



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1009679-5 B1

(22) Data do Depósito: 11/06/2010

(45) Data de Concessão: 21/11/2017



* B R P I 1 0 0 9 6 7 9 B 1 *

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE CHOCOLATE CONTENDO ETILCELULOSE

(51) Int.Cl.: A23G 1/36; A23G 1/54; A23G 1/40

(30) Prioridade Unionista: 08/07/2009 US 61/213,738, 12/06/2009 US 61/213,480

(73) Titular(es): MARS INCORPORATED

(72) Inventor(es): ALEJANDRO GREGORIO

Título do pedido de patente de invenção: **“COMPOSIÇÕES DE CHOCOLATE CONTENDO ETILCELULOSE”**

Pedidos relacionados

A presente invenção reivindica prioridade de US61/213,480 depositado
5 em 12 de junho de 2010 e US61/213,738 depositado em 8 de julho de 2010.

Campo da Invenção

A presente invenção relaciona-se a composições e produtos de chocolate que contenham etilcelulose.

Fundamentos da Invenção

10 Um problema técnico abordado pela presente invenção é o fornecimento de chocolate resistente ao calor. Ou seja, chocolate que possa manter a sua forma em temperaturas mais elevadas, por exemplo, temperaturas acima de 30°C ou até mesmo acima de 40°C. O fornecimento de tal chocolate resistente ao calor que também atinja boas propriedades de gosto
15 e sensação bucal iria simplificar muito a distribuição e consumo de chocolate em países com altas temperaturas.

O chocolate comum é composto principalmente de gorduras ou substâncias gordurosas, como manteiga de cacau, em que há produtos não gordurosos dispersos, tais como componentes de cacau, açúcares, proteínas,
20 etc. Portanto, uma vez que o chocolate é basicamente constituído por substâncias gordurosas, a sua temperatura de fusão é relativamente baixa. Isto significa que o chocolate comum não é particularmente resistente a temperaturas de verão ou ao calor dos países tropicais. Portanto, há necessidade de um chocolate que seja resistente à temperatura ambiente
25 relativamente alta.

Muitos meios têm sido utilizados no passado para tentar remediar a temperatura de fusão relativamente baixa do chocolate comum. Por exemplo,

gorduras de temperatura de fusão mais elevada podem ser selecionadas para incorporação ao chocolate.

US2008/0248186 descreve um chocolate resistente ao calor feito com manteiga de cacau interesterificada contendo propriedades de fusão mais elevada do que a manteiga de cacau não modificada. No entanto, este procedimento é caro, e pode resultar em um chocolate de sabor e/ou textura indesejáveis.

Métodos que interrompem a fase contínua de gordura do chocolate, minimizando assim a influência do ponto de fusão da gordura sobre o amolecimento geral da massa de chocolate, também têm sido utilizados. Essas interrupções da fase contínua de gordura do chocolate foram efetuadas no passado por vários meios, incluindo adição de água direto ao chocolate. Infelizmente, o chocolate fabricado por adição de água demonstra qualidade inferior, devido a uma textura arenosa e áspera. A interrupção da fase contínua de gordura do chocolate também foi realizada através da inclusão na composição de uma variedade de partículas, geralmente sólidas. Estes processos, infelizmente, muitas vezes resultam em uma textura áspera indesejável, ou sensação indesejável na boca causada pelo chocolate.

CH-A-410607 diz respeito a uma composição de chocolate que contém substâncias hidrófilas tais como dextrose, maltose, açúcar invertido, etc. Quando o chocolate é feito com tal composição, é exposto a uma atmosfera úmida no qual ele absorve certa quantidade de água. Isto provoca um aumento relativo do volume ocupado pelas substâncias hidrófilas e parece melhorar a resistência ao calor.

CH-A-399891 e CH-A-489211 são direcionadas a um método de incorporação de açúcares amorfos em uma composição de chocolate durante a fabricação. Os açúcares causam a formação em massa de uma estrutura

cristalina que impede o colapso da massa quando a temperatura ultrapassa o ponto de fusão das substâncias gordurosas utilizadas em sua preparação.

