



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

Júlio Cesar Barbosa Rocha

**Obtenção e caracterização de organogéis de óleo de soja
preparados com cera de cana-de-açúcar e suas frações**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DE
ALIMENTOS UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE MESTRE EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**Prof. Daniel Barrera Arellano
Orientador**

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida por Júlio Cesar Barbosa Rocha, aprovada pela comissão julgadora em ____/____/____ e orientado pelo Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
CLAUDIA AP. ROMANO DE SOUZA – CRB8/5816 - BIBLIOTECA DA
FACULDADE DE
ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

R582a Rocha, Júlio Cesar Barbosa, 1982-
Obtenção e caracterização de organogéis de óleo de soja preparados com cera de cana-de-açúcar e suas frações / Júlio Cesar Barbosa Rocha. -- Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Daniel Barrera Arellano.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Organogéis. 2. Cera de cana-de-açúcar. 3. Gorduras saturadas. 4. Reologia. I. Barrera Arellano, Daniel. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

soybean oil Título em inglês: Obtainment and characterization of organogels of

prepared with sugarcane wax and its fractions

Palavras-chave em inglês:

Organogels

Sugarcane wax

Saturated fats

Rheology

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Mestre em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Daniel Barrera Arellano [Orientador]

Ana Paula Badan Ribeiro

Rosiane Lopes da Cunha

Data da defesa: 26/04/2012

Programa de Pós Graduação: Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano
Titular

Profa. Dra. Ana Paula Badan Ribeiro
Titular

Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha
Titular

Profa. Dra. Caroline Joy Steel
Suplente

Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli
Suplente

**Dedico este trabalho à minha esposa
Fernanda Stringassi de Oliveira.**

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, Eduardo Gomes da Rocha e Maria Amélia Barbosa da Rocha, pelo apoio desde o início a decisão de cursar a pós-graduação.

Agradeço a minha esposa Fernanda Stringassi de Oliveira por me apoiar na decisão de cursar a pós-graduação e me dar suporte durante esse período.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano, por apoiar as decisões que foram tomadas durante o desenvolvimento deste trabalho e confiar esse trabalho em minhas mãos.

Agradeo aos membros da banca, Dra Ana Paula Badan Ribeiro, Dra. Rosiane Lopes da Cunha, Dra. Caroline Joy Steel e Dr. Luiz Antonio Gioielli pelas valiosas sugestões e correções apresentadas

Agradeço aos colegas da FEA, Chiu Chih Ming, Renato Grimaldi, André Marangoni, Julice Dutra Lopes, Lizielli Guerreiro, Pedro Augusto e Raquel Oliveira por estarem presentes nos momentos em que precisei de apoio e ajuda.

À sociedade brasileira de óleos e gorduras (SBOG) pela bolsa e suporte financeiro à pesquisa.

E a todos aqueles que tornaram direta ou indiretamente esse trabalho possível.

Resumo

Os óleos e gorduras representam um papel nutricional chave na alimentação humana e apresentam importância como estrutura de muitos produtos alimentícios que consumimos, como margarinas, por exemplo. Gorduras sólidas, ricas em ácidos graxos saturados foram, durante muito tempo, utilizadas para obter produtos com as características tecnológicas desejáveis de textura e dureza, sendo substituídas por gorduras ricas em ácidos graxos *trans*. Com a descoberta dos efeitos negativos dos ácidos graxos *trans* para a saúde esses materiais foram substituídos por gorduras de alta tecnologia obtidas por processos químicos de interesterificação que novamente se utilizam da presença de ácidos graxos saturados. Alternativas tecnológicas visando à redução dos teores de ácidos graxos saturados se fazem necessárias. Sendo o óleo de soja de baixo custo, elevada disponibilidade e baixo teor de ácidos graxos saturados, ele se mostra adequado ao desenvolvimento de novas gorduras tecnológicas utilizando ceras vegetais como agentes estruturantes, para a obtenção de organogéis. Organogéis são misturas com capacidade de se auto-sustentarem, formadas por uma fase contínua líquida e um agente estruturante, neste caso a cera. A cera de cana-de-açúcar tem seu interesse elevado devido ao alto potencial produtivo brasileiro, aliado à suas características físicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de formação de organogéis com a cera de cana-de-açúcar e suas frações solúvel e insolúvel em etanol a quente e avaliar o comportamento físico desses organogéis. Os três estruturantes estudados apresentaram capacidade de formar organogéis na condição de cristalização estática a 5°C nas concentrações estudadas (1, 2, 3 e 4% m/m), e apenas a fração insolúvel em etanol a quente incapaz de formar organogéis estáveis sob a condição de cristalização estática a 25°C. As propriedades térmicas dos géis foram as esperadas para o material, sendo diferentes para cada um dos estruturantes as temperaturas de início de cristalização variaram entre 42 e 47°C e de fusão entre 49 e 59°C. Os géis apresentaram resistência mecânica, sendo que os géis mais resistentes foram os de 4% (m/m) da cera clarificada e purificada e da fração solúvel em etanol. O

comportamento reológico foi típico para géis termorreversíveis com aumento de viscosidade nas temperaturas entre 40 e 44°C, coincidindo com a temperatura encontrada por DSC. A microestrutura observada para os organogéis foi característica de uma rede tridimensional organizada para as amostras contendo cera cristalizada e purificada e a fração solúvel em etanol e desorganizada para o organogel obtido pela fração insolúvel em etanol. Os organogéis apresentaram estabilidade por 7 dias em diferentes condições de temperatura (5, 25 e 35°C) com exceção do organogel obtido com a fração insolúvel em etanol cristalizada em 25°C. Os organogéis formados apresentaram baixa resistência mecânica e térmica, sendo de fácil fusão, porém podem ser adequados para aplicações industriais como substitutos de gorduras moles.

Palavras chave: organogéis, cera de cana de açúcar, gorduras saturadas, reologia.

Abstract

Fats and oils present a key role in our diet, as nutrients and as structure for many food products that we consume such as margarines. Solid fats rich in saturated fatty acids were used during a long time to obtain food products with desirable technological characteristics of hardness and texture, being replaced by rich in *trans* fatty acids fats. With the discovery of the negative health effects of *trans* fatty acids, these materials were replaced by high technology fats such as chemically modified interesterified fats that again used saturated fatty acids to get the desirable texture. Technological alternatives to reduce the intake of saturated fatty acids are needed. Soybean oil is a low cost, highly available and low in saturated fatty acids source of lipid, being adequate for the development of new technological fats using vegetable waxes as structuring agents, forming organogels. Organogels are mixtures that are capable of self-support, formed by a liquid continuous phase and a structuring agent, in this case wax. Sugarcane wax is interesting because of its high productive potential presented in Brazil and because of its physical characteristics. The goal of this study was to evaluate the potential of sugarcane wax and its hot ethanol soluble and insoluble fractions to form organogels and evaluate the physical behavior of these organogels. The three structurant presented the ability to form organogels at static crystallization at 5°C at the studied concentration (1, 2, 3 and 4%, w/w), but the hot ethanol insoluble fraction wasn't capable of forming stable organogels at static crystallization at 25°C. The thermal properties of the studied organogels were as expected for the kind of material, being different for each structurant in a range of 42 to 47°C for crystallization and 49 to 59°C for melting. The organogels presented mechanical hardness, being the most resistant the 4% (w/w) of clarified and purified wax and hot ethanol soluble fraction. The organogels also presented a typical rheological behavior presenting thermoreversibility and an increase of viscosity at the temperature range of 40 to 44°C, similar to measure on DSC. The observed microstructure was a tridimensional organized network for the samples clarified and purified sugarcane wax and hot ethanol soluble fraction and more

disorganized for the hot ethanol insoluble fraction. The organogels presented stability for 7 days at different temperature conditions (5, 25 and 35°C) with the exception being the hot ethanol insoluble fraction crystallized at 25°C. The developed organogels presented low mechanical and thermal resistance, being easily melted, however they can be adequate for technological application as replacement for soft fats.

Keywords: organogels, sugarcane wax, saturated fats, rheology.

Lista de Ilustrações

Figura 1. Mecanismos possíveis para a formação de organogéis (PERNETTI <i>et al.</i> , 2007).	13
Figura 2. Representação esquemática (fora de escala) de compostos estruturantes para a formação de organogéis (PERNETTI <i>et al.</i> , 2007).	15
Figura 3. Comportamento de fluidos não dependentes do tempo (STEFFE, 1996).	21
Figura 4. Comportamento de fluidos dependentes do tempo (STEFFE, 1996).	22
Figura 5. Processo para purificação e fracionamento da cera de cana-de-açúcar.	33
Figura 6. – Fluxograma para preparação dos organogéis de óleo de soja com cera de cana-de-açúcar.	34
Figura 7. Termogramas de Cristalização da cera de cana de açúcar (CCP) e suas frações, Cera Mole (CM) e Cera Dura (CD).	38
Figura 8. Termogramas de fusão da cera de cana de açúcar (CCP) e suas frações, Cera Mole (CM) e Cera Dura (CD).	38
Figura 9. Termogramas de Cristalização de organogel de cera de cana de açúcar (CCP) em 4% (m/m).	40
Figura 10. Termogramas de Fusão de organogel de cera de cana de açúcar (CCP) em 4% (m/m).	41
Figura 11. Termogramas de Cristalização de organogel de cera mole (CM) em 4% (m/m).	41

Figura 12. Termogramas de Fusão de organogel de cera mole (CM) em 4% (m/m).....	42
Figura 13. Termogramas de Cristalização de organogel de cera dura (CD) em 4% (m/m).....	42
Figura 14. Termogramas de Fusão de organogel de cera dura (CD) em 4% (m/m).....	43
Figura 15. Força ao longo do tempo em ensaio de dureza para organogel de cera de cana-de-açúcar (CCP) em 4% (m/m).	48
Figura 16. Módulo complexo (G^*) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para amostra cera mole (CM) 4% (m/m) com rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A) Fusão; B) Cristalização.....	49
Figura 17. Viscosidade Complexa (η^*) para a amostra cera mole (CM) 4% (m/m) com rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A) Fusão; B) Cristalização.....	50
Figura 18. Módulo complexo (G^*) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para amostra cera mole (CM) 4% (m/m) com Rampa de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A) Fusão; B) Cristalização.....	50
Figura 19. Viscosidade complexa (η^*) para a amostra cera mole (CM) 4% (m/m) com Rampa de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A) Fusão; B) Cristalização.	51
Figura 20. Módulo complexo (G^*) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para amostra cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) 4% (m/m) com Rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A) Fusão; B) Cristalização.....	52

Figura 21. Viscosidade complexa (η^*) para a amostra cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) 4% (m/m) com Rampa de 10°C/min. A) Fusão; B) Cristalização.	53
Figura 22. Módulo complexo (G^*) em função da temperatura (°C) para amostra cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) 4% (m/m) com Rampa de 3°C/min. A) Fusão; B) Cristalização.....	53
Figura 23. Viscosidade complexa (η^*) para a amostra cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) 4% (m/m) com Rampa de 3°C/min. A) Fusão; B) Cristalização.	54
Figura 24. Comportamento da viscosidade aparente dos organogéis com redução da temperatura. X cera clarificada purificada em 4% (m/m), o cera mole em 4% (m/m); ▲ óleo de soja (OS)	58
Figura 25. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP). Microscopia de luz polarizada 1000x cristalizada a 5°C.	59
Figura 26. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera dura (CD). Microscopia de luz polarizada 1000x cristalizada a 5°C.	60
Figura 27. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera mole (CD). Microscopia de luz polarizada 1000x cristalizada a 5°C.	61
Figura 28. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP). Microscopia de luz polarizada 1000x cristalizada a 25°C.	62

Figura 29. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera dura (CD). Microscopia de luz polarizada 1000x cristalizada a 25°C.	63
Figura 30. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera mole (CM). Microscopia de luz polarizada 1000x cristalizada a 25°C.	64
Figura 31. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP). Microscopia eletrônica de carredura (MEV) 1000x cristalizada a 25°C.	66
Figura 32. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera mole (CM). Microscopia eletrônica de carredura (MEV) 1000x cristalizada a 25°C.	67
Figura 33. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera dura (CD). Microscopia eletrônica de carredura (MEV) 1000x cristalizada a 25°C.	68
Figura 34. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP). Microscopia eletrônica de carredura (MEV) 1000x cristalizada a 5°C.	69
Figura 35. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera mole (CM). Microscopia eletrônica de carredura (MEV) 1000x cristalizada a 5°C.	70
Figura 36. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera dura (CD). Microscopia eletrônica de carredura (MEV) 1000x cristalizada a 5°C.	71

Figura 37. Organogéis com 4% (m/m) estruturados com cera de cana de açúcar (CCP1) e suas frações cera mole (CM1) e cera dura (CD1) cristalizados em 25°C, após 3 dias de estocagem a 25°C..... 75

Figura 38. Organogéis com 1% (m/m) estruturados com cera de cana de açúcar (CCP1) e suas frações cera mole (CM1) e cera dura (CD1) cristalizados em 25°C, após 3 dias de estocagem a 25°C..... 75

Figura 39. Organogel com 4% (m/m) estruturado com cera mole (CM4) cristalizado em 25°C, após 7 dias de estocagem a 35°C..... 76

Lista de Tabelas

Tabela 1. Padrão de identidade de ácidos graxos para Óleo de Soja (ANVISA, 2006).....	6
Tabela 2. Composição em ácidos graxos do óleo de soja.....	36
Tabela 3. Resultados de Análise Térmica da Cera de Cana de Açúcar e suas Frações.	37
Tabela 4. Resultados de Análise Térmica dos organogéis de Cera de Cana de Açúcar (CCP) e suas Frações cera mole (CM) e cera dura (CD).....	44
Tabela 5. Dureza Máxima para Amostras de Organogéis cristalizados em 5 e 25 °C	45
Tabela 6. Viscosidade aparente para géis formados com CM e CCP em 4% (m/m) e óleo de soja (OS).....	56

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Revisão Bibliográfica	5
2.1	Óleos e Gorduras Vegetais	5
2.1.1	Óleo de Soja	5
2.1.2	Gorduras Vegetais Industriais	7
2.2	Análises de Gorduras Industriais.....	8
2.2.1	Conteúdo de Gordura Sólida.....	8
2.2.2	Textura de Gorduras	9
2.2.3	Comportamento Térmico por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	9
2.2.4	Microestrutura de Gorduras	10
2.3	Aspectos Nutricionais das Gorduras	10
2.4	Organogéis e Agentes Estruturantes.....	12
2.5	Ceras Vegetais.....	17
2.6	Cera de Cana-de-Açúcar.....	18
2.7	Reologia de Fluidos.....	19
2.8	Análise de Organogéis	22
2.9	Organogéis obtidos a partir de ceras.....	24
3	Material e Métodos	26

3.1	Material.....	26
3.1.1	Matéria-prima.....	26
3.1.2	Equipamentos.....	26
3.2	Métodos.....	27
3.2.1	Composição em ácidos graxos.....	27
3.2.2	Índice de iodo calculado (I.I.) – Método AOCS Cd 1c-85 (2004).	28
3.2.3	Comportamento Térmico.....	28
3.2.4	Dureza (Compressão/Extrusão).....	28
3.2.5	Varredura de Temperatura.....	29
3.2.6	Viscosidade Aparente.....	30
3.2.7	Microscopia óptica sob luz polarizada.....	30
3.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
3.2.9	Estabilidade dos organogéis.....	31
3.2.10	Análise estatística.....	32
4	Procedimento Experimental.....	32
4.1	Caracterização das Matérias-Primas.....	32
4.2	Fracionamento da Cera.....	32
4.3	Formação dos organogéis.....	33
4.4	Caracterização dos Organogéis.....	35
5	Resultados e Discussão.....	36

5.1	Composição em Ácidos Graxos	36
5.2	Comportamento Térmico da Ceras	36
5.3	Comportamento Térmico dos Organogéis.....	39
5.4	Avaliação de Dureza Compressão/Extrusão	45
5.5	Comportamento Reológico.....	48
5.5.1	Varredura de Temperatura.....	48
5.5.2	Viscosidade Aparente	56
5.6	Análise de Microestrutura.....	58
5.6.1	Microscopia Ótica de Luz Polarizada	58
5.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
5.7	Estabilidade dos Organogéis.....	73
6	Conclusões	77
7	Referências Bibliograficas.....	79

1 Introdução

As gorduras são materiais alimentícios de elevada importância, tanto tecnológica como nutricional.

São importantes como fonte de energia para a nutrição humana e como fonte de ácidos graxos essenciais para o adequado funcionamento do organismo, sendo considerados nutrientes essenciais (GURR; HARWOOD, 2002).

Além da sua importância como nutriente, os lipídios apresentam importância tecnológica elevada, sendo responsáveis por características físicas de diversos produtos alimentícios, devido à presença de uma estrutura microscópica cristalina bastante organizada (RYE *et al.*, 2005).

A busca pela estrutura organizada de interesse tecnológico levou a produção de gorduras modificadas quimicamente em especial gorduras hidrogenadas parcialmente ricas em ácidos graxos *trans*, que se mostraram prejudiciais à saúde, aumentando o risco de doenças cardiovasculares (NOAKES; CLIFTON, 1998), assim como as gorduras saturadas que já possuíam conhecido seu potencial para aumento de doenças cardiovasculares, dependendo inclusive da posição dos ácidos graxos na sua ligação éster com o glicerol (KUBOW, 1998).

Uma vez conhecidos os potenciais efeitos negativos das gorduras saturadas, pois o consumo de gorduras ricas em ácidos graxos saturados pode aumentar o risco da ocorrência de doenças cardiovasculares, fez-se necessária a mudança no perfil de ácidos graxos das gorduras que ingerimos (FLICKINGER; HUTH, 2004).

Novos processos tecnológicos para a produção de gorduras vegetais com aplicação industrial vêm sendo desenvolvidos, buscando manter um custo competitivo e baixos teores de ácidos graxos *trans*.

A redução do uso de ácidos graxos *trans* aumentou progressivamente a ingestão de ácidos graxos saturados sendo utilizados com misturas de óleos e gorduras e também como matéria-prima para reações de interesterificação, apesar da importância na redução do consumo de ácidos graxos *trans*, reconhecidamente capazes de aumentar os riscos de enfermidades cardíacas (FLICKINGER; HUTH, 2004), sendo considerado um fator de risco diversas vezes mais grave que a ingestão de ácidos graxos saturados (STENDER; DYERBERG, 2004).

A redução do uso de ácidos graxos *trans* causou um retorno ao uso de gorduras saturadas, misturadas com óleos vegetais e também modificadas por processos químicos ou enzimáticos, em especial a interesterificação química.

A interesterificação química consiste no rearranjo da distribuição dos ácidos graxos nos triacilgliceróis (TAGs), sem alterações no perfil de ácidos graxos. A troca pode ocorrer entre dois ou mais TAGs e também ésteres metílicos ou etílicos (POKORNÝ; SCHMIDT, 2011). Como matéria-prima para a interesterificação são utilizadas gorduras saturadas e óleos vegetais, sendo as gorduras saturadas obtidas através de processos tecnológicos de fracionamento ou hidrogenação total.

Alguns estudos alegam que essas gorduras afetam o metabolismo energético, devido ao posicionamento dos ácidos graxos saturados na posição *sn*-

2 no glicerol, uma vez que essa configuração não ocorre naturalmente na maioria dos óleos vegetais (KARUPAIAH; SUNDRAM, 2007).

A importância tecnológica das gorduras, associada ao seu comportamento físico, torna necessário que sejam utilizados ácidos graxos saturados ou *trans* considerando a tecnologia existente atualmente; logo novas opções tecnológicas devem ser pesquisadas.

A compreensão sobre o comportamento físico de lipídios e a formação da sua estrutura microcristalina faz com que seja possível compreender as interações entre ácidos graxos e triacilgliceróis e como a estrutura cristalina afeta o comportamento macroscópico desses materiais (RYE *et al.*, 2005).

Esses materiais lipídicos apresentam comportamento diferenciado, comportando-se como fluidos e como sólidos, aumentando ainda mais a importância das redes cristalinas microscópicas que permitem que um material se mantenha rígido, mas ao mesmo tempo seja capaz de escoar quando sofre a ação de um trabalho mecânico (CHRYSAN, 2005).

Na busca por alternativas tecnológicas que apresentem características físicas semelhantes, encontramos os organogéis. Os organogéis são um grupo de compostos que possuem características de gel, porém a fase imobilizada é um composto orgânico, o que o difere de outros géis formados basicamente por compostos hidrossolúveis (ROGERS, *et al.*, 2007).

Os organogéis são mais adequados nutricionalmente que as opções tecnológicas usadas atualmente, pois não causam nenhuma mudança química na estrutura do TAG e mantêm-se as características nutricionais do óleo inalteradas, em especial a manutenção dos ácidos graxos insaturados e das suas posições no glicerol, deixando-os na sua forma original e sem incremento no teor de ácidos graxos saturados (SUNDRAM *et al.*, 2007).

A compreensão do comportamento físico dos organogéis tem como objetivo avaliar a sua viabilidade como possível substituto total ou parcial de gorduras saturadas ou *trans*. O presente trabalho teve por objetivo a obtenção e caracterização de organogéis produzidos a partir de cera de cana-de-açúcar e suas frações solúvel e insolúvel em etanol a quente, envolvendo os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar o comportamento térmico dos organogéis obtidos a partir da cera e de suas frações;
- Caracterizar o comportamento mecânico dos organogéis obtidos;
- Avaliar a estabilidade dos organogéis em condições diferentes de armazenamento;
- Aumentar a compreensão sobre a microestrutura formada por esses compostos.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Óleos e Gorduras Vegetais

2.1.1 Óleo de Soja

Com uma produção no ano de 2010 de 6,9 milhões de toneladas (ABIOVE, 2011), o óleo de soja é o produto lipídico economicamente mais importante no Brasil. Além disso, a soja com uma safra esperada de 74,9 milhões de toneladas para 2011 é o segundo maior volume de produção agrícola do país (IBGE, 2011) e o primeiro produto do país em volume de exportações.

Com base nesses dados, podemos afirmar que o óleo de soja é o mais adequado para uma aplicação industrial, uma vez que pode ser utilizado junto com suas modificações (hidrogenação e interesterificação) para praticamente todas as aplicações na indústria.

O óleo de soja é composto majoritariamente por ácidos graxos insaturados, como pode ser observado na Tabela 1. Essa característica o torna especialmente interessante para reduzir a quantidade de ácidos graxos saturados presentes nos produtos, quando utilizado para obtenção de gorduras com características de textura e plasticidade análogas às de gorduras industriais com teores elevados de ácidos graxos saturados através de processos tecnológicos.

Tabela 1. Padrão de identidade de ácidos graxos para Óleo de Soja (ANVISA, 2006).

Ácidos Graxos	Quantidade (%)
C12:0	0,1
C14:0	0,2
C16:0	8 - 13,5
C16:1	0,2
C18:0	2 - 5,4
C18:1	17 - 30
18:2	48 - 59
C18:3	8
C20:0	0,1 - 0,6
C20:1	0,5
C22:0	0,7
C22:1	0,3
C24:0	0,5
Insaturados	79,0 – 88,4
Saturados	11,6 – 21,0

A utilização de misturas de óleos vegetais com gorduras é uma estratégia utilizada pela indústria de alimentos, nos últimos anos com o aumento do conhecimento sobre os efeitos deletérios dos ácidos graxos *trans* e a modificação da legislação sobre a rotulagem nutricional de alimentos que obrigou a declaração dos teores de ácidos graxos *trans* nos alimentos (ANVISA, 2003), os fabricantes vêm buscando a retirada desses compostos dos seus produtos, com o objetivo de obter uma rotulagem mais “limpa” com produtos “zero *trans*” ou “*low trans*”.

O uso de diversas ferramentas para a formulação de misturas usando óleos vegetais e gorduras *low trans* interesterificadas, tem sido alvo de estudos nos últimos anos, incluindo ferramentas computacionais como a utilização de bancos de dados e redes neurais (GARCIA, 2010).

2.1.2 Gorduras Vegetais Industriais

Os óleos e gorduras são alimentos essenciais na dieta, além de serem a principal fonte energética do organismo, aportam elementos indispensáveis, como vitaminas e esteróides precursores de hormônios, contribuindo também para a palatabilidade e aroma dos alimentos (GURR; HARWOOD, 1996).

