτων ελήφθησαν με φωτογραφική μηχανή DSC-S75 (Sony Corporation, Japan) συνδεδεμένη με το μικροσκόπιο[69].

2.4.3 Ικανότητα δέσμευσης του ελαίου

Τοποθετείται 1ml τηγμένων ελαιοπηκτωμάτων στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις σε προηγουμένως ζυγισμένα πλαστικά σωληνάρια – erpendorf (a) και αποθηκεύονται στο ψυγείο για μία ώρα. Στη συνέχεια αφαιρούνται και ζυγίζονται ξανά (b). Έπειτα τα φιαλίδια φυγοκεντρούνται για 15 λεπτά στις 10000 στροφές. Στη συνέχεια αναποδογυρίζονται σε απορροφητικό χαρτί ώστε να στραγγιστεί η περίσσεια του λαδιού. Μετά την στράγγιση τα φιαλίδια ζυγίζονται ξανά (c). Η ικανότητα δέσμευσης του ελαίου (OBC) υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση [70]:

$$\text{Απελευθερωμένο λάδι \%} = [(b-a) - (c-a)]/(b-a) \times 100$$

$$\text{OBC} = 100 - \text{απελευθερωμένο λάδι\%}$$

2.4.4 Χαρακτηριστικά της υφής

Οι παράμετροι της σταθερότητας (κλίση, μέγιστη δύναμη) μετρήθηκαν με έναν αναλυτή υφής (texture analyzer) που είναι εφοδιασμένος με μία προσαρμοσμένη βέργα διείσδυσης πάχους 11 mm. Τα δείγματα που αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία ψυγείου (4°C) αφαιρέθηκαν και αναλύθηκαν αμέσως. Τα δείγματα των ελαιοπηκτωμάτων μετρήθηκαν κάθε 10 ημέρες κατά τη διάρκεια 30 ημερών (1η ημέρα, 10η ημέρα, 20η ημέρα, 30η ημέρα) αποθήκευσης για να παρατηρηθούν οι επιδράσεις του χρόνου αποθήκευσης στην υφή-σταθερότητα των δειγμάτων. Η μέτρηση διεξήχθη με την τεχνική της διείσδυσης με ταχύτητα διείσδυσης 3,0 mm/s σε βάθος δείγματος 23 mm και στη συνέχεια η βέργα τραβήχτηκε προς τα πάνω με ταχύτητα 10 mm/s. Οι παράμετροι υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό του οργάνου[16].

2.4.5 Ρεολογικά χαρακτηριστικά

Οι ρεολογικές ιδιότητες των ελαιοπηκτωμάτων (ιξώδες διατμήσεως και δυναμική ιξωδοελαστικότητα) διερευνήθηκαν ως συνάρτηση της θερμοκρασίας με τη χρήση ρεομέτρου ελεγχόμενης καταπόνησης (AR1500ex, TA Instruments, New Castle, DE, USA). Χρησιμοποιήθηκε μια γεωμετρία επίπεδης πλάκας 40 mm με διάκενο 700 μm.

Τα ελαιοπηκτώματα τοποθετήθηκαν στην πλάκα του ρεόμετρου και τα ιξώδη αυτών μετρήθηκαν με ρυθμό διάτμησης 100/s αυξάνοντας τη θερμοκρασία από τους 40°C στους 80°C με ρυθμό 2°C/min.

Στην περίπτωση των δυναμικών ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων (συντελεστής αποθήκευσης G' και συντελεστής απώλειας G'') των ελαιοπηκτωμάτων διεξήχθησαν στην ίδια γεωμετρία με το ίδιο διάκενο με την θερμοκρασία να αυξάνεται από τους 40°C έως τους 80°C με ρυθμό 2°C/min, συχνότητα 1 Hz και διατμητική πίεση 0,04%, η οποία ήταν εντός το γραμμικού ιξωδοελαστικού ορίου. Σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών έχουμε τη διασταύρωση των καμπυλών G' και G'' ($T_{G'} = T_{G''}$). Σε αρκετές περιπτώσεις δειγμάτων η τελική θερμοκρασία δεν ήταν συγκεκριμένη, περιμέναμε μέχρι και τη διασταύρωση των καμπυλών και μετά τερματίζαμε τη μέτρηση[71].

2.4.6 Θερμικά χαρακτηριστικά

Η θερμική συμπεριφορά των ελαιοπηκτωμάτων, τόσο η καμπύλη θέρμανσης (τήξη) όσο και η καμπύλη κρυστάλλωσης μετρήθηκαν με τη χρήση ενός θερμιδόμετρου διαφορικής σάρωσης (DSC) Q100 (TA Instruments, New Castle, DE, ΗΠΑ) εξοπλισμένο με σύστημα ψύξης.

Περίπου 5-7 mg του εκάστου δείγματος ελαιοπηκτώματος ζυγίστηκαν σε καψίδιο αλουμινίου και σφραγίστηκαν ερμητικά. Ένα κενό καψίδιο αλουμινίου ερμητικά κλειστό χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς.

Τα δείγματα θερμάνθηκαν από τη θερμοκρασία δωματίου στους 140 °C με εφαρμογή ρυθμού θέρμανσης 10 °C/min. Στη συνέχεια, τα δείγματα ψύχθηκαν στους -20 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min και διατηρήθηκαν για 3 λεπτά σε αυτή τη θερμοκρασία για πλήρη σχηματισμό κρυστάλλων. Τέλος, τα δείγματα θερμάνθηκαν στους 100 °C με ταχύτητα θέρμανσης 5 °C/min, για την εξακρίβωση της θερμοαναστρέψιμης συμπεριφοράς τους. Χαρακτηριστικές παράμετροι των θερμικών καμπυλών, περιλαμβανομένης της έναρξης, της λήξης και της μέγιστης θερμοκρασίας της κορυφής τόσο της κρυστάλλωσης (T_c) και επακολούθως όσο και της τήξης (T_m) ελήφθησαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό TA Universal Analysis που παρέχεται από τον προμηθευτή του οργάνου[69,72]

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Σύσταση έξτρα παρθένου ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα

Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει τη σύσταση του έξτρα παρθένου ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα, που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη μελέτη, έτσι όπως αυτή υπολογίστηκε από την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας. Το ελαιόλαδο αποτελείται κυρίως από το μονοακόρεστο ελαϊκό οξύ σε ποσοστό περί το 80% ακολουθούμενο σε αρκετά χαμηλότερο ποσοστό, κατά περίπου έξι φορές μικρότερη συγκέντρωση, από το κορεσμένο παλμιτικό οξύ (13%). Σε ακόμη μικρότερο ποσοστό ακολουθεί το μυριστικό οξύ και τέλος σε ποσοστό 1,7% το λινελαϊκό οξύ. Σύμφωνα με τον Wang [36] απαιτείται υψηλότερη ελάχιστη συγκέντρωση κηρού για την πηκτωματοποίηση ελαίων με υψηλό βαθμό ακορεστότητας συγκριτικά με τα έλαια με υψηλό βαθμό κορεσμού. Στη συγκεκριμένη μελέτη, το ελαιόλαδο απαιτεί μεγαλύτερη συγκέντρωση κηρού για τη δημιουργία ελαιοπηκτωμάτων συγκριτικά με έλαια με μεγαλύτερο βαθμό κορεσμού όπως τα σπορέλαια (ηλιέλαιο, σογιέλαιο και λοιπά) όπου μικρότερη ελάχιστη συγκέντρωση απαιτείται για τη δημιουργία ελαιοπηκτωμάτων.

	Λιπαρά Οξέα (% w/w)			
	C14:0	C16:0	^{Δ9}C18:1	^{Δ9,12}C18:2
	(μυριστικό)	(παλμιτικό)	(ελαϊκό)	(λινελαϊκό)
έξτρα				
παρθένο	5,56	13,00	79,74	1,70
ελαιόλαδο				

Πίνακας 3.1-1: Σύσταση έξτρα παρθένου ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα

Ακολουθεί ο υπολογισμός του μοριακού βάρους του ελαιολάδου (τριγλυκεριδίων). Με βάση τον παρακάτω πίνακα από το ποσοστό των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων και το μοριακό βάρος κάθε λιπαρού οξέος υπολογίζεται το μοριακό βάρος των λιπαρών οξέων στο ελαιόλαδο.

FAMES	%	M.W.	FFA MW
14:0	5,56	228,378	12,70
14:1		226,378	0,00
16:0	13,00	256,432	33,34
16:1		254,432	0,00
18:0		284,486	0,00
18:1	79,74	282,486	225,25
18:2	1,70	280,486	4,77
18:3		278,486	0,00
20:0		312,54	0,00
22:0		340,594	0,00
24:0		368,648	0,00
ΣΥΝΟΛΟ	100		276,057

Πίνακας 3.1-2. Πίνακας μοριακού βάρους των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων

Από τον τύπο $M_{TAG} = 3 * M_{FA} + 38,04$ προκύπτει το μοριακό βάρος του ελαιολάδου το οποίο ισούται με $M_{TAG} = 866,219$. Το 38,04 είναι το μοριακό βάρος της υπόλοιπης ένωσης [73]. Έπειτα από τον τύπο $m = n * M_r$ προκύπτει η μάζα του ελαιολάδου με την οποία συμμετέχει στην αντίδραση μετεστεροποίησης.

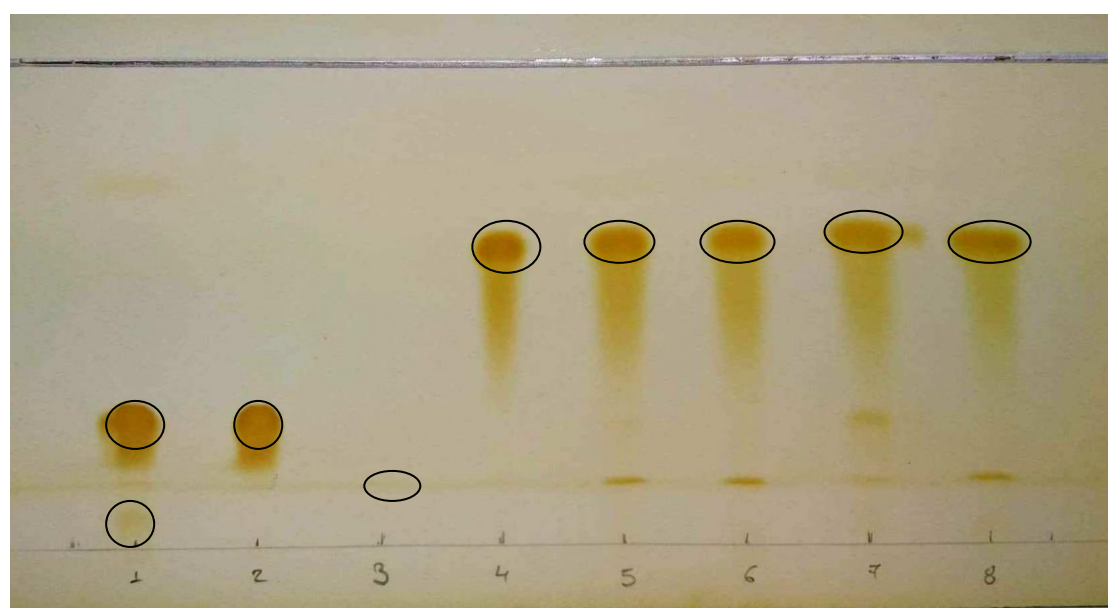
3.2 Προσδιορισμός του κηρού εστέρα

3.2.1 Ποιοτικός προσδιορισμός – τεχνική χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας

Για τον έλεγχο της επιτυχίας της μετεστεροποίησης, για τον έλεγχο δηλαδή της δημιουργίας του κηρού εστέρα, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας η οποία μας δίνει ποιοτικά αποτελέσματα και όχι την ποσότητα του κηρού. Ο διαλύτης, κινητή φάση, που χρησιμοποιήθηκε είναι πετρελαϊκός αιθέρας – διαιθυλεθέρας - οξικό οξύ (90:10:1). Ο διαλύτης επιλέγεται με βάση την πολικότητα του δείγματος, στην περίπτωση που εξετάζουμε έχουμε άπολο δείγμα και έτσι χρησιμοποιήθηκε και άπολος διαλύτης.

Στην παρακάτω εικόνα ακολουθεί η πλάκα της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας, τα δείγματα τα οποία επιλέχθηκαν και οι θέσεις τους ήταν:

- Θέση 1^η : ελαιόλαδο (τριγλυκερίδια και κάποια ελεύθερα λιπαρά οξέα)
- Θέση 2^η : τριολείνη (καθαρό τριγλυκερίδιο)
- Θέση 3^η : βεχενική αλκοόλη
- Θέση 4^η : πρότυπος κηρός (behenyl oleit)
- Θέση 5^η : πρώτο δείγμα κηρού στις 5 ώρες
- Θέση 6^η : πρώτο δείγμα στις 24 ώρες
- Θέση 7^η : δεύτερο δείγμα στις 5 ώρες
- Θέση 8^η : δεύτερο δείγμα στις 24 ώρες



Εικόνα 3.2.1-1: Πλάκα χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας

Ο διαχωρισμός των συστατικών/ταυτοποίηση των ενώσεων πραγματοποιείται μετρώντας την τιμή του χρόνου καθυστέρησης (Retardation factor ή R_f). Περιμένουμε όπως και πράγματι συνέβη πιο χαμηλά στην πλάκα λόγω μεγαλύτερης πολικότητας να μετακινηθούν τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, αμέσως μετά η αλκοόλη, τα τριγλυκερίδια και τέλος πιο ψηλά οι κηροί εστέρων. Τα τέσσερα δείγματα του κηρού εστέρα τα οποία βρίσκονται στις θέσεις 5 έως και 8 έχουν μετακινηθεί στην ίδια θέση και δίνουν σχεδόν πανομοιότυπα στίγματα με το πρότυπο δείγμα κηρού της τέταρτης θέσης επιβεβαιώνοντας έτσι την επιτυχή δημιουργία του κηρού και στις τέσσερις περιπτώσεις, τόσο στις 24 ώρες όσο και στις 5 ώρες της μετεστεροποίησης. Η ταυτοποίηση επιβεβαιώνεται και από τον χρόνο καθυστέρησης ο οποίος δίνεται από

την απόσταση που έχει διανύσει η ουσία προς την απόσταση που έχει διανύσει ο διαλύτης (8cm):

$$R_{f4}=4,8/8 \text{ (πρότυπος κηρός)}, \quad R_{f5}=4,85/8, \quad R_{f6}=4,9/8, \quad R_{f7}=4,95/8, \quad R_{f8}=4,9/8$$

Τέλος, και στα τέσσερα δείγματα του κηρού της μετεστεροποίησης παρατηρούνται στίγματα αλκοόλης και επιπλέον στο δεύτερο δείγμα στις πέντε ώρες αντίδρασης, στην 7^η θέση, παρατηρείται και στίγμα τριγλυκεριδίων που σημαίνει ότι κάποια μικρή ποσότητα δεν μετεστεροποιήθηκε. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του εστέρα ακολουθεί πιο κάτω έτσι όπως υπολογίστηκε με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας[66].

3.2.2 Ποσοτικός προσδιορισμός του εστέρα

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του εστέρα από την μετεστεροποίηση του έξτρα παρθένου ελαιολάδου και την βεχενική αλκοόλη υπολογίστηκε με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας και σύμφωνα με την σχέση[66]:

$$\text{Ποσοστιαία ποσότητα κηρού(\%)} = \frac{\text{mmol εστέρα που παράχθηκαν}}{3 * \text{mmol ελαιολάδου που χρησιμοποιήθηκε}} \times 100$$

Για να θεωρηθεί επιτυχής η αντίδραση τα μετεστεροποίησης η ποσοστιαία ποσότητα του κηρού θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 60%. Το ποσοστό του κηρού που παράχθηκε υπολογίστηκε στο **81,08%**. Το ποσοστό αυτό έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία όπου χρησιμοποιήθηκε η βεχενική αλκοόλη και το παλμιτικό έλαιο με χρήση του ενζύμου Novozyme 435 και ήταν 81,6% [57].

3.3 Χημικές ιδιότητες των κηρών

Οι ιδιότητες του κηρού εστέρα που παράχθηκε με μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων και βεχενικής αλκοόλης υπολογίστηκαν και συγκρίθηκαν με τις ιδιότητες των εμπορικών φυτικών κηρών (καρναουβικός, καντελιλικός και κηρός από πίτυρα

ρυζιού). Τα χημικά αυτά χαρακτηριστικά είναι ο αριθμός οξύτητας, ο αριθμός ιωδίου και ο αριθμός σαπωνοποίησης.

Ο αριθμός οξύτητας εκφράζεται ως τα mg του υδροξειδίου του καλίου που απαιτούνται για την εξουδετέρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων που περιέχει 1g λιπαρής ύλης. Ο αριθμός ιωδίου εκφράζεται ως τα g του ιωδίου που απαιτούνται για να κορεσθούν 100g δείγματος. Ο αριθμός σαπωνοποίησης εκφράζει τα mg του υδροξειδίου του καλίου που απαιτούνται για να εξουδετερώσουν (σαπωνοποιήσουν) τα λιπαρά οξέα που προκύπτουν από την πλήρη υδρόλυση 1g λιπαρής ύλης.

Ακολουθεί πίνακας με τις ιδιότητες του κηρού εστέρα όπως αυτές υπολογίστηκαν και των εμπορικών φυτικών κηρών (CLX, CRX, RBX) όπως αυτές προκύπτουν από την βιβλιογραφία.

Κηροί Ιδιότητες	CLX	RBX	CRX	Βεχενικός εστέρας
Αριθμός οξύτητας (mg KOH/g)	12-22	3-10	2-8	0,47±0,001
Αριθμός Ιωδίου (g ιωδίου/100g)	14-27	8-16	5-14	28,46±0,87
Αριθμός σαπωνοποίησης (mg KOH/g)	45-70	80-90	78-95	97,9±1,41

Πίνακας 3.3-1. Χημικές ιδιότητες των κηρών

Ο αριθμός οξύτητας αποτελεί μέτρο της παρουσίας των ελεύθερων λιπαρών οξέων στον κηρό. Αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους ποιότητας, υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα θεωρείται μειονέκτημα καθώς επηρεάζει την οξειδωτική σταθερότητα της ένωσης και ενισχύει την τάγγιση. Όσο μικρότερος είναι ο αριθμός οξύτητας τόσο καλύτερη η ποιότητα των ελαιοπηκτωμάτων που θα δημιουργηθούν. Ο κηρός εστέρας παρουσιάζει αρκετά χαμηλότερη οξύτητα συγκριτικά με τους φυτικούς κηρούς, 0,47mg KOH/g. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία

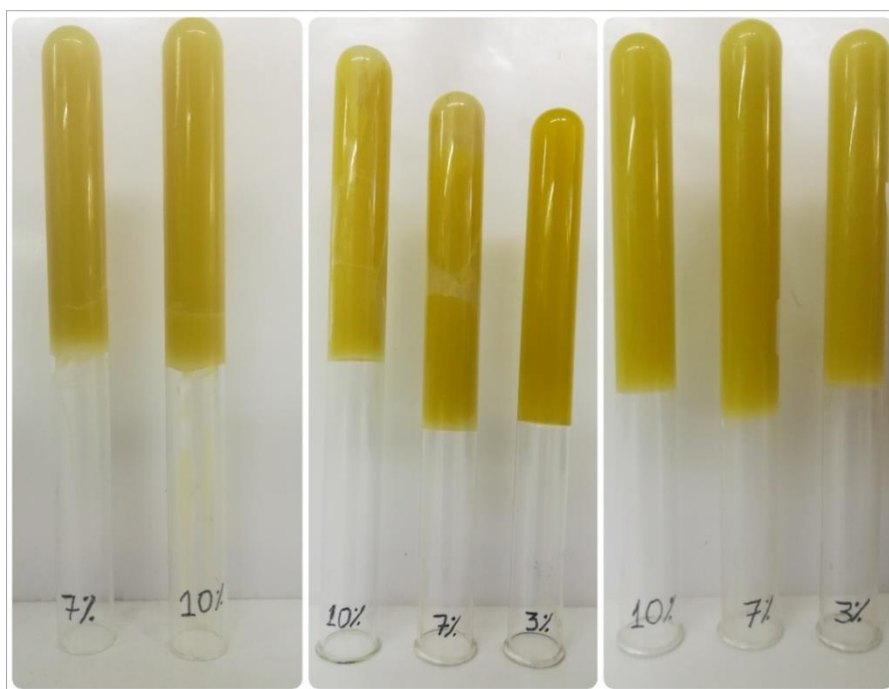
οι RBX και CRX παρουσιάζουν παρόμοια τιμή οξύτητας, ενώ ο καντελιλλικός κηρός έχει τον μεγαλύτερο αριθμό οξύτητας συγκριτικά με όλους τους υπόλοιπους κηρούς[66,74].

Ο αριθμός ιωδίου είναι μέτρο της παρουσίας ακόρεστων ενώσεων σε μία λιπαρή ύλη. Είναι ένδειξη του αριθμού των διπλών δεσμών στο δείγμα καθώς το ιώδιο προσλαμβάνεται αποκλειστικά στους διπλούς δεσμούς. Έτσι όσο υψηλότερος ο αριθμός ιωδίου τόσο μεγαλύτερος ο βαθμός ακορεστότητας μιας λιπαρής ύλης δηλαδή περισσότεροι διπλοί δεσμοί στην ένωση. Μεγαλύτερο αριθμό ιωδίου έχει ο κηρός εστέρα και κατά συνέπεια περισσότερους διπλούς δεσμούς στην ένωσή του, ακολουθεί ο καντελιλλικός κηρός και τέλος τον μικρότερο αριθμό ιωδίου έχουν ο καρναουβικός κηρός και ο κηρός από πίτυρα ρυζιού με παρόμοιες τιμές[75-77]. Ο βαθμός ακορεστότητας είναι σημαντικός παράγοντας σε ότι αφορά την διατροφική αξία καθώς στόχος είναι η μείωση της κατανάλωσης κορεσμένων λιπαρών και η αύξηση κατανάλωσης πολυακόρεστων λιπαρών.

Ο αριθμός σαπωνοποίησης είναι δείκτης του μέσου μοριακού βάρους των λιπαρών οξέων που περιέχει μία λιπαρή ύλη. Είναι αντιστρόφως ανάλογος του μέσου μοριακού βάρους των λιπαρών οξέων που υπάρχουν στην λιπαρή ύλη. Ο αριθμός σαπωνοποίησης δείχνει αν ο κηρός περιέχει μικρότερες ή μεγαλύτερες ανθρακικές αλυσίδες από άλλους κηρούς. Οι κηροί οι οποίοι αποτελούνται από μακριές αλυσίδες λιπαρών οξέων έχουν μικρότερο αριθμό σαπωνοποίησης από τους κηρούς που περιέχουν μικρότερες ανθρακικές αλυσίδες λιπαρών οξέων και κατά συνέπεια μεγαλύτερο αριθμό σαπωνοποίησης. Ο κηρός εστέρα έχει το μικρότερο μέσο μοριακό βάρος λιπαρών οξέων συγκριτικά με τους φυτικούς κηρούς. Ακολουθούν οι κηρός από πίτυρα ρυζιού και ο καρναουβικός κηρός και τέλος ο καντελιλλικός κηρός ο οποίος περιέχει λιπαρά οξέα με μεγαλύτερες ανθρακικές αλυσίδες συγκριτικά με τους υπόλοιπους κηρούς – μικρότερο αριθμό σαπωνοποίησης. Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των συστατικών των κηρών αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την ικανότητα πηκτωματοποίησης. Κηροί με μεγαλύτερο μήκος ανθρακικής αλυσίδας λιπαρών οξέων έχουν καλύτερη ικανότητα πηκτωματοποίησης συγκριτικά με τους κηρούς με μικρότερες ανθρακικές αλυσίδες και γεγονός που υποδηλώνει ότι τα ελαιοπηκτώματα από κηρούς εστέρων είναι τα πιο αδύναμα συγκριτικά με τα υπόλοιπα από τους φυτικούς κηρούς[76,77].