CH-A-409603 envolve a incorporação direta de água em uma composição de chocolate durante a sua fabricação. A água, no entanto, que é
5 cerca de 5% em relação à composição, provoca um espessamento rápido da massa a temperaturas em que normalmente a massa ainda é um líquido. Infelizmente, a partir do momento em que a massa não é mais líquida, não é possível utilizar a composição para lançar o chocolate em moldes. Assim, a composição deve ser triturada e o pó obtido deve ser pressionado em forma
10 por moldagem por compressão. US-A-2,760867 envolve a incorporação de água no chocolate pela adição de um emulsificante, como lecitina. US-A-4081559 refere-se à adição ao chocolate de uma quantidade de açúcar, tal que quando a quantidade de água necessária para obter o chocolate resistente ao calor for adicionada, há a formação de uma solução aquosa de açúcar em que
15 pelo menos uma gordura comestível de chocolate é emulsionada.

US-A-4446116 direciona-se a uma composição utilizada na preparação de um chocolate resistente ao calor. No entanto, a emulsão de água-em-gordura preparada de acordo com as disposições desta patente resulta em um produto que contém pelo menos 20% da gordura no estado sólido, e a mistura
20 de água-em-gordura utilizada de acordo com esta patente não permanece em estado líquido durante o processamento. A presença de tais corpos sólidos resulta em uma textura áspera ou sensação na boca indesejável.

US-A-5149560 descreve um chocolate resistente ao calor ou termicamente robusto e um método para fabricação do mesmo através da
25 adição de umidade ao chocolate por meio do uso da tecnologia de microestrutura de lipídios, como a tecnologia de micela reversa para formar uma emulsão estável do tipo água-em-óleo, por exemplo, lecitina hidratada. A emulsão estável do tipo água-em-óleo é adicionada ao chocolate temperado

durante o processamento, e mediante envelhecimento e estabilização, a robustez térmica desenvolve-se no chocolate. O chocolate resultante, resistente ao calor e contendo microemulsões do tipo água-em-óleo é descrito em US-A-5486376.

5 US-A-6010735 descreve um chocolate resistente ao calor feito mediante a incorporação de água na forma de uma dispersão de um gel aquoso, onde o agente gelificante é um carboidrato comestível ou pectina.

 US-A-4664927 descreve um chocolate resistente ao calor feito por adição de um poliol, tal como glicerol ou sorbitol, ao chocolate. CH-A-519858
10 implica a incorporação de substâncias gorduras em uma composição de chocolate em estado encapsulado para melhorar a resistência ao calor. US-A-4081559 descreve um chocolate resistente ao calor feito através da dispersão da fase gordurosa do chocolate em uma matriz de vidro de açúcar.

 EP-A-0688506 descreve um chocolate resistente ao calor feito através
15 da mistura de um produto de gel de poliol em forma de partículas com uma mistura fluida de ingredientes do tipo chocolate. O gel de poliol pode ser constituído por gelificação de um poliol ou mistura de poliol / água com um agente gelificante. O poliol utilizado para gelificação é de preferência um líquido, tal como álcool dehidrico, álcool trihídrico como o glicerol, manitol,
20 sorbitol, propilenoglicol, xarope de milho ou qualquer combinação destes.

 Outro problema técnico abordado pela presente invenção é o uso de óleos de baixo custo e/ou saudáveis na fase gordurosa do chocolate ou recheios à base de gorduras para chocolates com recheio. Pesquisas sobre o papel das gorduras e óleos na saúde humana indicaram que o consumo de
25 gorduras saturadas e ácidos graxos trans está associado ao aumento na incidência de câncer, doenças cardíacas, níveis elevados de colesterol e uma série de outros problemas de saúde.