Além das qualidades nutricionais, os óleos e gorduras conferem consistência e características de fusão específicas aos produtos que os contêm, atuam como meio de transferência de calor durante o processo de fritura, podendo afetar a estrutura, estabilidade, qualidade na estocagem e características sensoriais dos alimentos (YOUNG, 1985).

Gorduras industriais são produtos obtidos a partir de modificações físicas ou químicas de matrizes lipídicas que resultam em materiais com características importantes para aplicações específicas como, por exemplo, em margarina ou biscoitos.

As características importantes para aplicação industrial, tais como a plasticidade e consistência se devem à presença de uma rede formada pelos triacilgliceróis que possuem ácidos graxos saturados ou *trans* na sua estrutura.

A estrutura das gorduras é obtida pela formação de uma rede cristalina de triacilgliceróis (TANG; MARANGONI, 2006). Essa estrutura permite diferentes configurações que modificam o comportamento reológico e térmico do material (NARINE; MARANGONI, 2002).

2.2 Análises de Gorduras Industriais

O conteúdo de gordura sólida é uma das análises mais utilizadas para avaliação do comportamento de gorduras. A análise consiste em avaliar a porção de uma determinada matriz lipídica que se encontra na forma de sólido cristalino, sendo que a relação entre a quantidade de gordura sólida e a textura de um material é direta. No entanto a textura também depende da força da rede formada pelos cristais (MATUSZEK, 2003).

2.2.1 Conteúdo de Gordura Sólida

A análise é usualmente realizada utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear de baixa intensidade (RMN), sendo metodologia oficial AOCS Cd 16b-93 (AOCS, 2004) e IUPAC 2.150 (IUPAC). A análise é feita em condições controladas de cristalização e os principais fatores considerados na realização dessa análise são a memória de cristalização da gordura e as condições de equilíbrio de temperatura da cristalização estacionária (DEMAN, J. M.; DEMAN, L., 1976).

Os valores mensurados para o conteúdo de gordura sólida correspondem a uma fração do material que se encontra no estado cristalino em uma determinada temperatura. Com esses dados é construída uma curva com o teor de sólidos em função da temperatura. Esta curva é de fundamental importância na indústria de alimentos para formulação de produtos estruturados, em especial recheios de biscoito, margarinas e *spreads* existindo inclusive padrões de curvas de sólidos para determinados produtos (CHRYSAN, 2005).

2.2.2 Textura de Gorduras

As gorduras formam redes plásticas que apresentam comportamento viscoelástico. Produtos que contêm altos teores de gordura, tais como, chocolates, margarinas, manteiga, e *spreads*, têm o seu comportamento macroscópico como textura devido à rede formada pela gordura. A capacidade de “dar textura” das redes de gordura é usualmente mensurada pelo seu comportamento reológico a partir do qual são obtidos indicadores tais como, módulo elástico e índice de dureza. A compreensão dos indicadores reológicos para processamento, composição e estrutura é de extrema importância para a indústria, para que os processos possam ser aprimorados e a qualidade dos produtos melhorada (NARINE; MARANGONI, 2002).

A análise de textura tem como principal objetivo avaliar a resistência mecânica de um material a uma força aplicada, uma vez que estes materiais possuem comportamento tanto de sólidos (resistência mecânica) quando de fluidos (escoamento). Com essas análises podemos intuir sobre as propriedades macroscópicas de um produto, por exemplo, uma margarina que seja formulada com determinada gordura.

2.2.3 Comportamento Térmico por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Esta análise consiste em comparar a energia térmica (calor) necessária para modificar um estado físico de uma amostra, com uma referência a mais ou a menos. Usualmente consiste de uma “panela” preenchida com ar, igual a utilizada para a amostra. A partir da análise é possível obter um termograma que consiste

em um gráfico onde todas as transições térmicas são caracterizadas por “picos” de intensidade variável. A análise apresenta alta sensibilidade permitindo utilizar pequenas quantidades de amostra é também, muito sensível às contaminações externas (CAMPOS, 2005).

O comportamento térmico obtido por DSC é uma referência para avaliação das temperaturas de cristalização e fusão de materiais lipídicos. Quando se trabalha com gorduras é possível observar a formação de diferentes tipos de fenômenos de cristalização, transição de fases e modificações na morfologia cristalina (HIMAWAN *et al.*, 2006).

2.2.4 Microestrutura de Gorduras

A avaliação da microestrutura por microscopia óptica é bastante utilizada para análise de óleos e gorduras. É de fundamental importância para observar a estrutura formada pelos cristais, para a compreensão do comportamento macroscópico de sistemas lipídicos. A técnica explora o alto contraste entre o material sólido que refrata a luz e a fase líquida que não a refrata, por isso permite a observação de materiais cristalinos estruturados mesmo em baixas concentrações (CAMPOS, 2005).

2.3 Aspectos Nutricionais das Gorduras

A formação de uma rede cristalina é o que torna as gorduras sólidas ou semi-sólidas; esta rede apenas será desenvolvida devido à presença de ácidos graxos saturados ou *trans* na molécula do triacilglicerol que são capazes de formar

redes devido à sua conformação espacial diferenciada e alto ponto de fusão(RYE *et al.*, 2005).

Com a redução do uso de ácidos graxos *trans*, o uso de ácidos graxos saturados foi a opção disponível e barata. O que proporcionou um retorno ao uso de gorduras saturadas, estas são misturadas com óleos vegetais e/ou modificadas por processos químicos ou enzimáticos, em especial a interesterificação.

A interesterificação consiste no rearranjo da distribuição dos ácidos graxos nos triacilgliceróis (TAGs), sem alterações no perfil de ácidos graxos. O processo se dá por via química ou enzimática. Na via química, os catalisadores mais utilizados para a reação são ligas de sódio ou potássio ou alcoolato de sódio. A troca pode ocorrer entre dois ou mais TAGs e também ésteres metílicos ou etílicos (POKORNÝ; SCHMIDT, 2011). A migração randômica de ácidos graxos durante a reação leva à formação de produtos não específicos (YANG *et al.*, 2005).

O processo de interesterificação enzimática utiliza lipases microbianas como catalisadores da reação. O processo permite uma redução no consumo de energia pelas condições de processo mais amenas e produção contínua pelo uso de enzimas imobilizadas. Existe também a possibilidade de utilizar lipases específicas *sn*-1,3 modificando o processo de obtenção randômico dos TAGs formados após a reação, mantendo os ácidos graxos da posição central *sn*-2 inalterados. Processos de interesterificação catalisados por lipases são aplicados principalmente para produtos de alto valor agregado como, por exemplo,

substitutos e equivalentes de manteiga de cacau (SENANAYAKE, S.; SHAHIDI, 2005).

Os processos de interesterificação não específicos (químico ou enzimático) têm como principal questionamento a formação de isômeros com ácidos graxos saturados na posição *sn-2* do glicerol, devido a não especificidade da reação, o que tem sido objeto de diversos estudos sobre o possível efeito nutricional negativo das gorduras obtidas por esse método (CHRISTOPHE, 2005; KARUPAIAH; SUNDRAM, 2007). O aumento da quantidade de ácidos graxos (ácido palmítico) saturados na posição central da molécula do TAG (*sn-2*) permite uma maior absorção desses lipídios pelo organismo, levando a um aumento do potencial aterogênico em animais de laboratório (HUNTER, 2001).

2.4 Organogéis e Agentes Estruturantes

Os organogéis são materiais viscoelásticos compostos por estruturantes e uma fase líquida apolar. São sistemas semi-sólidos, onde uma fase oleosa é imobilizada por uma rede tridimensional auto-sustentada do estruturante (DASSANAYAKE *et al.*, 2009).

Os organogéis possuem diferentes estruturas formadas pelos mais diversos compostos orgânicos, sendo que as duas mais importantes a dispersão de sólidos em uma fase líquida (pequenas partículas inertes, sólidos cristalizados, gotículas) ou ainda mecanismos específicos (comumente observado nos agentes estruturantes de baixo peso molecular). Ambos formam redes tridimensionais que são capazes de imobilizar uma fase líquida. O tamanho e forma dessa estrutura

estão diretamente relacionados com as características físicas do organogel obtido. A Figura 1 apresenta mecanismos observados para outros materiais que podem dar suporte à estruturação de organogéis (PERNETTI *et al.*, 2007).

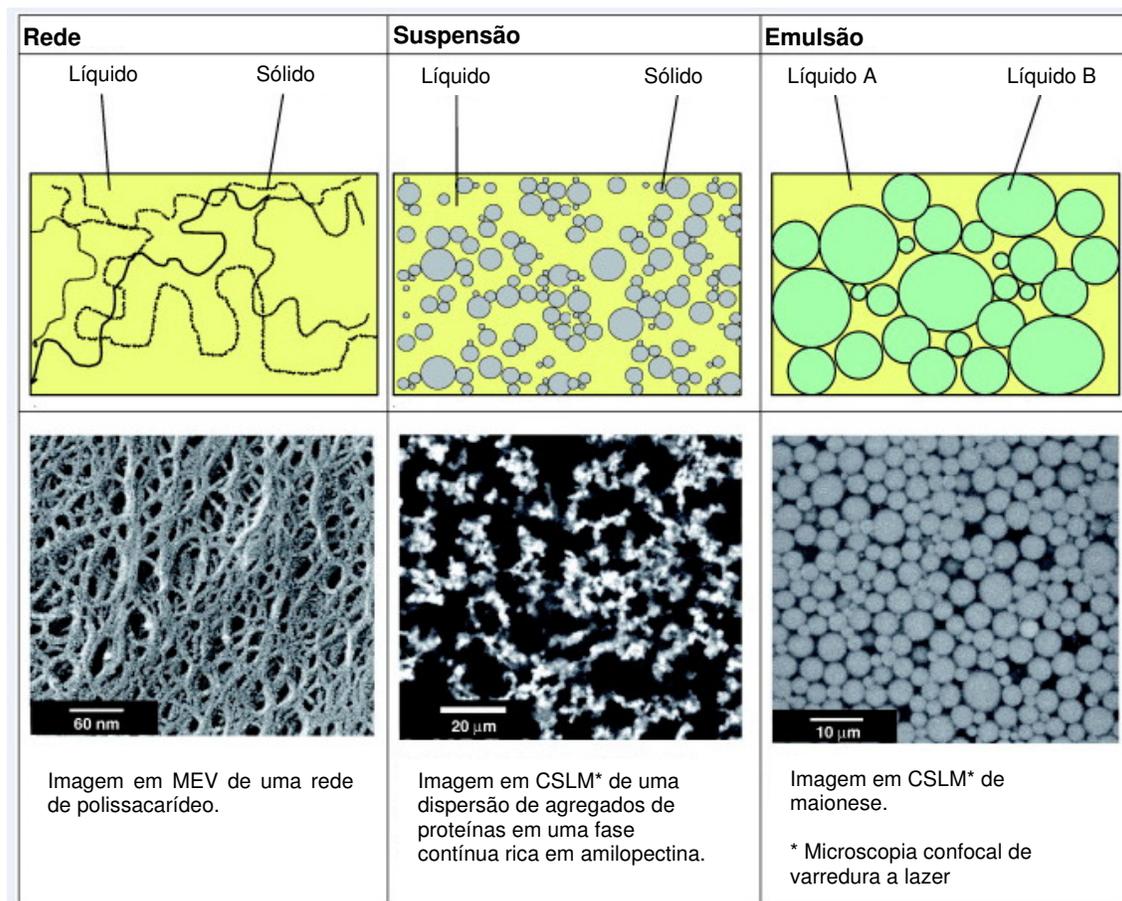


Figura 1. Mecanismos possíveis para a formação de organogéis (PERNETTI *et al.*, 2007).

Os estruturantes normalmente são divididos em composto de alto e baixo peso molecular, sendo os de alto peso molecular polímeros capazes de formar redes que imobilizam a fase sólida (ABDALLAH; WEISS, 2000). São consideradas de baixo peso molecular, as moléculas com menos de 3000 Da (ABDALLAH *et al.*, 2000).

Os principais compostos capazes de formar organogéis possuem cadeias carbônicas bastante longas, como os ácidos graxos de cadeia longa, alcoóis graxos, ésteres de cera e alcanos (DANIEL; RAJASEKHARAN, 2003).

A solução mais adequada para o desenvolvimento de organogéis para aplicação em alimentos consiste em trabalhar com aditivos aprovados para uso alimentício que apresentem essa capacidade estruturante. Na Figura 2, temos diversos agentes estruturantes. Os ácidos graxos hidroxilados, ácidos graxos, alcoóis graxos, misturas de ácidos e alcoóis graxos, misturas de fitoesteróis-orizanóis, monostearato de sorbitana, ceras e misturas de lecitina e triestearato de sorbitana apresentam grande potencial para uso alimentício (HUGHES *et al.*, 2009).

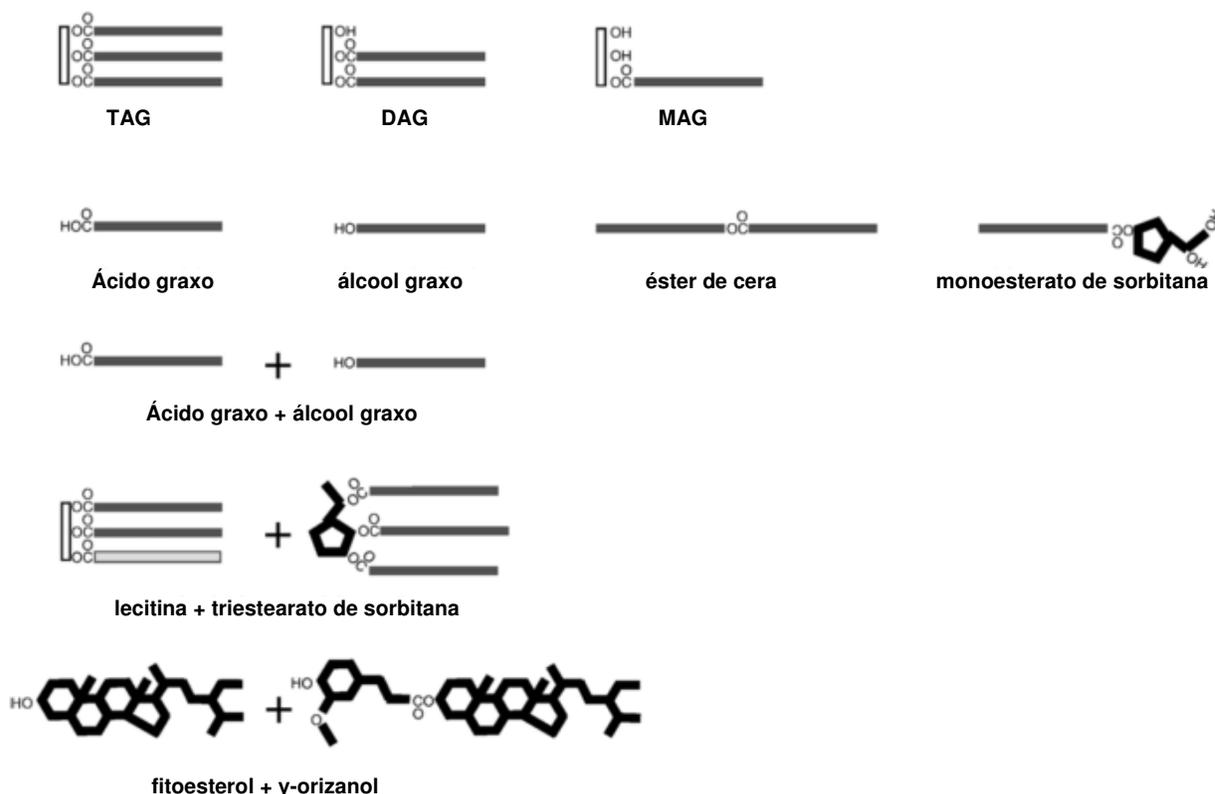


Figura 2. Representação esquemática (fora de escala) de compostos estruturantes para a formação de organogéis (PERNETTI *et al.*, 2007).

O uso de ceras para produzir organogéis já se mostrou viável tecnicamente. Existem vários estudos avaliando a estabilidade e condições ideais para a formação desses sistemas. As ceras mais comumente utilizadas para esse fim são de candelila (TORO-VAZQUEZ, *et al.*, 2007), cera de farelo de arroz e cera de carnaúba, (DASSANAYAKE *et al.*, 2009).

Uma das principais características que tornam os organogéis interessantes é o seu potencial para melhorar as características físicas de um produto para uso industrial, sem incrementar seu teor de ácidos graxos saturados ou ácidos graxos *trans*, tornando possível desenvolver produtos com teores mais baixos de ácidos

graxos saturados, mantendo suas características sensoriais de textura e sabor (ROGERS, 2009)

Diversos compostos químicos apresentam capacidade como estruturante para líquidos orgânicos formando organogéis. Essa ampla gama de compostos estruturantes torna-se, em alguns casos, um problema industrial como, por exemplo, na prospecção de petróleo onde organogéis causam entupimento das tubulações (SINGH *et al.*, 2001).

A escolha de agentes estruturantes para desenvolvimento de produtos alimentícios deve ser criteriosa e levar em consideração as possíveis aplicações para esse material estruturado.

Na literatura é possível encontrar organogéis estruturados com ácido 12-hidroxiesteárico (ROGERS *et al.*, 2009), esteróis vegetais (BOT; AGTEROF, 2006), lecitinas (SCARTAZZINI; LUISI, 1988), mono e diacilgliceróis, misturas de lecitina com ésteres de sorbitana (MURDAN *et al.*, 1999), ácidos e alcoóis graxos (SCHAIK *et al.*, 2007) e ceras e ésteres de cera (DASSANAYAKE *et al.*, 2009; LOPES *et al.*, 2011; TORO-VAZQUEZ, *et al.*, 2007). Existem também trabalhos utilizando combinações de agentes estruturantes, como cera de candelila adicionada de tripalmitina (TORO-VAZQUEZ, *et al.*, 2009) e também componentes menos usuais como, por exemplo, o colesterol (PERNETTI *et al.*, 2007).

O uso de ceras vegetais traz como benefício a utilização de aditivos já aprovados para uso alimentício, além de serem produtos de fácil obtenção e baixo custo quando comparados com outros agentes estruturantes.

2.5 Ceras Vegetais

Os lipídios presentes na superfície de folhas, caules e frutas têm estrutura bastante diferente dos lipídios intracelulares, e possuem um papel especialmente importante na proteção desses vegetais contra a perda e absorção de água, gases e compostos biológicos voláteis. Os lipídios de superfície são em sua maioria ceras, que possuem em sua composição principalmente ésteres de ácidos graxos com alcoóis de cadeia longa com apenas um grupo funcional. A composição em ácidos graxos é diferente da presente dentro das células da mesma planta e contêm muitas vezes ácidos graxos e alcoóis graxos livres que podem apresentar cadeias ramificadas ou hidroxí-ácidos (POKORNÝ; SCHMIDT, 2011).

Exemplos de ceras vegetais incluem a carnaúba (*Copernicia cerifera*), chamada “rainha das ceras”, ouricouri (*Syagrus coronata*, *Cocos coronata*, *Attalea excelsa*) e candelila (*Euphorbia cerifera*, *E. antisiphilitica*, *Pedilanthus pavenis*). As ceras são amplamente utilizadas na indústria de alimentos, farmacêutica, química, etc., sendo, portanto compostos de elevado interesse econômico.

Uma vez que esses materiais são sólidos a temperatura ambiente, eles são usualmente utilizados como material de cobertura e revestimento de superfícies como frutas e confeitos. Devido ao seu elevado custo, estudos estão sendo realizadas misturas de ceras (BOSQUEZMOLINA *et al.*, 2003) e novas ceras para aplicações industriais à partir de subprodutos industriais estão sendo desenvolvidas (PICKARD, 2005).

Um material que tem apresentado um elevado interesse comercial nos últimos anos é a cera de cana-de-açúcar, produzida à partir de um subproduto industrial (VIEIRA; BARRERA-ARELLANO, 2002).

2.6 Cera de Cana-de-açúcar

Com uma produção de 651 milhões de toneladas estimadas para o ano de 2011, o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e seus derivados (açúcar e álcool). A produção de cana-de-açúcar no Brasil está concentrada na região Centro-Sul do país (90%). Logo o estado de São Paulo está bem colocado geograficamente para avançar no aproveitamento dos resíduos industriais provenientes dessa atividade econômica (IBGE, 2011)

Um subproduto dessa indústria de especial interesse é a cera da cana-de-açúcar, existindo um potencial para a produção de cerca de 700.000 toneladas de cera de cana bruta considerando o rendimento de 1 kg por tonelada de cana processada (WADA, 2008).

Diversos estudos já foram realizados sobre a obtenção e caracterização de ceras de cana-de-açúcar. Extração e caracterização (GANDRA, 2006; VIEIRA, 2003; NUISSIER *et al.*, 2002), fracionamento (GANDRA, 2006), bem como matéria-prima para a produção de concentrados de ácidos graxos e alcoóis de cadeia longa (LOPES, 2010; WADA, 2008; PAIXÃO, 2007; ROZÁRIO, 2006), foram trabalhos realizados no Laboratório de Óleos de Gorduras do DTA- FEA UNICAMP.

2.7 Reologia de Fluidos

As condições de calor, massa e transferência de momento durante a formação da rede cristalina tem impactos significantes sobre a microestrutura e as características macroscópicas dos produtos gordurosos. Entre as características macroscópicas, dureza e espalhabilidade são inversamente relacionadas e consideradas como os parâmetros mais importantes para gorduras de aplicação industrial (WRIGHT, et al., 2001). A dureza instrumental de uma rede cristalina tem sido demonstrada como diretamente correlacionada com a dureza avaliada por análise sensorial logo, com a percepção sensorial de um produto alimentício (ROUSSEAU; MARANGONI, 1999). Análises reológicas de baixa deformação para obtenção de módulo elástico encontraram uma relação entre a dureza de um material com a microestrutura intacta do mesmo (NARINE; MARANGONI, 2002).

As propriedades reológicas, entretanto, não podem ser simplesmente relacionadas com a estrutura da molécula do triacilglicerol que forma a rede. Para poder compreender completamente e possivelmente prever as propriedades desses materiais plásticos é necessário que se caracterize e defina diferentes níveis da estrutura presente no material e sua relação com as propriedades macroscópicas (NARINE; MARANGONI, 1999).

A análise do comportamento reológico de gorduras é de extrema importância, e existem determinações específicas para a avaliação dos parâmetros de interesse.

A análise do comportamento desses materiais pode ser feita através de sistemas de placas paralelas ou cone-placa, contendo um filme delgado de amostra entre as placas. Nestes sistemas de medida, uma placa é fixa e a outra gira, sendo que o controle da rotação permite calcular a taxa de cisalhamento e em contrapartida o material exerce uma força de resistência ao movimento que é medida como torque pelo equipamento (STEFFE, 1996). A análise com placas rotativas também permite a medida da viscosidade do material uma vez que consiste na resistência de um fluido ao movimento.

Um fluido que não sofre mudanças no seu comportamento devido à ação de um cisalhamento é chamado de fluido newtoniano, tendo sua viscosidade dependente apenas da temperatura do material durante a medida. Isso significa que a força de reação ao cisalhamento é sempre diretamente proporcional à velocidade uma vez que a viscosidade é calculada à partir da taxa de cisalhamento e do torque mensurado. Já os fluidos não-newtonianos, apresentam alteração de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Alguns materiais sofrem uma queda de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (pseudoplástico) e outros mostram um aumento da viscosidade (dilatante). Outros materiais apresentam resistência inicial ao escoamento e são chamados de plástico de Bingham enquanto os fluidos de Herschel-Buckley apresentam tensão inicial (STEFFE, 1996), e com o aumento da taxa de cisalhamento esses materiais viscoelásticos podem escoar com mais facilidade ou não conforme mostrado na Figura 3 onde temos a representação gráfica do

comportamento de viscosidade de fluidos sob diferentes condições de cisalhamento.