3.4 Παρασκευή ελαιοπηκτωμάτων από φυτικούς κηρούς και κηρούς εστέρων

Για την παρασκευή των ελαιοπηκτωμάτων χρησιμοποιήθηκε έξτρα παρθένο ελαιόλαδο και ως ελαιοπηκτωματοποιητές φυτικοί εμπορικοί κηροί και κηροί εστέρα που παρήχθησαν εργαστηριακά. Οι φυτικοί κηροί οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο καντελλιλικός κηρός, ο κηρός από πίτυρα ρυζιού και ο καρναουβικός κηρός σε συγκεντρώσεις 3%, 7% και 10% w/w. Ο δύο κηροί εστέρα ο οποίος παρασκευάστηκαν ο πρώτος από ελαιόλαδο και κετυλική αλκοόλη και ο δεύτερος από βεχενική αλκοόλη και ελαιόλαδο σε συγκεντρώσεις 3%, 7%, 10%, 15% και 20% w/w. Για τη διερεύνηση της επιτυχούς δημιουργίας των ελαιοπηκτωμάτων όσο τα μίγματα ελαιολάδου-κηρού ήταν ακόμα τηγμένα τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες και αφέθηκαν ολονύκτια σε θερμοκρασία δωματίου. Την επόμενη ημέρα οι δοκιμαστικοί σωλήνες αναποδογυρίστηκαν και στις συγκεντρώσεις στις οποίες δεν παρατηρήθηκε ροή μέσα στους αναποδογυρισμένους δοκιμαστικούς σωλήνες με την επίδραση της βαρύτητας θεωρούνταν επιτυχής η δημιουργία των ελαιοπηκτωμάτων. Τα ελαιοπηκτώματα τα οποία δεν δημιουργήθηκαν, σε αυτά δηλαδή στα οποία εμφανίστηκε ροή μέσα στους δοκιμαστικούς σωλήνες, ήταν ο καρναουβικός κηρός σε συγκέντρωση 3%, ο κηρός εστέρα από κετυλική αλκοόλη σε όλες τις συγκεντρώσεις και ο κηρός εστέρα από βεχενική αλκοόλη σε συγκεντρώσεις 3%, 7% και 10%. Για το λόγο το ότι δεν δημιουργήθηκαν ελαιοπηκτώματα για τους βεχενικούς κηρούς εστέρα σε συγκεντρώσεις από 3% έως 10%, μελετήθηκαν σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες, 15% και 20%. Σε όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις οι ελαιοπηκτωματοποιητές κατάφεραν να προσδώσουν δομή στο υγρό έλαιο η οποία ομοιάζει με στερεό δημιουργώντας αδιαφανή ελαιοπηκτώματα[71]. Ακολουθεί οπτική απεικόνιση των ελαιοπηκτωμάτων που τελικώς σχηματίστηκαν.



Εικόνα 3.4-1. Ελαιοπηκτώματα έξτρα παρθένου ελαιολάδου με CRX, CLX και RBX (από αριστερά προς τα δεξιά) στις αναγραφόμενες συγκεντρώσεις



Εικόνα 3.4-2. Ελαιοπηκτώματα από BHX σε συγκεντρώσεις 15% και 20%

3.5 Μορφολογικά χαρακτηριστικά των ελαιοπηκτωμάτων

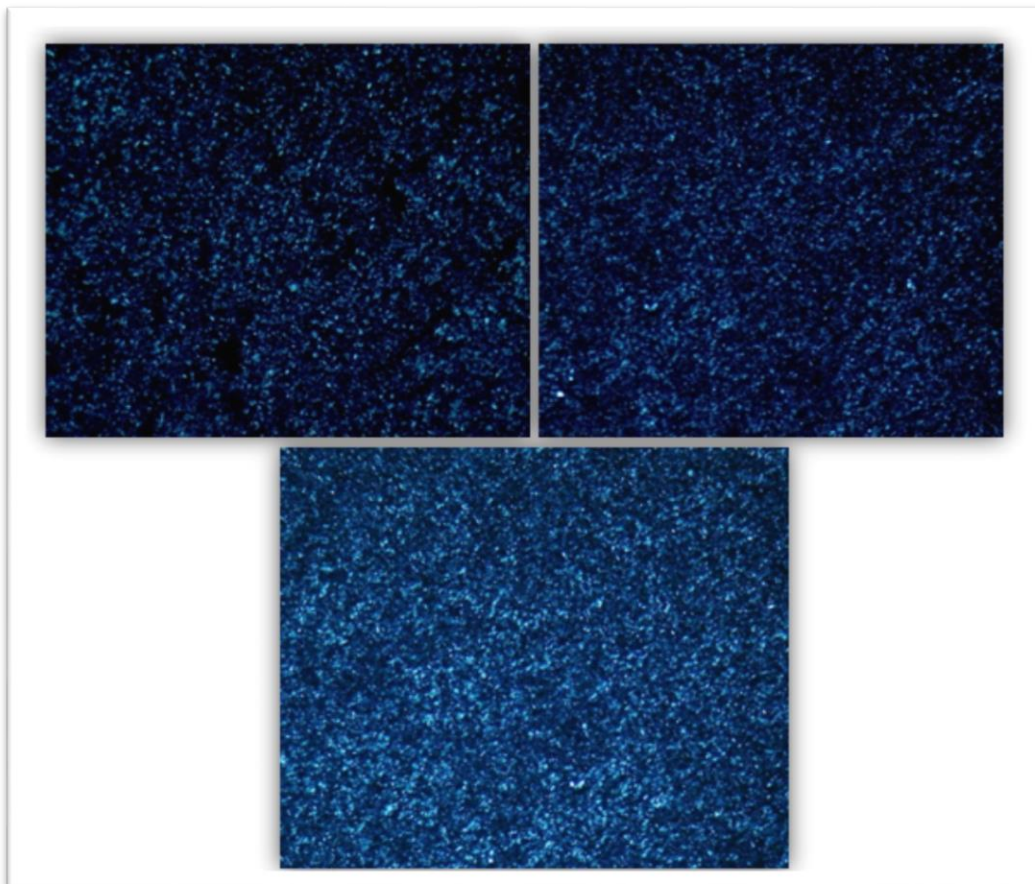
Η μορφολογία και η οργάνωση του τρισδιάστατου δικτύου των κρυστάλλων των ελαιοπηκτωμάτων καθορίζεται κυρίως από τη χημική σύσταση των κηρών αλλά και την συγκέντρωση στην οποία βρίσκονται. Το μέγεθος και το σχήμα της κρυσταλλικής δομής ποικίλει ανάλογα με τη χημική σύσταση των πηκτωματοποιητών και είναι ξεχωριστό για κάθε κηρό. Οι κρύσταλλοι ακινητοποιούν και παγιδεύουν την υγρή φάση του ελαίου μέσα σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Στα συστήματα τροφίμων η οργάνωση της μικροδομής της στερεής φάσης και η αλληλεπίδρασή της με την υγρή φάση καθορίζει το μεγαλύτερο μέρος της ρεολογίας, της υφής και της ικανότητας δέσμευσης του ελαίου όπως θα δούμε και στα παρακάτω υποκεφάλαια[36-38].

Στην Εικ.3.5-1 αντικατοπτρίζονται οι μικρογραφίες από την τεχνική μικροσκοπίας πολωμένου φωτός για την περίπτωση του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε 3, 7 και 10wt% καντελιλλικός κηρός. Οι κρύσταλλοι των ελαιοπηκτωμάτων με καντελιλλικό κηρό έχουν την μορφή μικρών ράβδων ή αλλιώς μοιάζουν με κόκκους δημιουργώντας ένα πυκνό τρισδιάστατο δίκτυο[33]. Οι κρύσταλλοι είναι ομοιόμορφα κατανεμημένοι στο χώρο με μικρή χωρική παραμόρφωση, ακινητοποιώντας έτσι αποτελεσματικά τη φάση του ελαίου μέσα στο δίκτυο.

Η δομή αυτή θεωρείται ιδανική για την αποτελεσματική ακινητοποίηση της φάσης - του ελαίου. Το τρισδιάστατο δίκτυο των ελαιοπηκτωμάτων με CLX χαρακτηρίζεται από μικρούς κρυστάλλους, ομοιόμορφη κατανομή της μάζας και μικρή χωρική παραμόρφωση με αποτέλεσμα μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια στερεών που οδηγεί σε μικρότερους ή και λιγότερους πόρους (κενά) όπου αποτελεσματικά παγιδεύεται η υγρή φάση[36].

Ο σχηματισμός τέτοιων κρυσταλλικών σωματιδίων με CLX αποδίδεται στη χημική τους σύσταση, στο υψηλό ποσοστό γραμμικών υδρογονανθράκων, περίπου 73%[79]. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του κηρού το δίκτυο το οποίο σχηματίζεται γίνεται πιο συνεκτικό καθώς αυξάνονται τα διαθέσιμα στερεά συστατικά για τη δημιουργία των κρυστάλλων. Με βάση τα όσα ειπώθηκαν για την μορφολογία του τρισδιάστατου δικτύου των ελαιοπηκτωμάτων με CLX περιμένει κανείς τα ελαιοπηκτώματα αυτά να χαρακτηρίζονται από υψηλή σταθερότητα και

εξαιρετική ικανότητα δέσμευσης του ελαίου. Στην εικόνα 3.5-1 παρουσιάζεται η μορφολογία των ελαιοπηκτωμάτων με τον καντελιλλικό κηρό.

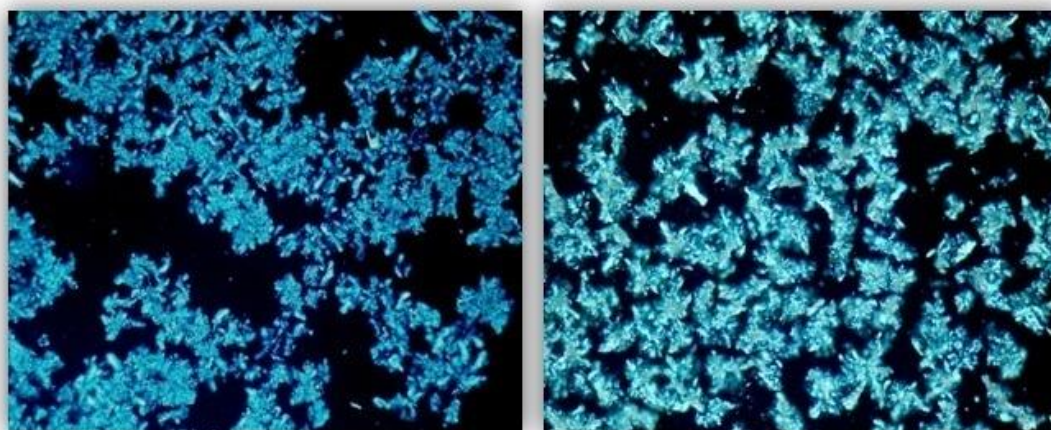


Εικόνα 3.5-1. Μορφολογία κρυστάλλων για ελαιοπηκτώματα με 3, 7 και 10% καντελιλλικό κηρό

Στην Εικ.3.5-2 αντικατοπτρίζονται οι μικρογραφίες για την περίπτωση των δειγμάτων με 7% και 10% w/w καρναουβικού κηρού. Το σχήμα των κρυστάλλων είναι τύπου νιφάδες χιονιού ή αλλιώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ομοιάζουν με σχήμα δένδρου[78,35,28], παρουσιάζοντας μεγαλύτερη διάμετρο από αυτούς του καντελιλλικού κηρού. Στην περίπτωση αυτή των ελαιοπηκτωμάτων οι κρύσταλλοι δημιουργούν συναθροίσματα αφήνοντας μεγάλους κενούς χώρους οι οποίοι καλύπτονται από το έλαιο. Επιπλέον παρατηρείται ότι στην περίπτωση του δείγματος με 7wt% κηρό δεν έχει δημιουργηθεί ένα καλά δεμένο δίκτυο μεταξύ των κρυστάλλων. Ωστόσο καθώς αυξάνεται το ποσοστό του κηρού από 7 σε 10wt%

μπορεί να ειπωθεί ότι το δίκτυο των κρυστάλλων γίνεται πιο συνεκτικό λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας στερεών συστατικών, αλλά δεν παρουσιάζει τη συνεκτικότητα του δικτύου που παρουσιάζουν τα δείγματα με καντελιλικό κηρό, με την ομοιόμορφη κατανομή της μάζας.

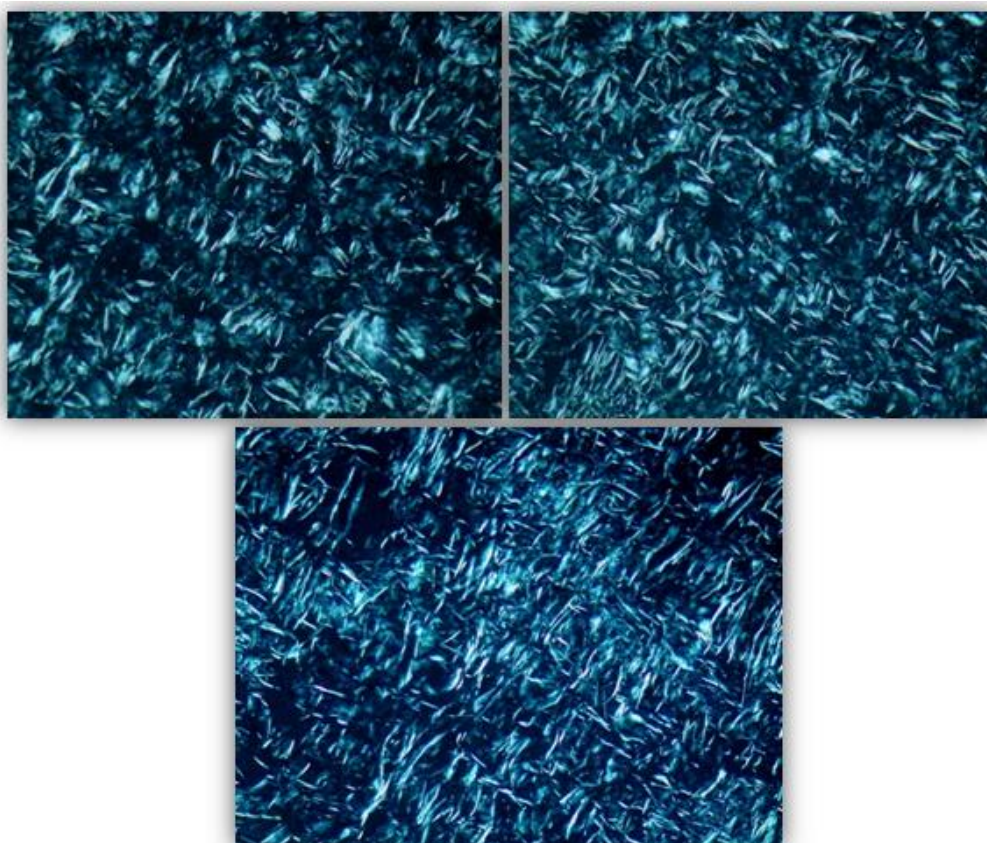
Στην περίπτωση αυτή του καρναουβικού κηρού οι κρύσταλλοι φαίνονται στιβαγμένοι μεταξύ τους σε μεγάλα συναθροίσματα, αφήνοντας μεγάλους κενούς χώρους που καλύπτονται από το έλαιο και επομένως απαιτείται ένα μεγαλύτερο κλάσμα μάζας για την πηκτωματοποίησή του[79,35]. Αυτό μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα το διαχωρισμό των φάσεων που μπορεί να προκληθεί από τη συστολή της κρυσταλλικής φάσης, λόγω της συσσωμάτωσης[79]. Σε αυτό οφείλεται το ότι δεν δημιουργήθηκαν ελαιοπηκτώματα με καρναουβικό κηρό σε συγκέντρωση 3%, καθώς δεν κατάφερε το δίκτυο να συγκρατήσει επαρκώς τη φάση του ελαιολάδου όπως φαίνεται από τα μαύρα κενά στις μικρογραφίες που ακολουθούν.



Εικόνα 3.5-2. Μορφολογία κρυστάλλων για ελαιοπηκτώματα με 7 και 10% καρναουβικό κηρό

Στην Εικ.3.5-3 δίνονται τα αποτελέσματα της μορφολογίας των κρυστάλλων για τα δείγμα που παρασκευάστηκαν με 3, 7 και 10wt% κηρό από πίτυρα ρυζιού. Οι κρύσταλλοι των ελαιοπηκτωμάτων με κηρό από πίτυρα ρυζιού έχουν σχήμα παρόμοιο με αυτό βελόνας ή βέργας[79,28,38]. Οι διαστάσεις των κρυστάλλων είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με τους προηγούμενους κηρούς δημιουργώντας ένα τρισδιάστατο πυκνό ινώδες δίκτυο με ομοιόμορφη κατανομή της μάζας, μικρή χωρική παραμόρφωση και μικρούς πόρους όπως φαίνεται στην εικόνα

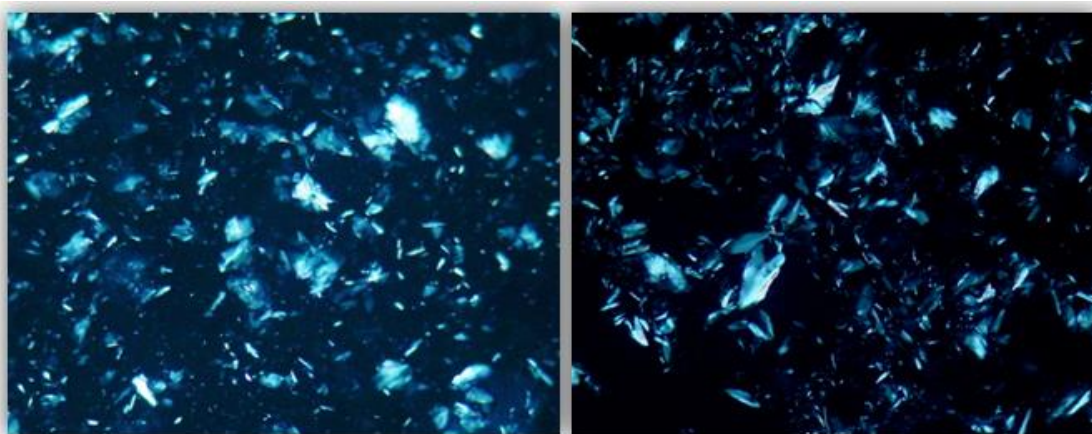
παρακάτω[28,38]. Η δημιουργία αυτού του ινώδους δικτύου αποδίδεται στη χημική σύσταση του κηρού όπου αποτελείται κυρίως από εστέρες και μπορεί να χαρακτηριστεί ως μονοσυστατικός κηρός, με το ποσοστό να ανέρχεται στο 93%[79]. Σύμφωνα με την Blake και την ομάδα της[33] η ινώδης αυτή μορφολογία που χαρακτηρίζει των κηρό θεωρείται πως ευθύνεται για την υψηλή αποτελεσματικότητα του στο να δημιουργεί ελαιοπηκτώματα σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις ακόμα και σε 1% w/w, εξαιτίας της μεγάλης διαθέσιμης επιφάνειας των κρυστάλλων να αλληλεπιδράσει με την υγρή φάση του ελαίου[38]. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του κηρού το δίκτυο γίνεται πιο συνεκτικό και το μέγεθος των κρυστάλλων αυξάνεται εμφανώς όπως θα δούμε στην εικόνα που ακολουθεί[33].



Εικόνα 3.5-3. Μορφολογία κρυστάλλων για ελαιοπηκτώματα με 3, 7 και 10% κηρό από πίτυρα ρυζιού

Στην Εικ.3.5-4 αντικατοπτρίζονται οι μικρογραφίες για τα δείγματα με 15 και 20wt% κηρό από τριγλυκερίδια και βεχενική αλκοόλη. Και στις δύο συγκεντρώσεις η οργάνωση του τρισδιάστατου δικτύου φαίνεται να μην παρουσιάζει συνεκτικότητα

και πυκνότητα όπως παρατηρείται από τα μαύρα κενά, κενοί χώροι οι οποίοι καλύπτονται από τη φάση του ελαίου. Οι κρύσταλλοι αυτοί δεν έχουν κανένα κοινό σημείο αναφοράς με αυτούς του καντελιλικού κηρού και του κηρού από πίτυρα ρυζιού. Σε ότι αφορά το σχήμα και το μέγεθος των κρυστάλλων παρουσιάζεται μεγάλη ανομοιομορφία, ορισμένοι κρύσταλλοι μοιάζουν με ράβδους/βελόνες και άλλοι ομοιάζουν με φύλλα φυτών σε διάφορα μεγέθη. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του κηρού από 15% σε 20% φαίνεται να επηρεάζεται ελαφρώς ο μορφολογικός χαρακτήρας των ελαιοπηκτωμάτων. Φαίνεται οι κρύσταλλοι να είναι περισσότεροι και λίγο μεγαλύτεροι. Τέτοιες δομές δεν συνίστανται για αποτελεσματική αλληλεπίδραση και παγίδευση του ελαίου με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ασθενή και ασταθή ελαιοπηκτώματα και στις δύο συγκεντρώσεις[28].



Εικόνα 3.5.4. Μορφολογία κρυστάλλων για ελαιοπηκτώματα με 10 και 15% BHX.

Συμπερασματικά πιο συνεκτική δομή στο τρισδιάστατο δίκτυο των κρυστάλλων παρουσιάζεται στα ελαιοπηκτώματα με καντελιλικό κηρό που σημαίνει ότι ο καντελιλικός κηρός αποτελεί έναν πολύ καλό πηκτωματοποιητή της υγρής φάσης του ελαίου. Ακολουθούν τα ελαιοπηκτώματα από κηρό πιτύρων ρυζιού καθώς δημιουργούν ένα αρκετά δεμένο-πυκνό ινώδες τρισδιάστατο δίκτυο. Ακολουθούν τα ελαιοπηκτώματα με καρναουβικό κηρό με μεγάλη διαφορά από τα προηγούμενα εξαιτίας της στοιβαξης και της συσσωμάτωσης των κρυστάλλων αφήνοντας μεγάλους κενούς χώρους και τέλος τα ελαιοπηκτώματα κηρού εστέρα από βεχενική αλκοόλη για τα οποία χρειάζεται ενδελεχής μελέτη για την βελτιστοποίηση αυτών των ασταθών και ασθενών ελαιοπηκτωμάτων.

3.6 Ικανότητα δέσμευσης του ελαίου

Η ικανότητα δέσμευσης του ελαίου αποτελεί ίσως τον πιο σημαντικό δείκτη για την σταθερότητα των ελαιοπηκτωμάτων. Αποτελεί σημαντική παράμετρο για την υφή αλλά και την δυνατότητα επάλειψής τους σε περίπτωση χρήσης τους ως προϊόντα επάλειψης. Υπολογίστηκε η ικανότητα δέσμευσης του ελαίου από τα ελαιοπηκτώματα με τη μέθοδο της φυγοκέντρωσης για τους φυτικούς κηρούς σε συγκεντρώσεις 3,7 και 10% και για τον βεχενικό κηρό σε συγκεντρώσεις 15% και 20%[70]. Τα αποτελέσματα ακολουθούν στον παρακάτω πίνακα:

Ελαιοπηκτώματα	OBC
CRX 7%	80,02 ± 0,122
CRX 10%	81,74 ± 0,032
CLX 3%	98,7 ± 0,375
CLX 7%	99,2 ± 0,135
CLX 10%	99,55 ± 0,001
RBX 3%	91,86 ± 1,054
RBX 7%	92,46 ± 0,19
RBX 10%	93,02 ± 0,87
BHX 15%	45,46 ± 0,16
BHX 20%	50,78 ± 1,91

Πίνακας 3.6. Ποσοστό συγκράτησης του ελαίου στα δείγματα των ελαιοπηκτωμάτων

Τα ελαιοπηκτώματα με καντελιλλικό κηρό εμφανίζουν εξαιρετική ικανότητα δέσμευσης του λαδιού σε ποσοστό μεγαλύτερο από 98% ακόμα και σε συγκέντρωση 3%, εμφανίζοντας την μεγαλύτερη ικανότητα παγίδευσης του ελαίου. Ακολουθούν τα ελαιοπηκτώματα με κηρό από πίτυρα ρυζιού με ποσοστό δέσμευσης από 91,8% έως 93% σε συγκεντρώσεις 3% και 10% αντίστοιχα. Από τους φυτικούς κηρούς την μικρότερη ικανότητα δέσμευσης την παρουσιάζει ο καρναουβικός κηρός με ποσοστά 80% για συγκέντρωση 7% και 81,7% για συγκέντρωση 10%. Σε ότι αφορά τους κηρούς εστέρων από την βεχενική αλκοόλη και της τριακυλγλυκερόλες τα αποτελέσματα δεν είναι καθόλου ικανοποιητικά και δεν μοιάζουν καθόλου με αυτά των φυτικών κηρών. Για τα ελαιοπηκτώματα σε συγκέντρωση κηρού 15% η

ικανότητα δέσμευσης του ελαίου ανέρχεται σε ποσοστό μόλις 45,4%, κατάφερε δηλαδή ο κηρός να συγκρατήσει μικρότερη από τη μισή ποσότητα του ελαίου και για συγκέντρωση κηρού 20% σε μόλις 50,78%. Όπως γίνεται αντιληπτό τα δύο αυτά αποτελέσματα ωθούν μελέτες για βελτιστοποίηση αυτών των ελαιοπηκτωμάτων.