Na indústria de alimentos, várias tentativas têm sido feitas para encontrar componentes alternativos que possam fornecer as características desejadas de textura, estabilidade estruturação e gosto, normalmente encontradas em gorduras animais e vegetais ou óleos hidrogenados. Uma alternativa, organogéis, tem sido reconhecida por seu potencial para reduzir a migração do óleo em alimentos multicomponentes e atuar como uma alternativa à manteiga ou margarina. Organogéis podem ser utilizados para fornecer estrutura a óleos comestíveis, reduzindo assim a necessidade de gorduras saturadas e ácidos graxos trans. Embora o potencial de organogéis como materiais macios para uso na indústria de alimentos seja reconhecida, há uma falta de organogelificadores com boa qualidade alimentar. Continua a existir uma necessidade não atendida de composições de qualidade alimentar que possam fornecer a funcionalidade e propriedades de uma gordura sólida a um custo razoável.

US-B-6187323 descreve composições farmacêuticas e cosméticas contendo uma mistura de um óleo gel e gel aquoso. O óleo pode ser gelificado com etilcelulose por aquecimento a 140°C para dissolvê-la.

WO2008/081175 descreve composições contendo um agente ativo para aplicações cosméticas e farmacêuticas, semelhantes às do US-B-6187323. As composições são misturas homogêneas (e não emulsões) de um componente de óleo com um componente aquoso. O componente de óleo é gelificado com etilcelulose a 120°C ou 150°C antes da mistura com o componente aquoso. O componente aquoso é gelificado com um agente cosmético de gelificação convencional.

US-A-4098913 descreve partículas comestíveis de gordura para incorporação em produtos análogos de carne de proteína texturizada. Os produtos comestíveis gordurosos são feitos por gelificação de óleo com etilcelulose a 180°C. A gordura gelificada é então adicionada ao produto

análogo de carne. Não parece haver qualquer descrição da inclusão de um surfactante no óleo gelificado.

M. A. Ruiz-Martinez et al. em *Il Farmaco*, 58 (2003) 1289-1294 descreve composições formadas por dispersão de etilcelulose com certo glicol polietileno (PEG) – surfactantes de éster olivato em azeite a 100°C. Embora tais composições sejam descritas como óleogeis, os dados reológicos e de descrição na referência confirmam que eles não são, de fato, géis. Em particular, as proporções de módulo de elasticidade medidas ao módulo viscoso (G' / G'') para as composições são muito menos do que 1 quando medido a 1 Hz, que é consistente com líquidos viscosos ou pastas, mas não géis.

Outro problema técnico abordado pela presente invenção é a redução da migração do óleo em produtos de chocolate com recheio. Este problema surge em chocolates com cobertura de chocolate sobre um recheio contendo óleo ou gordura, como recheio de praliné, mousse, creme ou ganache (por exemplo, trufas). Ao longo do tempo, verifica-se que o óleo do recheio migra através da cobertura de chocolate para formar uma massa de óleo na superfície da cobertura de chocolate. Este problema às vezes é enfrentado através de uma camada servindo de barreira entre o recheio à base de gorduras e a cobertura de chocolate, por exemplo, uma camada de um material oleofóbico ou hidrofílico tal como açúcar ou amido.

Sumário da Invenção

Em um primeiro aspecto, a presente invenção fornece um chocolate resistente ao calor contendo etilcelulose.

Em um segundo aspecto, a presente invenção fornece uma composição de chocolate contendo um óleogel de etilcelulose.

Em outro aspecto, a presente invenção fornece um chocolate recheado contendo uma cobertura de chocolate e um recheio, em que o recheio compreende um óleogel de etilcelulose.

Em outro aspecto, a presente invenção fornece um método de
5 preparação de uma composição de chocolate, o método compreendendo:

a) preparação de uma mistura de etilcelulose com qualidade alimentar em um óleo comestível;

b) adição de um surfactante à mistura de óleo e etilcelulose;

c) aquecimento da mistura etilcelulose/óleo/surfactante a uma
10 temperatura acima da temperatura de transição vítrea da mistura com etilcelulose, seguido por

d) adição de tal material a uma composição de chocolate com gordura reduzida.