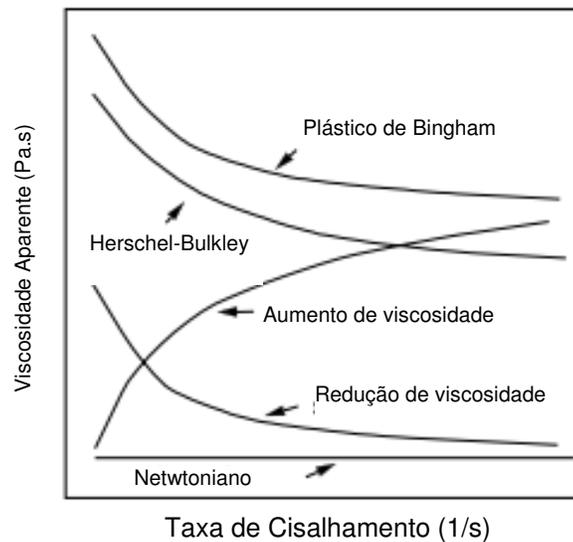


Figura 3. Comportamento de fluidos não dependentes do tempo (STEFFE, 1996).

Já os materiais dependentes do tempo têm o seu comportamento modificado de maneira reversível ou não após a ação de trabalho mecânico (cisalhamento). Por isso é importante avaliar o comportamento dos fluidos sob condições de aumento e queda de cisalhamento.

Os fluidos chamados tixotrópicos, apresentam uma queda da viscosidade que não se recupera instantaneamente, ao contrário dos que ocorre com os fluidos pseudoplásticos. No caso dos fluidos tixotrópicos o que temos é que além do efeito do cisalhamento o tempo que o material sofre o trabalho mecânico também é importante. Assim, uma vez que o material seja exposto a uma determinada condição de cisalhamento ocorre uma redução de viscosidade

aparente que será recuperada após um período de descanso (STEFFE, 1996), característica comum em alguns alimentos.

Na Figura 4, tem-se o perfil de tensão de cisalhamento (que é proporcional à viscosidade aparente) ao longo do período de tempo ao que o material foi exposto a uma taxa de cisalhamento constante.

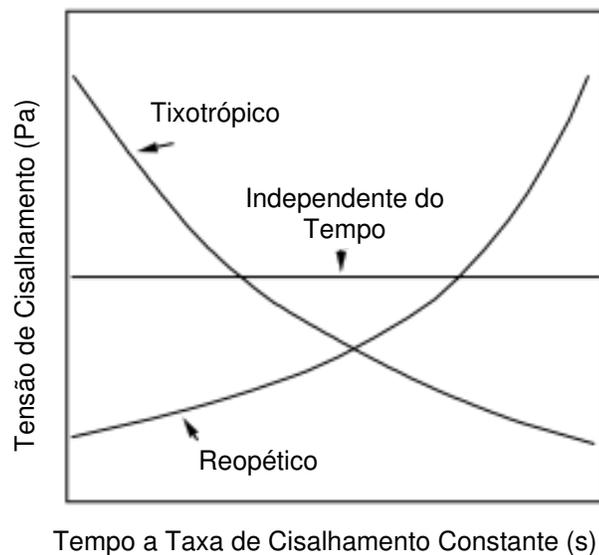


Figura 4. Comportamento de fluidos dependentes do tempo (STEFFE, 1996).

De acordo com o observado na literatura, os organogéis obtidos à partir de ceras de candelila e de cana-de-açúcar, apresentam comportamento tixotrópico (LOPES et al., 2011; MORALES-RUEDA, et al., 2009; TORO-VAZQUEZ, et al., 2007).

2.8 Análise de Organogéis

A formação de organogéis, apesar de bastante simples, exige alguns cuidados, sobretudo com respeito à avaliação da formação de organogel e da

separação de fases sob condições controladas de armazenamento. Estas avaliações permitem observar as concentrações mínimas para a formação de organogéis além da estabilidade deste material por períodos mais longos, o que permite descartar amostras e materiais que não formar organogéis estáveis (WRIGHT; MARANGONI, 2006).

A análise do comportamento térmico destes materiais permite a avaliação da termorreversibilidade da formação dos géis e também para a identificação das temperaturas de transição de fase, em especial as temperaturas de cristalização (formação da rede cristalina do gel) e a temperatura de fusão (onde as propriedades de gel são perdidas). A análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) permite observar as temperaturas de cristalização e fusão do material além da energia necessária para a sua formação, sendo uma análise normalmente utilizada para óleos, gorduras e ceras (CAMPOS, 2005).

A termorreversibilidade é uma característica dos organogéis (WRIGHT; MARANGONI, 2006) e são bastante desejadas para materiais substitutos de gorduras (SENANAYAKE, S. P. J. N.; FEREIDON SHAHIDI, 2005). Esta característica foi demonstrada para os organogéis de ceras de candelilla, arroz e carnaúba por DASSANAYAKE; et. al., (2009).

Os organogéis como materiais de fontes lipídicas apresentam comportamento viscoelástico, ou seja, apresentam parte de seu comportamento como líquido (escoamento) e parte como sólido (plasticidade) (STEFFE, 1996). Esse comportamento, de um modo geral, faz com que esses materiais

apresentem comportamento intermediário como é o caso da espalhabilidade que é característico de materiais semi-sólidos.

A espalhabilidade de materiais gordurosos é mensurada com base no *yield value* que pode ser considerado um parâmetro reológico de força limite para escoamento do material, usualmente analisado para margarinas e *spreads*. Esse parâmetro serve como referencial para avaliar se um material é mais ou menos espalhável e consiste de uma análise da força máxima necessária para que um material comece a escoar (WRIGHT, et al., 2001).

A capacidade de formar organogéis e seu comportamento reológico e térmico, dependente do comportamento térmico do estruturante e da fase imobilizada e suas interações químicas em nível molecular (ABDALLAH *et al.*, 1999).

A estrutura cristalina dos organogéis pode ser observada por microscopia óptica com luz polarizada (DASSANAYAKE *et al.*, 2009; MORALES-RUEDA, *et al.*, 2009; ABDALLAH *et al.*, 2000), porém essa técnica não permite uma observação tão boa da estrutura tridimensional da rede formada por esses materiais, em função disso tem se buscado metodologias alternativas como a microscopia eletrônica de varredura, alvo de estudos recentes (MIYAZAKI *et al.*, 2011; ROGERS *et al.*, 2007).

2.9 Organogéis obtidos a partir de ceras

Diversos estudos avaliaram a possibilidade de produção de organogéis à partir de ceras. Trabalhos desenvolvidos com cera de candelila demonstraram a

capacidade desta cera em formar organogéis estáveis com capacidade de termoreversibilidade e resistência mecânica à partir de baixas concentrações. Também foi observada uma histerese na análise térmica diferindo a entalpia de fusão e a de cristalização, sendo que a fusão apresentou uma menor entalpia (TORO-VAZQUEZ, *et al.*, 2007), essa histerese foi explicada por ABDALLAH *et al.*, (1999) devido à energia de dissolução do estruturante na fase contínua.

O comportamento reológico dos organogéis de cera de candelila também foi estudado com medições do módulo elástico ao longo do tempo sob condições de temperatura fixa por um período de 180 minutos, para avaliar a estabilidade do gel ao longo do tempo, além disso, foi analisada a estrutura microscópica desse material (MORALES-RUEDA, *et al.*, 2009).

Outras ceras ainda foram estudadas como a cera de casca de arroz e cera de carnaúba e comparada com a cera de candelila. O estudo demonstra que as estruturas observadas em microscopia ótica com luz polarizada foram semelhantes para os organogéis obtidos com os três estruturantes e que o organogel obtido com a cera de casca de arroz apresentou uma maior resistência mecânica à compressão quando comparado aos outros estruturantes, além disso, foi possível observar que uma maior concentração de cera de carnaúba é necessária para formar organogéis do que com as outras ceras (DASSANAYAKE *et al.*, 2009).

3 Material e Métodos

3.1 Material

3.1.1 Matéria-prima

A cera de cana-de-açúcar, fornecida pela Usina São Francisco (UFRA), Sertãozinho, SP, foi obtida por extração com hexano a partir de torta de filtro orgânica (cana cultivada em sistema orgânico com coleta mecânica sem queima), clarificada com peróxido de hidrogênio e purificada por extração com etanol a frio (BARRERA-ARELLANO; BOTEGA, 2008)

O óleo de soja refinado da Cargill Alimentos S.A., Mairinque, SP, foi adquirido no comércio local.

3.1.2 Equipamentos

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Placa de aquecimento com agitação magnética IKA Werke, modelo RCT B;
- Estufa com circulação de ar NOVA ÉTICA, série 400D;
- Evaporador rotativo Fisatom, modelo 802 A;
- Balança analítica OHAUS, Adventurer AR 2140;
- Balança semi-analítica Shimadzu, modelo Libror EB-3200D-A;
- Banho termostático MGW Lauda, modelo RCS 20;
- Reômetro AR2000ex (TA Instruments, EUA);
- Viscosímetro DVI+ LV (Brookfield, EUA);

- Analisador de Textura TA-XTi2 (Stable Microsystems);
- Microscópio de luz polarizada (Olympus BX-51) acoplado a câmara de vídeo digital (Olympus Evolt E300);
- Microscópio Eletrônico de Verredura TM3000 (Hitachi);
- Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) modelo Q2000 - TA Instruments – Estados EUA;
- Béqueres forma alta de 50 ml;
- Agitador de tubos;
- Termômetro de vidro;
- Tubos de vidro de diâmetro interno. 22 mm;
- Vidrarias de uso rotineiro em laboratório.

3.2 Métodos

3.2.1 Composição em ácidos graxos

Foi determinada por Cromatografia Gasosa, após esterificação utilizando a metodologia descrita por Hartmann & Lago, (1973). Os ésteres metílicos foram separados segundo método AOCS Ce 2-66 (2004). Condições de operação do cromatógrafo: Cromatógrafo Gasoso Capilar dotado de coluna capilar DB-23 AGILENT (50% cianopropil - metilpolisiloxano, dimensões 60 m, Ø int: 0,25 mm, 0,25 µm filme). Condições de análise: temperatura do forno de 110°C por 5 min, 110°C à 215°C (5°C/min), 215°C por 24 min; temperatura do detector: 280°C; temperatura do injetor 250°C; gás de arraste: hélio; razão split 1:50; volume injetado: 1,0 µL. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos

tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos e a quantificação foi feita pelo percentual de área corrigido.

3.2.2 Índice de iodo calculado (I.I.) – Método AOCS Cd 1c-85 (2004)

Calculado a partir da composição em ácidos graxos usando a Equação 1.

$$I.I. = (\%C16:1 * 0,950) + (\%C18:1 * 0,860) + (\%C18:2 * 1,732) + (\%C18:3 * 2,616) + (\%C20:1 * 0,785) + (\%C22:1 * 0,723) \quad \text{Equação 1}$$

3.2.3 Comportamento Térmico

As curvas de cristalização e de fusão foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry – DSC) utilizando um DSC Q2000 (TA Instruments, EUA), de acordo com o método AOCS Cj 1-94 (2004) modificado por LOPES *et al.*, (2011). Foi usada temperatura entre -40 e 100°C, com rampa de 10°C/min tanto para a cristalização, quanto para a fusão. Nos termogramas normalizados com base na massa das amostras e avaliados utilizando software Universal Analysis da TA Instruments, foram determinadas a Temperatura de pico ($T_{Máx}$), a Temperatura inicial (T_{Onset}) e final (T_{Endset}) de fusão e de cristalização, todas em graus Celsius, e as entalpias de fusão e cristalização, em J/g.

O equipamento foi calibrado utilizando índio como referência e as análises executadas utilizando panelas *Tzero* herméticas em alumínio com correção da massa das panelas de referência e das amostras.

3.2.4 Dureza (Compressão/Extrusão)

Foi determinada utilizando um texturômetro (TA-XTi2, Stable Microsystems, Inglaterra), controlado por microcomputador. Para as análises 30 mL da amostra líquida e homogênea foi colocada em béqueres de 50 mL e acondicionada em estufa BOD, nas temperaturas de 5 °C e 25 °C, por 24 h, e em seguida mantida em temperatura ambiente (25 °C) por mais 24 h antes da análise.

Foi realizado um teste de compressão/extrusão usando *probe* cilíndrico de acrílico de 25 mm de diâmetro e 35 mm de comprimento, utilizando uma velocidade de 1,0 mm/s, e uma distância fixa para penetração do *probe* de 15 mm. O valor considerado foi a força máxima obtida, independente da profundidade do *probe* na medida desse valor.

3.2.5 Varredura de Temperatura

As análises reológicas foram realizadas utilizando um reômetro de tensão controlada (AR2000ex, TA Instruments, EUA) com placas paralelas de com superfície rugosa (40mm de diâmetro e *gap* de 200µm). A temperatura foi controlada usando um sistema Peltier.

As propriedades reológicas dos organogéis foram avaliadas por medidas oscilatórias de baixa amplitude, considerando duas taxas (3 e 10 °C/min). Nas duas condições as amostras foram aquecidas a 80 °C e resfriadas até 15 °C e posteriormente aquecidas de 15 até 80 °C. Foram utilizadas frequência (ω) de 1Hz e 1% de deformação.

A amostra foi colocada no equipamento e equilibrada por 5 minutos antes do início das análises, em seguida as rampas de temperatura foram aplicadas. Foram

determinados: o módulo elástico (G'), módulo viscoso (G''), módulo complexo (G^*), ângulo de fase ($\tan(\delta)$) e viscosidade complexa (η^*). As determinações foram realizadas em triplicata.

3.2.6 Viscosidade Aparente

Como complemento das análises reológicas foi feita a determinação de viscosidade aparente em função da temperatura em um viscosímetro rotacional (DVI+ LV, Brookfield, EUA). A amostra foi acondicionada em célula termostatizada a 80 °C e resfriada até 15 °C e as medidas de viscosidade aparente foram tomadas à cada 5 °C, com *spindle* LV#2 para amostras não newtonianas e velocidade de 20 RPM. Resultando em uma taxa de cisalhamento calculada de 5s⁻¹ de acordo com as Equações 2 e 3.

$$\gamma' = \frac{2\omega Rc^2 Rb^2}{x^2(Rc^2 - Rb^2)} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$Rc = 2,23$ cm (raio da célula)

$Rb = 0,93$ cm (raio do *spindle*)

$x = 0,93$ cm (raio onde o cisalhamento vai ser calculado)

$$\omega = \frac{2\pi}{60} N \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

$N = 20$ RPM

3.2.7 Microscopia óptica sob luz polarizada

A morfologia dos organogéis foi verificada por microscopia óptica sob luz polarizada utilizando um microscópio Olympus BX-51 (Olympus, Japão), para

caracterizar a formação das redes nos diferentes organogéis resfriados a diferentes temperaturas. As amostras cristalizadas foram fundidas à temperatura de 80 °C, e uma gota de amostra foi colocada sobre uma lâmina de vidro e coberta com uma lamínula. O conjunto lâmina e lamínula foi aquecido imediatamente em placa de aquecimento para melhor espalhamento da amostra. Foram preparadas lâminas em triplicata para cada amostra. As amostras nas lâminas foram cristalizadas em estufa BOD (5°C ou 25°C) por 24 horas para formação dos organogéis e aclimatadas a 25°C por mais 24 horas, antes da análise. A morfologia dos organogéis foi avaliada com o uso de microscópio de luz polarizada acoplado a câmara de vídeo digital Evolt E-300 (Olympus, Japão). As imagens capturadas foram tratadas usando o software Image Pro-Plus (Media Cybernetics, EUA).

3.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras de organogéis em 4% foi determinada por MEV (TM3000, Hitachi, Japão) para avaliação das estruturas obtidas. As amostras de organogéis em 4% foram preparadas e acondicionadas em *panelas* de alumínio de 50 µL (utilizada para análise em DSC). Após a cristalização as amostras foram lavadas por imersão em solução Acetona:Clorofórmio 1:1 (v:v) por 6 horas e posteriormente secas naturalmente em temperatura ambiente. As amostras foram observadas diretamente por MEV. As leituras foram feitas utilizando aceleração de 15 kVA e aumento de 1000x.

3.2.9 Estabilidade dos organogéis

Os organogéis (1, 2, 3 e 4%, m/m), ainda líquidos, foram colocados em tubos de ensaio e acondicionados nas temperaturas de cristalização estática estudadas (5 ou 25°C). As amostras foram mantidas sob diferentes temperaturas (5, 25 e 35°C) por 7 dias em câmara incubadora BOD. Todas as amostras foram avaliadas quanto à estabilidade, de forma visual, com observação de separação de fases ou exsudação de óleo no primeiro, terceiro e sétimos dias.

3.2.10 Análise estatística

A análise estatística dos resultados obtidos foi realizada através da análise de variância (ANOVA) e as diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os tratamentos foram avaliadas pelo Teste de Tukey utilizando o programa STATISTICA 7.0 (Statsoft Inc., Tulsa, EUA).

4 Procedimento Experimental

4.1 Caracterização das Matérias-Primas

Para o óleo de soja comercial foram determinadas a composição em ácidos graxos e calculado o índice de iodo.

Para a amostra de cana-de-açúcar foi determinado o comportamento térmico para a cera clarificada e purificada e para as suas frações.

4.2 Fracionamento da Cera

A cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada foi fracionada usando a metodologia de fracionamento com etanol quente, segundo GANDRA (2006). As frações, cera mole (solúvel em etanol à quente) e cera dura (insolúvel em etanol à

quente), além da cera clarificada e purificada, foram utilizadas como agentes estruturantes para a formação dos organogéis.

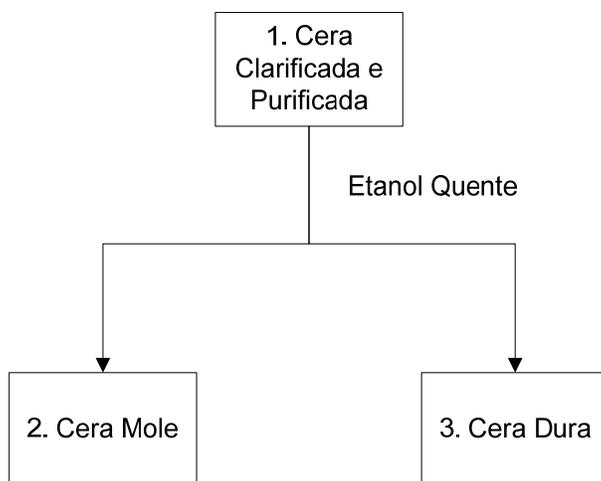


Figura 5. Processo para purificação e fracionamento da cera de cana-de-açúcar.

Existe uma preferência pela concentração dos ácidos graxos, alcoóis graxos e ésteres de cera de peso molecular mais alto na Cera Dura. O rendimento esperado para cada uma das frações é 55% fração cera mole e 43% fração cera dura (GANDRA, 2006).

4.3 Formação dos organogéis

Os organogéis foram preparados a conforme o diagrama apresentado na Figura 6.

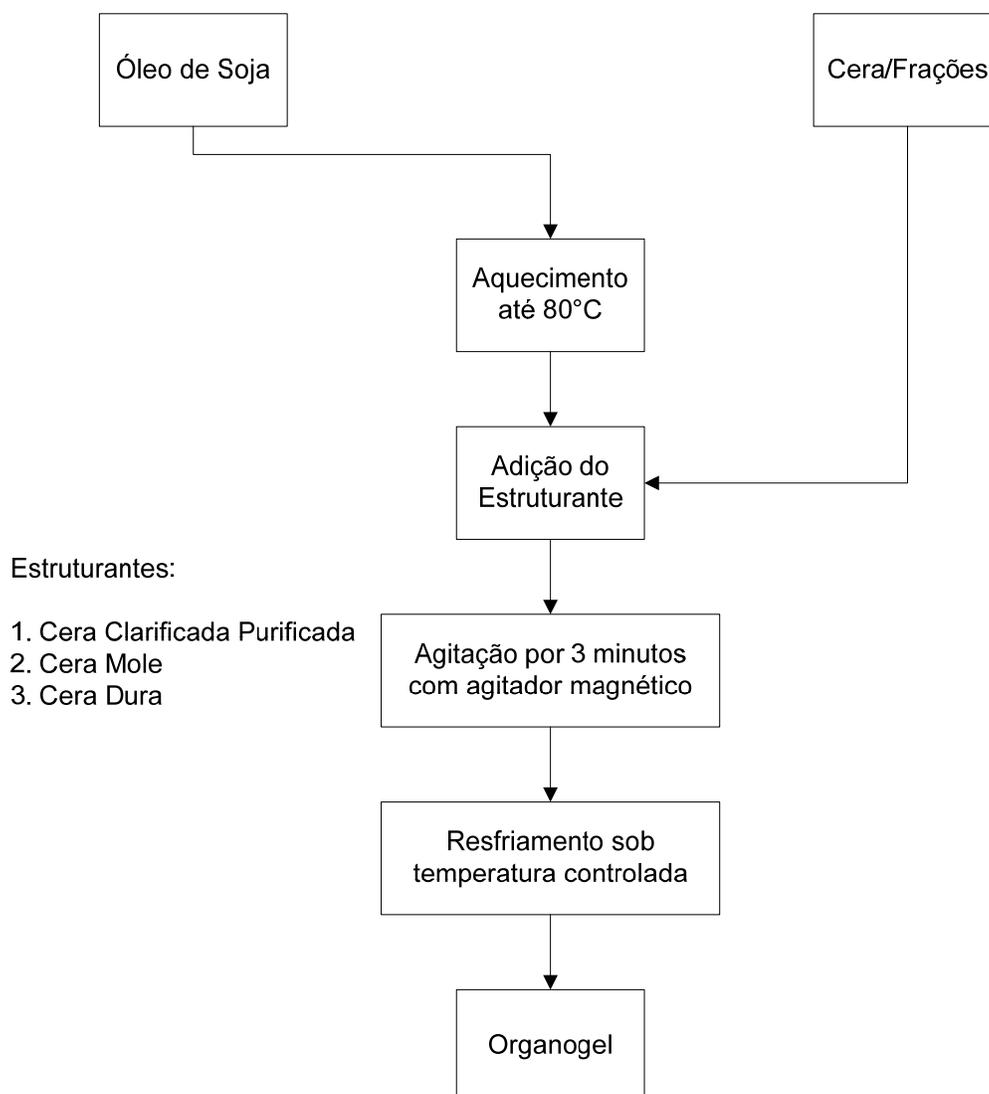


Figura 6. – Fluxograma para preparação dos organogéis de óleo de soja com cera de cana-de-açúcar.

Para avaliar o comportamento dos organogéis, foi estabelecido um protocolo de ensaios com duas temperaturas de cristalização estática (5 e 25°C) por 24 horas, e variação na concentração dos três estruturantes (1, 2, 3 e 4%, m/m), totalizando 24 formulações. Todas as condições de preparação foram avaliadas em triplicata.

4.4 Caracterização dos Organogéis

Os organogéis foram analisados quanto ao comportamento térmico por DSC, dureza com ensaio de compressão/extrusão usando texturômetro e análise de estabilidade. Apenas as amostras com concentrações mais altas de estruturante permitiram o cálculo dos parâmetros térmicos, por isso foram realizados os cálculos com as amostras de géis com concentração de 4% (m/m).

Com os dados de estabilidade e dureza foram escolhidas as amostras para realizar as medidas de comportamento reológico. As propriedades reológicas foram determinadas apenas para as amostras mais firmes, cera clarificada e purificada de cana-de-açúcar e fração cera mole em 4% (m/m).

As análises microscópicas também foram realizadas apenas para as amostras mais concentradas, cera clarificada e purificada de cana-de-açúcar, fração cera mole e fração cera dura em 4% (m/m).

5 Resultados e Discussão

5.1 Composição em Ácidos Graxos

Na Tabela 2, temos a composição em ácidos graxos do óleo de soja, que foi coerente com o apresentado pela literatura para variedades nacionais de soja (VIEIRA, C. R. *et al.*, 1999). A análise também confirma a quantidade majoritária dos ácidos graxos insaturados no óleo, em especial os poliinsaturados como o linoléico (C18:2) e o linolênico (C18:3) totalizando mais de 57% dos ácidos graxos presentes.

Tabela 2. Composição em ácidos graxos do óleo de soja.

Ácidos Graxos	Quantidade (%)
C16:0	11,01 ± 0,01
C18:0	3,25 ± 0,01
C18:1	27,72 ± 0,05
C18:2	52,56 ± 0,05
C18:3	5,46 ± 0,02
Saturados	14,3
Insaturados	85,7

O cálculo do índice de iodo, obtido a partir da composição em ácidos graxos identificados pela análise cromatográfica, forneceu um valor igual a 129, o que confirma o alto grau de insaturação do óleo de soja.