Η ικανότητα συγκράτησης του ελαίου από το σύστημα εξαρτάται κυρίως από δύο παράγοντες, την ποσότητα των πηκτωματοποιητών και τη μορφολογία του τρισδιάστατου δικτύου των ελαιοπηκτωμάτων.

Η ικανότητα δέσμευσης του ελαίου όπως προαναφέρθηκε φαίνεται να συνδέεται με το ποσότητα του κηρού στα ελαιοπηκτώματα. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του κηρού στα ελαιοπηκτώματα από 3% ως 10%, τόσο αυξάνεται η ικανότητα συγκράτησης του ελαίου στο σύστημα. Όσο η ποσότητα των στερεών αυξάνεται, η ποσότητα του λαδιού που δεσμεύεται ισχυρά αυξάνεται επίσης, καθώς όσο μεγαλύτερη η ποσότητα των στερεών συστατικών τόσο μεγαλύτερη και η διαθέσιμη επιφάνεια στην οποία μπορεί να προσροφάτε το λάδι.

Επιπλέον παράμετροι από τις οποίες εξαρτάται και επηρεάζεται η ικανότητα δέσμευσης του ελαίου στο σύστημα των ελαιοπηκτωμάτων είναι η οργάνωση της τρισδιάστατης κρυσταλλικής δομής κυρίως το μέγεθος και το σχήμα των κρυστάλλων, η κατανομή της μάζας και το πορώδες.

Τα ελαιοπηκτώματα τα οποία περιέχουν καντελιλλικό κηρό εμφανίζουν την μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης του ελαίου. Το τρισδιάστατο δίκτυο των ελαιοπηκτωμάτων με καντελιλλικό κηρό παρουσιάζει την μεγαλύτερη ομοιόμορφη κατανομή της μάζας και τη μικρότερη χωρική παραμόρφωση γεγονός όπως είδαμε στο παραπάνω υποκεφάλαιο το οποίο μειώνει τη ποσότητα του λαδιού που απελευθερώνεται. Ομοιόμορφη κατανομή της μάζας έχει σαν αποτέλεσμα μικρότερους κενούς χώρους (μικρότερους πόρους) οι οποίοι καλύπτονται από λάδι και μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια στερεών η οποία παγιδεύει αποτελεσματικά τη φάση του ελαίου[38].

Σε ότι αφορά τη μικροδομή των ελαιοπηκτωμάτων με κηρό από πίτυρα ρυζιού το πυκνό ινώδες τρισδιάστατο δίκτυο το οποίο σχηματίζεται με μικρή χωρική παραμόρφωση και ελάχιστους κενούς χώρους έχει σαν αποτέλεσμα την ικανότητα

δέσμευσης του ελαίου να ανέρχεται στο αξιοσημείωτο ποσοστό από 91,8% έως 93% σε συγκέντρωση κηρού 3% και 10% αντίστοιχα[55].

Την μικρότερη ικανότητα δέσμευσης του ελαίου των ελαιοπηκτωμάτων με φυτικούς κηρούς παρουσιάζουν τα ελαιοπηκτώματα με καρναουβικό κηρό εξαιτίας της τρισδιάστατης δομής τους η οποία διαφέρει από αυτή των άλλων δύο φυτικών κηρών. Στην μικροδομή του ελαιοπηκτώματος με καρναουβικό κηρό δημιουργούνται μεγάλοι κενοί χώροι και το σύστημα χαρακτηρίζεται από μεγάλη χωρική παραμόρφωση καθώς οι κρύσταλλοι στοιβάζονται μεταξύ τους σε συναθροίσματα. Μεγάλοι κενοί χώροι σημαίνει κατ' επέκταση λιγότερα στερεά και μικρότερη διαθέσιμη επιφάνεια ώστε να καταφέρει το λάδι να απορροφηθεί επαρκώς.

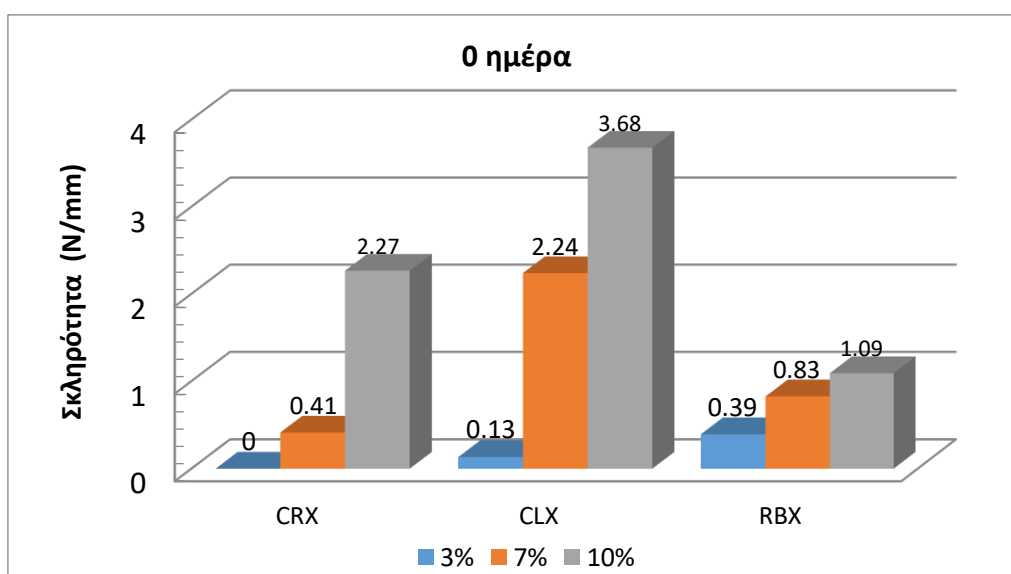
3.7 Χαρακτηριστικά της υφής

Η παράμετρος υφής των ελαιοπηκτωμάτων, σταθερότητα – σκληρότητα, μετρήθηκε με έναν αναλυτή υφής (texture analyzer). Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία ψυγείου και όταν αφαιρέθηκαν αναλύθηκαν αμέσως. Τα δείγματα των ελαιοπηκτωμάτων μετρήθηκαν κάθε 10 ημέρες κατά τη διάρκεια 30 ημερών αποθήκευσης (1^η ημέρα, 10^η ημέρα, 20^η ημέρα, 30^η ημέρα). Στις παρακάτω υποενότητες θα μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων κατά τη διάρκεια των 30 ημερών αποθήκευσης και η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στην σταθερότητα-σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων σε όλες τις συγκεντρώσεις των διαφορετικών κηρών.

3.7.1 Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων

Στο Γράφημα 3.7.1-1 αντικατοπτρίζεται η επίδραση της συγκέντρωσης των τριών διαφορετικών φυτικών κηρών στη σκληρότητα των δειγμάτων για την 0η ημέρα αποθήκευσης. Και για τους τρεις εξεταζόμενους κηρούς η αύξηση της συγκέντρωσης οδήγησε σε αύξηση της σκληρότητας των ελαιοπηκτωμάτων. Παρατηρείται ότι η

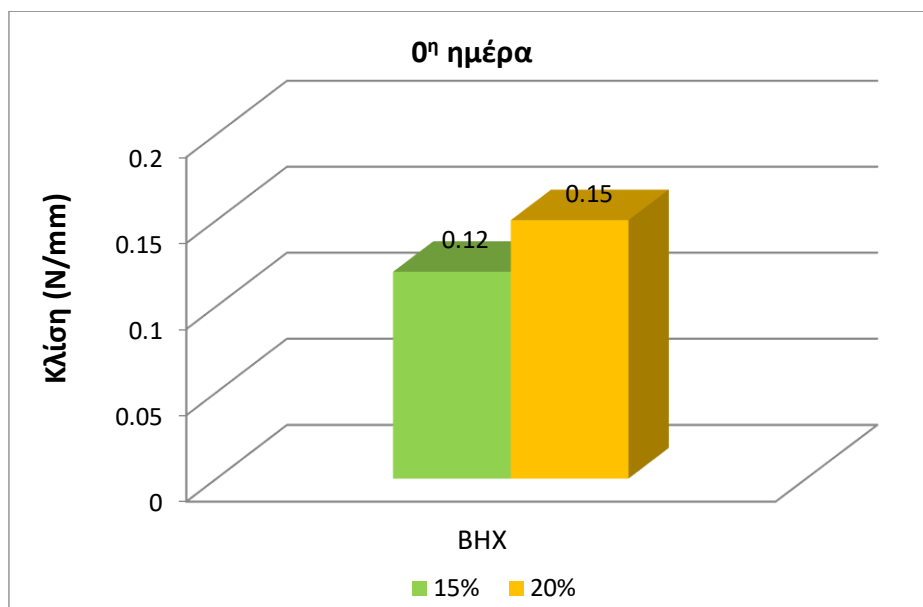
μεγαλύτερη σκληρότητα παρουσιάζεται στα ελαιοπηκτώματα από καντελιλλικό κηρό με τιμές 2,24 και 3,68N/mm σε συγκεντρώσεις 7% και 10% αντίστοιχα. Φαίνεται η επίδραση της συγκέντρωσης να είναι πιο σημαντική για τα ελαιοπηκτώματα από καρναουβικό και καντελιλλικό κηρό καθώς οι τιμές της σταθερότητας από τη μία συγκέντρωση στην άλλη παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη αύξηση σε σύγκριση με τις τιμές των ελαιοπηκτωμάτων με κηρό από πίτυρα ρυζιού για συγκεντρώσεις 3%, 7% και 10% αντίστοιχα. Η μεγαλύτερη αύξηση της σκληρότητας παρουσιάζεται στα ελαιοπηκτώματα με καρναουβικό κηρό από 7% σε 10%, η τιμή της κλίσης αυξήθηκε κατά 1,86N/mm, ενώ για τον καντελιλλικό κηρό και τον κηρό πίτυρου ρυζιού αυξήθηκε κατά 1,44 και 0,26, αντίστοιχα.



Γράφημα 3.7.1-1. Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 0^η ημέρα.

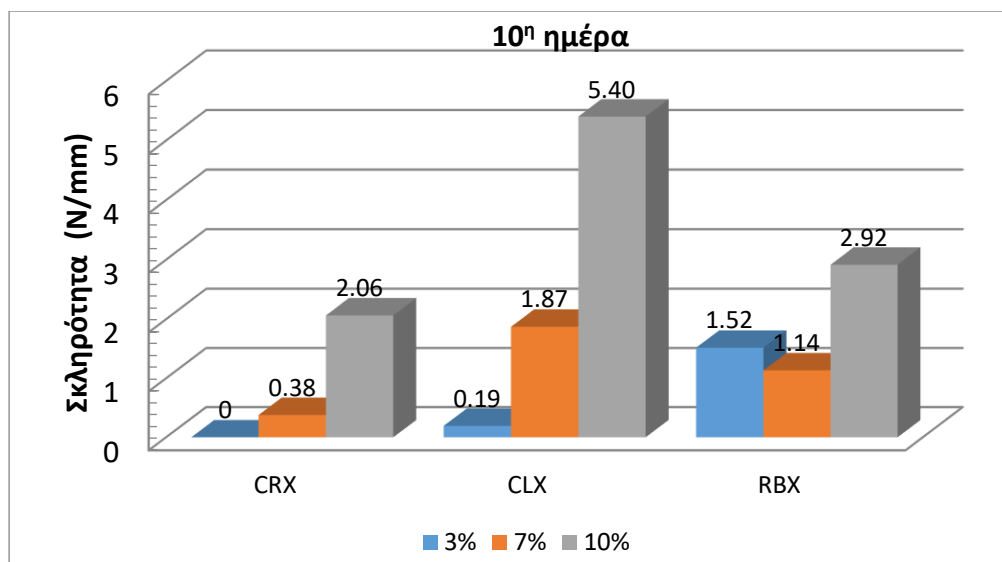
Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του κηρού εστέρα, 15% και 20%, κατά την 0^η ημέρα αποθήκευσης. Η σταθερότητα των ελαιοπηκτωμάτων παρουσιάζεται σχεδόν με την ίδια τιμή και στις δύο συγκεντρώσεις, με μικρή αύξηση της σταθερότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης του κηρού κατά την 0^η ημέρα, γεγονός που σημαίνει ότι ο παράγοντας συγκέντρωση δεν επιδρά σημαντικά στα δείγματα. Οι τιμές της σταθερότητας στα δείγματα με κηρό εστέρα παρουσιάζουν πολύ μικρότερες τιμές συγκριτικά με αυτές των φυτικών κηρών και θα μπορούσαν να συγκριθούν μόνο με την σταθερότητα του

δείγματος με καντελιλλικό κηρό σε συγκέντρωση 3%. Πιο συγκεκριμένα η κλίση, 0,12N/mm και 0,15N/mm σε συγκεντρώσεις κηρού 15% και 20% αντίστοιχα.



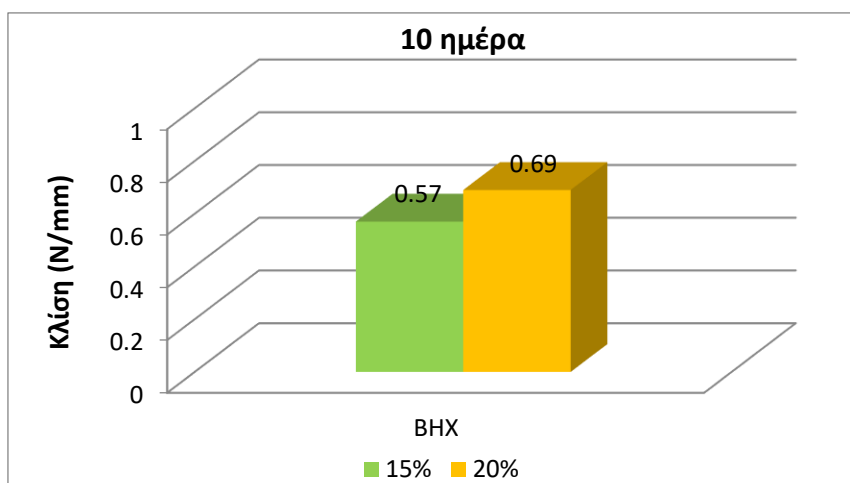
Γράφημα 3.7.2-2 Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 0^η ημέρα.

Στο Γράφημα 3.7.3-3 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης στη σκληρότητα των δειγμάτων την 10^η ημέρα. Και για την 10^η μέρα επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του κηρού αυξάνεται και η σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων. Και σε αυτή τη περίπτωση βλέπουμε ότι τα ελαιοπηκτώματα με καντελιλλικό κηρό παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη σκληρότητα σε σύγκριση με τα ελαιοπηκτώματα με καρναουβικό κηρό και κηρό από πίτυρα ρυζιού σε συγκεντρώσεις 7% και 10%. Η παράμετρος συγκέντρωση και εδώ φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τα ελαιοπηκτώματα από καντελιλλικό και καρναουβικό κηρό, καθώς όσο αυξάνεται η συγκέντρωση η σκληρότητα αυξάνεται σε μεγαλύτερο βαθμό συγκριτικά με τα δείγματα από κηρό πιτύρων ρυζιού. Για τα ελαιοπηκτώματα με κηρό από πίτυρα ρυζιού η τιμή της σκληρότητας είναι περίπου ίδια για συγκεντρώσεις 3% και 7% ενώ διαφοροποιείται μόνο σε συγκέντρωση 10%. Χαρακτηριστική είναι η αύξηση της τιμής της κλίσης στην περίπτωση του καντελιλλικού κηρού σε συγκέντρωση 10%, από 3,68N/mm την 0^η ημέρα σε 5,40N/mm τη 10^η ημέρα.



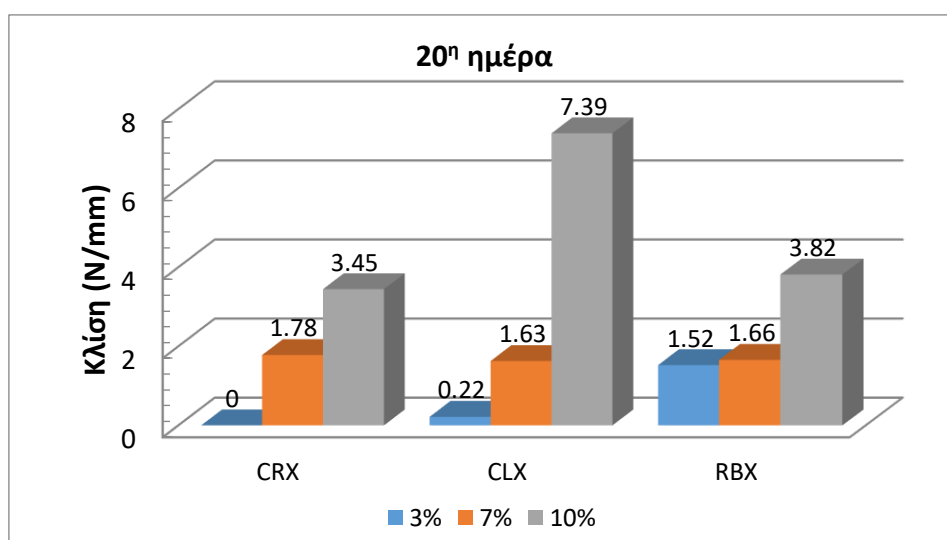
Γράφημα 3.7.4-3 Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 10^η ημέρα.

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του κηρού εστέρα κατά την 10^η ημέρα αποθήκευσης. Η σταθερότητα των ελαιοπηκτωμάτων παρουσιάζει σχεδόν την ίδια τιμή και στις δύο συγκεντρώσεις, με μικρή αύξηση της σταθερότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης του κηρού. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές της κλίσης 0,57N/mm σε συγκέντρωση 15% και 0,69N/mm σε συγκέντρωση κηρού 20%. Οι τιμές της σταθερότητας στα δείγματα με κηρό εστέρα παρουσιάζουν πολύ μικρότερες τιμές συγκριτικά με αυτές των φυτικών κηρών και εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές μόνο από τα δείγματα 7% CRX με κλίση 0,38N/mm και 3% CLX με κλίση 0,19N/mm.



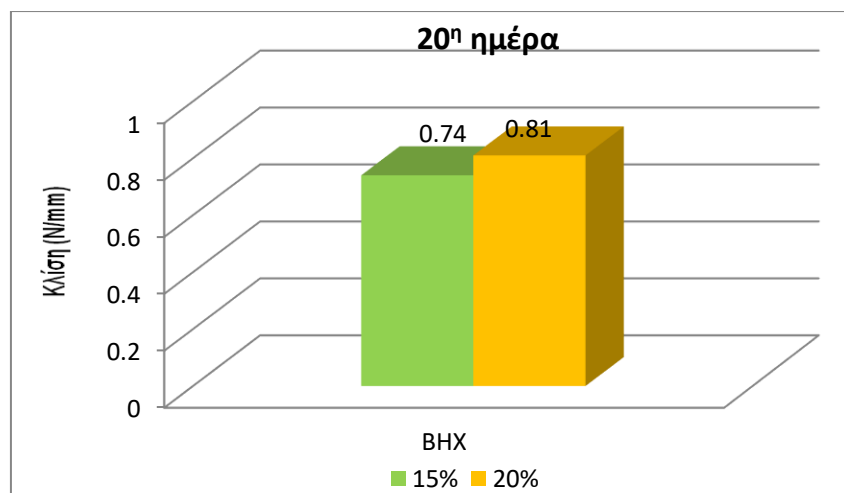
Γράφημα 3.7.5-4 Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 10^η ημέρα

Την 20^η ημέρα, από το Γράφημα 3.7.6-5 παρατηρείται πολύ υψηλότερη τιμή σκληρότητας στην περίπτωση του καντελιλλικού κηρού σε συγκέντρωση 10%, σε σύγκριση με τους άλλους δυο κηρούς. Παρατηρείται επίσης για συγκέντρωση 7% η ίδια περίπου σκληρότητα και για τα τρία δείγματα με τιμές 1,78, 1,63 και 1,66N/mm για τα ελαιοπηκτώματα με CRX, CLX και RBX αντίστοιχα. Για συγκέντρωση 10% παρατηρείται η ίδια περίπου σκληρότητα για τα δείγματα με καρναουβικό και κηρό από πίσυρα με σκληρότητα 3,45 και 3,82N/mm. Τέλος, για τα ελαιοπηκτώματα με κηρό από πίσυρα ρυζιού η τιμή της σκληρότητας είναι περίπου ίδια για συγκεντρώσεις 3% και 7%, με τιμές 1,52 και 1,66N/mm αντίστοιχα, ενώ διαφοροποιείται μόνο σε συγκέντρωση 10% όπως και παραπάνω.



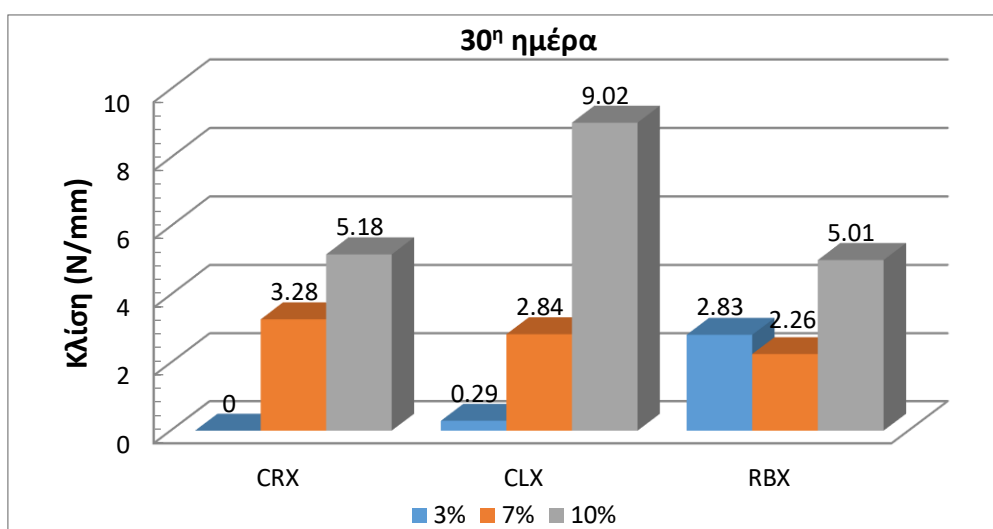
Γράφημα 3.7.7-5. Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 20^η ημέρα.

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του κηρού εστέρα κατά την 20^η ημέρα αποθήκευσης. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις η σταθερότητα των ελαιοπηκτωμάτων παρουσιάζει σχεδόν την ίδια τιμή και στις δύο συγκεντρώσεις, με μικρή αύξηση της σταθερότητας κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του κηρού, που σημαίνει πως και σε αυτή την περίπτωση η συγκέντρωση του κηρού δεν επιδρά σημαντικά στα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές της κλίσης 0,74N/mm σε συγκέντρωση 15% και 0,81N/mm σε συγκέντρωση κηρού 20%. Οι τιμές αυτές της σταθερότητας σε σύγκριση με αυτές των φυτικών κηρών είναι κατά πολύ μικρότερες με εξαίρεση μόνο την τιμή του δείγματος με CLX σε συγκέντρωση 3% με τιμή 0,22N/mm.