Adequadamente, em modalidades de acordo com este aspecto, o
15 referido método compreende as etapas de:

a) preparação de uma mistura de etilcelulose, monoestearato de sorbitano (SMS) e um óleo em proporção de cerca de 18:6:76 w / w / w,

b) aquecimento da mistura a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea do polímero de etilcelulose enquanto a mistura é feita, e

20 c) adição de tal material ao chocolate com gordura reduzida aquecido a uma temperatura de 60°C a 90°C em níveis 1:3 a 1:9 (w/w), e

d) resfriamento da mistura para formar a referida composição de chocolate.

Em outro aspecto, a presente invenção fornece um método de
25 preparação de uma composição de chocolate, o método compreendendo:

a) preparação de uma mistura de etilcelulose e etanol 95-100%

b) permitir que a etilcelulose dissolva completamente no etanol para formar uma composição de etilcelulose etanol,

- c) adição da composição a um material de chocolate derretido em uma proporção de cerca de 5-15% w/w para formar uma composição de chocolate,
- e) resfriamento da composição de chocolate para cerca de 5- 15° C, e
- f) remoção do álcool a partir da composição de chocolate.

5 É preciso mencionar que qualquer característica descrita neste documento em relação a um ou mais aspectos da invenção pode também ser aplicada a qualquer outro aspecto da invenção.

As composições da invenção são adequadamente obtidas ou produzidas por um dos métodos da invenção.

10 Verificou-se que o chocolate em que pelo menos uma parte da fase gordurosa contínua continha etilcelulose dissolvida demonstrou notável resistência ao amolecimento em temperaturas de até 40°C ou mais. A invenção permite também, de forma potencial, uma ampla variedade de novas composições de chocolate ao substituir gorduras ou óleos convencionais
15 presentes no chocolate por óleos que foram gelificados com etilcelulose. Alguns destes óleos substitutos podem conter, em particular, baixos níveis de gordura saturada e, portanto, serem saudáveis. Finalmente, o uso de óleos de etilcelulose gelificados nos recheios à base de gorduras de chocolates com recheio diminui a migração de óleo do recheio para a superfície do chocolate.

20 Adequadamente, as composições de chocolate de acordo com a presente invenção compreendem entre cerca de 0,5% a cerca de 5% w/w, por exemplo, de cerca de 1,5% a cerca de 3% w/w, em particular de cerca de 2% a cerca de 2,5% w/w de etilcelulose. No menor teor de etilcelulose, o chocolate pode carecer de resistência suficiente ao calor. Em teores mais elevados de
25 etilcelulose, o chocolate derretido pode tornar-se muito viscoso para bombear ou moldar-se de maneira conveniente.

Descrição dos Desenhos

Estas e outras características da invenção se tornarão mais evidentes a partir da seguinte descrição em que é feita referência aos desenhos anexados, onde:

A Figura 1 é um esquema que ilustra a formação de um organogel
5 polímero por tratamento térmico;

A Figura 2 exibe um gráfico da resistência à tração a 40°C em função do conteúdo de etilcelulose para um primeiro composto de chocolate ao leite feito pelo método de substituição de solventes;

A Figura 3 exibe gráficos da resistência à tração a 40°C em função do
10 conteúdo de etilcelulose para (A) um chocolate ao leite do segundo composto ou (B) um chocolate preto do composto.

As Figuras 4 (a) e 4 (b) são gráficos que mostram propriedades viscoelásticas de um oleogel de etilcelulose;

A Figura 5 é um gráfico de migração do óleo em função do tempo para
15 recheios de creme para uso em chocolates com recheio da invenção.

Descrição detalhada da Invenção

O termo "chocolate" é utilizado para se referir a todos os chocolates ou composições similares a chocolate com uma fase gordurosa ou com composição similar à chocolate. Como a invenção é dirigida em certos
20 aspectos ao controle das características da fase gordurosa ou da fase tipo gordurosa do chocolate, em vez dos materiais não gordurosos no chocolate, o termo tem a intenção de incluir todo chocolate e composições similares a chocolate. O termo destina-se, por exemplo, a incluir chocolates padronizados e não padronizados, ou seja, chocolates com composições em conformidade
25 com os Padrões de Identidade dos EUA (SOI) e composições que não correspondam aos padrões de identidade dos EUA, respectivamente, incluindo chocolate preto, chocolate de confeitaria, chocolate ao leite, chocolate doce, chocolate amargo, chocolate leitelho, chocolate de leite desnatado, chocolate