5.2 Comportamento Térmico das Ceras

Determinou-se o comportamento térmico para a cera clarificada e purificada (CCP), juntamente com suas frações, fração solúvel em etanol (CM) e fração insolúvel em etanol (CD).

Foi possível observar as diferenças no comportamento térmico de cada uma das frações pela análise térmica (Tabela 3), especialmente a temperatura de pico ($T_{Máx}$) que foi bastante modificada para a fração CM na cristalização, entretanto na fusão a fração CD apresentou temperaturas mais elevadas para início de fusão e temperatura máxima de fusão.

As entalpias observadas na Tabela 3 foram consideravelmente maiores para a fração CM quando comparada com a fração CD o que é coerente com os valores observados por Gandra (2006), sendo os valores obtidos nesse trabalho bastante próximos ao observado pelo autor para a fusão das frações CM e CD, 108 J/g e 84 J/g respectivamente. A diferença dos valores, provavelmente se deve à diferenças na metodologia analítica em especial a rampa de aquecimento.

O perfil térmico das amostras apresentados nas Figuras 7 e 8, foram bastante diferentes, especialmente a fração CM que apresentou perfil menos definido quando comparado com a CCP e a fração CD, que apresentaram perfis bastante semelhantes.

Tabela 3. Resultados de Análise Térmica da Cera de Cana de Açúcar e suas Frações.

Amostra	T_{Onset} (°C)	T_{Endset} (°C)	T_{Max} (°C)	ΔH (J/g)
Cristalização				
CCP	70,16	26,11	67,88	118,87
CM	68,39	28,14	54,98	129,63
CD	68,46	31,30	66,89	85,65
Fusão				
CCP	27,32	84,38	61,91	121,70
CM	29,78	80,59	60,77	132,27
CD	37,30	85,83	65,41	87,21

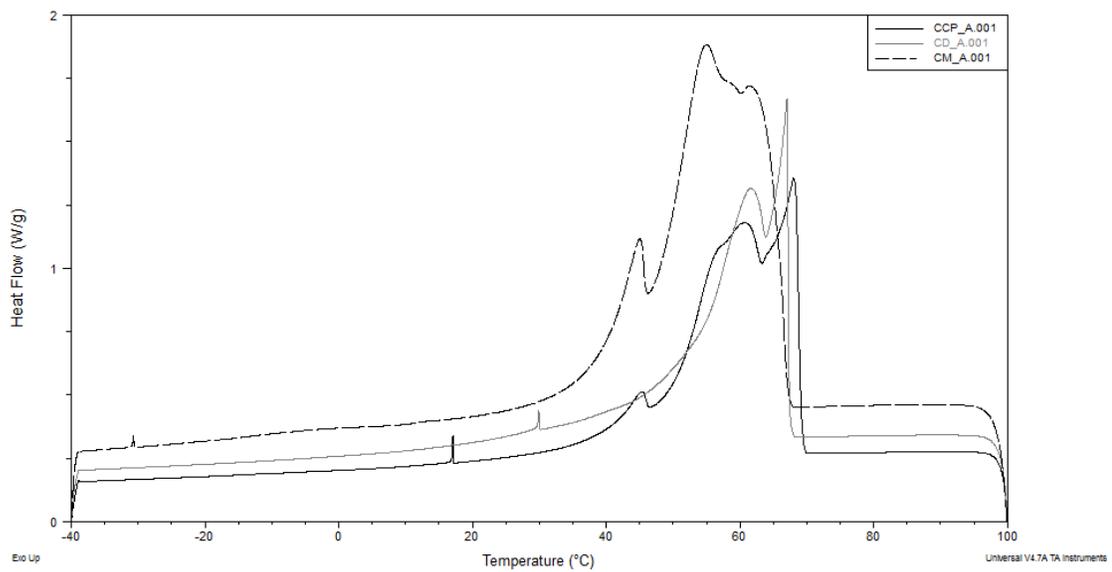


Figura 7. Termogramas de Cristalização da cera de cana de açúcar (CCP) e suas frações, Cera Mole (CM) e Cera Dura (CD).

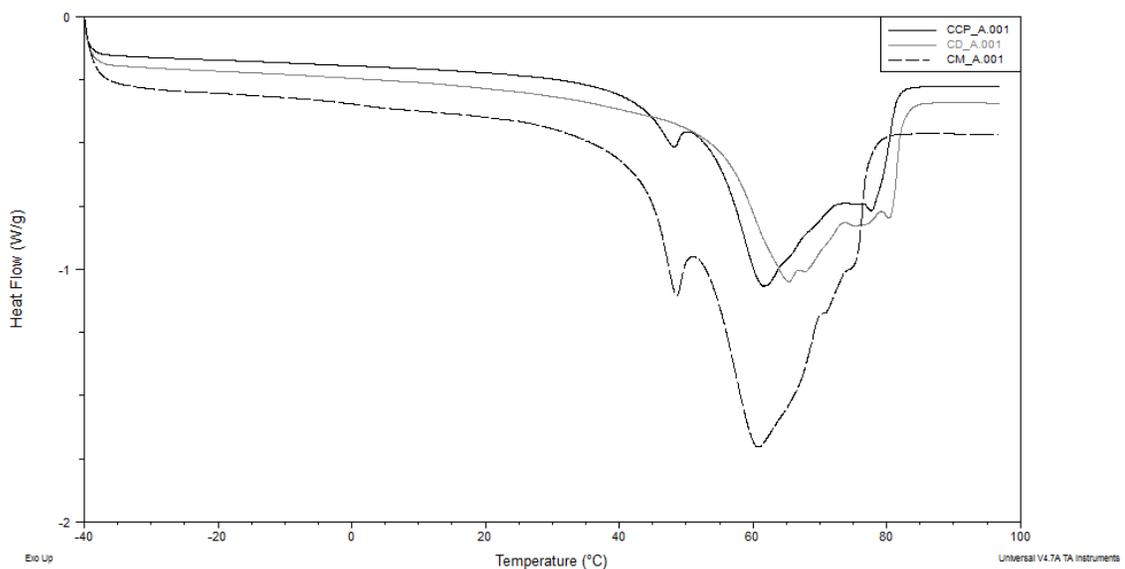


Figura 8. Termogramas de fusão da cera de cana de açúcar (CCP) e suas frações, Cera Mole (CM) e Cera Dura (CD).

Observou-se que o perfil do termograma obtido pela fração CM durante a cristalização (Figura 7) foi mais largo e sem a formação de um pico pronunciado, o que ocorreu nas outras amostras que apresentaram perfil bastante semelhante entre si com um pico mais pronunciado para a fração cera dura, e com pouca diferença nas temperaturas de início de cristalização.

A fração cera dura apresentou um pico mais pronunciado na cristalização, porém menor entalpia tanto na fusão quanto na cristalização, enquanto a entalpia de fusão e cristalização da fração cera mole foi ligeiramente superior à obtida para a amostra cera clarificada e purificada, porém curva menos definidas.

Na fusão podemos observar como o perfil do termogram (Figura 8) é semelhante entre as amostras CCP e CD, novamente a fração CM se difere da cera e da fração insolúvel em etanol.

Para análise térmica, os picos pronunciados e altos, normalmente, são obtidos à partir de compostos puros (CAMPOS, 2005), enquanto misturas complexas como compostos lipídicos dificilmente apresentam esse comportamento. Logo os picos mais pronunciados observados na fração cera dura quando comparado com as outras frações, servem como indicativos de um maior grau de uniformidade dessa fração.

5.3 Comportamento Térmico dos Organogéis

A análise térmica dos organogéis permite avaliar a temperatura onde ocorre a formação de gel, sendo possível avaliar a energia necessária para formação e quebra dos géis, um indicativo da sua estabilidade térmica.

Nas Figuras 9, 11 e 13 apresentam-se duplicatas dos termogramas de cristalização para os organogéis obtidos com cada uma das ceras. Nas Figuras 10, 12 e 14 são apresentados duplicatas dos termogramas de fusão.

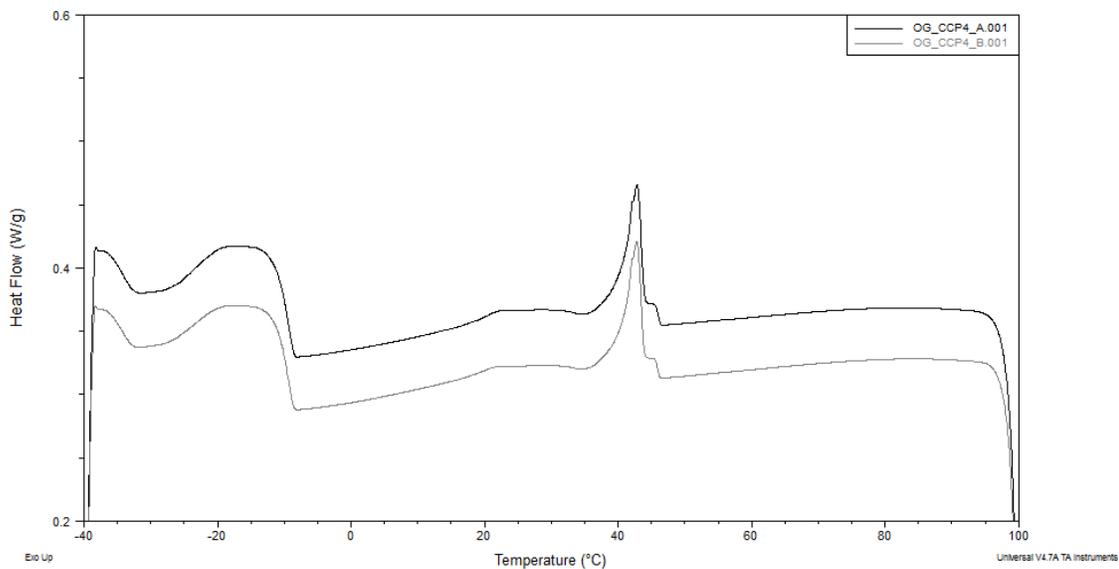


Figura 9. Termogramas de Cristalização de organogel de cera de cana de açúcar (CCP) em 4% (m/m).

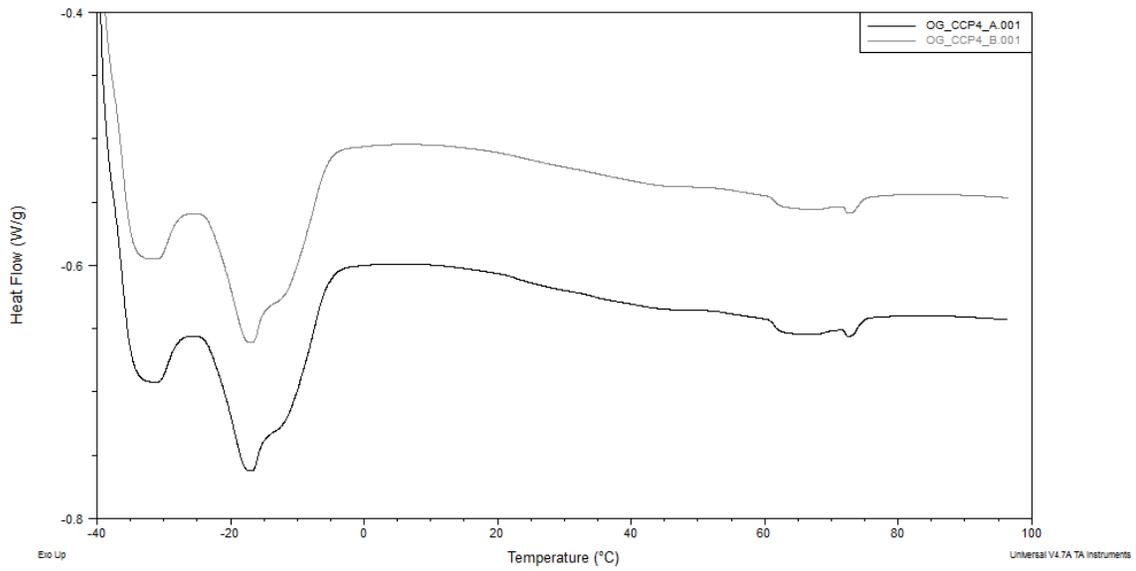


Figura 10. Termogramas de Fusão de organogel de cera de cana de açúcar (CCP) em 4% (m/m).

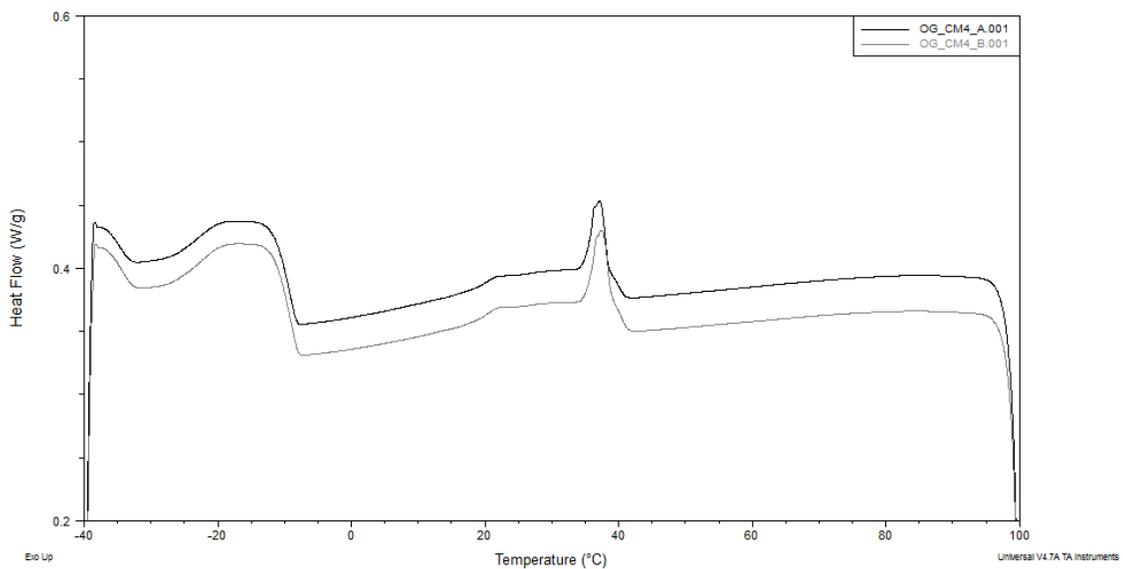


Figura 11. Termogramas de Cristalização de organogel de cera mole (CM) em 4% (m/m).

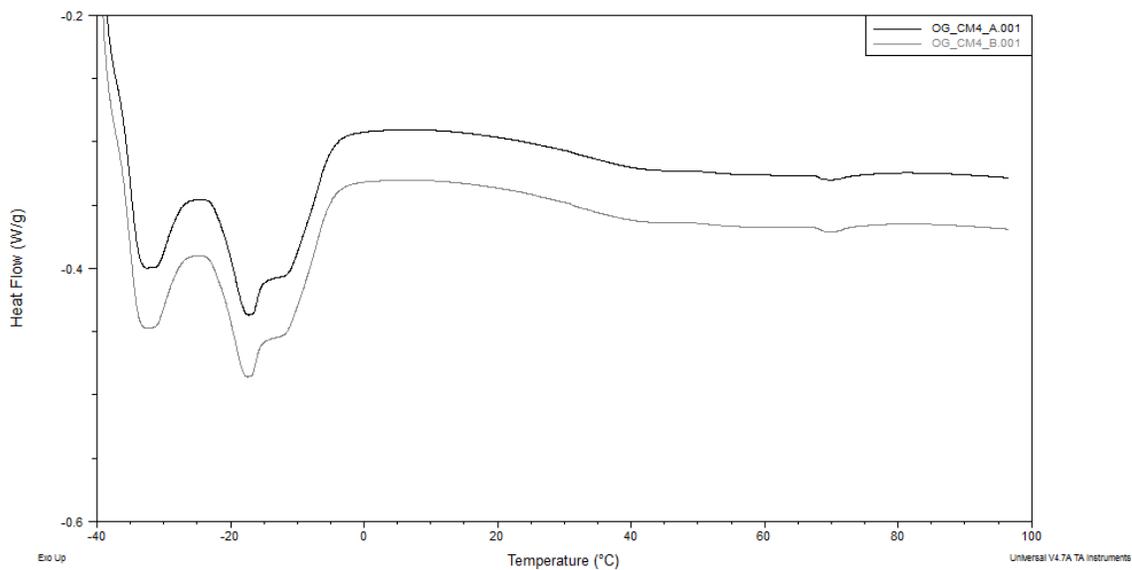


Figura 12. Termogramas de Fusão de organogel de cera mole (CM) em 4% (m/m).

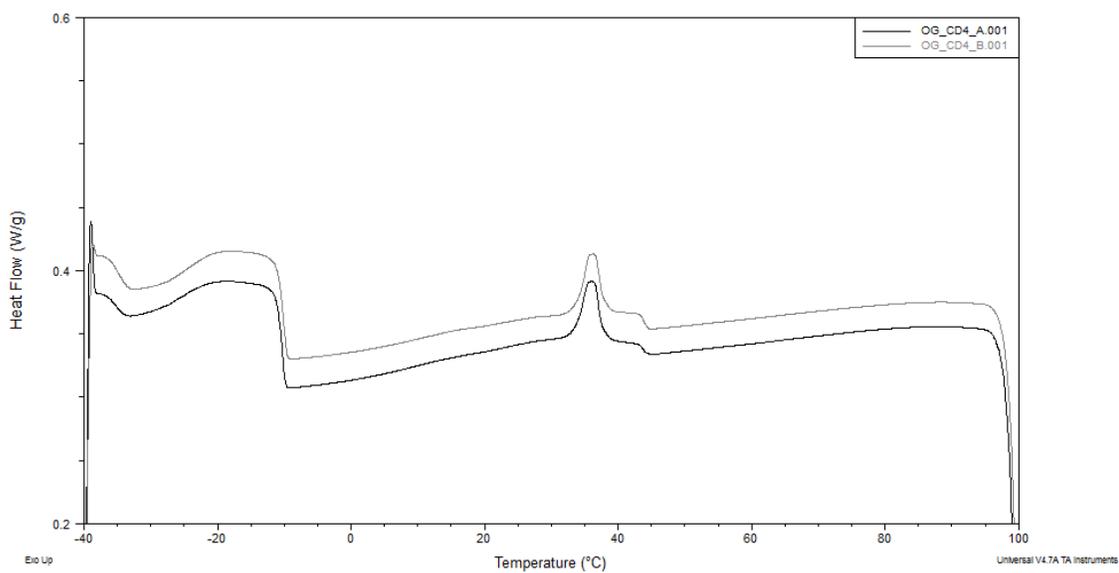


Figura 13. Termogramas de Cristalização de organogel de cera dura (CD) em 4% (m/m).

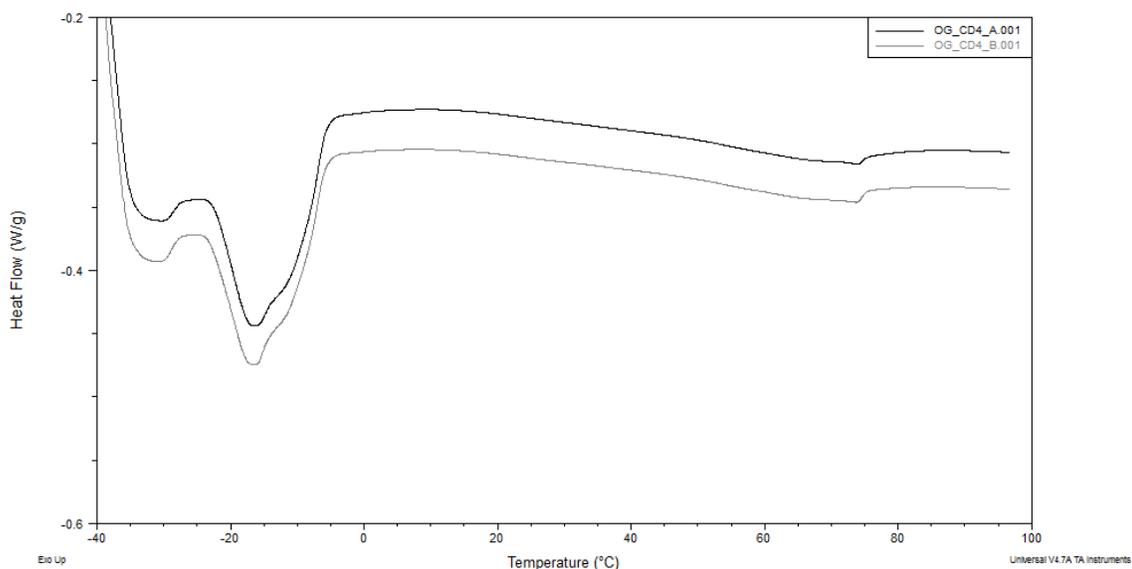


Figura 14. Termogramas de Fusão de organogel de cera dura (CD) em 4% (m/m).

Observando os parâmetros obtidos da análise dos termogramas na Tabela 4 é possível notar que a entalpia necessária para cristalizar o organogel de cera dura (CD) foi bastante inferior à necessária para os organogéis de cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) e cera mole (CM). A análise térmica dos estruturantes antes da formação dos organogéis já mostrava que a entalpia necessária para fusão e cristalização da fração CD é menor que a necessária para a cera CCP e CM.

A entalpia necessária para a fusão foi diferente para todas as amostras, sendo inclusive quase o dobro para a amostra CCP quando comparada com a amostra CM ficando a amostra CD como o valor intermediário. Para a fusão não foi possível observar a correlação entre os valores obtidos para os estruturantes e

para os organogéis como na cristalização, uma vez que as entalpias para todas as amostras foram extremamente baixas.

Tabela 4. Resultados de Análise Térmica dos organogéis de Cera de Cana de Açúcar (CCP) e suas Frações cera mole (CM) e cera dura (CD).

Amostra	T_{Onset} (°C)	T_{Endset} (°C)	T_{Max} (°C)	ΔH (J/g)
Cristalização				
CCP4	46,75	15,82	42,83	3,530
CM4	41,89	14,20	37,19	3,435
CD4	44,94	18,20	36,23	2,200
Fusão				
CCP4	59,50	77,29	72,62	0,88
CM4	49,22	78,435	69,915	0,42
CD4	58,17	78,15	73,88	0,62

Fazendo uma proporção entre os valores obtidos para os estruturantes e 4% de sua massa, observa-se que as entalpias dos organogéis obtidos com os estruturantes são muito menores do que, um simples efeito de diluição, mas também de uma interação física entre os compostos sendo cerca de 30% menor que o esperado para 4% da massa do estruturante durante o processo de cristalização. Essa diferença provavelmente decorre de uma mudança na estrutura cristalina da cera pura quando comparada com a cristalização na forma de rede cristalina observada no organogel.

Durante o processo de fusão a entalpia foi bastante baixa para todas as amostras variando entre 10 e 20% da energia observada para 4% da massa dos estruturantes puros diluídos. Estudos realizados para outras ceras, como a

candelila (TORO-VAZQUEZ, *et al.*, 2007), tentam explicar esse efeito da diferença entre a energia necessária para a fusão e a cristalização, sendo explicado por ABDALLAH *et al.*, (1999) como um efeito do fenômeno exotérmico de dissolução do estruturante durante o aquecimento.

5.4 Avaliação de Dureza Compressão/Extrusão

As amostras de organogéis foram avaliadas quanto à sua dureza (Tabela 5) com determinação da diferença pelo teste de Tukey com $p > 0,05$. A análise estatística aplicada à esse parâmetro indicou diferenças significativas entre as formulações sob diferentes condições de cristalização (5 e 25 °C).

Tabela 5. Dureza Máxima para Amostras de Organogéis cristalizados em 5 e 25 °C

Amostra	Força (N)	
	Cristalizada em 5 °C	Cristalizada em 25 °C
CCP 1%	0,111 ^a	0,113 ^a
CCP 2%	0,158 ^a	0,164 ^a
CCP 3%	0,251 ^{a,b}	0,480 ^c
CCP 4%	0,789 ^d	1,210 ^e
CD 1%	0,114 ^a	0,112 ^a
CD 2%	0,122 ^a	0,124 ^a
CD 3%	0,155 ^a	0,143 ^a
CD 4%	0,242 ^{a,b}	0,246 ^{a,b}
CM 1%	0,120 ^a	0,112 ^a
CM 2%	0,170 ^{a,b}	0,130 ^a
CM 3%	0,224 ^{a,b}	0,386 ^{b,c}
CM 4%	0,736 ^c	1,461 ^f

*Letras iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística entre os valores na mesma linha ou coluna com $p > 0,05$.