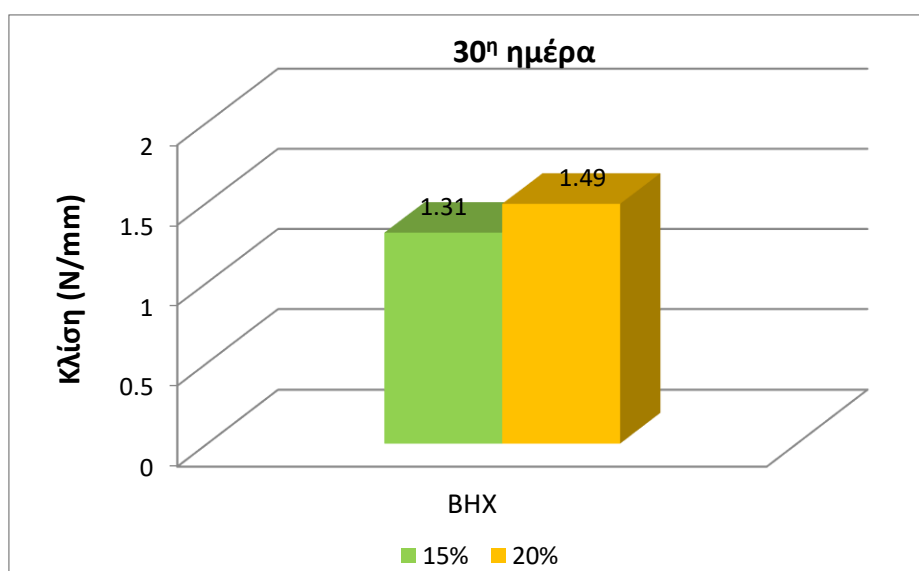
Γράφημα 3.7.8-6 Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 20^η ημέρα

Την 30^η ημέρα, το δείγμα με 10% καντελιλλικό κηρό παρουσιάζει τη μέγιστη σκληρότητα με τιμή κλίσης 9,0 N/mm. Στην περίπτωση του καρναουβικού κηρού και κηρού από πίσυρα ρυζιού συγκέντρωσης 10%, τα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοια τιμή κλίσης περίπου 5.0 N/mm. Και σε αυτή τη περίπτωση, στην 30^η ημέρα αποθήκευσης η σκληρότητα για τα ελαιοπηκτώματα με κηρό από πίσυρα ρυζιού σε συγκεντρώσεις 3% και 7% παρουσιάζουν την ίδια περίπου τιμή σκληρότητας, 2,83 και 2,26N/mm αντίστοιχα.



Γράφημα 3.7.9-7 Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 30^η ημέρα

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του κηρού εστέρα στην σκληρότητα των δειγμάτων κατά την 30^η ημέρα αποθήκευσης. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις η σταθερότητα των ελαιοπηκτωμάτων παρουσιάζει σχεδόν την ίδια τιμή και στις δύο συγκεντρώσεις, με μικρή αύξηση της σταθερότητας κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του κηρού από 15% σε 20%. Γεγονός το οποίο σημαίνει ότι ο παράγοντας συγκέντρωση δεν επιδρά σημαντικά στα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές της κλίσης 1,31N/mm σε συγκέντρωση 15% και 1,49N/mm σε συγκέντρωση κηρού 20%. Οι τιμές αυτές σε σύγκριση με αυτές των φυτικών κηρών είναι κατά πολύ μικρότερες με εξαίρεση μόνο την τιμή του δείγματος με CLX, όπως και σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις, σε συγκέντρωση 3% με τιμή 0,29N/mm.



Γράφημα 3.7.1-8 Επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων, την 30^η ημέρα.

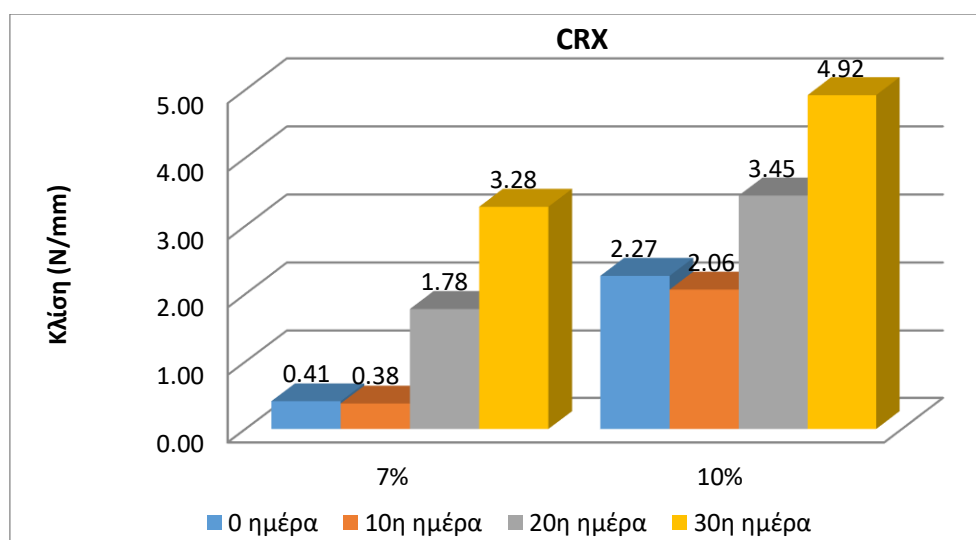
Συμπερασματικά σε ότι αφορά την επίδραση της συγκέντρωσης των κηρών στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων:

- Για τα ελαιοπηκτώματα με φυτικούς κηρούς όσο αυξάνεται η συγκέντρωσή τους αυξάνεται η σταθερότητα των δειγμάτων καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου αποθήκευσης κατά την 1^η, 10^η, 20^η και 30^η ημέρα αποθήκευσης. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση αυξάνονται τα διαθέσιμα στερεά συστατικά για ισχυρότερη σύνδεση με την υγρή φάση του ελαίου γεγονός που εξηγεί και την αύξηση της σκληρότητας των ελαιοπηκτωμάτων

- Εξαίρεση αποτελούν τα ελαιοπηκτώματα με κηρό από πίτυρα ρυζιού σε συγκεντρώσεις 3% και 7% κατά την 10^η, 20^η και 30^η ημέρα αποθήκευσης όπου τα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές σταθερότητας η οποία διαφοροποιείται μόνο σε συγκέντρωση 10%
- Η μεγαλύτερη σκληρότητα παρουσιάζεται στα δείγματα με καντελιλλικό κηρό συγκριτικά με τα ελαιοπηκτώματα των άλλων δύο φυτικών κηρών σε συγκεντρώσεις 7% και 10%. Γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται από την μορφολογία των κρυστάλλων με την ομοιόμορφη και πυκνή κατανομή της μάζας και από την ικανότητα δέσμευσης του ελαίου όπου τα ελαιοπηκτώματα αυτά παρουσιάζουν την ισχυρότερη, όπως είδαμε και στις προηγούμενες υποενότητες
- Σε ότι αφορά τα ελαιοπηκτώματα με κηρό εστέρων ο παράγοντας συγκέντρωση δεν επιδρά σημαντικά στην σκληρότητα των δειγμάτων αυτών, καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου αποθήκευσης, καθώς παρατηρείται ελάχιστη αύξηση της σκληρότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης από 15% σε 20%.
- Επιπλέον οι τιμές της σταθερότητας στα δείγματα με κηρό εστέρων είναι πολύ χαμηλές και δεν μπορούν να συγκριθούν με τις τιμές των φυτικών κηρών με εξαίρεση τα δείγματα με 3% συγκέντρωσης καντελιλλικού κηρού. Το παραπάνω επιβεβαιώνεται και από την μορφολογία των κρυστάλλων αυτών καθώς και από την πολύ κακή εικόνα που παρουσιάζουν στην ικανότητα δέσμευσης του ελαίου, μικρότερη από 50% όπως είδαμε και στην προηγούμενη υποενότητα. Από όλα τα παραπάνω επιβεβαιώνεται ότι δημιουργούν ασταθή και ασθενή ελαιοπηκτώματα

3.7.2 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στην σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων

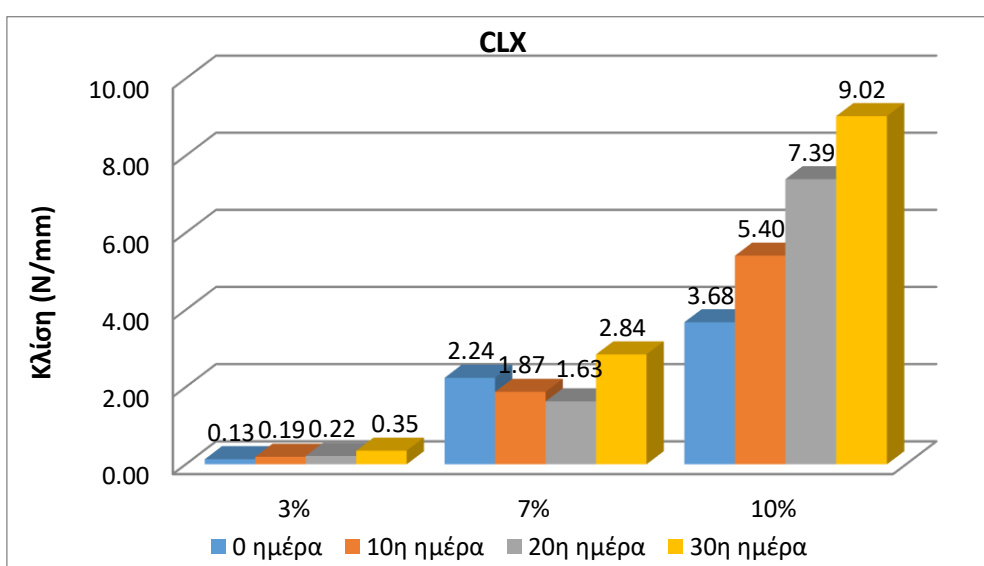
Στην παρούσα υποενότητα εξετάζεται η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στη σκληρότητα (σταθερότητα) των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τα διαφορετικά είδη κηρών. Και για τα τρία δείγματα ελαιοπηκτωμάτων με τους διαφορετικούς φυτικού κηρούς αλλά και για τα δείγματα με κηρό εστέρα παρατηρείται ότι όσο αυξάνονται οι μέρες αποθήκευσης αυξάνεται και η σκληρότητα των δειγμάτων. Στο Γράφημα 3.7.2-1 αντικατοπτρίζεται η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης για την περίπτωση του καρναουβικού κηρού και για τις δύο συγκεντρώσεις, 7% και 10%. Και στις δύο συγκεντρώσεις των ελαιοπηκτωμάτων από καρναουβικό κηρό η 0^η ημέρα με τη 10^η ημέρα παρουσιάζουν παρόμοια τιμή σταθερότητας, ενώ η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης και για τα δυο δείγματα ξεκινάει από την 20^η ημέρα αποθήκευσης. Η μεταβολή της σκληρότητας φαίνεται μεγαλύτερη για τα δείγματα με συγκέντρωση κηρού 7% μεταξύ 0^{ης} και 30^{ης} ημέρας.



Γράφημα 3.7.2-1 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στη σκληρότητα του δείγματος στην περίπτωση του CRX.

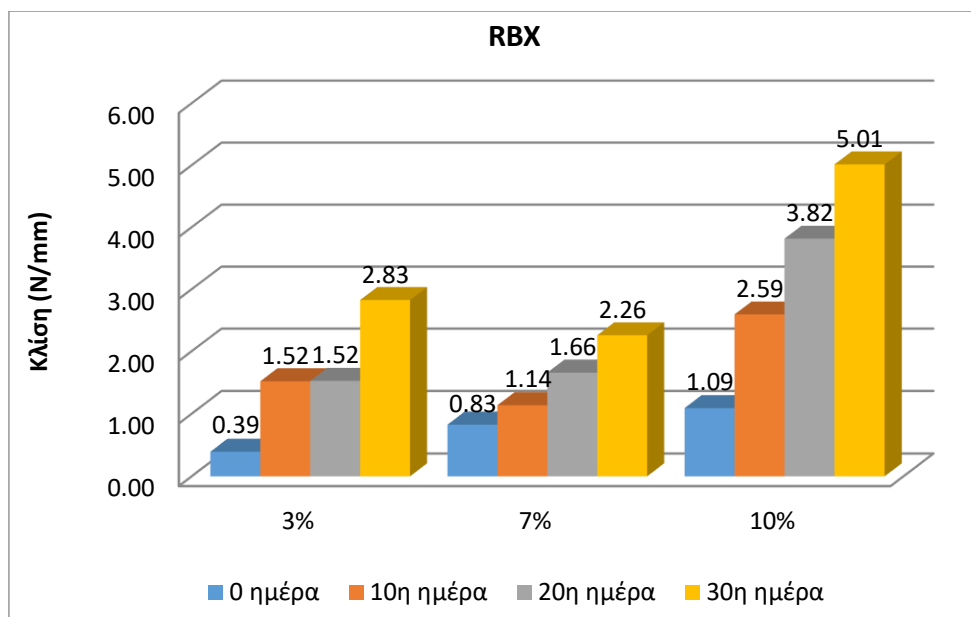
Στην περίπτωση του δείγματος με καντελιλλικό κηρό παρατηρείται από το γράφημα 3.7.2-2 ότι δεν υπάρχει σημαντική επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στη σκληρότητα των δειγμάτων στην περίπτωση 7% συγκέντρωσης καντελιλλικού κηρού. Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση με συγκέντρωση κηρού 7% η κλίση μεταβλήθηκε

από 2,24N/mm σε 2,84N/mm μεταξύ 0^{ης} και 30^{ης} ημέρας. Ωστόσο σημαντική φαίνεται να είναι η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στα δείγματα όταν η συγκέντρωση είναι στο 3% και 10%. Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση με 3% κηρό η κλίση μεταβλήθηκε από 0,13N/mm σε 0,35N/mm μεταξύ 0^{ης} και 30^{ης} ημέρας αποθήκευσης. Στην περίπτωση με συγκέντρωση 10% η κλίση μεταβλήθηκε από 3,68N/mm σε 9,02N/mm από την 0^η έως και την 30^η ημέρα αποθήκευσης. Παρατηρείται στην περίπτωση αυτή η σκληρότητα των δειγμάτων να αυξάνεται σχεδόν γραμμικά κατά τη διάρκεια του χρόνου αποθήκευσης μεταβαίνοντας από την 0^η στην 30^η ημέρα.



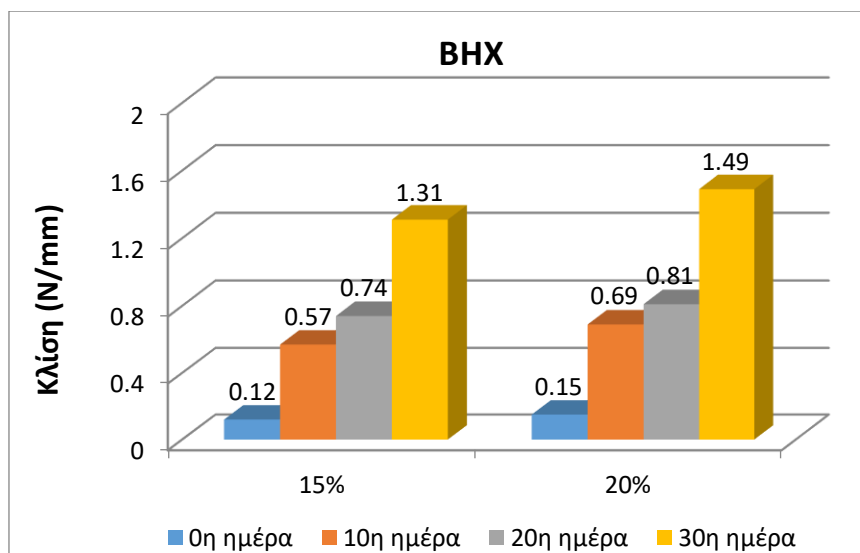
Γράφημα 3.7.2-2 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στη σκληρότητα του δείγματος στην περίπτωση του CLX κηρού.

Στο Γραφήματα 3.7.2-3 απεικονίζεται η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στη σκληρότητα των δειγμάτων συναρτήσει των διαφορετικών συγκεντρώσεων κηρού από πίτυρα ρυζιού, 3%, 7% και 10%. Σε αντίθεση με τα ελαιοπηκτώματα από καντελιλλικό κηρό, στην περίπτωση των ελαιοπηκτωμάτων από κηρό πιτύρων ρυζιού φαίνεται ότι ο παράγοντας χρόνος αποθήκευσης επιδρά σημαντικά στην σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων και στις τρεις συγκεντρώσεις μεταβαίνοντας από τη 0^η στην 30^η μέρα αποθήκευσης. Τέλος παρατηρείται ότι στην περίπτωση του δείγματος με 3% συγκέντρωση κηρού υπάρχει σταθερότητα μεταξύ της 10^{ης} και 20^{ης} ημέρας αποθήκευσης με την ίδια τιμή κλίσης, 1,52N/mm.



Γράφημα 3.7.2-3 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στη σκληρότητα του δείγματος στην περίπτωση του RBX κηρού.

Στο γράφημα 3.7.2-4 απεικονίζεται η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στα ελαιοπηκτώματα με κηρό εστέρων από βεχενική αλκοόλη και ελαιόλαδο σε συγκεντρώσεις κηρού 15% και 20%. Παρατηρείται ότι και στις δύο συγκεντρώσεις του κηρού ο παράγοντας χρόνος αποθήκευσης επιδρά σημαντικά στην σταθερότητα των ελαιοπηκτωμάτων καθώς η τιμή της κλίσης αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό από την 0^η ημέρα αποθήκευσης έως και την 30^η ημέρα. Ενδεικτικά στα ελαιοπηκτώματα με 15% και 20% συγκέντρωσης κηρού η τιμή της σκληρότητας από την 0^η ημέρα αποθήκευσης έως την 30^η ημέρα αποθήκευσης αυξάνεται κατά περίπου 10 φορές. Για τον κηρό σε συγκέντρωση 15% από 0,12N/mm έως 1,31N/mm και για τον κηρό με 20% συγκέντρωση από 0,15N/mm έως 1,49N/mm από την 0^η έως και την 30^η ημέρα αποθήκευσης των ελαιοπηκτωμάτων.



Γράφημα 3.7.2-4. Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στη σκληρότητα του δείγματος στην περίπτωση του BHX.

Συμπερασματικά σε ότι αφορά την επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στην σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων στις διαφορετικές συγκεντρώσεις:

- Για τα ελαιοπηκτώματα από τους φυτικούς κηρούς όσο αυξάνεται ο χρόνος αποθήκευσης από την 0^η στην 30^η ημέρα αποθήκευσης σε θερμοκρασία ψύξης αυξάνεται και η σκληρότητα των δειγμάτων και για τους τρεις εξεταζόμενους κηρούς, τον καντελιλλικό, τον καρναουβικό και τον κηρό από πίστυρα ρυζιού.
- Το ίδιο ισχύει και για τα ελαιοπηκτώματα με κηρό εστέρων με την αύξηση του χρόνου αποθήκευσης αυξάνεται η σταθερότητα των δειγμάτων και στις δύο εξεταζόμενες συγκεντρώσεις και μάλιστα σε πολύ μεγάλο βαθμό κατά 10περίπου φορές από την 0^η στην 30^η ημέρα αποθήκευσης

3.8 Ρεολογικά χαρακτηριστικά

3.8.1 Μέτρο αποθήκευσης και μέτρο απώλειας των ελαιοπηκτωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας

Στην παρούσα υποενότητα αναλύονται τα αποτελέσματα του μέτρου αποθήκευσης (storage modulus - G') και του μέτρου απώλειας (loss modulus - G'') των ελαιοπηκτωμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αναφέρεται ότι ο συντελεστής αποθήκευσης (G') αποτελεί μια ένδειξη της ικανότητας του ελαιοπηκτώματος να αποθηκεύει ενέργεια παραμόρφωσης με ελαστικό τρόπο. Όσο μεγαλύτερες είναι οι τιμές του G' τόσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός συνοχής (δημιουργία δεσμών) ενός πηκτώματος.

Οι τιμές των G' και G'' αποτελούν το μέτρο ελαστικότητας και το μέτρο ιξώδους (ιξώδης απόκριση) αντίστοιχα. Με βάση τις τιμές τους μπορεί να γίνει ο διαχωρισμός μεταξύ ενός ισχυρού πηκτώματος όπου το G' είναι τουλάχιστον 10 φορές μεγαλύτερο από το G'' και ενός (παχύρευστου) υγρού όπου το G'' είναι μεγαλύτερο από G' . Για τα ιξωδοελαστικά υλικά τα G' και G'' δίνουν ένα μέτρο στερεού χαρακτήρα και υγρού χαρακτήρα αντίστοιχα.

Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, και σε συγκεκριμένη τιμή της, το μέτρο αποθήκευσης γίνεται ίσο με το μέτρο απώλειας ($G' = G''$), ενώ αρχικά το μέτρο αποθήκευσης είναι μεγαλύτερο από το μέτρο απώλειας. Με περαιτέρω θέρμανση το μέτρο απώλειας γίνεται μεγαλύτερο από το μέτρο αποθήκευσης. Σε αυτή την περιοχή της θερμοκρασίας όπου το G' είναι ίσο με το G'' πραγματοποιείται μία μόνιμη παραμόρφωση καθώς είναι το σημείο μετασχηματισμού του πηκτώματος σε διάλυμα. Στο σημείο αυτό σπάει – καταρρέει η δομή των ελαιοπηκτωμάτων.

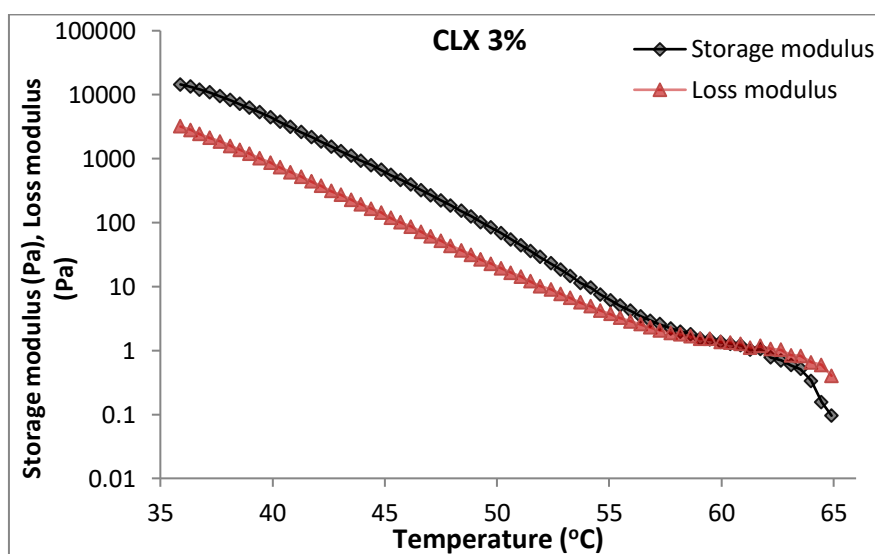
Με βάση των ρεολογικό ορισμό για να θεωρηθούν τα ελαιοπηκτώματα ισχυρά θα πρέπει ο λόγος $G''/G' \leq 0,1$ ειδάλλως αναφερόμαστε σε ασθενή ελαιοπηκτώματα (weak oleogels).