branco, chocolate misto de leite, chocolate de baixo teor de gordura, chocolates aerados, revestimentos de compostos, chocolates não-padronizados e composição similares a chocolate, salvo se especificamente identificado de outra forma. Os Padrões de Identidade relevantes dos EUA incluem aqueles
5 identificados no Código de Regulamentos Federais, conforme revistos em 01 de abril de 2009 de acordo com as referências 21CFR163.XXX, onde XXX = 123,124,130, 135,140,145,150,153 ou 155. O termo chocolate também inclui neste documento aqueles contendo sólidos de migalha ou sólidos total ou parcialmente feitos por processo de migalha.

10 Chocolates não-padronizados são aqueles cujas composições estão fora dos limites especificados dos chocolates padronizados. Chocolates não-padronizados resultam, por exemplo, da substituição parcial ou total de adoçante de carboidrato nutritivo, ou quando a manteiga de cacau ou gordura do leite são substituídos parcial ou totalmente, ou quando os componentes com
15 sabores que imitam leite, manteiga ou chocolate são adicionados ou outras adições ou exclusões na fórmula são feitas fora dos padrões FDA de identidade de chocolate ou combinações dos mesmos.

O termo "chocolate resistente ao calor" aqui se refere a uma composição de chocolate modificada que permanece firme em temperaturas de
20 até cerca de 40°C. O chocolate convencional derrete em temperaturas entre 32°C e 40°C, dependendo de sua composição e método de fabricação. Adequadamente, o chocolate resistente ao calor da presente invenção apresenta uma resistência à tração de 2mm de deslocamento e a 40°C, medido de acordo com o Procedimento 1 abaixo, de cerca de 300 gramas força (gf),
25 por exemplo, cerca de 600gf, adequadamente, pelo menos de cerca de 1000 gramas força (gf). Adequadamente, as composições de chocolate não se tornam pegajosas com temperaturas de cerca de 40°C. Adequadamente, as composições de chocolate de acordo com a presente invenção contêm menos

de cerca de 2wt.% de água, por exemplo, menos de cerca de 1.5wt.% de água, normalmente menos de cerca de 1wt.% de água.

A Etilcelulose (EC) é uma fibra nutricionalmente benéfica, e frequentemente nossa dieta é pobre em fibras alimentares. Além disso, a etilcelulose é um material GRAS (geralmente reconhecido como seguro) para uso em produtos alimentícios fazendo com que a EC, particularmente EC contendo viscosidades intermediárias com cerca de 10 cp a cerca de 50 cp, especialmente adequada para a invenção. Os valores cp referem-se à viscosidade em centipoise de uma solução de 5% do EC em 80% de tolueno/20% de etanol a 25°C e, portanto, correlacionam-se com o peso molecular da EC. A porcentagem da fração de peso de grupos etoxil da etilcelulose é, de forma adequada, entre cerca de 25% e cerca de 75%, por exemplo, entre cerca de 40% e cerca de 60%. Etilceluloses adequadas são disponibilizadas pela Dow Chemical Co. sob a marca registrada ETHOCEL.

O termo "gel" aqui é utilizado no seu sentido usual de um material com uma estrutura contínua com dimensões macroscópicas permanentes na escala de tempo de uma experiência analítica, sendo de caráter tipo sólido em suas propriedades reológicas. Géis costumam saltar em vez de escorrer, e apresentam características viscoelásticas substancialmente lineares, abaixo de seu limite elástico. Géis possuem um ponto de fusão. Os géis são convenientemente definidos por suas propriedades reológicas, em particular por sua resistência à tração e pela proporção de seus módulos de elasticidade ao seu módulo viscoso (G'/G''), conforme medido a 20°C e 1 Hz em um analisador viscoelástico convencional, conforme descrito abaixo. O comportamento de um gel é caracterizado por um G'/G'' maior do que 1 nessas condições. Os géis da presente invenção possuem, de forma adequada, uma resistência a tração maior do que cerca de 10Pa, mais apropriadamente maior do que cerca de 20Pa, por exemplo de cerca de 25Pa a cerca de 300 Pa. Os

géis da presente invenção possuem, de forma adequada, um G'/G'' maior do que cerca de 1, mais apropriadamente maior do que cerca de 2, sob essas condições.