Observa-se que para os organogéis de cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) ocorreu um significativo incremento da dureza com o aumento da concentração de material estruturante, é possível observar também que a

temperatura de cristalização causou uma mudança na resistência mecânica, deixando os géis cristalizados sob temperatura mais alta (25 °C), mais resistentes quando comparados com o gel de mesma concentração cristalizado sob temperatura mais baixa (5 °C). O efeito do aumento da resistência mecânica e o efeito da temperatura de cristalização também foi observado para os organogéis obtidos com a fração cera mole (CM) nas condições do estudo.

Os resultados observados permitem concluir que ocorreu a gelificação do material com a adição dos estruturantes, mas que a baixa temperatura na cristalização causou um efeito de perda de resistência mecânica. Também foi possível observar que os géis obtidos com a cera mole (CM) em 4% (m/m) foram os mais duros, apresentando uma maior força máxima. No entanto os géis formados pela fração cera dura (CD), não apresentaram aumento da resistência, não sendo possível observar o efeito de estruturação nesse material.

O efeito do aumento da resistência mecânica observado nos organogéis de CCP e CM provavelmente se devem a um efeito de organização da rede do organogel. A baixa temperatura aplicada na etapa de cristalização dos organogéis, que em teoria acelera o processo de formação da rede, deve ter causado a formação de uma rede com características distintas, modificando sua resistência mecânica.

Os resultados obtidos para os organogéis estruturados com a fração cera dura (CD) foram diferentes, não apresentando aumento significativo da resistência mecânica nas condições avaliadas com o aumento da concentração,

provavelmente devido a não formação de uma estrutura suficientemente organizada para aumentar a resistência mecânica do organogel.

Os testes de dureza são usuais para avaliar a mudança no comportamento físico de organogéis, especialmente para avaliar a força de géis de cera. Foi realizado para candelila (TORO-VAZQUEZ, *et al.*, 2007), arroz, carnaúba (DASSANAYAKE *et al.*, 2009). Obtendo perfis de força bastante semelhantes aos obtidos nos ensaios com a cera de cana-de-açúcar e suas frações. Apesar de não ser possível comparar os resultados numéricos disponíveis na literatura pela diferença entre os materiais, condições de cristalização e temperatura de análise, é possível observar um padrão de comportamento.

Na Figura 15, temos um perfil de força ao longo do tempo onde calculamos a força máxima. No início da análise observa-se uma força de ruptura e posteriormente uma força máxima e depois um fenômeno de adesividade (registrado como força negativa) devido à viscosidade do material quando o *probe* foi retirado da amostra.

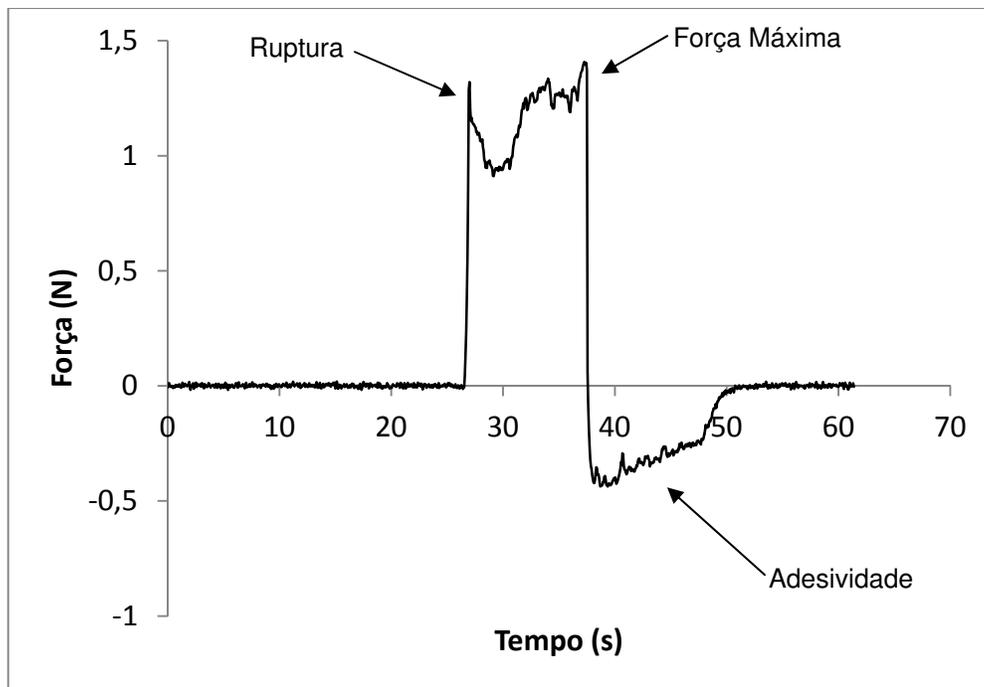


Figura 15. Força ao longo do tempo em ensaio de dureza para organogel de cera de cana-de-açúcar (CCP) em 4% (m/m).

5.5 Comportamento Reológico

A determinação do comportamento reológico e dos parâmetros G^* e η^* foi efetuada em triplicata para as amostras CCP e CM, uma vez que os géis formados pela CD não foram suficientemente rígidos para a realização dessas determinações nas condições do estudo.

5.5.1 Varredura de Temperatura

As amostras foram analisadas em condições de rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e $3^\circ\text{C}/\text{min}$ com o objetivo de avaliar o impacto da velocidade de resfriamento no comportamento reológico dos materiais. Nas figuras 16 - 23 estão apresentados o comportamento reológico dos géis onde pode-se observar claramente que em

temperaturas altas, onde o material apresenta viscosidade muito baixa, o equipamento apresentou dificuldades para manter a deformação controlada e por isso ocorreu uma variação grande nas leituras, esse resultado é parte de uma característica do material devido aos baixos valores do módulo elástico (G') nessas condições.

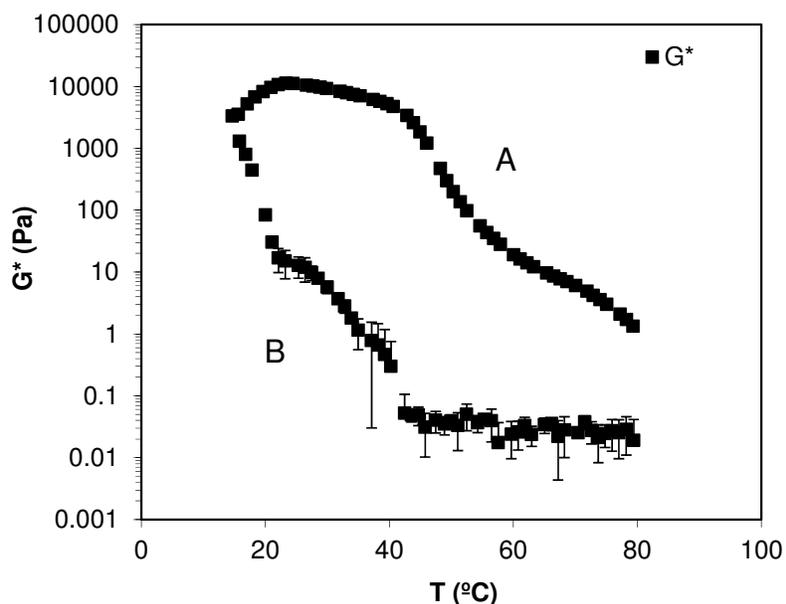


Figura 16. Módulo complexo (G^*) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para amostra cera mole (CM) 4% (m/m) com rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A) Fusão; B) Cristalização.

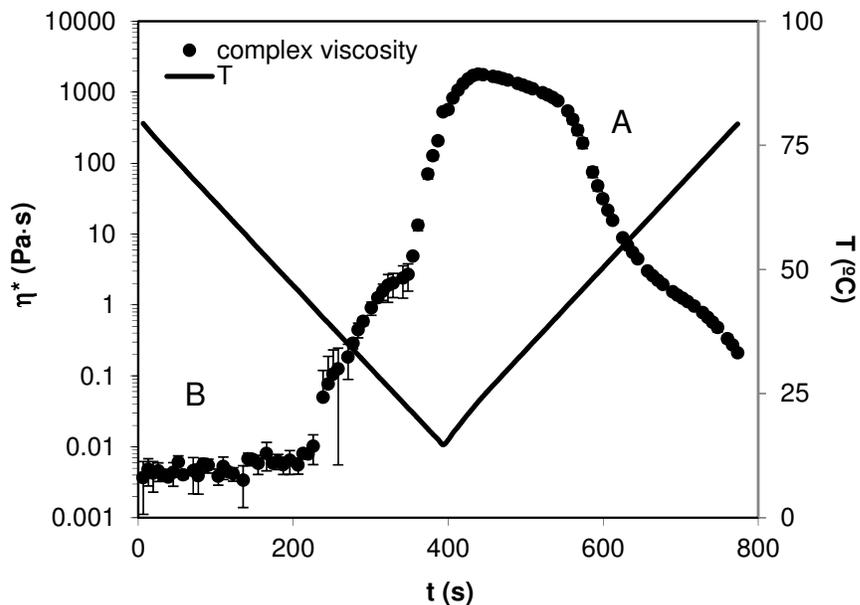


Figura 17. Viscosidade Complexa (η^*) para a amostra cera mole (CM) 4% (m/m) com rampa de 10°C/min. A) Fusão; B) Cristalização.

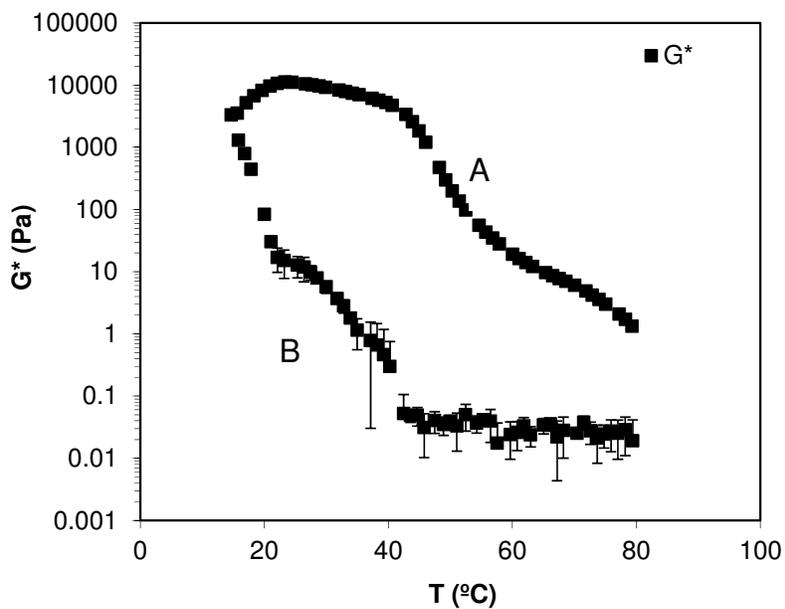


Figura 18. Módulo complexo (G^*) em função da temperatura (°C) para amostra cera mole (CM) 4% (m/m) com Rampa de 3°C/min. A) Fusão; B) Cristalização.

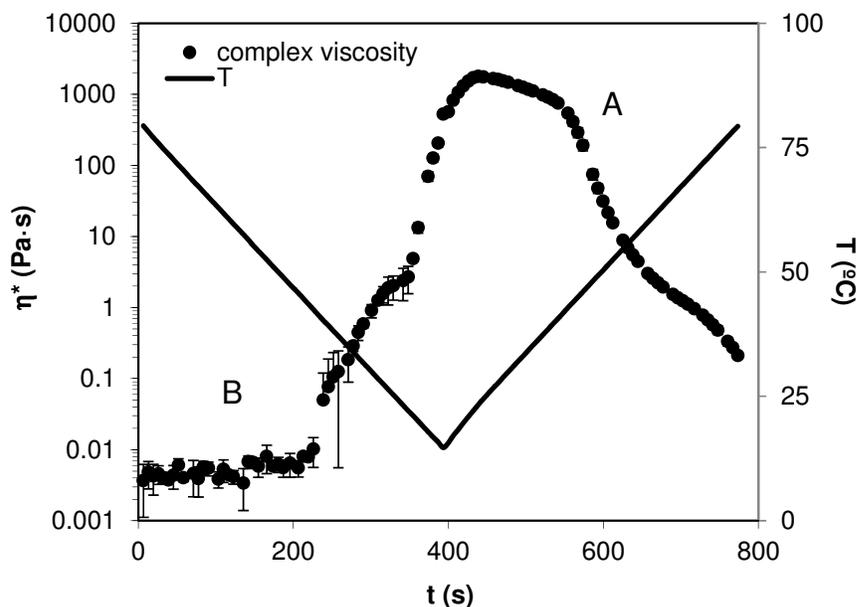


Figura 19. Viscosidade complexa (η^*) para a amostra cera mole (CM) 4% (m/m) com Rampa de 3°C/min. A) Fusão; B) Cristalização.

O gel formado pela fração cera mole (CM) em 4% (m/m) e sob diferentes condições de resfriamento apresentou temperatura de formação de gel avaliada (Figuras 16 e 18) como o ponto onde a curva de cristalização começou a mostrar um aumento no valor de G^* . Esta temperatura está na faixa entre 40 e 45°C para as duas condições de cristalização observadas (3 e 10°C/min), não sendo possível observar diferenças nas duas condições de análise. Esse resultado é próximo ao observado na análise de comportamento térmico em que a temperatura de início de cristalização mensurada por DSC foi de 41,89°C o que é bem próximo do valor estimado pela tangente da curva do módulo complexo (G^*) 44°C nas duas condições de cristalização.

Para a fusão dos organogéis obtidos com a fração cera mole (CM) em 4% (m/m) foi possível observar que ocorreu um início da queda dos valores de G^* em

condições de temperatura semelhantes à observada na cristalização (Figuras 17 e 19). Nesse caso, o material também não mostrou modificação com a variação da taxa de aquecimento. Comparando com a avaliação de comportamento térmico por DSC é possível observar que a temperatura de fusão se encontra próxima a 44°C calculado pela reologia contra 49,22°C na análise por DSC.

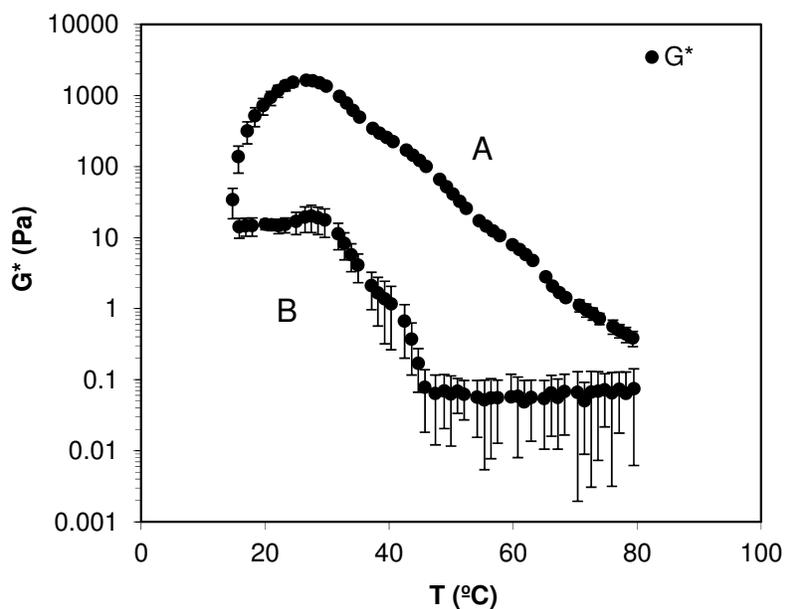


Figura 20. Módulo complexo (G^*) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para amostra cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) 4% (m/m) com Rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A) Fusão; B) Cristalização.

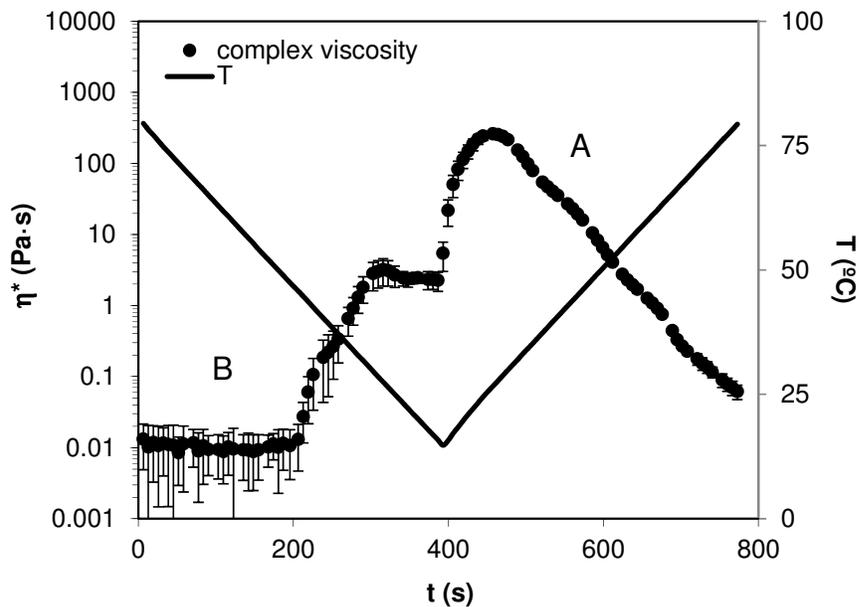


Figura 21. Viscosidade complexa (η^*) para a amostra cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) 4% (m/m) com Rampa de 10°C/min. A) Fusão; B) Cristalização.

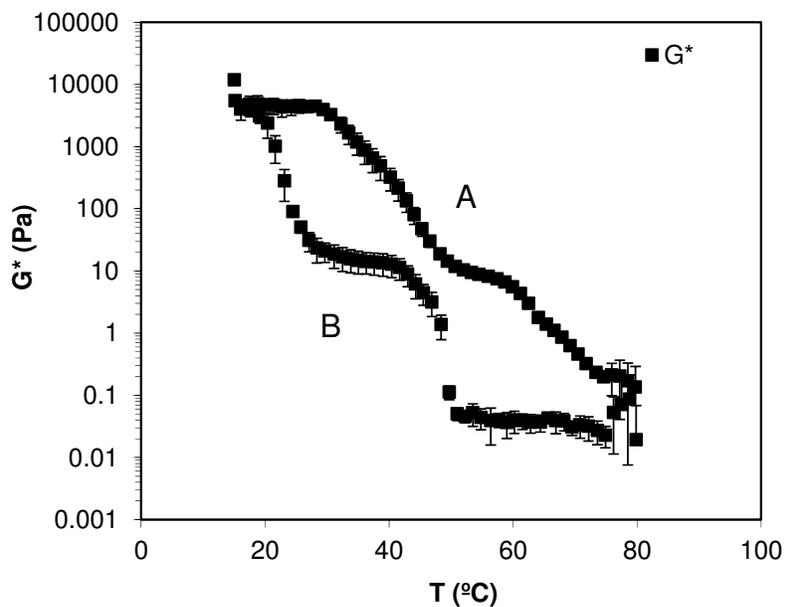


Figura 22. Módulo complexo (G^*) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para amostra cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) 4% (m/m) com Rampa de 3°C/min. A) Fusão; B) Cristalização.

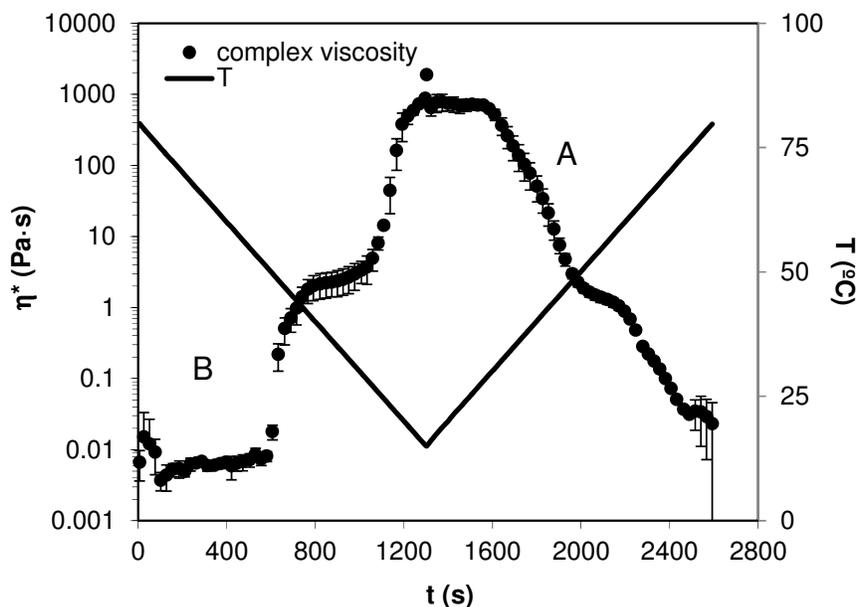


Figura 23. Viscosidade complexa (η^*) para a amostra cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) 4% (m/m) com Rampa de 3°C/min. A) Fusão; B) Cristalização.

Observando a cristalização para o organogel obtido com a cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) em 4% (m/m) foi possível observar uma diferença significativa na temperatura de início de cristalização saindo de 45°C com rampa de 10°C/min (Figura 20) para 50°C com rampa de 3°C/min (Figura 22). Tal variação pode ser explicada por um efeito de inércia térmica devido à alta taxa de resfriamento utilizada o que não permite observar algumas transições de fase do material. Comparando esses resultados com os observados através da análise térmica por DSC é possível observar que ocorreu uma pequena variação sendo a temperatura de cristalização por DSC 46,75°C contra 45 e 50°C observados nas duas condições pela reologia. Como estas análises medem características diferentes do material não se espera que as temperaturas determinadas sejam exatamente iguais.

Para a fusão do material observa-se novamente uma diferença entre as duas condições de resfriamento enquanto para a rampa de 10 °C/min (Figura 21) temos praticamente uma reta descendente na fusão do material iniciando em 25 °C, para a rampa de 3 °C/min (Figura 23) temos duas descidas uma iniciando em cerca de 32 °C e outro ponto de inflexão em 50 °C. Para a fusão do organogel de cera clarificada e purificada (CCP) em 4% (m/m) não foi possível estabelecer uma comparação com o comportamento térmico avaliado por DSC uma vez que as temperaturas foram muito distintas. Como discutido anteriormente, provavelmente devido ao efeito da entalpia de dissolução do estruturante durante a análise térmica, o início da fusão por DSC ocorreu somente em 59,50 °C. Também é possível observar que o gel obtido com a rampa de 10 °C/min apresentou um valor de G^* menor do que o observado para o gel obtido com 3 °C/min, ou seja, o gel obtido com a taxa de resfriamento mais lenta apresentou maior resistência mecânica.

A comparação entre os dois organogéis permite observar que o comportamento reológico dos mesmos apresentou diferenças. O módulo complexo (G^*) máximo, do gel estruturado com a fração cera mole (CM), foi mais alto que o obtido para a cera clarificada e purificada (CCP). Comparando os ensaios sob as mesmas condições de resfriamento observa-se um valor quase 10 vezes maior para o G^* complexo obtido para o organogel de CM na condição de resfriamento de 10 °C/min, enquanto para a taxa de 3 °C/min os valores se aproximaram, sendo o valor obtido para a fração CM cerca de 4 vezes maior que o obtido para a CCP.

A 25 °C ambos apresentaram o valor do módulo complexo (G^*) semelhante o que significa que em temperatura ambiente os dois materiais apresentam comportamento similar, confirmando o observado na análise de dureza.

5.5.2 Viscosidade Aparente

A medição da viscosidade aparente dos organogéis produzidos com CCP e CM apresentaram comportamento semelhante. Na Tabela 6 temos as médias e análise de Tukey ($p > 0,05$) para três avaliações dos organogéis e os resultados de viscosidade para óleo de soja nas mesmas condições como referência.

Tabela 6. Viscosidade aparente (η) para géis formados com CM e CCP em 4% (m/m) e óleo de soja (OS).