Στα Γραφήματα που ακολουθούν απεικονίζεται η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απώλειας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα διάφορα ελαιοπηκτώματα στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις. Τα γραφήματα ξεκινούν από την

θερμοκρασία των 35⁰C και φτάνουν έως και λίγο μετά την διασταύρωση των δύο καμπυλών. Η θερμοκρασία αυτή επιλέχθηκε με βάση τη θερμοκρασία κατά τη θερινή περίοδο. Η θερμοκρασία στην οποία συναντώνται οι δύο καμπύλες δεν είναι σταθερή και διαφέρει ανάλογα με τα ελαιοπηκτώματα. Θα μελετήσουμε αν τα ελαιοπηκτώματα είναι ασθενή ή ισχυρά, αν σε όλες τις περιπτώσεις συμπεριλαμβανομένων και των ελαιοπηκτωμάτων από κηρούς εστέρων έχουν σχηματιστεί πηκτώματα ή παχύρευστα διαλύματα και επιπλέον τη θερμοκρασία στην οποία σπάει η δομή των ελαιοπηκτωμάτων και μετασχηματίζονται σε διαλύματα.

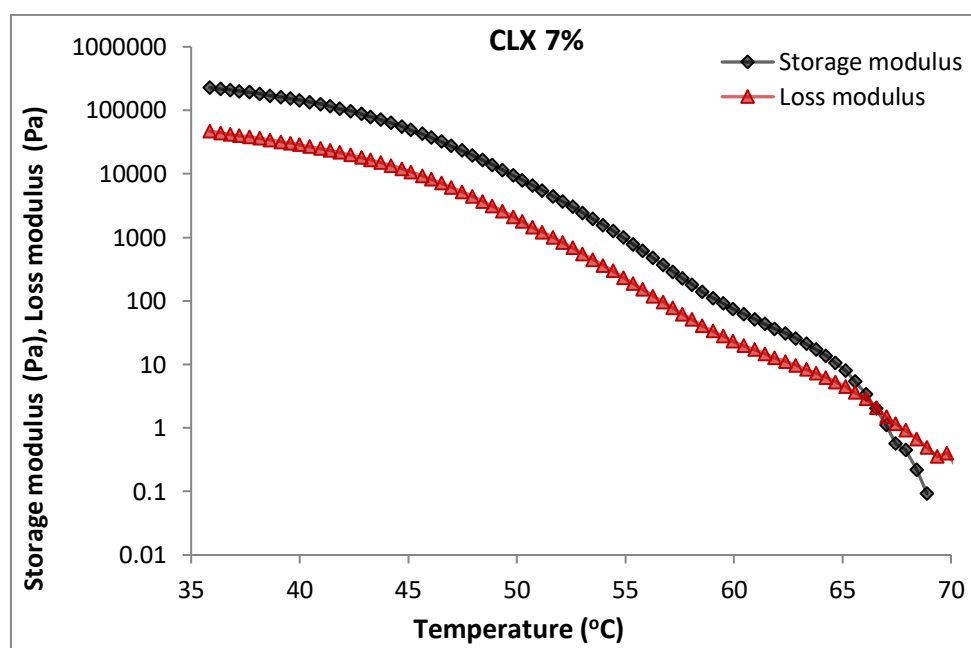
Στα Γραφήματα από 3.8.1-1 έως 3.8.1-3 απεικονίζεται το μέτρο αποθήκευσης και το μέτρο απώλειας συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για τα ελαιοπηκτώματα από καντελιλλικό κηρό στις τρεις συγκεντρώσεις (3, 7 και 10% w/w).

Με βάση το γράφημα 3.8.1-1 για τα ελαιοπηκτώματα με συγκέντρωση καντελιλλικού κηρού 3% η αρχική τιμή στους 35⁰C για το μέτρο αποθήκευσης και το μέτρο απώλειας είναι 199.852Pa και 46.662Pa αντίστοιχα. Στην περίπτωση αυτή το ελαιοπήκτωμα είναι ασθενές καθώς $G''/G' = 0,23 > 0,1$. Σε ότι αφορά το σημείο όπου $G' = G'' = 1,35\text{Pa}$ πραγματοποιείται σε $T = 60^{\circ}\text{C}$ όπου μετασχηματίζεται το ελαιοπήκτωμα σε υγρό διάλυμα. Παρατηρούμε ότι με περαιτέρω θέρμανση το μέτρο απώλειας γίνεται μεγαλύτερο από το μέτρο αποθήκευσης καθώς πλέον η δομή των ελαιοπηκτωμάτων έχει σπάσει και έχουν μετατραπεί σε υγρά διαλύματα.



Γράφημα 3.8.1-1 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 3% CLX

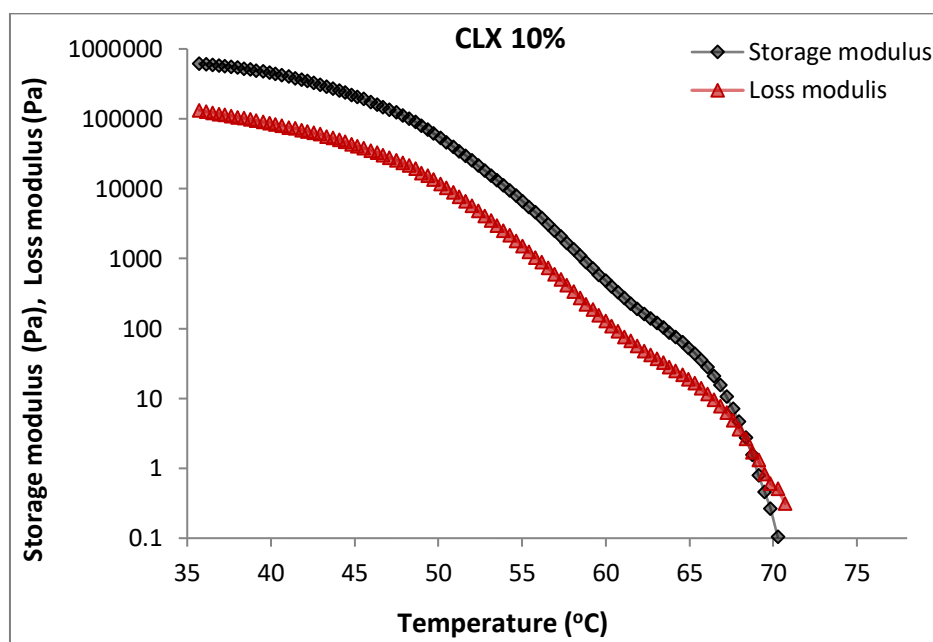
Στο γράφημα 3.8.1-2 απεικονίζεται η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απώλειας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ελαιοπηκτώματα με καντελιλλικό κηρό σε συγκέντρωση 7%. Η αρχική τιμή στους 35°C για το μέτρο ελαστικότητας ισούται με 240.840Pa και για το ιξώδες ισούται με 60.615Pa. Το ελαιοπήκτωμα που έχει σχηματιστεί είναι ασθενές καθώς $G''/G' = 0,25 > 0,1$. Το σημείο μετασχηματισμού όπου η δομή των ελαιοπηκτωμάτων «σπάει» πραγματοποιείται σε $T=66,9^{\circ}\text{C}$ με $G'=G''=1,5\text{Pa}$. Τα ελαιοπηκτώματα με καντελιλλικό κηρό συγκέντρωσης 7% έχουν μεγαλύτερες αρχικές τιμές G' και G'' και η συνάντηση των δύο καμπυλών γίνεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία συγκριτικά με τα δείγματα με συγκέντρωση CLX 3%.



Γράφημα 3.8.1-2 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 7% CLX

Στο γράφημα 3.8.1-3 απεικονίζεται η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απώλειας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ελαιοπηκτώματα με καντελιλλικό κηρό σε συγκέντρωση 10%. Η αρχική τιμή των μέτρων αποθήκευσης και απώλειας στους 35°C ισούται με 850.649Pa και 190.482Pa αντίστοιχα. Αποτελεί ασθενές ελαιοπήκτωμα διότι $G''/G'=0,22 > 0,1$. Η διασταύρωση των δύο καμπυλών πραγματοποιείται σε $T_{G'=G}=68,5^{\circ}\text{C}$ με το μέτρο αποθήκευσης και το μέτρο απώλειας να ισούται με 1,5Pa. Τα ελαιοπηκτώματα με συγκέντρωση καντελιλλικού κηρού 10%

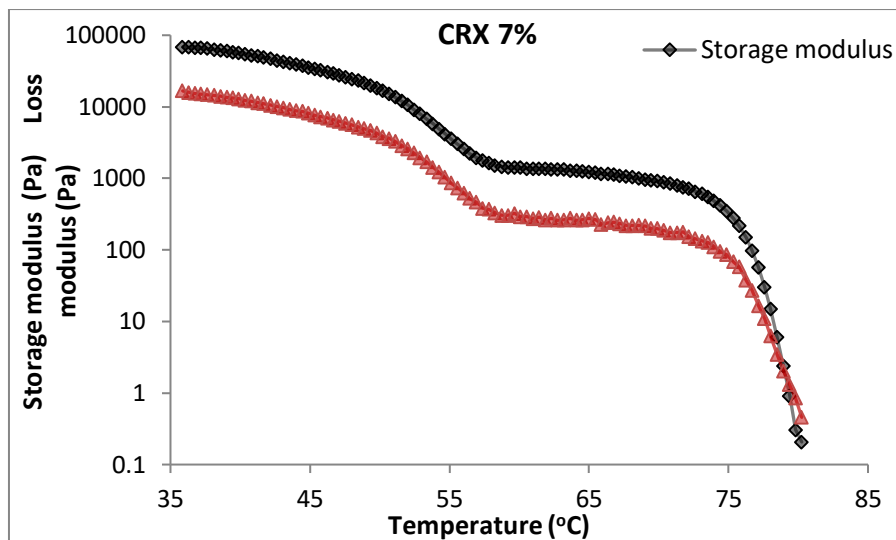
παρουσιάζουν μεγαλύτερες αρχικές τιμές του μέτρου ελαστικότητας και του μέτρου ιξώδους απόκρισης και επιπλέον οι τιμές αυτές γίνονται ίσες σε μεγαλύτερη θερμοκρασία συγκριτικά με δείγματα συγκέντρωσης CLX 7% και 3%.



Γράφημα 3.8.1-3 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 10% CLX

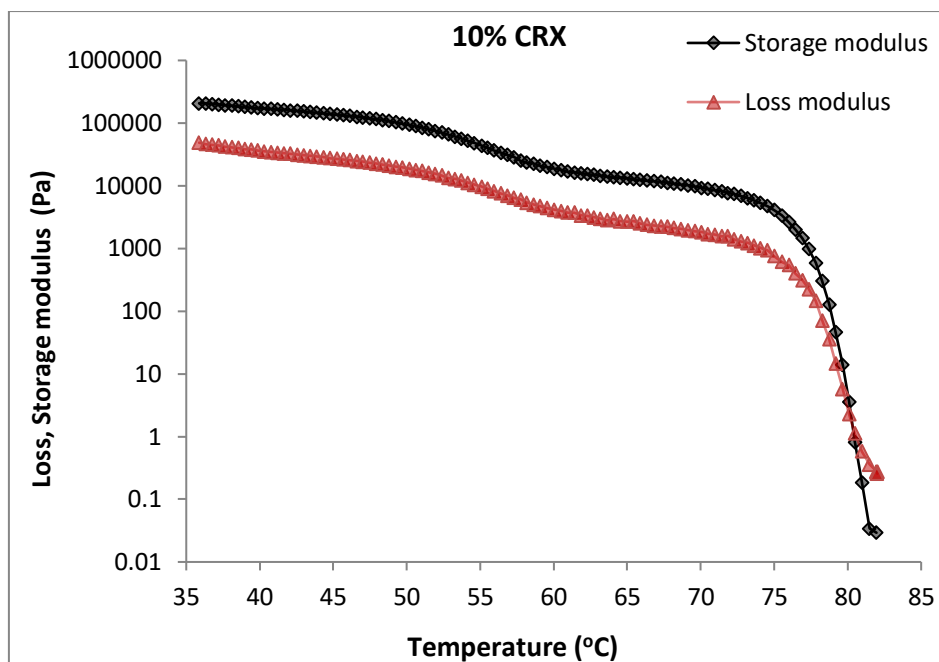
Στα Γραφήματα 3.8.1-4 και 3.8.1-5 απεικονίζεται η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απώλειας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ελαιοπηκτώματα από καρναουβικό κηρό στις δύο συγκεντρώσεις, 7% και 10%.

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απώλειας με τη μεταβολή της θερμοκρασίας για ελαιοπηκτώματα με 7% συγκέντρωση καρναουβικού κηρού. Η αρχική τιμή των G' και G'' στους 35°C είναι 60.000Pa και 14.000Pa αντίστοιχα. Πρόκειται για ασθενές ελαιοπήκτωμα καθώς $G'/G''=0,23 > 0,1$, και το σημείο τομής των δύο καμπυλών όπου πραγματοποιείται μόνιμη παραμόρφωση καθώς σπάει η δομή των ελαιοπηκτωμάτων είναι σε $T_{G'=G''}=78,9^{\circ}\text{C}$ με $G'=G''=2,04\text{Pa}$.



Γράφημα 3.8.1-4 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 7% CRX

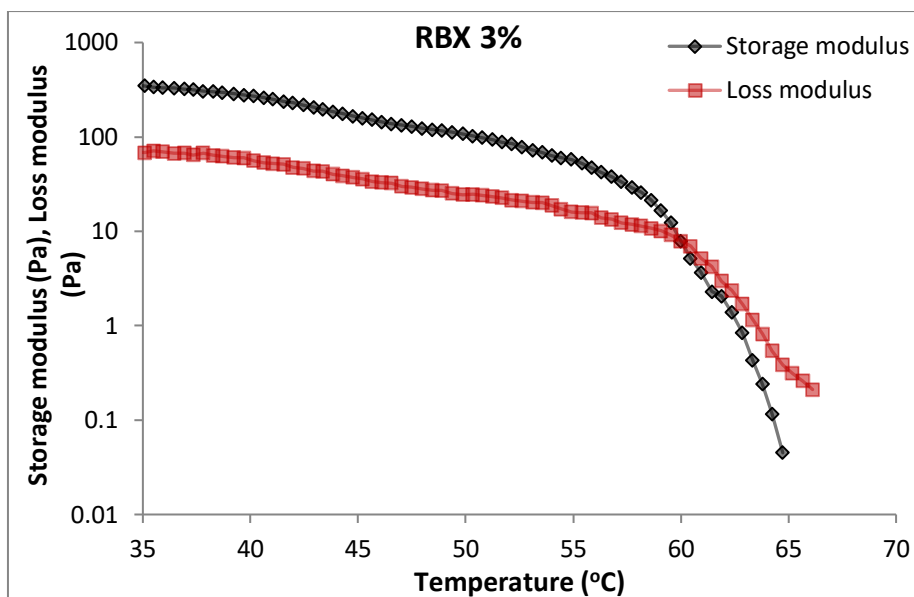
Στο γράφημα 3.8.1-5 απεικονίζεται η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απώλειας με τη θερμοκρασία σε συγκέντρωση καρναουβικού κηρού 10%. Στην θερμοκρασία των 35°C το μέτρο ελαστικότητας ισούται με 193.000Pa και το μέτρο ιξώδους απόκρισης με 44.614Pa. Πρόκειται για ασθενές ελαιοπήκτωμα καθώς $G''/G' = 0,23 > 0,1$. Το σημείο τομής των δύο καμπυλών όπου πραγματοποιείται ο μετασχηματισμός των ελαιοπηκτωμάτων σε παχύρευστα υγρά είναι $T = 80,8^\circ\text{C}$ με $G' = G'' = 2,27\text{Pa}$. Οι αρχικές τιμές των μέτρων αποθήκευσης και απώλειας είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με τα δείγματα συγκέντρωσης 7% καρναουβικού κηρού όπως και η θερμοκρασία όπου τέμνονται οι δύο καμπύλες είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με τα δείγματα συγκέντρωσης 7%.



Γράφημα 3.8.1-5 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 10% CRX

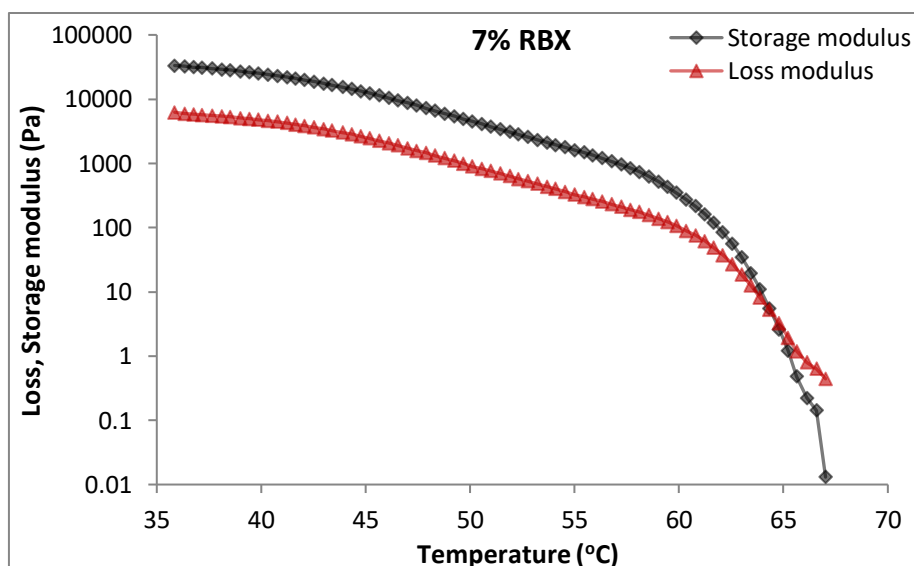
Ακολουθούν τα γραφήματα στα οποία παρουσιάζεται η μεταβολή των μέτρων αποθήκευσης και απώλειας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ελαιοπηκτώματα με κηρό από πίτυρα ρυζιού σε συγκεντρώσεις 3%, 7% και 10%.

Στο γράφημα 3.8.1-6 απεικονίζεται η μεταβολή των μέτρων αποθήκευσης και απώλειας με τη μεταβολή της θερμοκρασίας για συγκέντρωση κηρού 3%. Η αρχική τιμή των δύο σε θερμοκρασία 35°C ισούται με 352Pa για το μέτρο της αποθήκευσης και 70Pa για το μέτρο απώλειας. Ο λόγος $G''/G' = 0,2 > 0,1$ οπότε πρόκειται για ασθενές ελαιοπήκτωμα. Το σημείο τομής των δύο καμπυλών όπου πραγματοποιείται μόνιμη παραμόρφωση των δειγμάτων είναι σε $T_{G'=G''} = 61,8^\circ\text{C}$ με $G' = G'' = 9,1\text{Pa}$. Όπως και σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις με περαιτέρω θέρμανση η καμπύλη του μέτρου απώλειας (ιξώδες) υπερτερεί της καμπύλης του μέτρου αποθήκευσης (ελαστικότητας) καθώς πλέον η δομή των ελαιοπηκτωμάτων έχει σπάσει και έχουν μετατραπεί σε υγρά διαλύματα.



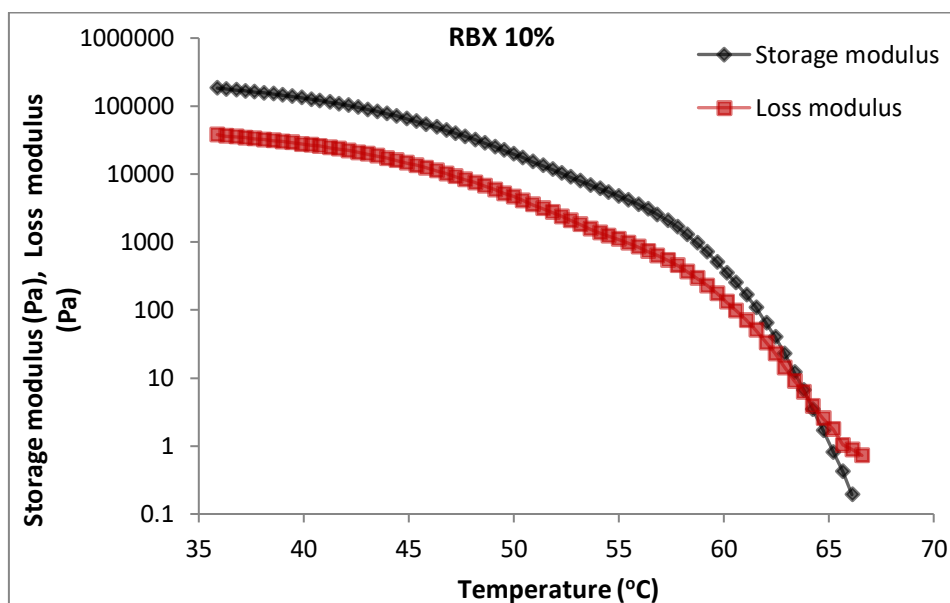
Γράφημα 3.8.1-6 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 3% RBX

Στο γράφημα 3.8.1-7 η αρχική τιμή του μέτρου ελαστικότητας στους 35°C ισούται με 14.804Pa και ο συντελεστής ιξώδους ισούται με 2.767Pa. Πρόκειται για ασθενές ελαιοπήκτωμα διότι $G''/G' = 0,19 > 0,1$. Η θερμοκρασία όπου πραγματοποιείται ο μετασχηματισμός του ελαιοπηκτώματος σε υγρό είναι ίση με $T = 63,6^{\circ}\text{C}$ όπου το μέτρο αποθήκευσης και μέτρο απώλειας είναι ίσο με 10Pa.



Γράφημα 3.8.1-7 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 7% RBX

Στο γράφημα 3.8.1-8 απεικονίζεται η μεταβολή των G' και G'' με τη θερμοκρασία για συγκέντρωση κηρού από πίσυρα ρυζιού 10%. Η αρχικές τιμές των μέτρων αποθήκευσης και απώλειας ισούνται με 183.677Pa και 37.974Pa αντίστοιχα. Ο λόγος $G''/G'=0,2$ οπότε πρόκειται για ασθενές ελαιοπήκτωμα. Το σημείο τομής των δύο καμπυλών πραγματοποιείται σε $T=64,8^{\circ}\text{C}$ και $G'=G''=10,5\text{Pa}$. Η αρχικές τιμές των G' και G'' είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με αυτές των δειγμάτων με συγκέντρωση RBX 3% και 7% όπως και το σημείο τομής των δύο καμπυλών βρίσκεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία συγκριτικά με τα δείγματα μικρότερης συγκέντρωσης.

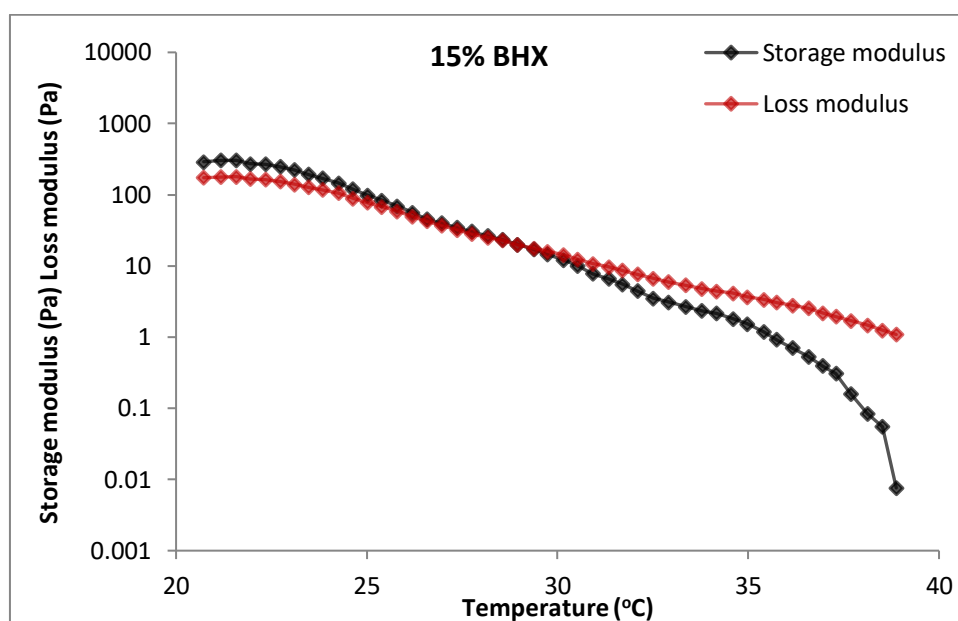


Γράφημα 3.8.1-8 Το μέτρο αποθήκευσης G' και απώλειας G'' συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας για 10% RBX

Ακολουθούν τα ρεολογικά αποτελέσματα για τα ελαιοπηκτώματα με κηρούς εστέρων σε συγκεντρώσεις 15% και 20%. Η αρχική θερμοκρασία στα διαγράμματα δεν είναι αυτή των 35°C όπως στα ελαιοπηκτώματα με φυτικούς κηρούς καθώς όπως θα δούμε παρακάτω η διασταύρωση των δύο καμπυλών πραγματοποιείται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τα ελαιοπηκτώματα αυτά δεν μπορούν να συγκριθούν με αυτά των φυτικών κηρών καθώς το σημείο τομής των G' και G'' πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 35°C .