Os géis utilizados na invenção podem ser fortes. Géis fortes são preferíveis para aplicações em alimentos, pois possuem propriedades físicas mais próximas às de gordura, e são mais eficazes para reduzir a migração do óleo. O termo "forte gel" aqui se refere a géis com alta resistência mecânica e elasticidade. Adequadamente, géis fortes possuem resistência a tração maior do que cerca de 50Pa e G'/G'' maior do que cerca de 3, por exemplo, maior do que cerca de 5 a 1 Hz e a 20°C.

O termo "oleogel" aqui se refere a um gel com uma fase de óleo contínua em que a etilcelulose é uniformemente dispersa na fase de gel e atua como agente gelificante. Os oleogéis são claros e translúcidos, ou mesmo materiais transparentes com propriedades físicas de um verdadeiro gel conforme descrito acima. Igualmente, um surfactante é adequada e homogeneamente distribuído através do gel. Assim, o surfactante não está concentrado na superfície de micelas de óleo ou água como em uma emulsão, nem em estruturas em camadas como em um cristal líquido. O oleogel pode consistir essencialmente de um ou mais óleos ou gorduras, etilcelulose, e o surfactante. O oleogel é anidro, ou seja, possui um teor adequado de água de menos de cerca de 10% w/w, por exemplo, menos de cerca de 5% w/w, mais adequadamente menos de cerca de 2% w/w.

Recentemente descobriu-se que a dispersão de uma solução de etilcelulose no chocolate derretido para resfriamento e solidificação do chocolate resulta em um aumento na resistência ao calor do chocolate resultante, em comparação a uma composição idêntica preparada sem etilcelulose. Os benefícios de resistência ao calor melhorada, migração reduzida de óleo, etc, são diminuídos ou eliminados se a etilcelulose for

adicionada diretamente na forma de pó ao chocolate derretido em temperaturas abaixo de 100°C. Pensa-se que a etapa de dissolução modifica substancialmente a estrutura secundária da molécula de etilcelulose para proporcionar os benefícios da invenção. O termo "etilcelulose dissolvida" aqui, portanto, refere-se a etilcelulose dispersa no chocolate como uma solução de etilcelulose em óleo ou agente não-aquoso. Parece que o efeito da etilcelulose na resistência do chocolate ao calor pode ter como causa uma interação complexa entre a etilcelulose, a fase gordurosa, e uma ou mais das fases sólidas no chocolate.

A solução de etilcelulose pode ser preparada dissolvendo a etilcelulose em um solvente não-aquoso adequado aos alimentos, como o etanol. Em tais modalidades, o solvente é normalmente removido por evaporação após a mistura com o chocolate derretido. Adequadamente, a etilcelulose é dissolvida em etanol a partir de uma concentração de cerca de 1% w/v a cerca de 40% w/v, por exemplo, cerca de 10% w/v a cerca de 25% w/v. A etapa de dissolução da etilcelulose no solvente pode ser realizada à temperatura ambiente ou ligeiramente elevada. A solução é adicionada ao chocolate no estado fundido e misturada. O solvente é removido por evaporação, enquanto o chocolate está no estado fundido, ou após a definição do formato do chocolate, por exemplo, em um secador a vácuo. Este método é aqui referido como método de "substituição de solventes".