Temperatura (°C)	Viscosidade (cP)*		
	OS	CM 4% (m/m)	CCP 4% (m/m)
74	9,0 ^a	10,0 ^a	11,0 ^a
70	9,0 ^a	10,5 ^a	11,0 ^a
65	10,5 ^a	12,0 ^a	12,5 ^a
60	12,0 ^a	14,5 ^a	14,0 ^a
55	15,0 ^a	17,0 ^a	17,5 ^a
50	18,0 ^{a,b}	20,0 ^{a,b}	20,5 ^{a,b}
45	21,0 ^{a,b}	27,0 ^{a,b}	24,0 ^{a,b}
40	25,5 ^{a,b}	95,5 ^c	41,5 ^{a,b,c}
35	30,0 ^{a,b}	156,0 ^d	64,5 ^{a,b,c}
30	37,5 ^{a,b}	341,0 ^f	242,5 ^e
25	46,5 ^{a,b,c}	565,5 ^g	533,5 ^g
20	58,5 ^{a,b,c}	845,5 ^h	899,0 ^h
15	73,5 ^{b,c}	1279,3 ⁱ	1424,3 ^j

*Letras iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística entre os valores com $p > 0,05$.

Observa-se que a curva obtida para o gel de CCP (Figura 24) apresenta um aumento da viscosidade se diferenciando do óleo de soja (OS) em 35 °C, porém a diferença só se torna estatisticamente significativa após a temperatura de 30 °C

(Tabela 6). O comportamento observado para o gel estruturado com CM foi semelhante, porém as temperaturas foram mais baixas começando a se diferenciar de forma significativa do óleo de soja (OS) à partir de 40°C (Tabela 6). Apesar da maior viscosidade observada no gel de CCP quando comparado com o organogel produzido com CM em 15°C, o gel de CM iniciou a formação em temperaturas mais altas.

Quando comparamos o comportamento dos géis com o do óleo de soja puro (Figura 24), é possível observar que a partir de 45°C o material começa a se comportar de maneira distinta ao óleo de soja. Isto se torna bastante evidente na observação da viscosidade em escala logarítmica, porém não existindo diferença significativa.

Os valores observados estão dentro do esperado com base no comportamento de viscosidade complexa (η^*) observado na análise de varredura de temperatura. Ambos apresentaram comportamento semelhante, inclusive com valores de viscosidade complexa (η^*) bastante próximo (Figuras 15, 17, 19 e 21). A varredura da viscosidade aparente apresenta este mesmo comportamento, porém com modificação da temperatura de início de formação do gel, evidenciado pelo aumento da viscosidade na Figura 24.

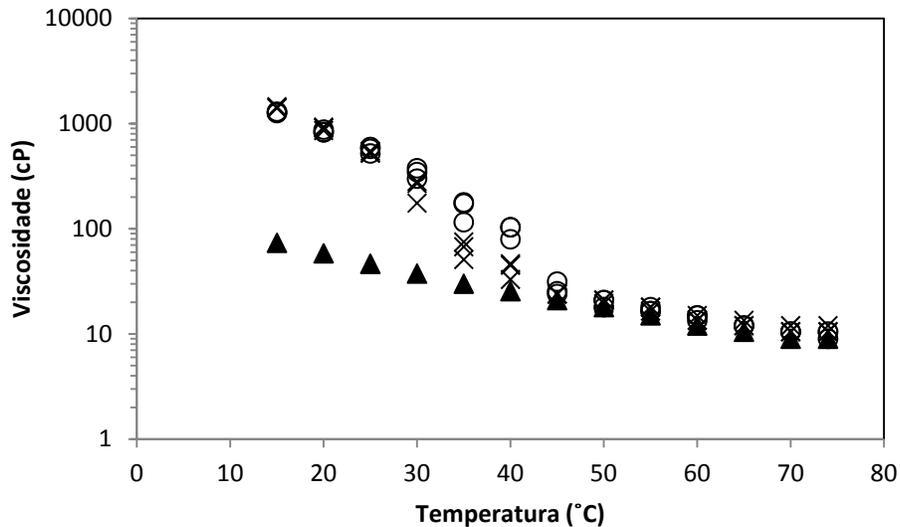


Figura 24. Comportamento da viscosidade aparente dos organogéis com redução da temperatura. (X) CCP em 4% (m/m), (O) CM em 4% (m/m); (▲) óleo de soja (OS)

O comportamento da curva de viscosidade dos géis produzidos com as ceras nesse estudo foi coerente com o encontrado na literatura por DASSANAYAKE *et al.*, (2009) onde os autores trabalharam com ceras comerciais de candelilla, arroz e de carnaúba.

5.6 Análise de Microestrutura

5.6.1 Microscopia Ótica de Luz Polarizada

Nas Figuras 25 – 30 são mostradas microfotografias obtidas por microscopia óptica sob luz polarizada para organogéis formulados com 4% (m/m) de agente estruturante.

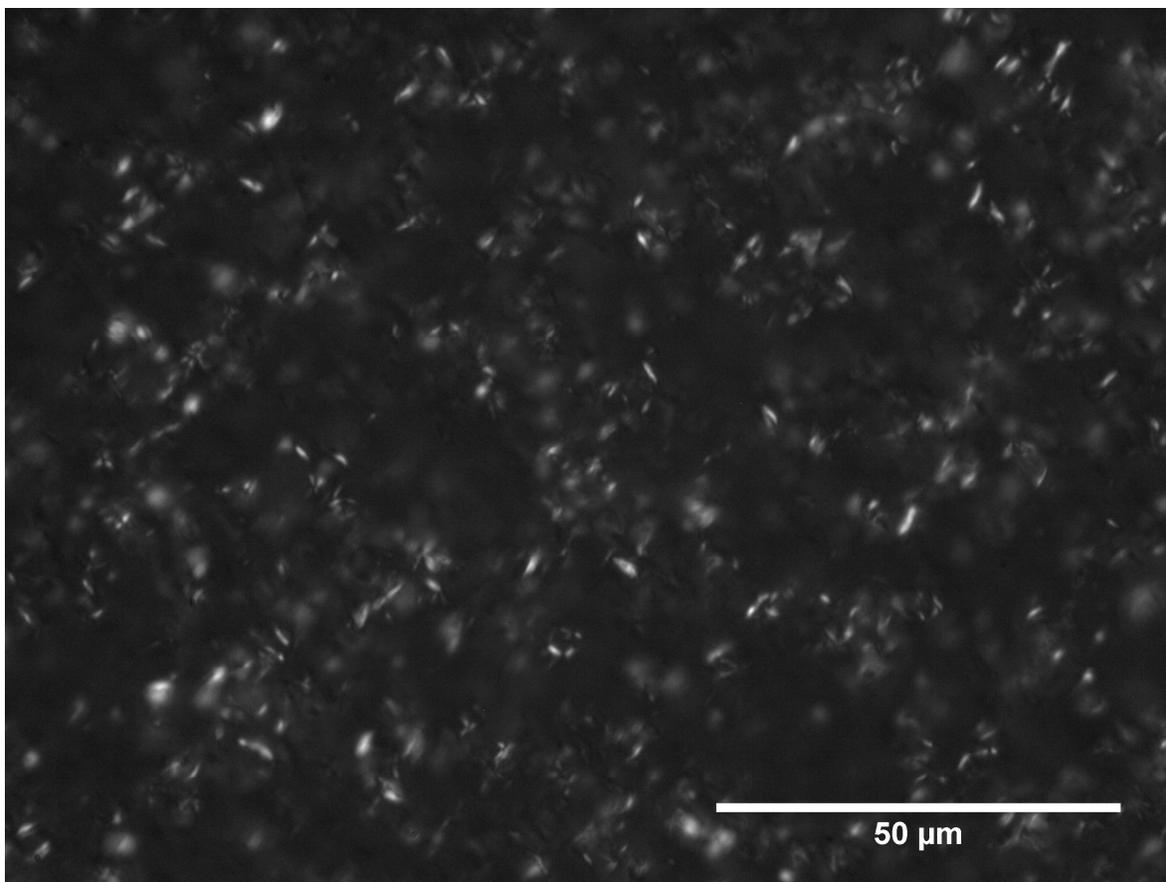


Figura 25. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP). Microscopia de luz polarizada 1000x cristalizada a 5°C.

A microfotografia do gel formado com a cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) e cristalizado a 5°C conforma mostrado na Figura 25, permite observar a formação de uma estrutura tipo rede, evidenciada pela presença de cristais com ordenação de posicionamento e na forma de pequenas agulhas com comprimento médio de 2 µm.

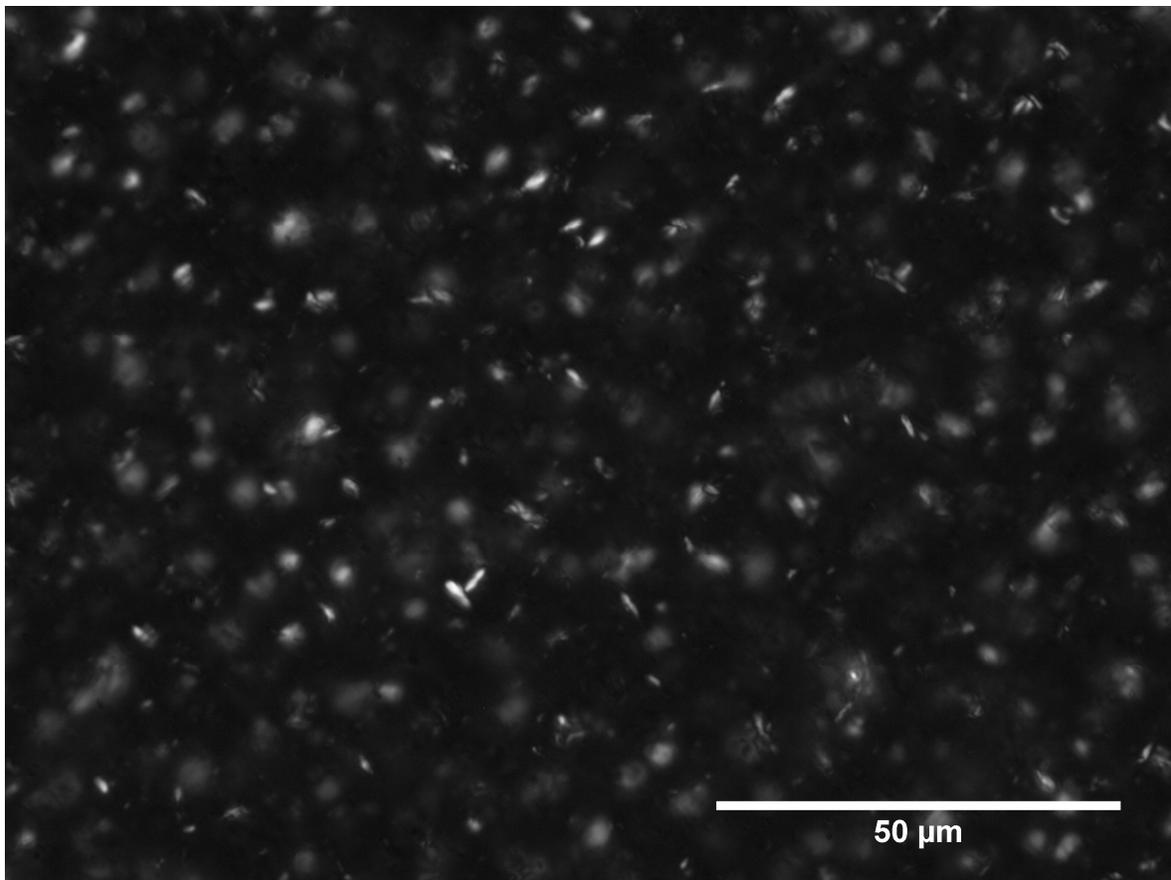


Figura 26. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera dura (CD). Microscopia de luz polarizada 1000x cristalizada a 5 °C.

A microfotografia do gel formado pela fração cera dura (CD) e cristalizado a 5 °C, mostrado na Figura 26, mostra a presença de organização nos cristais, mas com a presença de cristais maiores e fora da estrutura organizada da rede, evidenciado pela presença de cristais maiores e sem a forma de agulhas com comprimento médio de 4 µm.

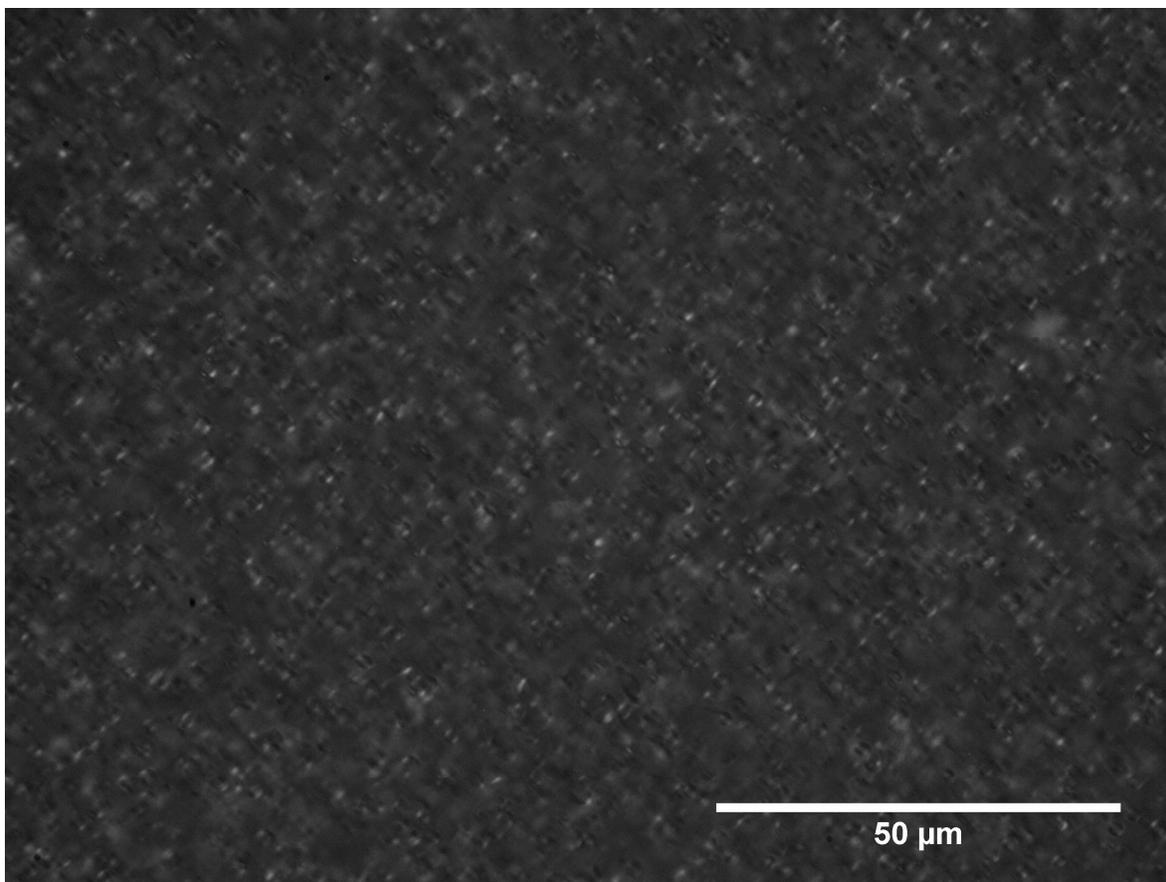


Figura 27. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera mole (CD). Microscopia de luz polarizada 1000x cristalizada a 5°C.

A microfotografia do gel formado pela fração cera mole (CM) e cristalizado a 5°C, observado na Figura 27 mostra uma estrutura bastante ordenada com a formação de cristais muito pequenos e quase sem a presença de cristais fora da rede ou cristalizados de maneira aleatória. Os cristais foram tão pequenos que a observação é difícil mesmo utilizando o aumento máximo obtido com o equipamento óptico.

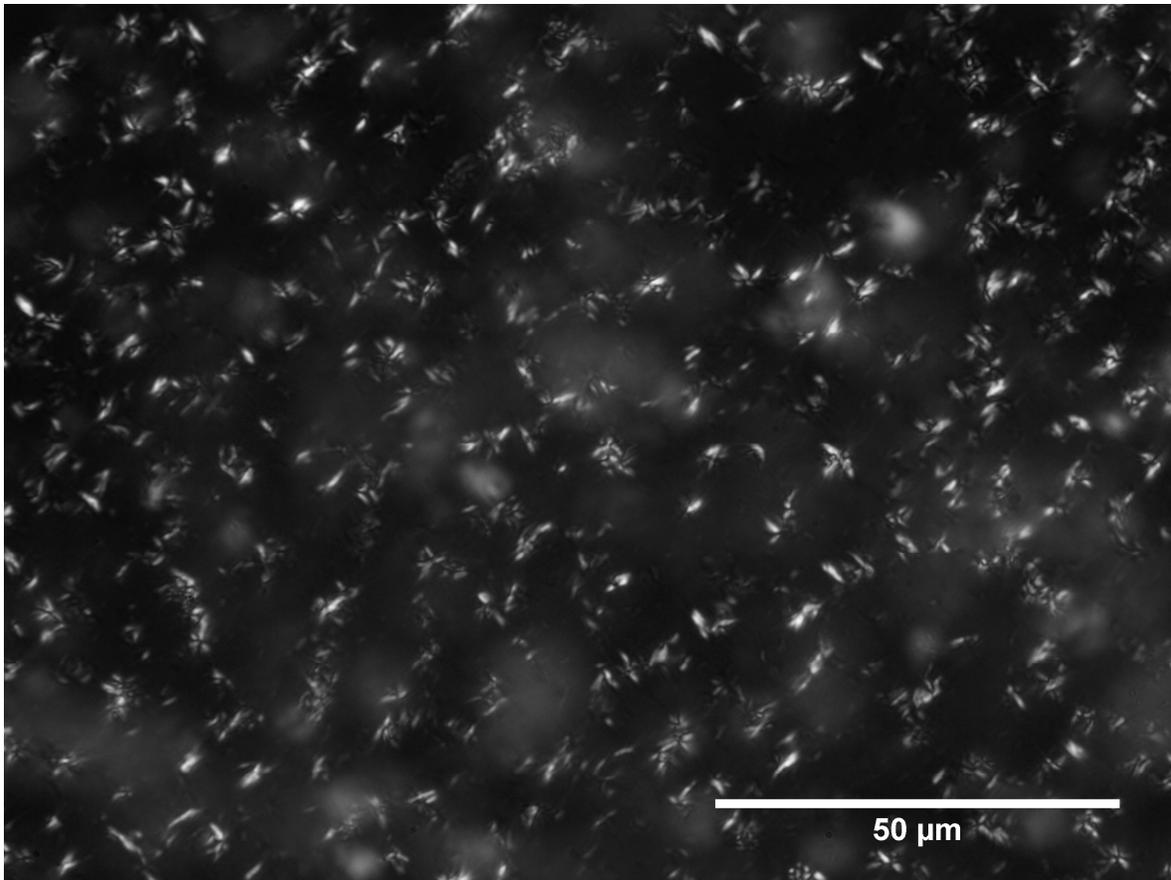


Figura 28. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP). Microscopia de luz polarizada 1000x cristalizada a 25°C.

Observando a microfotografia do gel formado com a cera CCP e cristalizado a temperatura de 25°C apresentou uma estrutura mais visível sob a luz polarizada é possível observar a formação da estrutura de rede, porém ela se apresentou mais visível e organizada quando comparada a Figura 25 do gel obtido com o mesmo estruturante, mas cristalizado a uma temperatura mais baixa a média de comprimento dos cristais foi de 3 µm.

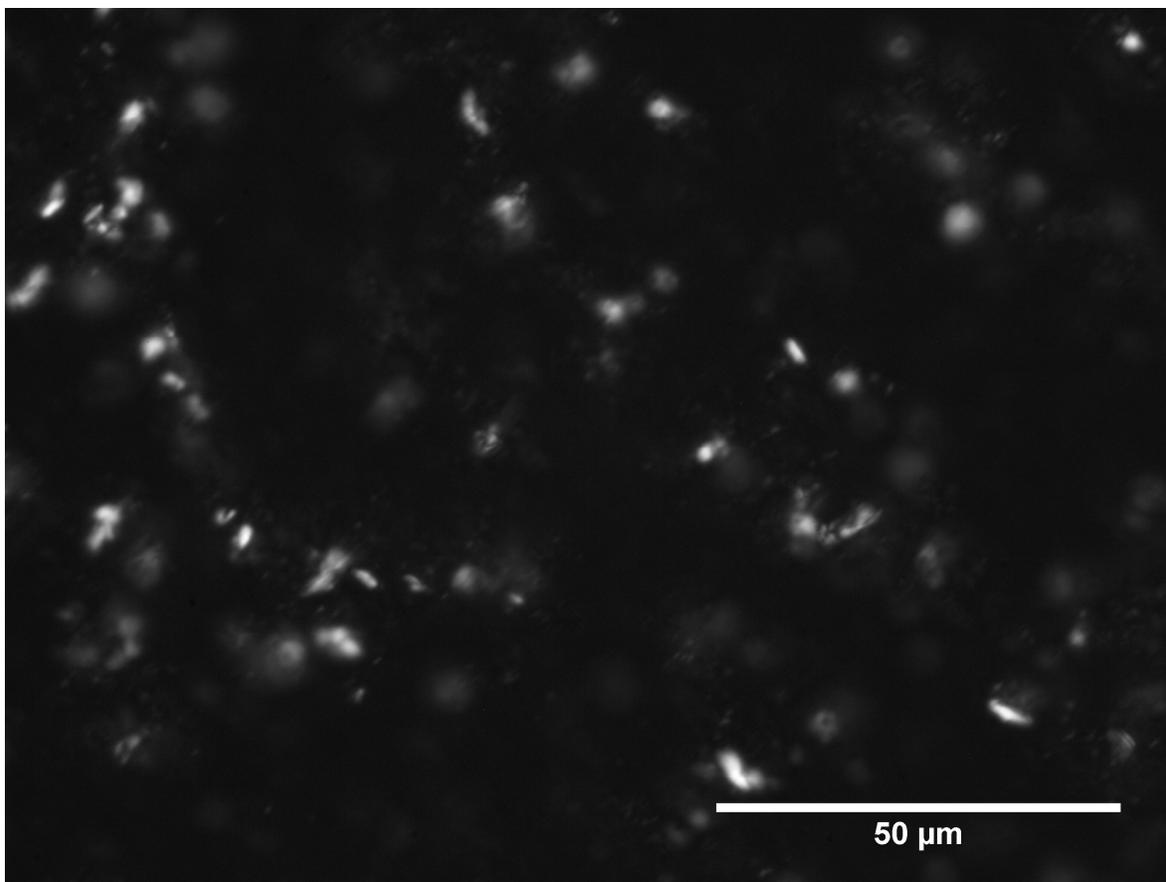


Figura 29. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera dura (CD). Microscopia de luz polarizada 1000x cristalizada a 25°C.

A Figura 29 mostra o gel obtido pela fração cera dura (CD) e cristalizado sob temperatura de 25°C, onde é evidente a presença de cristais desordenados, não sendo evidente a formação de rede neste caso. Quando comparada com a cristalização realizada sob temperatura mais baixa (Figura 26) é bastante evidente que a estrutura do gel não foi formada de maneira adequada sob essa condição de cristalização para este estruturante, o comprimento médio dos cristais foi de 6 μm.