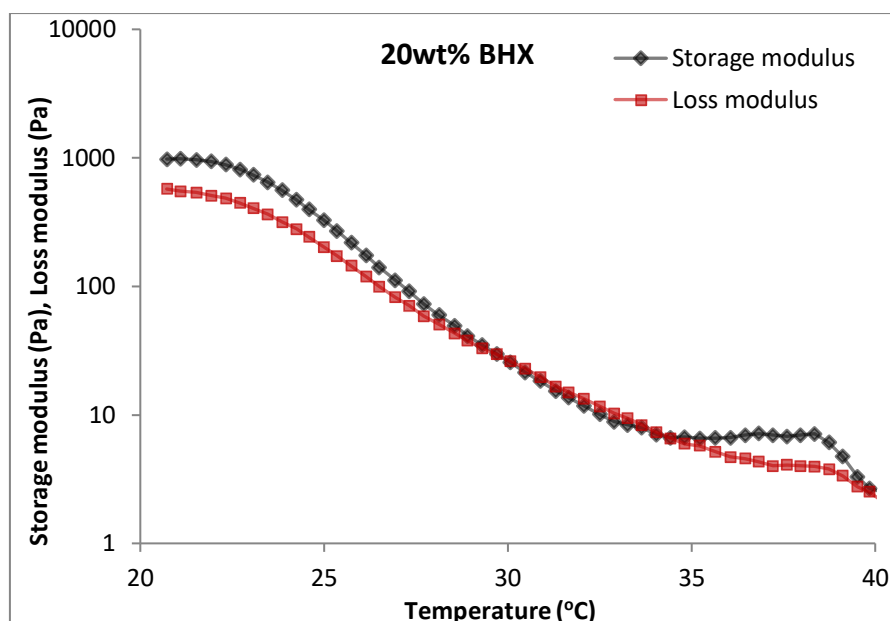
Ακολουθεί το διάγραμμα μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης και απώλειας με τη θερμοκρασία σε συγκέντρωση κηρού εστέρα 15%. Η αρχική θερμοκρασία στα

διαγράμματα των ελαιοπηκτωμάτων με κηρούς εστέρων επιλέχθηκε στους 20°C. Η αρχική τιμή των G' και G'' ισούται με 844Pa και 350Pa αντίστοιχα. Όπως και περιμένουμε πρόκειται για πολύ ασθενή ελαιοπηκτώματα, $G''/G'=0,41$. Το σημείο τομής των δύο καμπυλών και εκεί που το ελαιοπήκτωμα μετατρέπεται σε υγρό ισούται μόλις με $T=28,5^{\circ}\text{C}$ και $G'=G''=22,9\text{Pa}$. Στη θερμοκρασία αυτή στα ελαιοπηκτώματα από φυτικούς κηρούς το G' είναι μεγαλύτερο από G'' ενώ στην περίπτωση του BHX 15% έχει ήδη διασταυρωθεί η μία καμπύλη με την άλλη όπου έχει σπάσει η δομή των ελαιοπηκτωμάτων και έχουν μετατραπεί σε υγρά διαλύματα.



Γράφημα 3.8.1-9 Το μέτρο απώλειας και αποθήκευσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για 15 wt% BHX

Ακολουθεί το διάγραμμα για τα ελαιοπηκτώματα με συγκέντρωση κηρού εστέρων 20%. Στους 20°C η τιμή του μέτρου αποθήκευσης ισούται με 1380Pa και το μέτρο απώλειας ισούται με 893Pa. Το σημείο τομής των δύο καμπυλών πραγματοποιείται μόλις στους 30°C με $G'=G''=26,15\text{Pa}$. Στη θερμοκρασία αυτή στα ελαιοπηκτώματα από φυτικούς κηρούς το G' είναι μεγαλύτερο από G'' ενώ στην και περίπτωση του BHX 20% έχει ήδη διασταυρωθεί η μία καμπύλη με την άλλη όπου έχει σπάσει η δομή των ελαιοπηκτωμάτων. Πρόκειται όπως και περιμένουμε για αρκετά ασθενές ελαιοπήκτωμα καθώς $G''/G'=0,64$.



Γράφημα 3.8.1-10 Το μέτρο απώλειας και αποθήκευσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για 20% BHX

Συγκεντρωτικά για τα ελαιοπηκτώματα με φυτικούς κηρούς:

Πίνακας 3.8.1 Ιξωδοελαστικά χαρακτηριστικά για ελαιοπηκτώματα με καντελιλλικό κηρό

Συγκέντρωση κηρού (% w/w)	G'_{35}	G''_{35}	G''/G'	$T_{G'=G''}$	$G'=G''$
3	199.852	46.662	0,23	60	1,35
7	240.840	60.615	0,25	66,9	1,5
10	850.649	190.482	0,22	68,5	1,7

Πίνακας 3.8.2 Ιξωδοελαστικά χαρακτηριστικά για ελαιοπηκτώματα με κηρό από πίσυρα ρυζιού

Συγκέντρωση κηρού (% w/w)	G'_{35}	G''_{35}	G''/G'	$T_{G'=G''}$	$G'=G''$
3	325	70	0,2	61,8	9,1
7	14.840	2.765	0,19	63,6	12,4
10	183.677	37.974	0,2	64,8	14,2

Πίνακας 3.8.3 Ιξωδοελαστικά χαρακτηριστικά για ελαιοπηκτώματα με καρναουβικό κηρό

Συγκέντρωση κηρού (% w/w)	G'_{35}	G''_{35}	G''/G'	$T_{G'=G''}$	$G'=G''$
7	60.000	14.000	0,23	78,9	2,04
10	193.000	44.610	0,23	80,8	2,27

Με βάση λοιπόν τα ρεολογικά χαρακτηριστικά έχουμε συμπερασματικά:

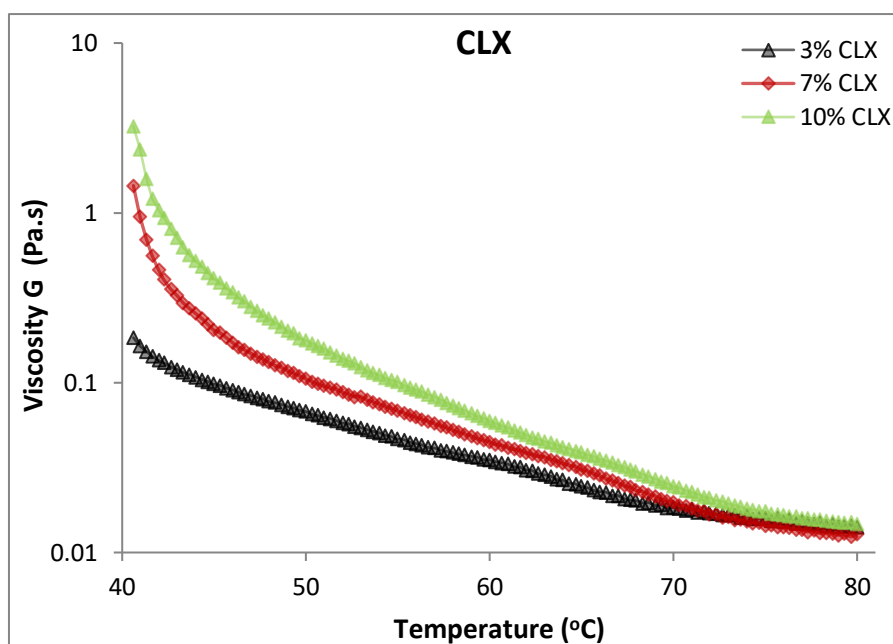
- Σε όλες τις περιπτώσεις $G' > G''$ οπότε επαληθεύεται ότι πρόκειται για ελαιοπηκτώματα και όχι για παχύρευστα διαλύματα καθώς το μέτρο ελαστικότητας (στερεός χαρακτήρας) μεγαλύτερο από το μέτρο ιξώδους (υγρός χαρακτήρας)
- Σε όλες τις περιπτώσεις $G''/G' > 0,1$ και περίπου ίσο με 0,2 για τους φυτικούς κηρούς οπότε πρόκειται για ασθενή ελαιοπηκτώματα
- Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία μειώνονται τα G' και G'' σε όλες τις περιπτώσεις
- Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του κηρού αυξάνονται οι τιμές του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απώλειας εκθετικά στις διάφορες θερμοκρασίες καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε στερεά συστατικά και έτσι το δείγμα αποκτά μεγαλύτερο στερεό χαρακτήρα, γίνεται πιο συμπαγές
- Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του κηρού των ελαιοπηκτωμάτων αυξάνεται η θερμοκρασία όπου $G'=G''$ λόγο μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε στερεά συστατικά τα οποία για να έχουμε αυτή τη συνθήκη απαιτεί να λιώσουν
- Τα ελαιοπηκτώματα από καντελιλλικό κηρό έχουν μεγαλύτερες τιμές μέτρου αποθήκευσης, στην αρχική θερμοκρασία των 35°C συγκριτικά με τα υπόλοιπα ελαιοπηκτώματα που σημαίνει ότι εμφανίζουν μεγαλύτερη ελαστικότητα και μεγαλύτερο μέτρο στερεού χαρακτήρα στην θερμοκρασία αυτή. Ακολουθούν τα δείγματα με καρναουβικό κηρό και τέλος τα δείγματα με κηρό από πίτυρα ρυζιού

- Η θερμοκρασία στην οποία τέμνονται οι δύο καμπύλες είναι μεγαλύτερη για τα ελαιοπηκτώματα με καρναουβικό κηρό συγκριτικά με τα ελαιοπηκτώματα των άλλων δύο φυτικών κηρών. Το σημείο τήξης των ελαιοπηκτωμάτων σχετίζεται με τη χημική σύσταση των φυτικών κηρών. Ο καρναουβικός κηρός περιέχει συστατικά τα οποία λιώνουν σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο καρναουβικός κηρός περιέχει ελεύθερες λιπαρές αλκοόλες σε ποσοστό περίπου 31%, όπως είδαμε στην εισαγωγή, με κυρίαρχες αλκοόλες να αποτελούνται από 30 και 32 άτομα άνθρακα. Στη σύσταση αυτή οφείλεται η υψηλή θερμοκρασία στην οποία τα ελαιοπηκτώματα με καρναουβικό κηρό μετατρέπονται σε υγρά.
- Σε ότι αφορά τα ελαιοπηκτώματα με BHX σε συγκεντρώσεις 15% και 20%, επιβεβαιώνεται και από την ρεολογική τους συμπεριφορά ότι πρόκειται για ασταθή και ασθενή πηγμάτα όπου η δομή τους σπάει και μετασχηματίζονται σε διαλύματα σε θερμοκρασίες μόλις 28,5 °C και 30°C αντίστοιχα. Για τους λόγους αυτούς δεν μπορούν να συγκριθούν με τα ελαιοπηκτώματα με φυτικούς κηρούς καθώς είναι πολύ πιο συμπαγή και σταθερά από αυτά των κηρών εστέρων.

3.8.2 Μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας

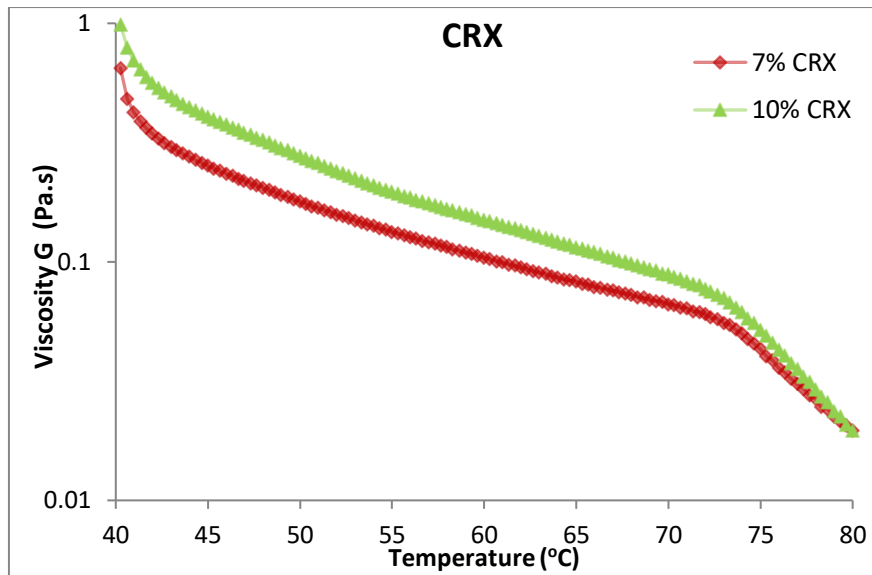
Στη συνέχεια στα Γραφήματα 3.8.2-1 έως 3.8.2-4 δίνονται γραφικά οι καμπύλες μεταβολής του ιξώδους για τα ελαιοπηκτώματα με φυτικούς κηρούς και κηρούς εστέρων σε όλες τις συγκεντρώσεις, συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας με εύρος από 40°C έως 80°C. Θα μελετήσουμε για όλα τα δείγματα την τιμή ιξώδους στους 40°C και θα γίνει σύγκριση αναμεταξύ τους, το ιξώδες θα μας δώσει ένα μέτρο για το ποιο ελαιοπήκτωμα είναι πιο συμπαγές-σταθερό. Επιπλέον θα μελετηθεί και η τιμή της θερμοκρασίας στην οποία τα ιξώδη των διαφορετικών συγκεντρώσεων των ελαιοπηκτωμάτων γίνονται ίσα. Όπως κανείς θα περίμενε, σε όλα τα δείγματα παρατηρείται ότι με την αύξηση του ποσοστού του κηρού αυξάνεται το ιξώδες. Επίσης όπως είναι αναμενόμενο σε όλες τις περιπτώσεις καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, το ιξώδες μειώνεται.

Ακολουθεί το γράφημα της μεταβολής του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ελαιοπηκτώματα με καντελιλλικό κηρό σε συγκεντρώσεις 3%, 7% και 10%. Στην αρχική θερμοκρασία στους 40°C το ιξώδες για τα τρία δείγματα ισούται με 0,184Pa.s, 1,445Pa.s και 3,23Pa.s σε συγκεντρώσεις κηρού 3%, 7% και 10% αντίστοιχα. Στην τελική θερμοκρασία των 80°C η τιμή του ιξώδους και για τα τρία δείγματα είναι περίπου ίση, από 0,014 έως 0,015Pa.s.



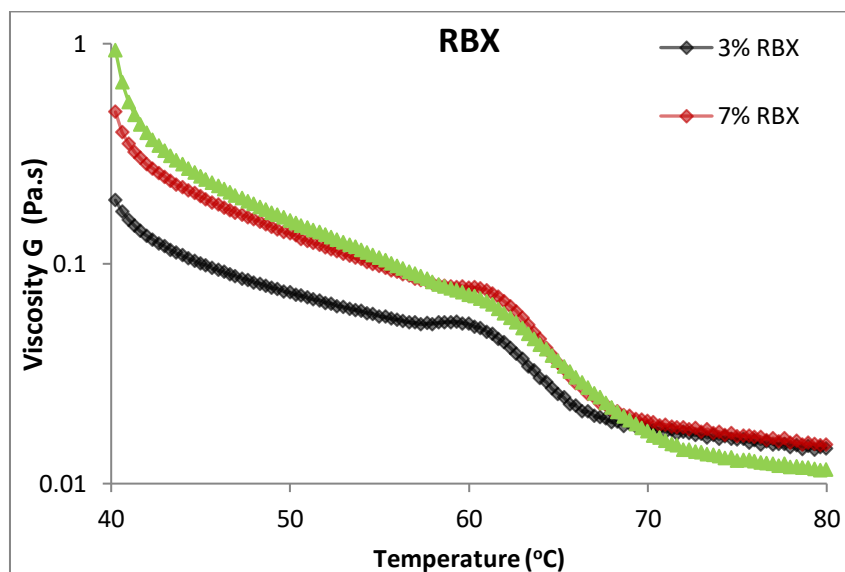
Γράφημα 3.8.2-1 Μεταβολή του ιξώδους με τη θερμοκρασίας για τα δείγματα με CLX

Στο γράφημα 3.8.2-2 παρουσιάζεται η μεταβολή του ιξώδους με τη θερμοκρασία για τα δείγματα του καρναουβικού κηρού σε συγκεντρώσεις 7% και 10%. Στην αρχική θερμοκρασία στους 40°C η τιμή του ιξώδους για τα ελαιοπηκτώματα με καρναουβικό κηρό 7% ισούται με 0,65Pa.s και με καρναουβικό κηρό 10% ισούται με 0,99Pa.s. Οι τιμές αυτές του ιξώδους είναι μικρότερες συγκριτικά με αυτές των ελαιοπηκτωμάτων με καντελιλλικό κηρό στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις, γεγονός που σημαίνει ότι τα ελαιοπηκτώματα με καντελιλλικό κηρό είναι πιο συμπαγή-σταθερά από τα ελαιοπηκτώματα με καρναουβικό κηρό. Στην τελική θερμοκρασία στους 80°C το ιξώδες των δύο ισούται με 0,019Pa.s. μεγαλύτερο έστω και κατ' ελάχιστο από αυτό των ελαιοπηκτωμάτων με καντελιλλικό κηρό.



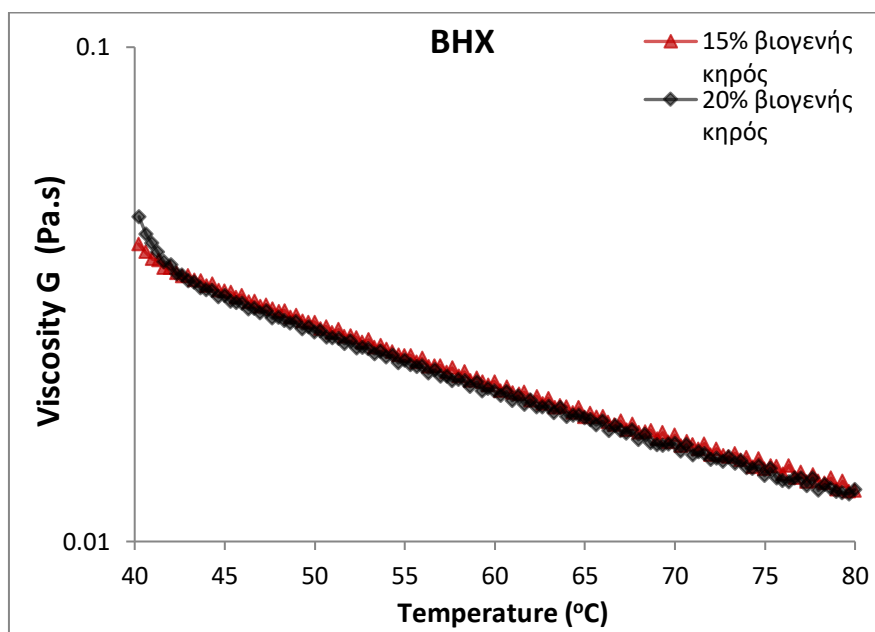
Γράφημα 3.8.2-2 Μεταβολή του ιξώδους με τη θερμοκρασία για τα δείγματα με CRX

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το γράφημα της μεταβολής του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας για ελαιοπηκτώματα με κηρό από πίτυρα ρυζιού 3, 7 και 10%. Η αρχική τιμή του ιξώδους σε $T=40^{\circ}\text{C}$ ισούται με 0,19, 0,489 και 0,93Pa.s σε συγκεντρώσεις 3%, 7% και 10% αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές του ιξώδους είναι μικρότερες συγκριτικά με αυτές των ελαιοπηκτωμάτων με καρναουβικό κηρό και καντελιλλικό κηρό στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις. Η τιμή του ιξώδους και για τα τρία δείγματα γίνεται ίση σε $T= 69^{\circ}\text{C}$ με τιμή 0,018Pa.s.



Γράφημα 3.8.2-3 Μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα με RBX κηρό

Στα γραφήματα 3.8.2-4 παρουσιάζεται η μεταβολή του ιξώδους για τα ελαιοπηκτώματα με BHX συναρτήσει της θερμοκρασίας σε συγκεντρώσεις κηρού 15% και 20%. Η αρχική τιμή του ιξώδους τόσο σε συγκέντρωση 15% όσο και σε 20% στους 40°C είναι κατά πολύ μικρότερη συγκριτικά με τα ελαιοπηκτώματα με φυτικούς κηρούς και ισούται με 0,04 και 0,045Pa.s αντίστοιχα. Οι δύο καμπύλες συναντώνται σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία συγκριτικά με τους φυτικούς κηρούς, σε θερμοκρασία περίπου στους 42°C με τιμή ιξώδους 0,036Pa.s και συνεχίζουν μέχρι τους 80°C με ίση τιμή ιξώδους.



Γράφημα 3.8.2-4 Μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα με κηρό εστέρων.

Πίνακας 3.8.4 Χαρακτηριστικά του ιξώδους των ελαιοπηκτωμάτων

	CLX		RBX		CRX	
Συγκέντρωση κηρού(% w/w)	G ₄₀	G ₈₀	G ₄₀	G ₈₀	G ₄₀	G ₈₀
3	0,184	0,013	0,19	0,015	-	-
7	1,445	0,013	0,49	0,015	0,65	0,019
10	3,23	0,015	0,93	0,013	1,0	0,019

Συμπερασματικά :

- Όπως αναμένουμε όσο αυξάνεται η θερμοκρασία μειώνεται το ιξώδες σε όλες τις περιπτώσεις των ελαιοπηκτωμάτων
- Για τα ελαιοπηκτώματα με φυτικούς κηρούς όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του κηρού αυξάνεται και το μέτρο του ιξώδους σε όλες τις περιπτώσεις καθώς αυξάνονται τα στερεά συστατικά με αποτέλεσμα τα ελαιοπηκτώματα να γίνονται πιο συμπαγή
- Αντίθετα για τα ελαιοπηκτώματα με κηρό εστέρων δεν φαίνεται η συγκέντρωση του κηρού να επηρεάζει σημαντικά την τιμή του ιξώδους στο εύρος θερμοκρασιών στο οποίο γίνεται η μελέτη
- Τα ελαιοπηκτώματα που παρουσιάζουν την μεγαλύτερη τιμή ιξώδους είναι αυτά με τον καντελιλλικό κηρό και στις τρεις συγκεντρώσεις. Ακολουθούν τα ελαιοπηκτώματα από καρναουβικό κηρό και τέλος τα ελαιοπηκτώματα από κηρό πιτύρων ρυζιού χωρίς τα δυο τελευταία να έχουν πολύ μεγάλη διαφορά στο μέτρο του ιξώδους.
- Τα ελαιοπηκτώματα με καντελιλλικό κηρό παρουσιάζουν την μεγαλύτερη τιμή ιξώδους γεγονός που σημαίνει ότι είναι πιο σταθερά και πιο συμπαγή συγκριτικά με τα ελαιοπηκτώματα των άλλων δύο φυτικών κηρών κάτι που επαληθεύετε και από τον χαρακτήρα της υφής που μελετήσαμε σε προηγούμενη υποενότητα και είδαμε ότι σε συγκεντρώσεις 7% και 10% τα ελαιοπηκτώματα με καντελιλλικό κηρό εμφανίζουν την μεγαλύτερη σκληρότητα. Η συμπεριφορά αυτή των ελαιοπηκτωμάτων με καντελιλλικό κηρό οφείλεται στη μορφολογία των κρυστάλλων στο τρισδιάστατο δίκτυο που δημιουργείται-πυκνό τρισδιάστατο δίκτυο με ομοιόμορφης κατανομή της μάζας και μικρή χωρική παραμόρφωση

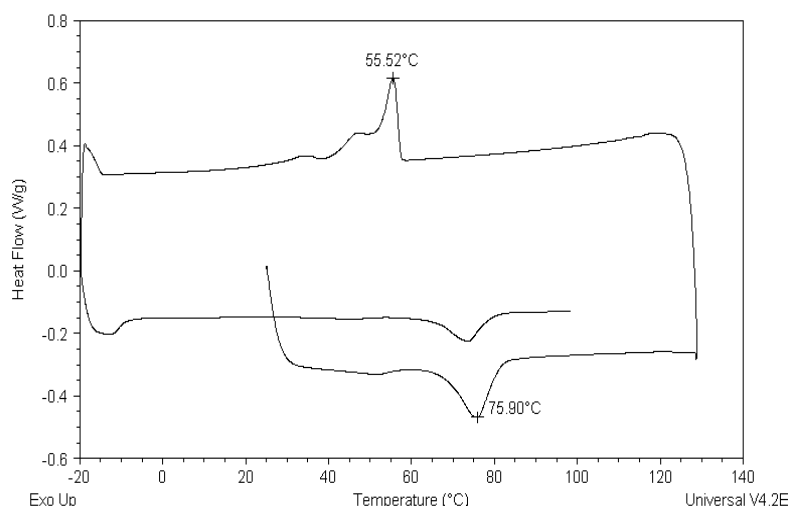
3.9 Θερμικά χαρακτηριστικά

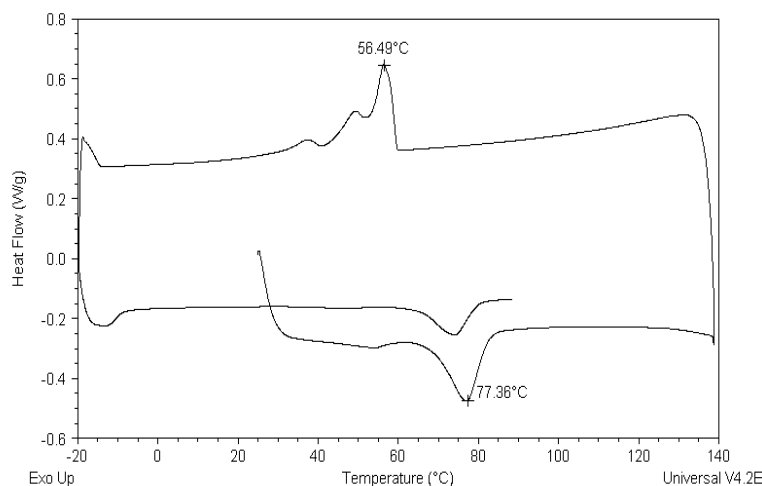
Για οποιοδήποτε λιπαρό προϊόν που χαρακτηρίζεται από κάποιο βαθμό πλαστικότητα, η κρυσταλλοποίηση και η τήξη είναι ουσιαστικές παράμετροι των τεχνολογικών ιδιοτήτων του. Σε αυτές τις περιπτώσεις η θερμοκρασία τήξης είναι βασική παράμετρος ποιότητας που καθορίζει την καταλληλότητα των παραγόμενων ελαιοπηκτωμάτων για τις διάφορες εφαρμογές.

Σε ό,τι αφορά τα ελαιοπηκτώματα η θερμοκρασία τήξης και κρυστάλλωσης συνδέονται άμεσα με τη χημική σύσταση των πηκτωματοποιητών που χρησιμοποιούνται για τη δόμηση του ελαίου και στη συγκεκριμένη μελέτη από τη χημική σύσταση των φυτικών κηρών, καντελιλικό, καρναουβικό και κηρό από πίτυρα ρυζιού[40].

Στα Γραφήματα 3.9.1 έως 3.9.3 αντικατοπτρίζονται τα αποτελέσματα της θερμικής συμπεριφοράς για τα ελαιοπηκτώματα με καρναουβικό κηρό, καντελιλικό κηρό και κηρό από πίτυρα ρυζιού σε συγκεντρώσεις 3%, 7% και 10% έτσι όπως μετρήθηκαν με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).

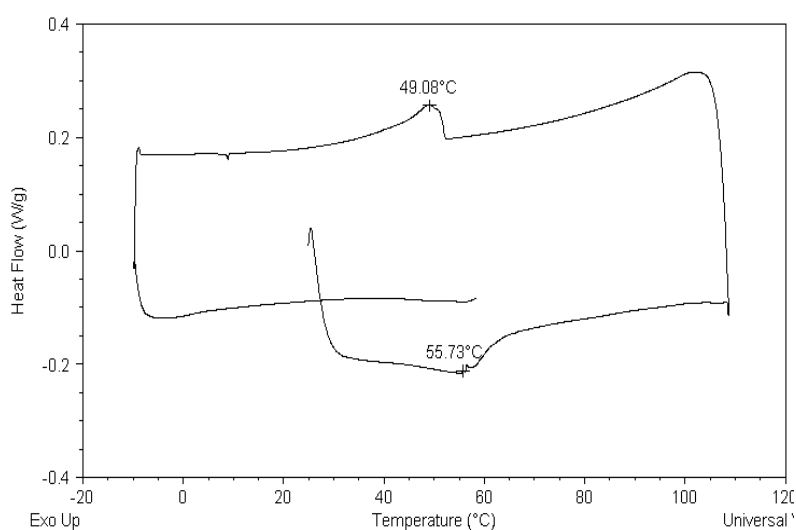
Στο γράφημα 3.9.1 που ακολουθεί απεικονίζεται η θερμική συμπεριφορά των ελαιοπηκτωμάτων με καρναουβικό κηρό σε συγκεντρώσεις 7% και 10%. Η κορυφή της ενδόθερμης τήξης μετρήθηκε στους 75,9°C για συγκέντρωση 7% και στους 77,36°C για συγκέντρωση 10%. Σε ό,τι αφορά την κορυφή της καμπύλης κρυστάλλωσης υπολογίστηκε στους 55,52 °C και 56,49 °C για συγκεντρώσεις κηρού 7 και 10% αντίστοιχα.

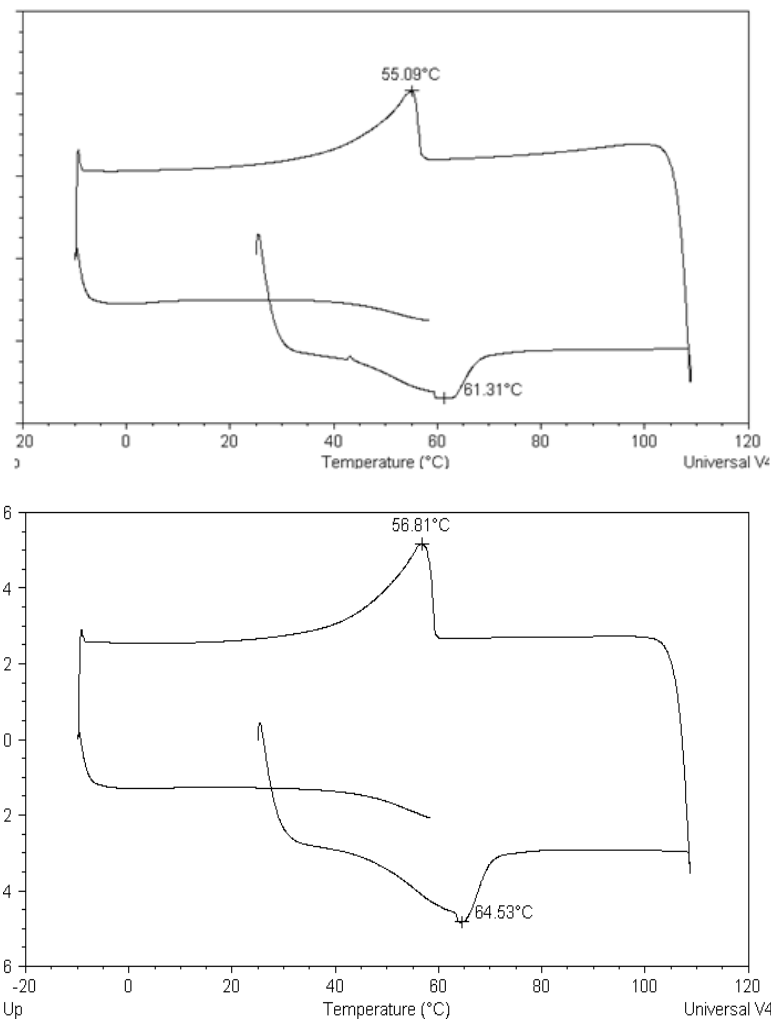




Γράφημα 3.9.1 Θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων με 7% και 10% καρναουβικό κηρό

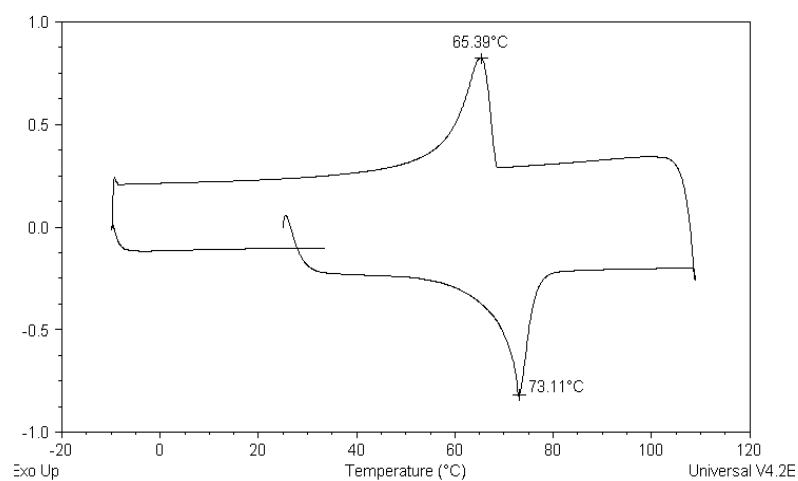
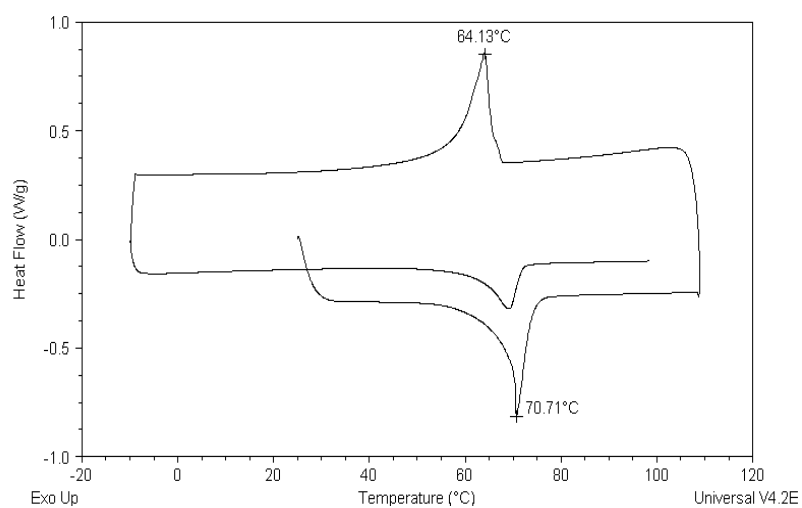
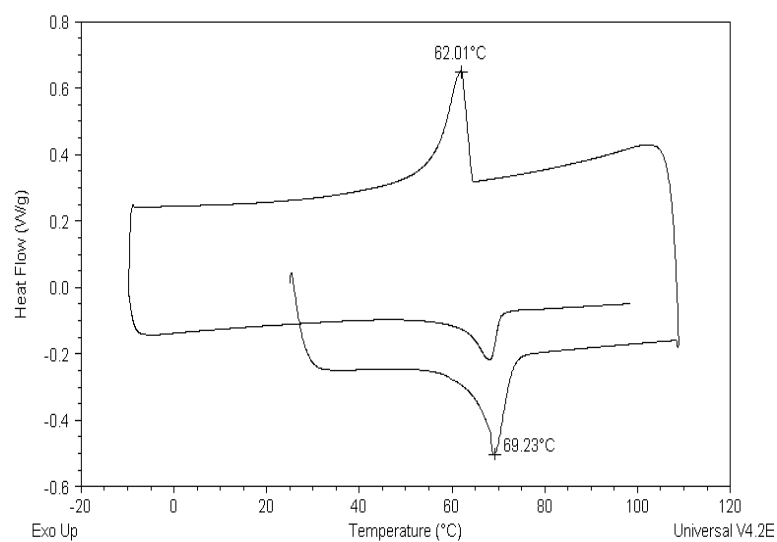
Ακολουθεί το γράφημα 3.9.2 όπου απεικονίζονται η θερμική συμπεριφορά των ελαιοπηκτώματα με καντελιλικό κηρό σε συγκεντρώσεις 3%, 7% και 10%. Οι κορυφές για τις καμπύλες ενδόθερμης τήξης υπολογίστηκαν στους 55,7 °C, 61,3 °C και 64,5°C σε συγκεντρώσεις 3%, 7% και 10%. Οι κορυφές για τις καμπύλες εξώθερμης κρυστάλλωσης υπολογίστηκαν στους 49,1°C, 55,1°C και 56,8°C για συγκεντρώσεις κηρού 3%, 7% και 10% αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση αυξάνεται και η θερμοκρασίες των κορυφών κρυστάλλωσης και τήξης.





Γράφημα 3.9.2 Θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων με 3, 7 και 10% καντελλικό κηρό

Στη συνέχεια στο γράφημα 3.9.3 απεικονίζονται οι καμπύλες εξώθερμης κρυστάλλωσης και ενδόθερμης τήξης για τα ελαιοπηκτώματα με κηρό από πίτυρα ρυζιού σε συγκεντρώσεις 3%, 7% και 10%. Οι κορυφές για τις καμπύλες ενδόθερμης τήξης υπολογίστηκαν στους 69,23 °C, 70,71 °C και 73,11°C σε συγκεντρώσεις 3%, 7% και 10% αντίστοιχα. Οι κορυφές για τις καμπύλες εξώθερμης κρυστάλλωσης υπολογίστηκαν στους 62,0°C, 64,13°C και 65,3°C για συγκεντρώσεις κηρού 3%, 7% και 10% αντίστοιχα. Τόσο η κρυσταλλοποίηση όσο και η τήξη παρατηρούμε ότι χαρακτηρίζονται από στενές, καθαρές και ομοιόμορφες κορυφές.



Γράφημα 3.9.3 Θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων με 3, 7 και 10% κηρό από πίσυρα ρυζιού

Ακολουθεί πίνακας με τις θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης για τα ελαιοπηκτώματα με καντελιλλικό, καρναουβικό και κηρό από πίτυρα ρυζιού στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις

	T _{Cpeak} (°C)	T _{Mpeak} (°C)
CRX 7%	55,2	75,9
CRX 10%	56,5	77,3
CLX 3%	49,08	55,7
CLX 7%	55,09	61,3
CLX 10%	56,81	64,53
RBX 3%	62,01	69,23
RBX 7%	64,13	70,71
RBX10%	65,39	73,11

Πίνακας 3.9.1 Θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης για τους διάφορους κηρούς στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις

Από τα παραπάνω γραφήματα και πίνακα παρατηρούμε ότι οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης είναι περίπου ίσες για τα ελαιοπηκτώματα με καντελιλλικό και καρναουβικό κηρό σε συγκεντρώσεις 7% και 10%, ενώ οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης με κηρό από πίτυρα ρυζιού είναι αρκετά μεγαλύτερες, κατά περίπου δέκα μονάδες. Για τη θερμοκρασία τήξης των ελαιοπηκτωμάτων μεγαλύτερη θερμοκρασία παρουσιάζουν τα δείγματα με καρναουβικό κηρό, ακολουθούν τα δείγματα με κηρό από πίτυρα ρυζιού και τέλος τη μικρότερη θερμοκρασία τήξης παρουσιάζουν τα δείγματα με καντελιλλικό κηρό. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι όσο η συγκέντρωση του κηρού αυξάνεται, αυξάνεται και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης και τήξης των ελαιοπηκτωμάτων.

Με βάση την βιβλιογραφία και την εταιρία που μας προμήθευσε τους φυτικούς κηρούς (Kahl wax) το θερμοκρασιακό εύρος τήξης του καντελιλλικού κηρού είναι 68-73°C, του κηρού από πίτυρα ρυζιού 77-85 °C και του καρναουβικού κηρού 80-86°C. Συγκριτικά με τους καθαρούς φυτικούς κηρούς, η ενδόθερμη τήξη και η εξώθερμη κρυστάλλωση για τα ελαιοπηκτώματα μετακινούνται σε χαμηλότερες

θερμοκρασίες εξαιτίας της μικρότερης συγκέντρωσης και της διαλυτότητας των κηρών στο υγρό έλαιο. Η μετακίνηση αυτή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες γίνεται με αντίστοιχο τρόπο με τους φυτικούς κηρούς, δηλαδή τόσο για τους φυτικούς κηρούς όσο και για τα ελαιοπηκτώματα τους η θερμοκρασία τήξης μειώνεται ως εξής: CRX>RBX>CLX.

Από τα γραφήματα παραπάνω παρατηρούμε ότι τα ελαιοπηκτώματα είναι απολύτως θερμο-αναστρέψιμα. Η εφαρμογή θερμικού κύκλου στις μετρήσεις έδωσε ακριβώς τα ίδια αποτελέσματα σε όλα τα δείγματα[78].

Είναι σημαντικό να λάβουμε υπ' όψιν τη χημική σύσταση των φυτικών κηρών ώστε να κατανοήσουμε την ερμηνεία των θερμοδυναμικών αποτελεσμάτων όπως παρουσιάζονται στα παραπάνω γραφήματα. Η χημική σύσταση των κηρών συνδέεται άμεσα με τη θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων.

Ο κηρός από πίτυρα ρυζιού παρουσιάζει με διαφορά την μεγαλύτερη χημική ομοιογένεια καθώς το κύριο συστατικό του είναι ο εστέρες σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90%, θεωρείται μονοσυστατικός κηρός. Αντίθετα οι άλλοι δύο εξεταζόμενοι κηροί περιέχουν τουλάχιστον δύο χημικά συστατικά σε μεγάλη αναλογία. Πιο συγκεκριμένα, ο καρναουβικός κηρός περιέχει εστέρες σε ποσοστό περίπου 62% και ελεύθερες λιπαρές αλκοόλες σε ποσοστό περί το 30%. Ο καντελιλλικός κηρός περιέχει υδρογονάνθρακες σε ποσοστό περίπου 62% και εστέρες σε αναλογία περί στο 16%. Στα ελαιοπηκτώματα με κηρό από πίτυρα ρυζιού λόγω του ότι περιέχει ένα μόνο κύριο συστατικό η κρυσταλλοποίηση και η τήξη χαρακτηρίζονται από στενές, καθαρές, ομοιόμορφες και μονές κορυφές, μία για την ενδόθερμη και μία για την εξώθερμη διαδικασία όπως φαίνεται από το γράφημα 3.9.3. Αντίθετα στα ελαιοπηκτώματα από καρναουβικό και καντελιλλικό κηρό εξαιτίας της χημικής τους ανομοιογένειας οι κορυφές είναι πλατιασμένες, καθόλου ομοιόμορφες και καθαρές. Πιο συγκεκριμένα στον καρναουβικό κηρό κατά τη διαδικασία της εξώθερμης κρυσταλλοποίησης παρουσιάζεται μία τριπλή κορυφή όπως φαίνεται στο γράφημα 3.9.1.

Στον Πίνακα 3.9.1 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ της κορυφής τήξης στο τέλος της και της κορυφής κρυσταλλοποίησης στην εκκίνηση της, η οποία υπολογίστηκε από την εξίσωση (3.9.1) [28]:

$$\Delta T = T_{m,offset} - T_{c,onset} \quad (3.9.1)$$

Δείγμα	ΔT (°C)
7wt% CRX	55
10wt% CRX	52
3wt% CLX	39
7wt% CLX	38
10wt% CLX	35
3wt% RBX	35
7wt% RBX	32
10wt% RBX	30

Πίνακας 3.9.1. Διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της ενδόθερμης τήξης στο τέλος της και της εκκίνησης της εξώθερμης κρυσταλλοποίησης.

Η διαφορά θερμοκρασίας υποδεικνύει το βαθμό υστέρησης και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του κηρού και την εκάστοτε συγκέντρωση. Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.9.1 τη μεγαλύτερη υστέρηση την παρουσιάζουν τα δείγματα του καρναουβικού κηρού, ακολουθούν τα δείγματα με καντελιλλικό κηρό και τέλος τα δείγματα με κηρό από πίτυρα ρυζιού χωρίς τα δύο τελευταία να παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές. Να σημειωθεί ότι η μικρότερη διαφορά θερμοκρασίας (μικρότερος βαθμός υστέρησης) υποδηλώνει και μεγαλύτερη ευκολία σχηματισμού ελαιοπηκτώματος. Επομένως τα δείγματα με καρναουβικό κηρό σχηματίζουν με μεγαλύτερη δυσκολία ελαιοπηκτώματα γεγονός που εξηγεί ότι δεν σχηματίστηκαν ελαιοπηκτώματα σε συγκέντρωση 3%, ακολουθούν τα δείγματα με καντελιλλικό κηρό όπου σχηματίζονται ελαιοπηκτώματα πολύ πιο εύκολα συγκριτικά αυτά του καρναουβικού κηρού καθώς η διαφορά θερμοκρασίας είναι πολύ μικρότερη και πιο κοντινή στα δείγματα με κηρό από πίτυρα ρυζιού όπου σχηματίζονται ελαιοπηκτώματα με την μεγαλύτερη ευκολία.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Μορφολογικά τα ελαιοπηκτώματα με καντελιλλικό κηρό παρουσίασαν πιο συνεκτική δομή στο τρισδιάστατο δίκτυο των κρυστάλλων όπου περιμένει κανείς ο καντελιλλικός κηρός να αποτελεί έναν πολύ καλό πηκτωματοποιητή της υγρής φάσης του ελαίου. Ακολουθούν τα ελαιοπηκτώματα από κηρό πιτύρων ρυζιού καθώς δημιουργούν ένα αρκετά δεμένο ινώδες τρισδιάστατο δίκτυο
- Σε ότι αφορά την ικανότητα συγκράτησης του ελαίου χαρακτηριστικό είναι ότι όλα τα δείγματα του καντελιλλικού κηρού έδειξαν ποσοστό συγκράτησης σχεδόν 99%, παρουσιάζοντας την μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης, γεγονός που εξηγείται από τη μορφολογία του τρισδιάστατου δικτύου με την ομοιόμορφη κατανομή της μάζας και την μικρή χωρική παραμόρφωση με αποτέλεσμα το έλαιο να συγκρατείται ισχυρά. Αντίθετα τα ελαιοπηκτώματα με καρναουβικό κηρό παρουσιάζουν την μικρότερη ικανότητα παγίδευσης του ελαίου που εξηγείται από τη συσσωμάτωση και τα συναθροίσματα που δημιουργούν οι κρύσταλλοι στο τρισδιάστατο δίκτυο, αφήνοντας κενούς χώρους οι οποίοι καλύπτονται από το έλαιο
- Μελετώντας τα χαρακτηριστικά της υφής των ελαιοπηκτωμάτων μέσω μελέτης του χρόνου αποθήκευσης και της συγκέντρωσης, για τους φυτικούς κηρούς βρέθηκε ότι:
 - 1) η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε αύξηση της σκληρότητας των ελαιοπηκτωμάτων, εκτός από την περίπτωση που χρησιμοποιούνται πίτυρα ρυζιού,
 - 2) Η μεγαλύτερη σκληρότητα παρουσιάζεται στα δείγματα με καντελιλλικό κηρό συγκριτικά με τα ελαιοπηκτώματα των άλλων δύο φυτικών κηρών σε συγκεντρώσεις 7% και 10%. Γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται από την μορφολογία των κρυστάλλων με την ομοιόμορφη και πυκνή κατανομή της μάζας και από την ικανότητα δέσμευσης του ελαίου – πυκνό τρισδιάστατο δίκτυο, ισχυρή σύνδεση με το έλαιο και κατ'επέκταση μεγαλύτερη σκληρότητα
 - 3) Στην περίπτωση των κηρών από εστέρες η συγκέντρωση αυτών δεν επιδρά στη σκληρότητα των ελαιοπηκτωμάτων. Επιπλέον οι τιμές σκληρότητας τους είναι πιο χαμηλές από αυτές των ελαιοπηκτωμάτων με φυτικούς κηρούς καθώς

επιβεβαιώνεται και από την μορφολογία των κρυστάλλων αυτών και από την πολύ κακή εικόνα που παρουσιάζουν στην ικανότητα δέσμευσης του ελαίου, μικρότερη από 50%. Επίσης βρέθηκε ότι η σκληρότητα και η σταθερότητα επηρεάζονται από το χρόνο αποθήκευσης. Όσο αυξάνεται ο χρόνος, τόσο αυξάνονται οι τιμές τους.