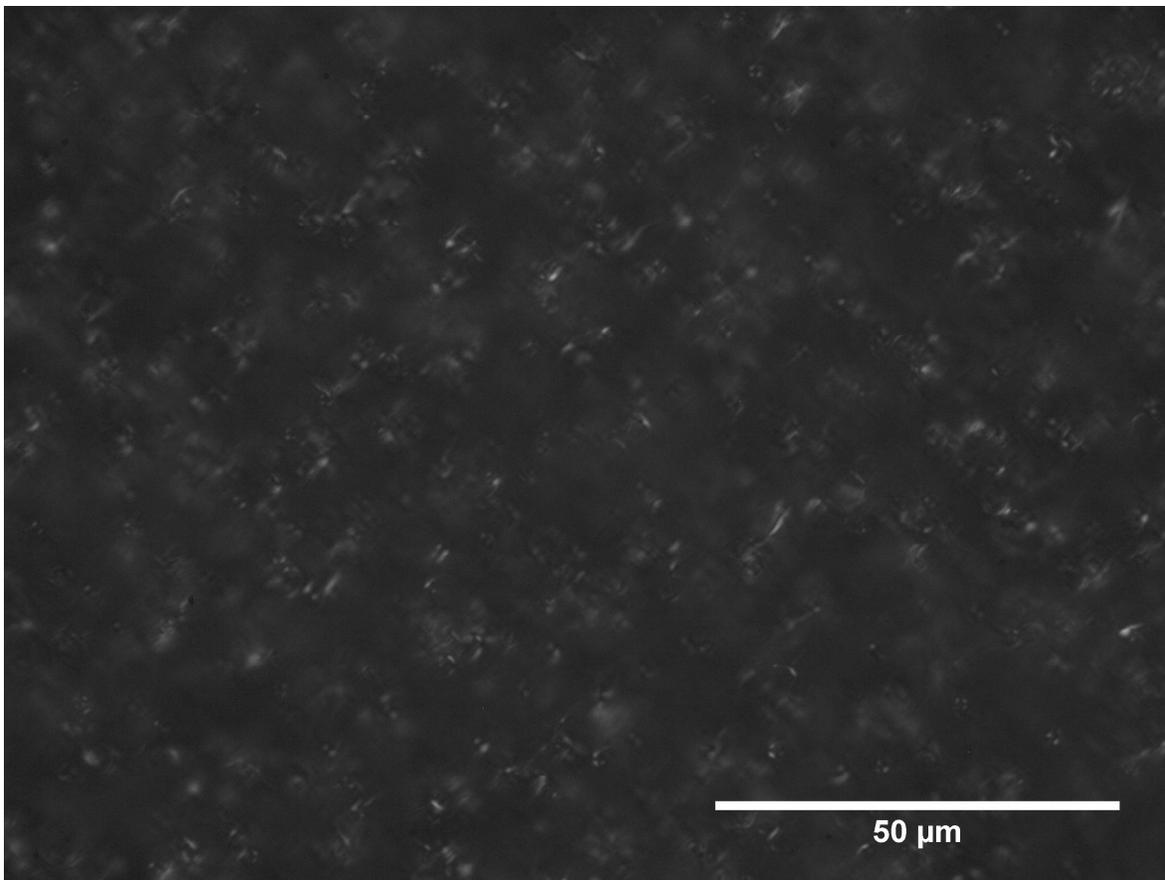


Figura 30. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera mole (CM). Microscopia de luz polarizada 1000x cristalizada a 25°C.

O gel formado pela fração cera mole (CM), cristalizado a 25 °C e mostrado na Figura 30, permite observar a presença de cristais pequenos e organizados na forma de uma rede. Comparando-se este resultado com a Figura 27 onde o mesmo estruturante foi cristalizado sob uma condição de temperatura mais baixa praticamente não é possível observar diferenças entre as imagens, isso se deve a alta organização do material formado sob as duas condições de cristalização e o comprimento médio foi de 1,4 µm.

É possível notar pelas microfotografias que em função das condições utilizadas durante a cristalização do material, é possível obter uma estrutura “*tipo rede*” ou não. Para as amostras CCP e CM independente da condição de cristalização foi possível observar a formação de uma estrutura de rede, enquanto para a amostra CD a formação da rede na condição de cristalização mais lenta com temperatura de 25°C não foi adequada (Figura 29).

As medidas de comprimento de cristais obtidas pelas micrografias tem apenas caráter comparativo, uma vez que os mesmos formam redes, não sendo adequado pensar neles como unidades cristalinas independentes.

As estruturas formadas pelas amostras se mostraram semelhantes, porém com maior ou menor grau de organização, sendo possível observar que os cristais da rede formados pela CM foram menores, o que é uma evidência de um gel com rede mais coesa. Esta rede mais coesa se mostrou mais resistente os ensaios de compressão/extrusão e apresentaram um módulo complexo (G^*) mais alto nas análises de comportamento reológico, confirmando a correlação entre a estrutura microscópica do organogel e sua resistência mecânica.

5.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível a observação dos espaços vazios presentes nas estruturas dos géis. A observação desses espaços conforme observado nas Figuras 31 a 36 permite compreender melhor a estrutura formada por esses materiais.

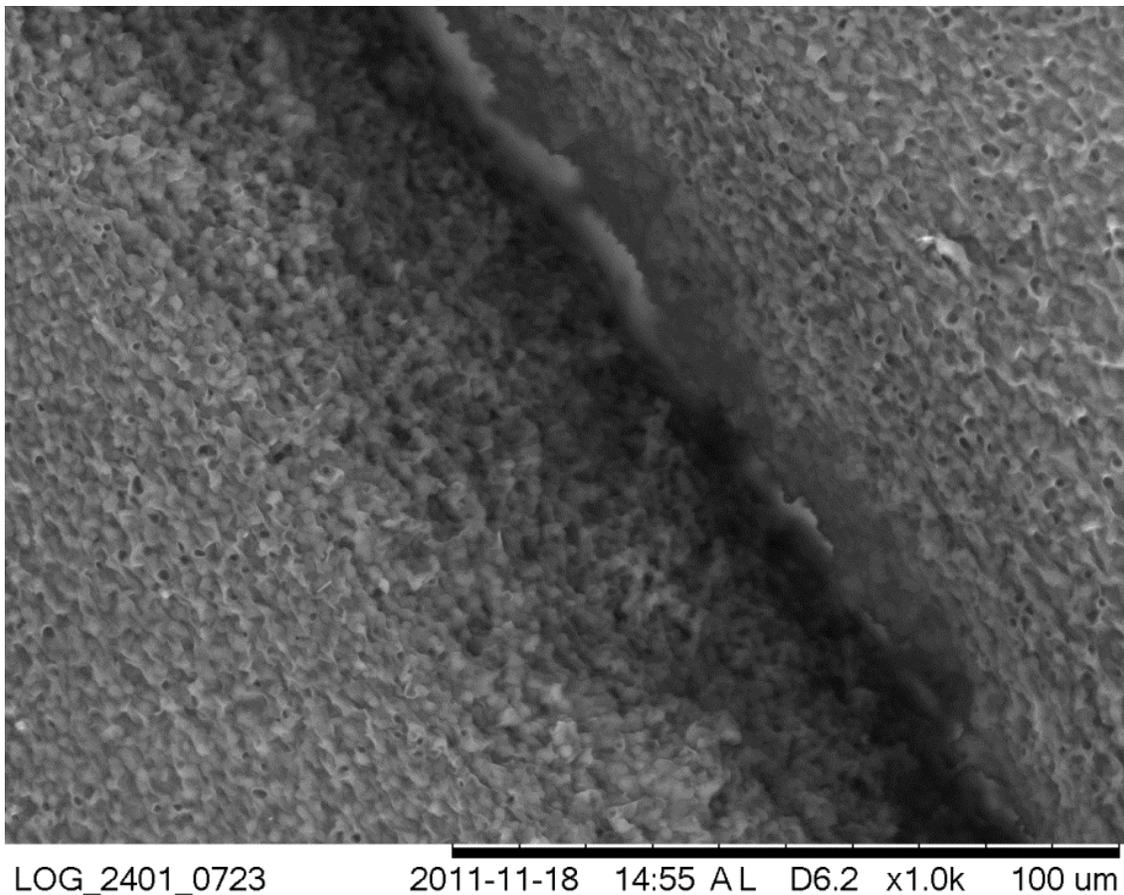


Figura 31. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP). Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 1000x cristalizada a 25 °C.

A Figura 31, permite observar a formação da estrutura tridimensional da rede formada pela cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP). Existe uma ruptura do material, onde é possível visualizar a presença de uma estrutura de células do tipo espuma com cavidades onde o material imobilizado (neste caso o óleo de soja) é incorporado, ocasionando a mudança do comportamento mecânico do óleo.

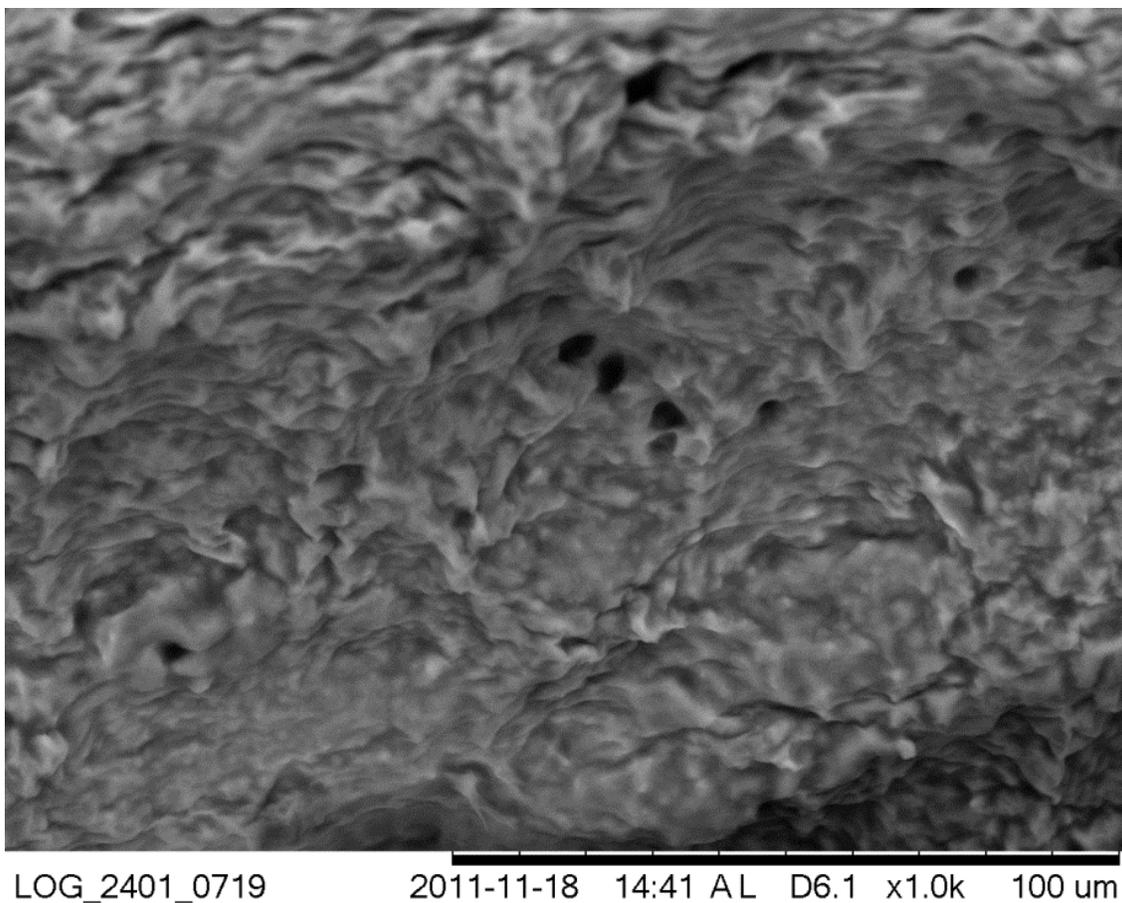


Figura 32. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera mole (CM). Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 1000x cristalizada a 25°C.

A Figura 32 mostra a estrutura do organogel obtido com a fração cera mole (CM), onde é possível observar a presença de poros na estrutura tridimensional da rede do organogel e a formação de camadas. Entre as camadas do material estruturante encontra-se imobilizado o óleo de soja.

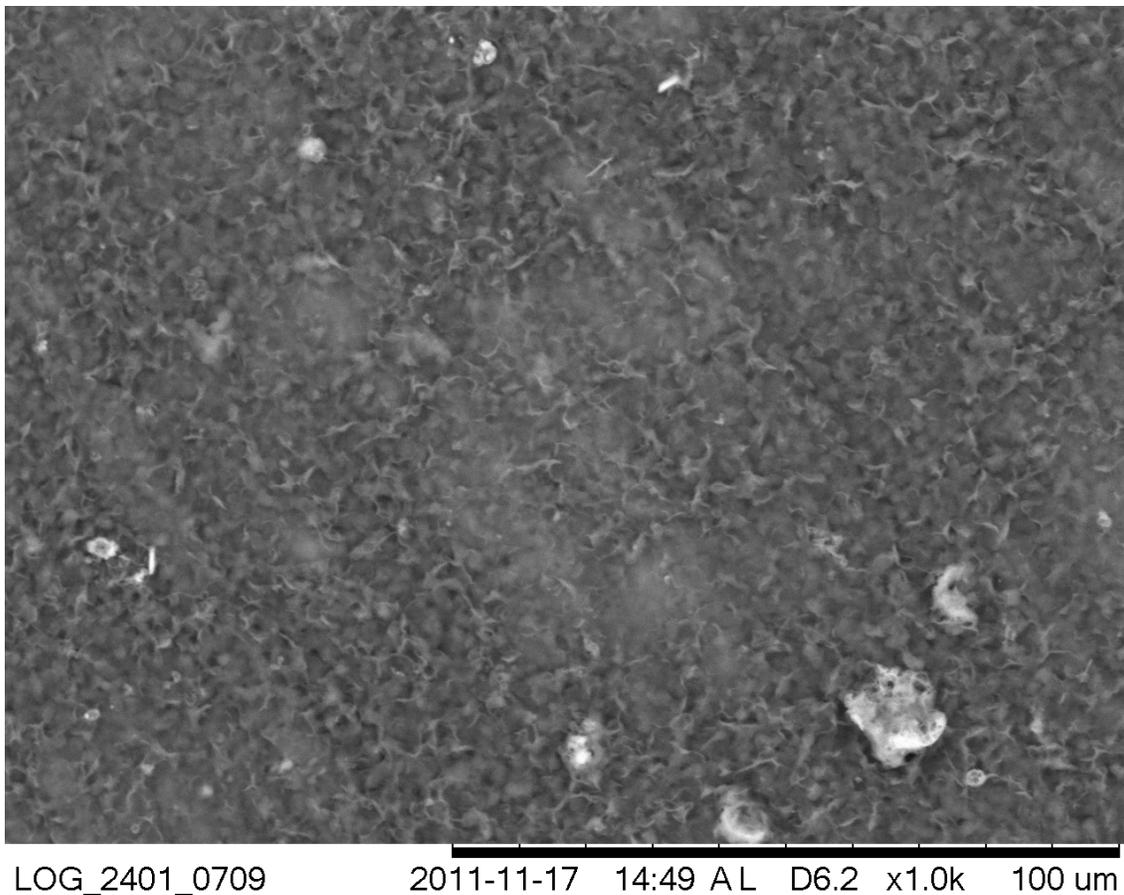


Figura 33. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera dura (CD). Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 1000x cristalizada a 25°C.

A Figura 33, mostra a estrutura formada pelo organogel estruturado pela fração cera dura (CD) e cristalizado a 25°C. Esse material não apresenta uma organização tão evidente, sendo possível observar a presença de grandes cristais fora da estrutura do material.

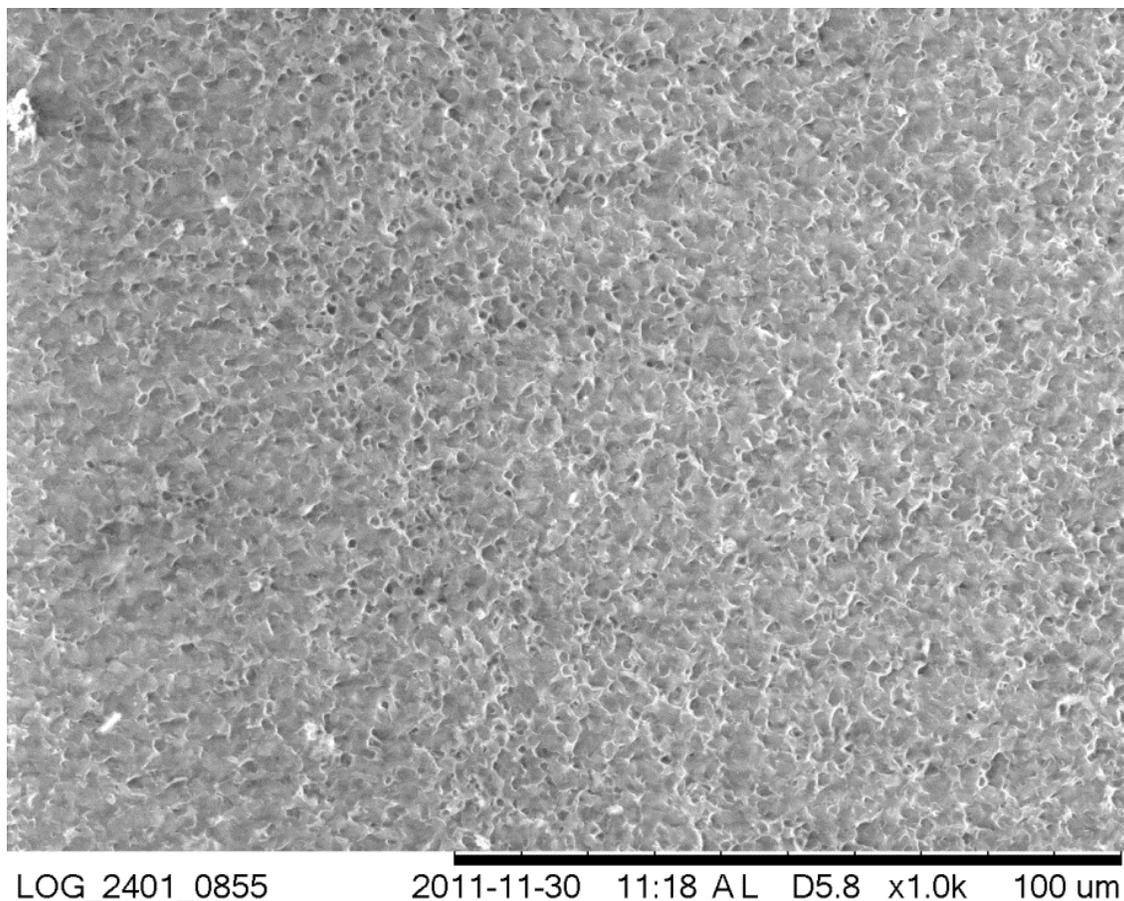


Figura 34. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP). Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 1000x cristalizada a 5°C.

Na Figura 34 o material estruturado com cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) e cristalizado a 5°C apresentou uma estrutura semelhante à observada para o mesmo material cristalizado a 25°C. Existe a presença de pequenos poros e uma estrutura bastante organizada, com maior presença de cristais fora da estrutura da rede, o que é uma evidência da mudança na cristalização sob esta condição de cristalização.

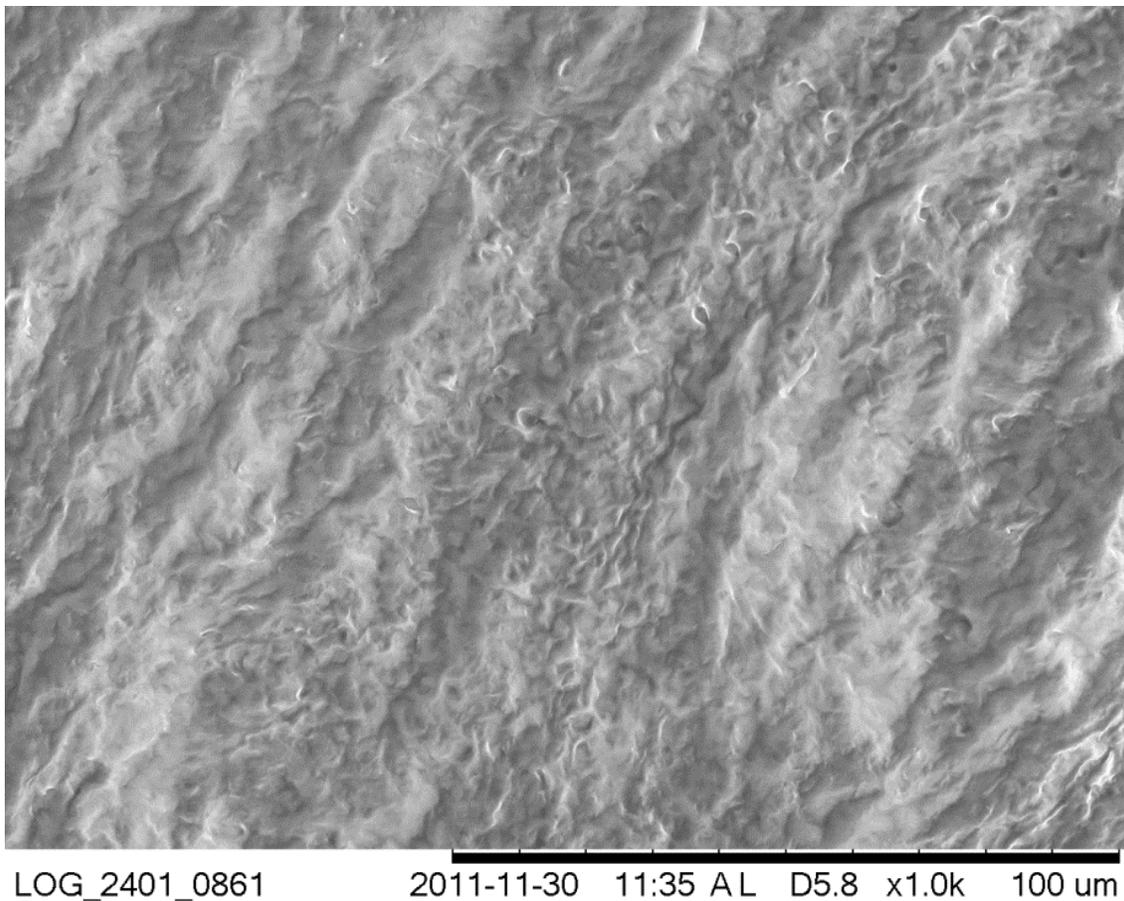


Figura 35. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera mole (CM). Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 1000x cristalizada a 5°C.

A Figura 35 mostra o material estruturado com a fração cera mole (CM) e cristalizado a 5°C. Nessa condição, o material se tornou mais fechado, com poucos poros na superfície, semelhante ao observado para o material cristalizado a 25°C.

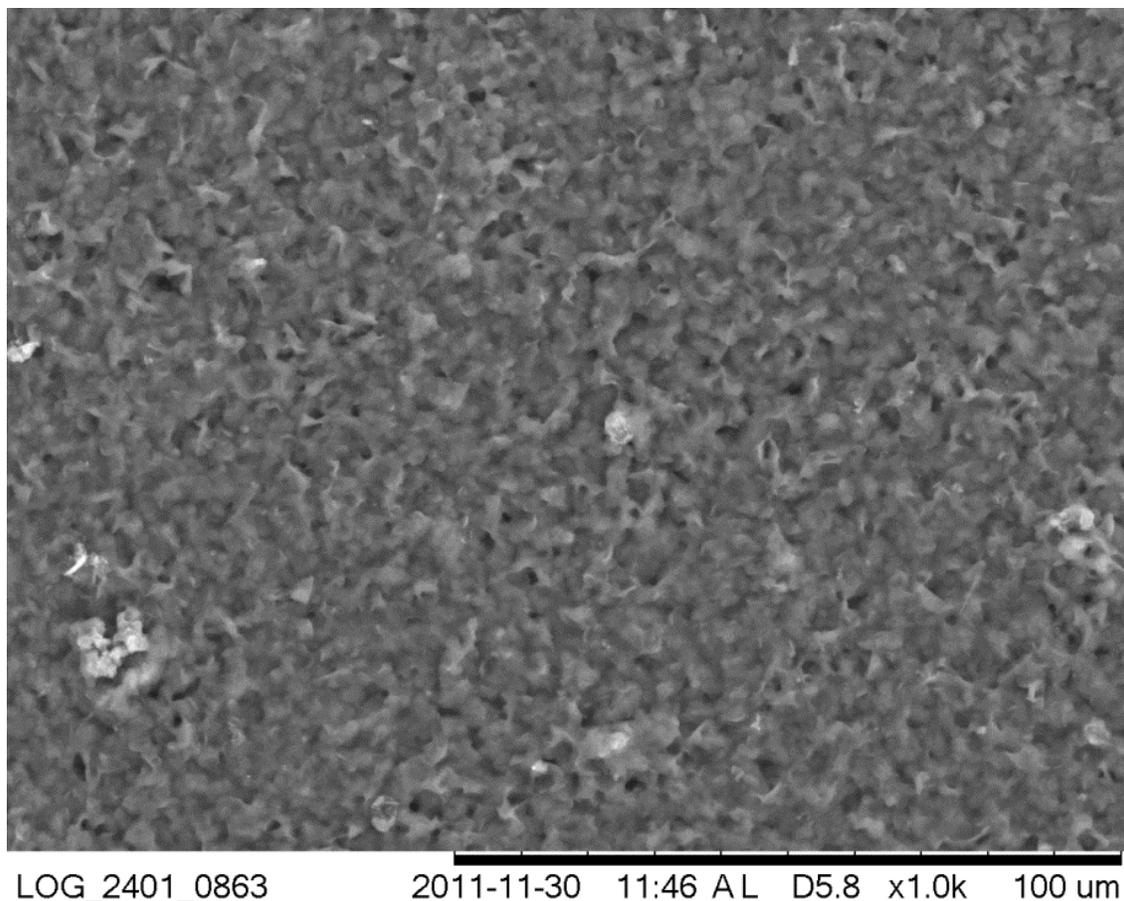


Figura 36. Microfotografia de organogel de óleo de soja com 4% (m/m) de cera dura (CD). Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 1000x cristalizada a 5°C.