- Η εξέταση των ρεολογικών χαρακτηριστικών των ελαιοπηκτωμάτων, έδειξε ότι το μέτρο ελαστικότητας είναι μεγαλύτερο από το μέτρο του ιξώδους, παράγοντας που υποδεικνύει ότι δημιουργήθηκαν ελαιοπηκτώματα σε όλες τις περιπτώσεις. Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά αυτών βρέθηκε να επηρεάζονται από τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση των φυτικών κηρών, εξετάζοντας το λόγο G''/G' υπολογίστηκε μεγαλύτερος από την τιμή 0,1 γεγονός που υποδηλώνει ασθενή ελαιοπηκτώματα. Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του κηρού αυξάνει το μέτρο αποθήκευσης και απώλειας, με εκθετικό τρόπο. Η αύξηση της συγκέντρωσης επίσης αυξάνει τη θερμοκρασία τήξης των στερεών υλικών.

Μεταξύ των υπό εξεταζόμενων δειγμάτων τα δείγματα με καντελιλλικό κηρό σε θερμοκρασία 35°C παρουσιάζουν μεγαλύτερη ελαστικότητα – μέτρο στερεού χαρακτήρα, ενώ τα πίτυρα ρυζιού τη μικρότερη. Τέλος, βρέθηκε ότι η θερμοκρασία τομής των δύο καμπυλών όπου έχουμε την μετατροπή των ελαιοπηκτωμάτων σε διαλύματα συσχετίζεται με τη χημική σύσταση των κηρών. Τα ελαιοπηκτώματα με RBX παρουσιάζουν την μεγαλύτερη εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας σε αλκοόλες οι οποίες λιώνουν πιο δύσκολα, Σε ότι αφορά τα ελαιοπηκτώματα με BHX σε συγκεντρώσεις 15% και 20%, επιβεβαιώνεται και από την ρεολογική τους συμπεριφορά ότι πρόκειται για ασταθή και ασθενή πηγματα όπου η δομή τους σπάει και μετασχηματίζονται σε διαλύματα σε θερμοκρασίες μόλις 28,5 °C και 30°C αντίστοιχα. Για τους λόγους αυτούς δεν μπορούν να συγκριθούν με τα ελαιοπηκτώματα με φυτικούς κηρούς καθώς είναι πολύ πιο συμπαγή και σταθερά από αυτά των κηρών εστέρων

- Τα ελαιοπηκτώματα με καντελιλλικό κηρό παρουσιάζουν την μεγαλύτερη τιμή ιξώδους γεγονός που σημαίνει ότι είναι πιο σταθερά και πιο συμπαγή συγκριτικά με τα ελαιοπηκτώματα των άλλων δύο φυτικών κηρών κάτι που επαληθεύετε και

από τον χαρακτήρα της υφής όπου είδαμε ότι σε συγκεντρώσεις 7% και 10% τα ελαιοπηκτώματα με καντελιλλικό κηρό εμφανίζουν την μεγαλύτερη σκληρότητα. Η συμπεριφορά αυτή των ελαιοπηκτωμάτων με καντελιλλικό κηρό οφείλεται στη μορφολογία των κρυστάλλων στο τρισδιάστατο δίκτυο που δημιουργείται-πυκνό τρισδιάστατο δίκτυο με ομοιόμορφης κατανομή της μάζας και μικρή χωρική παραμόρφωση.

- Επιπλέον βρέθηκε ότι η θερμική συμπεριφορά των ελαιοπηκτωμάτων συνδέεται με τη χημική σύσταση των κηρών. Όλα τα ελαιοπηκτώματα είναι θερμο-αναστρέψιμα και η θερμική τους συμπεριφορά είναι ανάλογη με αυτή των καθαρών φυτικών κηρών

Εν κατακλείδι μπορεί να ειπωθεί ότι ο καντελιλλικός κηρός παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές σε όλα τα χαρακτηριστικά τα οποία μελετήθηκαν (ικανότητα δέσμευσης του ελαίου, υφή – σκληρότητα, ιξωδοελαστικά χαρακτηριστικά, μέτρο ιξώδους) τα οποία συνδέονται άμεσα με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της τρισδιάστατης δομής τους και αυτά με τη σειρά τους από τη χημική σύσταση των κηρών. Παρά το γεγονός ότι ο καντελιλλικός κηρός παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές σε όλα τα χαρακτηριστικά τα οποία μελετήθηκαν η επιλογή και η καταλληλότητα των ελαιοπηκτωμάτων καθορίζεται από τις τελικές επιθυμητές ιδιότητες των προϊόντων που θα σχηματιστούν οπότε με βάση αυτές επιλέγεται και το κατάλληλο ελαιοπήκτωμα για τις εκάστοτε εφαρμογές.

Σε ότι αφορά τα ελαιοπηκτώματα με ΒΗΧ μέσα από τις ιδιότητες τις οποίες μελετήθηκαν δεν μπορούν να συγκριθούν με τα ελαιοπηκτώματα των φυτικών κηρών καθώς δεν παρουσιάζουν κανένα κοινό σημείο αναφοράς. Συγκεντρωτικά τα ελαιοπηκτώματα με κηρούς εστέρων παρουσιάζουν μεγάλη ανομοιομορφία κρυστάλλων στο τρισδιάστατο δίκτυό τους χωρίς καμία κανονικότητα με αποτέλεσμα να μην καταφέρουν να συγκρατήσουν ούτε τη μισή ποσότητα ελαίου στο δίκτυό τους, ως προς την υφή τους πολύ ασταθή, πολύ μικρές τιμές ελαστικότητας- στερεός χαρακτήρας και μικρές τιμές ιξώδους-συμπαγής χαρακτήρας και σημείο τήξης μικρότερο από 30°C ακόμα και σε συγκέντρωση 20%. Με βάση τα παραπάνω πρόκειται για ασθενή και ασταθή ελαιοπηκτώματα και απαιτείται ενδελεχής μελέτη και έρευνα για την εύρεση νέων μεθόδων βελτιστοποίησης τέτοιου τύπου πηγμάτων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Dassanayake, L. S. K., Kodali, D. R., Ueno, S., Sato, K., 2012, "Crystallization kinetics of organogels prepared by rice bran wax and vegetable oils," *Journal of oleo science*, 61, pp.1-9.
- [2] Hamed, R., AbuRezeq, A. a., Tarawneh, O., 2018, "Development of hydrogels, oleogels, and bigels as local drug delivery systems for periodontitis," *Drug development and industrial pharmacy*, pp.1-10.
- [3] 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, pp.2833-2841.
- [4] Stortz, T. A., Marangoni, A. G., 2013, "Ethylcellulose solvent substitution method of preparing heat resistant chocolate," *Food research international*, 51, pp.797-803.
- [5] Marangoni, A. G., Wesdorp, L. H., 2012, "Structure and properties of fat crystal networks," *CRC Press*.
- [6] O'brien, R. D., 2008, "Fats and oils: formulating and processing for applications," *CRC press*.
- [7] Orsavova, J., Misurcova, L., Ambrozova, J. V., Vicha, R., Mlcek, J., 2015, "Fatty acids composition of vegetable oils and its contribution to dietary energy intake and dependence of cardiovascular mortality on dietary intake of fatty acids," *International journal of molecular sciences*, 16, pp.12871-12890.
- [8] Stortz, T. A., De Moura, D. C., Laredo, T., Marangoni, A. G., 2014, "Molecular interactions of ethylcellulose with sucrose particles," *RSC Advances*, 4, pp.55048-55061.
- [9] Marangoni, A. G., 2000, "Elasticity of high-volume-fraction fractal aggregate networks: A thermodynamic approach," *Physical Review B*, 62, pp.13951.
- [10] Pehlivanoğlu, H., Demirci, M., Toker, O. S., Konar, N., Karasu, S., Sagdic, O., 2018, "Oleogels, a promising structured oil for decreasing saturated fatty acid concentrations: Production and food-based applications," *Critical reviews in food science and nutrition*, 58, pp.1330-1341.
- [11] Metin, S., Hartel, R. W., 2005, "Crystallization of fats and oils," *Bailey's industrial oil and fat products*.

- [12] Stortz, T. A., Zetzel, 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, pp.151-154.
- [13] Mensink, R. P., Zock, P. L., Kester, A. D., Katan, M. B., 2003, "Effects of dietary fatty acids and carbohydrates on the ratio of serum total to HDL cholesterol and on serum lipids and apolipoproteins: a meta-analysis of 60 controlled trials," *The American journal of clinical nutrition*, 77, pp.1146-1155.
- [14] Co, E. D., Marangoni, A. G., 2012, "Organogels: An alternative edible oil-structuring method," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89, pp.749-780.
- [15] 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, pp.1772-1781.
- [16] Ögütçü, M., Arifoğlu, N., Yılmaz, E., 2015, "Preparation and Characterization of Virgin Olive Oil-Beeswax Oleogel Emulsion Products," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92, pp.459-471.
- [17] Jang, A., Bae, W., Hwang, H.-S., Lee, H. G., Lee, S., 2015, "Evaluation of canola oil oleogels with candelilla wax as an alternative to shortening in baked goods," *Food chemistry*, 187, pp.525-529.
- [18] Lupi, F. R., Gabriele, D., de Cindio, B., 2012, "Effect of shear rate on crystallisation phenomena in olive oil-based organogels," *Food and Bioprocess Technology*, 5, pp.2880-2888.
- [19] Zetzel, A. K., Marangoni, A. G., Barbut, S., 2012, "Mechanical properties of ethylcellulose oleogels and their potential for saturated fat reduction in frankfurters," *Food & function*, 3, pp.327-337.
- [20] Pérez-Monterroza, E. J., Márquez-Cardozo, C. J., Ciro-Velásquez, H. J., 2014, "Rheological behavior of avocado (*Persea americana* Mill, cv. Hass) oleogels considering the combined effect of structuring agents," *LWT-Food Science and Technology*, 59, pp.673-679.
- [21] Doan, C. D., Patel, A. R., Tavernier, I., De Clercq, N., Van Raemdonck, K., Van de Walle, D., Delbaere, C., Dewettinck, K., 2016, "The feasibility of wax-based oleogel as a potential co-structurant with palm oil in low-saturated fat confectionery fillings," *European journal of lipid science and technology*, 118, pp.1903-1914.

- [22] Dassanayake, L. S. K., Kodali, D. R., Ueno, S., 2011, "Formation of oleogels based on edible lipid materials," *Current opinion in colloid & interface science*, 16, pp.432-439.
- [23] Hwang, H. S., Kim, S., Singh, M., Winkler-Moser, J. K., Liu, S. X., 2012, "Organogel formation of soybean oil with waxes," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89, pp.639-647.
- [24] Patel, A. R., Schatteman, D., De Vos, W. H., Lesaffer, A., Dewettinck, K., 2013, "Preparation and rheological characterization of shellac oleogels and oleogel-based emulsions," *Journal of colloid and interface science*, 411, pp.114-121.
- [25] Toro-Vazquez, J. F., Morales-Rueda, J., Mallia, V. A., Weiss, R. G., 2010, "Relationship between molecular structure and thermo-mechanical properties of candelilla wax and amides derived from (R)-12-hydroxystearic acid as gelators of safflower oil," *Food Biophysics*, 5, pp.193-202.
- [26] Soomro, R. K., Sherazi, S. T. H., 2013, "Extraction and characterization of seed oil waxes by using chromatographic techniques," *International Journal of Industrial Chemistry*, 4, pp.9.
- [27] Dassanayake, L. S. K., Kodali, D. R., Ueno, S., Sato, K., 2009, "Physical properties of rice bran wax in bulk and organogels," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86, pp.1163.
- [28] Doan, C. D., Van de Walle, D., Dewettinck, K., Patel, A. R., 2015, "Evaluating the oil-gelling properties of natural waxes in rice bran oil: rheological, thermal, and microstructural study," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92, pp.801-811.
- [29] Davidovich-Pinhas, M., Barbut, S., Marangoni, A., 2016, "Development, characterization, and utilization of food-grade polymer oleogels," *Annual review of food science and technology*, 7, pp.65-91.
- [30] 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, pp.169-179.
- [31] Davidovich-Pinhas, M., Gravelle, A. J., Barbut, S., Marangoni, A. G., 2015, "Temperature effects on the gelation of ethylcellulose oleogels," *Food Hydrocolloids*, 46, pp.76-83.

- [32] Davidovich-Pinhas, M., Barbut, S., Marangoni, A., 2015, "The role of surfactants on ethylcellulose oleogel structure and mechanical properties," *Carbohydrate polymers*, 127, pp.355-362.
- [33] Blake, A. I., Co, E. D., Marangoni, A. G., 2014, "Structure and physical properties of plant wax crystal networks and their relationship to oil binding capacity," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91, pp.885-903.
- [34] Endlein, E., Peleikis, K.-H., 2011, "Natural Waxes—Properties, Compositions and Applications," *SÖFW-Journal*, 137.
- [35] Doan, C. D., To, C. M., De Vrieze, M., Lynen, F., Danthine, S., Brown, A., Dewettinck, K., Patel, A. R., 2017, "Chemical profiling of the major components in natural waxes to elucidate their role in liquid oil structuring," *Food chemistry*, 214, pp.717-725.
- [36] Wang, F. C., Gravelle, A. J., Blake, A. I., Marangoni, A. G., 2016, "Novel trans fat replacement strategies," *Current Opinion in Food Science*, 7, pp.27-34.
- [37] Toro-Vazquez, J., Morales-Rueda, J., Dibildox-Alvarado, E., Charó-Alonso, M., Alonzo-Macias, M., González-Cávez, M., 2007, "Thermal and textural properties of organogels developed by candelilla wax in safflower oil," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84, pp.989-1000.
- [38] Dassanayake, L. S. K., Kodali, D. R., Ueno, S., Sato, K., Physical properties of organogels made of rice bran wax and vegetable oils, (Eds.) *Edible Oleogels*, Elsevier 2011, pp. 149-172.
- [39] Frankel, E. N., 2011, "Nutritional and Biological Properties of Extra Virgin Olive Oil," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, pp.785-792.
- [40] Yılmaz, E., Öğütçü, M., 2015, "The texture, sensory properties and stability of cookies prepared with wax oleogels," *Food & Function*, 6, pp.1194-1204.
- [41] Giacintucci, V., Di Mattia, C., Sacchetti, G., Neri, L., Pittia, P., 2016, "Role of olive oil phenolics in physical properties and stability of mayonnaise-like emulsions," *Food Chemistry*, 213, pp.369-377.
- [42] Lupi, F. R., Gabriele, D., Baldino, N., Mijovic, P., Parisi, O. I., Puoci, F., 2013, "Olive oil/policosanol organogels for nutraceutical and drug delivery purposes," *Food & Function*, 4, pp.1512-1520.
- [43] Giacintucci, V., Di Mattia, C. D., Sacchetti, G., Flamminii, F., Gravelle, A. J., Baylis, B., Dutcher, J. R., Marangoni, A. G., Pittia, P., 2018, "Ethylcellulose oleogels

with extra virgin olive oil: the role of oil minor components on microstructure and mechanical strength," *Food Hydrocolloids*, 84, pp.508-514.

[44] Atabani, A., Silitonga, A., Ong, H., Mahlia, T., Masjuki, H., Badruddin, I. A., Fayaz, H., 2013, "Non-edible vegetable oils: a critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production," *Renewable and sustainable energy reviews*, 18, pp.211-245.

[45] Liljeblad, A., Kanerva, L. T., 2006, "Biocatalysis as a profound tool in the preparation of highly enantiopure β -amino acids," *Tetrahedron*, 62, pp.5831-5854.

[46] Mateo, C., Palomo, J. M., Fernandez-Lorente, G., Guisan, J. M., Fernandez-Lafuente, R., 2007, "Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques," *Enzyme and microbial technology*, 40, pp.1451-1463.

[47] Brady, L., Brzozowski, A. M., Derewenda, Z. S., Dodson, E., Dodson, G., Tolley, S., Turkenburg, J. P., Christiansen, L., Huge-Jensen, B., Norskov, L., Thim, L., Menge, U., 1990, "A serine protease triad forms the catalytic centre of a triacylglycerol lipase," *Nature*, 343, pp.767-770.

[48] Sarmah, N., Revathi, D., Sheelu, G., Yamuna Rani, K., Sridhar, S., Mehtab, V., Sumana, C., 2018, "Recent advances on sources and industrial applications of lipases," *Biotechnology progress*, 34, pp.5-28.

[49] Uppenberg, J., Hansen, M. T., Patkar, S., Jones, T. A., 1994, "The sequence, crystal structure determination and refinement of two crystal forms of lipase B from *Candida antarctica*," *Structure*, 2, pp.293-308.

[50] Casas, A., Ramos, M. J., Pérez, Á., Production of biodiesel through interesterification of triglycerides with methyl acetate, (Eds.) *Acetate: Versatile Building Block of Biology and Chemistry*, Nova Publishers 2013, pp. 144-186.

[51] Chen, B., Hu, J., Miller, E. M., Xie, W., Cai, M., Gross, R. A., 2008, "Candida antarctica Lipase B chemically immobilized on epoxy-activated micro- and nanobeads: Catalysts for polyester synthesis," *Biomacromolecules*, 9, pp.463-471.

[52] Kuo, C.-H., Chen, H.-H., Chen, J.-H., Liu, Y.-C., Shieh, C.-J., 2012, "High yield of wax ester synthesized from cetyl alcohol and octanoic acid by lipozyme RMIM and Novozym 435," *International journal of molecular sciences*, 13, pp.11694-11704.

[53] Deng, L., Wang, X., Nie, K., Wang, F., Liu, J., Wang, P., Tan, T., 2011, "Synthesis of Wax Esters by Lipase-catalyzed Esterification with Immobilized Lipase from *Candida* sp. 99–125," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19, pp.978-982.

- [54] Ungcharoenwiwat, P., Canyuk, B., Aran, H., 2016, "Synthesis of jatropha oil based wax esters using an immobilized lipase from *Burkholderia* sp. EQ3 and Lipozyme RM IM," *Process Biochemistry*, 51, pp.392-398.
- [55] Steinke, G., Schönwiese, S., Mukherjee, K. D., 2000, "Alkali-catalyzed alcoholysis of crambe oil and camelina oil for the preparation of long-chain esters," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, pp.367-371.
- [56] Wan, F., Teng, Y., Wang, Y., Li, A., Zhang, N., 2015, "Optimization of oligoglycerol fatty acid esters preparation catalyzed by Lipozyme 435," *Grasas y Aceites*, 66, pp.088.
- [57] Papadaki, A., Mallouchos, A., Efthymiou, M.-N., Gardeli, C., Kopsahelis, N., Aguiéiras, E. C. G., Freire, D. M. G., Papanikolaou, S., Koutinas, A. A., 2017, "Production of wax esters via microbial oil synthesis from food industry waste and by-product streams," *Bioresource Technology*, 245, pp.274-282.
- [58] Ögütçü, M., Yilmaz, E., 2014, "Oleogels of virgin olive oil with carnauba wax and monoglyceride as spreadable products," *Grasas y Aceites*, 65, pp.e040.
- [59] Blake, A., (2015), *The Microstructure and Physical Properties of Plant-Based Waxes and their Relationship to the Oil Binding Capacity of Wax Oleogels*,
- [60] Eder, K., 1995, "Gas chromatographic analysis of fatty acid methyl esters," *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 671, pp.113-131
- [61] Park, P., & Goins, R. E., 1994, "In Situ Preparation of Fatty Acid Methyl Esters for Analysis of Fatty Acid Composition in Foods," *Journal of Food Science*, 59(6), pp.1262–1266
- [62] Koirala, B., & Rosentreter, J., 2009, "Examination of prehistoric artifacts via fatty acid methyl ester (FAME) techniques using modern environmental stewardship " *Journal of Archaeological Science*, 36(6), pp.1229–1242
- [63] Ichihara, K., Waku, K., Yamaguchi, C., Saito, K., Shibahara, A., Miyatani, S., & Yamamoto, K., 2002, "A convenient method for determination of the C20–22 PUFA composition of glycerolipids in blood and breast milk," *Lipids*, 37(5), pp.523–526
- [64] Metcalffe, L. D., & Wang, C. N., 1981, "Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters Using Organic Base-Catalyzed Transesterification," *Journal of Chromatographic Science*, 19(10), pp.530–535

- [65] Kanya, T., Rao, L., & Sastry, M., 2007, "Characterization of wax esters, free fatty alcohols and free fatty acids of crude wax from sunflower seed oil refineries," *Food Chemistry*, 101(4), pp1552–1557
- [66] Keng, P. S., Basri, M., Zakaria, M. R. S., Rahman, M. B. A., Ariff, A. B., Rahman, R. N. Z. A., & Salleh, A. B., 2009, "Newly synthesized palm esters for cosmetics industry," *Industrial Crops and Products*, 29(1), pp37–44
- [67] U.S. Pharmacopeia/Chemical tests. 401 Fats and Fixed Oils
- [68] Pomeranz, Y., Meloan, C.N., 1994, "Food Analysis: Theory and Practice," New York, US: Chapman & Hall Pub
- [69] Yılmaz, E., Ögütçü, M., 2014, "Properties and stability of hazelnut oil organogels with beeswax and monoglyceride," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91, pp.1007-1017.
- [70] Da Pieve, S., Calligaris, S., Co, E., Nicoli, M. C., & Marangoni, A. G., 2010, "Shear Nanostructuring of Monoglyceride Organogels. Food Biophysics," 5(3), pp.211–217
- [71] Lim, J., Hwang, H.-S., Lee, S., 2017, "Oil-structuring characterization of natural waxes in canola oil oleogels: Rheological, thermal, and oxidative properties," *Applied Biological Chemistry*, 60, pp.17-22.
- [72] Bhowmick, M., Tamizharasi Sengodan, D., Thangavel, S., 2014, "Evaluation and characterization of transdermal therapeutic systems: an exhaustive pictorial and figurative review," *Journal of drug delivery & therapeutics*, 4, pp.9-22
- [73] Singh, B.P., 2010, "Industrial Crops and Uses," Oxford, UK: Cabi
- [74] Rao, Y., Xiang, B., Zhou, X., Wang, Z., Xie, S., & Xu, J., 2009, "Quantitative and qualitative determination of acid value of peanut oil using near-infrared spectrometry," *Journal of Food Engineering*, 93(2), pp. 249–252
- [75] Che Man, Y. B., Setiowaty, G., & van de Voort, F. R., 1999, "Determination of iodine value of palm oil by fourier transform infrared spectroscopy," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(6), pp.693–699
- [76] Demirbas, A., 1998, "Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils," *Fuel*, 77(9-10), pp. 1117–1120
- [77] Knothe, G., 2002, "Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? " *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(9), pp. 847–854

- [78] Öğütçü, M., & Yılmaz, E., 2014, "Characterization of Hazelnut Oil Oleogels Prepared with Sunflower and Carnauba Waxes," *International Journal of Food Properties*, 18(8), pp.1741–1755
- [79] Patel, A. R., Babaahmadi, M., Lesaffer, A., & Dewettinck, K., 2015, "Rheological Profiling of Organogels Prepared at Critical Gelling Concentrations of Natural Waxes in a Triacylglycerol Solvent," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(19), pp.4862–4869