A Figura 36 mostra o organogel obtido com a fração cera dura (CD) e cristalizado a 5°C. Sendo possível notar que o material sob essa condição de cristalização apresentou uma mudança na sua organização estrutural quando comparado ao mesmo material cristalizado a 25°C, caracterizado pela menos incidência de cristais fora da estrutura e maior evidência da presença de poros no material, um indicativo de maior organização do material na condição de cristalização em temperatura mais baixa.

Para a amostra de cera de cana clarificada e purificada (CCP) não houve diferença visível (Figuras 31 e 34), enquanto para as frações cera mole (CM) essa diferença foi perceptível, uma vez que a amostra cristalizada a 5°C (Figura 35) formou uma estrutura quase sem aberturas, permitindo a visualização apenas de pequenos poros, ao passo que o organogel cristalizado a 25°C (Figura 32) permitiu uma adequada visualização da presença de poros. A cristalização a 5°C foi evidentemente melhor para a formação de organogéis com a fração cera dura (CD), uma vez que a baixa temperatura trouxe uma maior organização que não havia sido observada em 25°C com menor presença de cristais de cera livres e maior evidência da formação da rede.

Observa-se estrutura similar a visualizada na análise de microscopia óptica, onde as amostras CCP e CM apresentaram uma estrutura organizada com característica de espuma conforme literatura. EMA *et al.*, (2006), trabalharam na análise da estrutura de espumas formadas por polímeros por MEV. Foi possível observar as estruturas do material e a semelhança com as estruturas obtidas para os organogéis de CCP e CM nas duas condições de cristalização enquanto a estrutura de células foi mais evidente pela análise microscópica para o organogel de CD apenas quando cristalizado a 5°C.

De acordo com MIYAZAKI *et al.*, (2011), os organogéis obtidos à partir de ceras formam espumas de células fechadas capazes de imobilizar a fase líquida em seu interior. Quando comparamos com as espumas observadas por EMA *et al.*, (2006), podemos observar a semelhança com o material observado pelos autores e identificado como espuma de célula aberta. Assim, uma rede aberta

teria menor estabilidade à exsudação de óleo, uma vez que o líquido estaria preso apenas por afinidade química e não fisicamente imobilizado.

O comportamento observado pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) vai de encontro com o observado pela microscopia óptica onde a cristalização a 5°C foi vantajosa para a formação da rede cristalina para a fração cera dura (CD) e foi prejudicial para a estrutura formada pelos estruturantes, cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) e a fração cera mole (CM).

5.7 Estabilidade dos Organogéis

Os organogéis obtidos com a cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) se mantiveram estáveis quando cristalizados a 25°C e posteriormente mantidos por 7 dias a 5, 25 e 35°C para todas as concentrações. O mesmo material cristalizado a 5°C não teve a mesma estabilidade sofrendo uma pequena exsudação de óleo na superfície após 3 dias mantido sob temperatura de 35°C até o sétimo dia.

Na Figura 38 pode-se observar a separação de fases da amostra obtida a partir de CD com 1% (m/m) após três dias, enquanto com o aumento da concentração essa separação não se mostra tão evidente (Figura 37). Com a cristalização mais rápida (5°C) foi possível observar que os géis formados são estáveis, sem separação de fases no período avaliado, essa maior estabilidade dos géis de CD cristalizados em 5°C foi evidente na análise de microestrutura, pois a quantidade de cristais não estruturados foi menor que a observada na amostra cristalizada a 25°C.

Os organogéis obtidos a partir de CM apresentaram exsudação de óleo sob alta temperatura (35°C) quando cristalizados a 5 ou 25°C, após 3 dias de observação, mantendo essa característica até o sétimo dia (Figura 39), a exsudação de óleo foi percebida apenas na concentração de 4% (m/m). Nas condições de 5 e 25°C não foi possível observar exsudação de óleo pelos organogéis obtidos pelos dois estruturantes (CCP e CM) que se mantiveram como uma fase uniforme, independente da concentração.

Os resultados de estabilidade mostram que à partir de CCP e CM é possível obter organogéis estáveis, porém com a CD ocorreu separação de fases para as amostras cristalizadas em 25°C, independente das temperaturas de armazenamento ao final do sétimo dia.

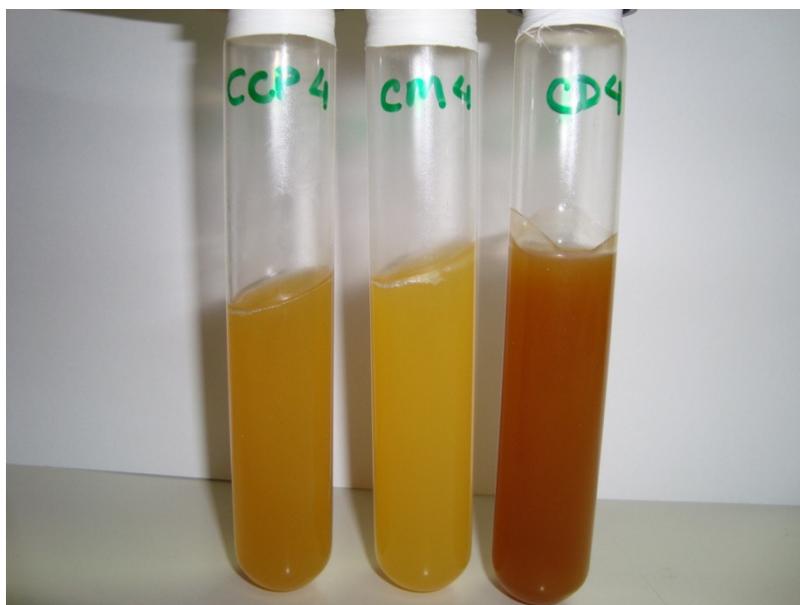


Figura 37. Organogéis com 4% (m/m) estruturados com cera de cana de açúcar (CCP4) e suas frações cera mole (CM4) e cera dura (CD4) cristalizados em 25°C, após 3 dias de estocagem a 25°C.



Figura 38. Organogéis com 1% (m/m) estruturados com cera de cana de açúcar (CCP1) e suas frações cera mole (CM1) e cera dura (CD1) cristalizados em 25°C, após 3 dias de estocagem a 25°C.

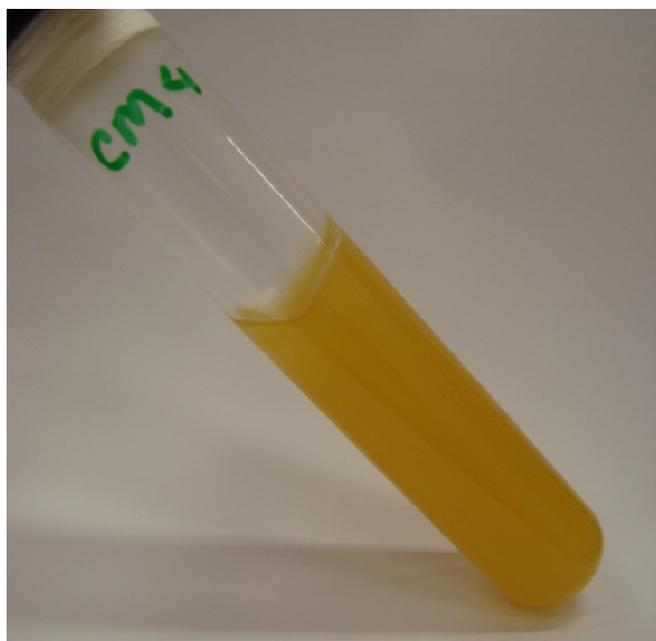


Figura 39. Organogel com 4% (m/m) estruturado com cera mole (CM4) cristalizado a 25°C, após 7 dias de estocagem a 35°C.

A exsudação de óleo observada nas amostras após o período sob alta temperatura poderia ser explicada pelo início da fusão de componentes da estrutura do gel, permitindo a movimentação do solvente dentro da estrutura do gel. Isto se confirma pelo observado nas análises de varredura de temperatura de cristalização por DSC (Tabela 4), pois uma parte deste material se encontra fundida a 35°C sendo especialmente próxima da temperatura de cristalização obtida para o organogel 4% (m/m) de CM.

6 Conclusões

Os géis obtidos com a cera de cana-de-açúcar (CCP) e suas frações cera mole (CM) e cera dura (CD) são de baixa resistência mecânica e térmica, evidenciado pela baixa temperatura de fusão, entre 36 e 42°C e baixa força mensurada pela análise de dureza.

O comportamento reológico demonstrou que os géis obtidos a partir da cera de cana-de-açúcar (CCP) em 4% (m/m) e a fração cera mole (CM) em 4% (m/m) apresentaram comportamento típico de géis termorreversíveis sob as condições estudadas de 3 e 10°C/min, com diferenças no módulo complexo (G^*) e viscosidade complexa (η^*), que foram maiores para os géis obtidos com 4% (m/m) da fração cera mole (CM)

A estrutura dos géis observada por microscopia óptica e por MEV apenas confirmou a estrutura de rede tridimensional formando células tipo espuma. A estrutura observada para os géis da fração cera dura (CD) evidencia a presença de cristais livres tanto na microscopia óptica quanto por MEV o que demonstra uma rede mais desorganizada e que resultou em menor resistência mecânica e menor estabilidade.

A cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada (CCP) apresentou capacidade de formar organogéis com óleo de soja nas condições de concentração de 1, 2, 3 e 4% (m/m) e nas condições de cristalização estática de 5 e 25°C. A fração cera mole (CM) também apresentou capacidade de formação de gel sob as condições de concentração de 1, 2, 3 e 4% (m/m) e nas condições de

Conclusões

cristalização estática de 5 e 25°C, apresentando menor estabilidade que o gel obtido com a cera CCP. A fração cera dura (CD) apresentou potencial para a formação de organogéis nas condições de concentração de 1, 2, 3 e 4% (m/m) nas condições de cristalização estática de 5 e 25°C, apresentando baixa estabilidade avaliada após uma semana sob condição de temperatura controlada.

7 Referências Bibliográficas

ABDALLAH, D. J.; LU, L.; WEISS, R. G. Thermoreversible Organogels from Alkane Gelators with One Heteroatom. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 10, p. 2907-2911, 1999.

ABDALLAH, D. J.; SIRCHIO, S. A.; WEISS, R. G. Hexatriacontane Organogels. The First Determination of the Conformation and Molecular Packing of a Low-Molecular-Mass Organogelator in Its Gelled State. **Langmuir**, v. 16, n. 20, p. 7558-7561, 2000.

ABDALLAH, D. J.; WEISS, R. G. The quest for the simplest possible organogelators and some properties of their organogels. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 3, p. 209-218, 2000.

ABIOVE. **Complexo Soja - Estatística Mensal Ano Safra 2010/11**. Disponível em: <http://www.abiove.com.br/estatistica_br_1011.html>. Acesso em: 16 nov. 2011.

ANVISA. **Resolução - RDC nº 360**, 2003

ANVISA. **INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 49**, 2006

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society**. 5. ed. Champaign, IL: AOCS Press, 2004.

BARRERA-ARELLANO, D.; BOTEAGA, D. C. Z. **Processo de Clarificação de Cera de Cana de Açúcar**. Patente Brasileira PI 0702141-0, 2007. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BOSQUEZMOLINA, E.; GUERRERO-LEGARRETA, I.; VERNON-CARTER, E. J. Moisture barrier properties and morphology of mesquite gum-candelilla wax based edible emulsion coatings. **Food Research International**, v. 36, n. 9-10, p. 885-893, 2003.

BOT, A.; AGTEROF, W. G. M. Structuring of Edible Oils by Mixtures of γ - Oryzanol with β -Sitosterol or Related Phytosterols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 6, p. 513-521, 2006.

CAMPOS, R. Experimental Methodology. **Fat Crystal Networks**. Marcel Drekker, 2005. p. 267-348.

CHRISTOPHE, A. B. Structural Effects on Absorption, Metabolism and Health Effects of Lipids. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed.: John Wiley & Sons Inc., 2005. p. 535-553.

CHRYSAN, M. M. Margarines and Spreads. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. John Wiley & Sons Inc., 2005. p. 33-82.

DANIEL, J.; RAJASEKHARAN, R. Organogelation of plant oils and hydrocarbons by long-chain saturated FA, fatty alcohols, wax esters, and dicarboxylic acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 5, p. 417-421, 2003.

DASSANAYAKE, L. S. K.; KODALI, D. R.; UENO, S.; SATO, K. Physical Properties of Rice Bran Wax in Bulk and Organogels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 12, p. 1163-1173, 2009.

DEMAN, J.; DEMAN, L. Texture of fats. **Physical Properties of Lipids**. p.27, 2002. New York: Marcel Dekker Inc.

EMA, Y.; IKEYA, M.; OKAMOTO, M. Foam processing and cellular structure of polylactide-based nanocomposites. **Polymer**, v. 47, n. 15, p. 5350-5359, 2006.

FLICKINGER, B. D.; HUTH, P. J. Dietary fats and oils: technologies for improving cardiovascular health. **Current atherosclerosis reports**, v. 6, n. 6, p. 468-476, 2004.

GANDRA, K. M. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERA DE CANA-DE-AÇÚCAR E SUAS FRAÇÕES**. 2006. 148p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

GARCIA, R. DE K. DE A. **Formulação de gorduras para aplicação em margarinas zero trans com redes neurais a partir de gorduras interesterificadas**. 2010. 118p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2010.

GURR, M.; HARWOOD, J. **Lipid Biochemistry: An Introduction**. 4. ed. Chapman & Hall, 1996. p. 162-243

GURR, M.; HARWOOD, J. **Lipid biochemistry**. 5. ed. Blackwell Science, 2002. p. 315

HARTMANN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practices**, v. 22, n. 8, p. 475-476, 1973.

HIMAWAN, C.; STAROV, V. M.; STAPLEY, A G. F. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. **Advances in colloid and interface science**, v. 122, n. 1-3, p. 3-33, 2006.

HUGHES, N. E.; MARANGONI, A. G.; WRIGHT, AMANDA J.; ROGERS, M. A.; RUSH, J. W. E. Potential food applications of edible oil organogels. **Trends in Food Science & Technology**, v. 20, n. 10, p. 470-480, 2009.

HUNTER, J. E. Studies on effects of dietary fatty acids as related to their position on triglycerides. **Lipids**, v. 36, n. 7, p. 655-68, 2001.

IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201110_5.shtm>.

IUPAC. **Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats & Derivatives**. 7th ed.(ed.Intenational Union of Pure Applied Chemistry, Blackwell, Oxford)1992.

KARUPAIAH, T.; SUNDRAM, K. Effects of stereospecific positioning of fatty acids in triacylglycerol structures in native and randomized fats: a review of their nutritional implications. **Nutrition & metabolism**, v. 4, p. 16, 2007.

KUBOW, S. The Influence of Stereospecific Saturated Fatty Acids in Dietary Triacylglycerols on Lipoprotein Metabolism. **Metabolism Clinical And Experimental**. [S.l: s.n.], 1998. p. 149-159.

LOPES, J. D. **Processo simplificado para a produção de concentrado de ácidos graxos de cadeia longa (D-003) a partir da cera de cana-de-açúcar (Saccharum officinarum L.)**, 2010, 138f. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2010.

LOPES, J. D.; ROCHA, J. C. B.; GUERREIRO, L. M. R. *et al.* **Thermal and rheological properties of organogels developed with sugarcane and candelilla wax in soybean oil**. 9^o Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos. **Anais...** Campinas, 2011

MATUSZEK, T. Rheological Properties of Lipids. **Chemical and Functional Properties of Food Lipid**, CRC, 2003. .

MIYAZAKI, Y.; YOSHIDA, K.; MARANGONI, A. G. Online Only Supplement - Lecture Abstracts of the 9th Euro Fed Lipid Congress, Rotterdam 18-21 September 2011. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, n. S1, p. 1-46, 25, 2011.

MORALES-RUEDA, J. A.; DIBILDOX-ALVARADO, ELENA; CHARÓ-ALONSO, M. A.; TORO-VAZQUEZ, JORGE F. Rheological Properties of Candelilla Wax and Dotriacontane Organogels Measured with a True-Gap System. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 8, p. 765-772, 2009.

MURDAN, S.; GREGORIADIS, G.; FLORENCE, A. T. Novel sorbitan monostearate organogels. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 88, n. 6, p. 608-14, 1999.

NARINE, S. S.; MARANGONI. Fractal nature of fat crystal networks. **Physical Review E**, v. 59, n. 2, p. 1908-1920, 1999.

NARINE, S. S.; MARANGONI, A. G. Structure and mechanical properties of fat crystal networks. **Advances in food and nutrition research**, v. 44, p. 33–145, 2002.

NOAKES, M.; CLIFTON, P. M. Oil blends containing partially hydrogenated or interesterified fats: differential effects on plasma lipids. **The American journal of clinical nutrition**, v. 68, n. 2, p. 242-7, 1998.

NUISSIER, G.; BOURGEOIS, P.; GRIGNON-DUBOIS, M.; PARDON, P.; LESCURE, M. H. Composition of sugarcane waxes in rum factory wastes. **Phytochemistry**, v. 61, n. 6, p. 721-6, 2002.

PAIXÃO, A. L. **OBTENÇÃO DE CONCENTRADO DE ÁLCOOIS GRAXOS DE CADEIA LONGA A PARTIR DE CERA DE CANA DE AÇÚCAR SAPONIFICADA E ACIDULADA**, 2007, 100f. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

PERNETTI, M.; MALSSSEN, K. F. VAN; FLÖTER, E.; BOT, A. Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 12, n. 4-5, p. 221-231, 2007.

PICKARD, M. D. By-Product Utilization. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. John Wiley & Sons Inc., 2005. p. 391-416.

POKORNÝ, J.; SCHMIDT, S. Plant Lipids and Oils. **Chemical, Biological, and Functional Aspects of Food Lipids**. 2. ed. Taylor and Francis, LLC, 2011. v. 13p. 249 - 269.

ROGERS, M. A. Novel structuring strategies for unsaturated fats – Meeting the zero-trans, zero-saturated fat challenge: A review. **Food Research International**, v. 42, n. 7, p. 747-753, 2009.

ROGERS, M. A.; SMITH, A. K.; WRIGHT, AMANDA J.; MARANGONI, A. G. A Novel Cryo-SEM Technique for Imaging Vegetable Oil Based Organogels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 10, p. 899-906, 2007.

ROGERS, M. A.; WRIGHT, AMANDA J.; MARANGONI, A. G. Nanostructuring fiber morphology and solvent inclusions in 12-hydroxystearic acid / canola oil organogels. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 14, n. 1, p. 33-42, 2009.

ROUSSEAU, D.; MARANGONI, A. G. The effects of interesterification on physical and sensory attributes of butterfat and butterfat-canola oil spreads. **Science And Technology**, v. 31, n. 5, 1999.

ROZÁRIO, C. H. R. DO. **DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE POLICOSANOL A PARTIR DE CERA DE CANA-DE-AÇÚCAR (Saccharum officinarum)**, 2006, 127f. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

RYE, G. G.; LITWINENKO, J. W.; MARANGONI, A. G. Fat Crystal Networks. In: SHAHIDI, FERIDEON (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. [S.l.]: John Wiley & Sons Inc., 2005. .

SCARTAZZINI, R.; LUISI, P. L. Organogels from lecithins. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 3, p. 829-833, 1988.

SCHAIK, H.; VANMALSSEN, K.; MORGADOALVES, S.; KALNIN, D.; VANDERLINDEN, E. Crystal network for edible oil organogels: Possibilities and limitations of the fatty acid and fatty alcohol systems. **Food Research International**, v. 40, n. 9, p. 1185-1193, 2007.

SENANAYAKE, S. P. J. N.; FERIDEON SHAHIDI. Dietary fat substitutes. In: SHAHIDI, FERIDEON (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons Inc., 2005. v. 14p. 503-533.

SENANAYAKE, S.; SHAHIDI, FERIDEON. Modification of fats and oils via chemical and enzymatic methods. In: FERIDEON SHAHIDI (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. [S.l.]: Wiley Online Library, 2005. p. 555-584.

SINGH, P.; YOUYEN, A.; FOGLER, H. S. Existence of a Critical Carbon Number in the Aging of a Wax-Oil Gel. **AIChE Journal**, v. 47, n. 9, p. 2111-2124, 2001.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. 2. ed. Freeman Press, 1996. v. 23p. 418

STENDER, S.; DYERBERG, J. Influence of trans fatty acids on health. **Annals of nutrition & metabolism**, v. 48, n. 2, p. 61-6, 2004.

SUNDRAM, K.; KARUPAIAH, T.; HAYES, K. C. Stearic acid-rich interesterified fat and trans-rich fat raise the LDL/HDL ratio and plasma glucose relative to palm olein in humans. **Nutrition & metabolism**, v. 4, p. 3, 2007.

TANG, D.; MARANGONI, A. G. Quantitative study on the microstructure of colloidal fat crystal networks and fractal dimensions. **Advances in colloid and interface science**, v. 128-130, p. 257-65, 2006.

TORO-VAZQUEZ, J. F.; MORALES-RUEDA, J. A.; DIBILDOX-ALVARADO, E. *et al.* Thermal and Textural Properties of Organogels Developed by Candelilla Wax in Safflower Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 11, p. 989-1000, 2007.

TORO-VAZQUEZ, JORGE F.; ALONZO-MACIAS, MARITZA; DIBILDOX-ALVARADO, ELENA; CHARÓ-ALONSO, M. A. The Effect of Tripalmitin Crystallization on the Thermomechanical Properties of Candelilla Wax Organogels. **Food Biophysics**, v. 4, n. 3, p. 199-212, 2009.

VIEIRA, C. R.; CABRAL, L. C.; PAULA, A. C. O. D. Composição centesimal e conteúdo de aminoácidos, ácidos graxos e minerais de seis cultivares de soja destinadas à alimentação humana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 34, n. 7, p. 1277-1283, 1999.

VIEIRA, T. M. F. DE S. **OBTENÇÃO DE CERA DE CANA-DE-AÇÚCAR A PARTIR DE SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA SUCRO-ALCOOLEIRA : EXTRAÇÃO , PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**, 2003, 139f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

VIEIRA, T. M. F. DE S.; BARRERA-ARELLANO, D. **Processo de obtenção de cera de torta de filtração de cana de açúcar**. Patente Brasileira PI0205153-2, 2002. Universidade Estadual de Campinas.

WADA, J. K. A. **Processo simplificado para obtenção de policosanol a partir de cera de cana-de-açúcar clarificada e purificada**, 2008, 129f. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

WRIGHT, A. J.; SCANLON, M. G.; HARTEL, R. W.; MARANGONI, A. G. Rheological Properties of Milkfat and Butter Concise Reviews in Food Science. **Journal of Food Science**, v. 66, n. 8, 2001.

WRIGHT, AMANDA J.; MARANGONI, A. G. Formation, structure, and rheological properties of ricinelaidic acid-vegetable oil organogels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 6, p. 497-503, 2006.

YANG, T.; FRUEKILDE, M.-B.; XU, X. Suppression of acyl migration in enzymatic production of structured lipids through temperature programming. **Food Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 101-107, 2005.

YOUNG, F. V. K. Interchangeability of fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. [S.l.]: Springer, 1985. v. 62p. 372–376.