Em modalidades alternativas, a solução de etilcelulose pode ser preparada dissolvendo a etilcelulose em uma gordura ou óleo a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea da etilcelulose (T_g , normalmente cerca de 130°C), por exemplo, a cerca de 130°C, ou de cerca de 135°C a cerca de 160°C. Isso é seguido pelo resfriamento, pelo menos parcial, da solução e adição da mesma a uma mistura de chocolate com gordura reduzida para alcançar a composição final. A solução é devidamente resfriada

a cerca de 60°C a cerca de 90°C antes da adição à mistura de chocolate. Este processo tem a vantagem de evitar o uso de solventes voláteis. Há uma vantagem adicional de que a etilcelulose pode inicialmente ser dissolvida em um óleo com propriedades desejáveis, e/ou óleo que normalmente não seria
5 adequado para uso na produção de chocolate, e este óleo pode então substituir uma parte do conteúdo de gordura normal do chocolate. Tal processo é referido neste documento como método de "substituição de gordura".

Demonstrou-se que a etilcelulose (EC) forma organogéis de anidro polímero de óleos comestíveis em concentrações superiores a 3% (w/w) em
10 óleo. Para alcançar este objetivo, a EC e o surfactante em óleo são aquecidos a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea do polímero (T_g é de aproximadamente 130 ° C) com mistura constante. Verificou-se que a temperatura de dispersão inicial acima da temperatura de transição vítrea da etilcelulose é importante para alcançar a completa dissolução da etilcelulose e
15 um gel forte. Depois de alguns minutos, todo o pó da EC dissolveu e a solução torna-se clara e muito viscosa (dependendo da concentração de EC em óleo). A faixa de concentração útil é entre 4% e 20% (w/w) de EC em óleo, por exemplo, cerca de 4% a cerca de 10% w/w. A EC terá óleo gel por si só; géis estáveis translúcidos e rígidos podem ser produzidos, mas são granulados e
20 frágeis por natureza, definem-se muito rápido, e tem uma temperatura de gelificação relativamente alta, normalmente cerca de 110-120°C, o que não é adequado para muitas aplicações de alimentos. Verificou-se que a adição do surfactante oferece vantagens importantes nas composições e nos métodos da invenção. O surfactante não reduz a temperatura necessária para a dissolução
25 inicial da etilcelulose, que se mantém a temperatura de transição vítrea, mesmo na presença do surfactante. No entanto, uma vez que a etilcelulose foi dissolvida para formar o gel, o surfactante plasticiza o gel para reduzir a temperatura de gelificação do gel formado. A solução da etilcelulose no óleo

pode, portanto, permanecer mais facilmente miscível com os outros ingredientes durante a etapa de adição de chocolate derretido ou ingredientes de chocolate seco, a temperaturas moderadas, o que é desejável para uma mistura eficiente.

5 Verificou-se que a força do gel formado pela dispersão de etilcelulose em óleo depende da escolha de etilcelulose, do óleo, da presença de um surfactante, e da temperatura de dispersão.

Vários tipos de óleos podem ser utilizados, incluindo, entre outros, óleo de soja, óleo de canola, óleo de milho, óleo de girassol, óleo de cártamo, óleo
10 de linhaça, óleo de amêndoa, óleo de amendoim, óleo de peixe, óleo de algas, óleo de palma, estearina de palma, oleína de palma, óleo de palmiste, óleos de soja, canola, girassol de alto conteúdo oléico, óleo de palmiste hidrogenado, estearina de palma hidrogenado, óleos de soja, canola ou algodão totalmente hidrogenados, óleo de girassol alto em esteárico, óleo de oliva, óleos
15 enzimaticamente e quimicamente interesterificados, óleo de manteiga, manteiga de cacau, óleo de abacate, óleo de amêndoas, óleo de coco, óleo de algodão e suas misturas. Uma parte, por exemplo, até cerca de 50% w/w dos óleos pode ser substituída por uma ou mais gorduras.

Óleo de soja formam géis muito fortes, assim como o óleo de milho e
20 óleo de linhaça. O óleo de canola e o óleo de ácido oleico, por outro lado, formam géis mais fracos. O óleo de linhaça e óleos de nozes, de algas e de peixe mais altamente poliinsaturados formam géis muito fortes. Os óleos ricos em ácidos graxos polinsaturados, tais como ácido linolênico, ácidos DHA e EPA parecem formar géis mais fortes, enquanto os óleos com alto conteúdo de
25 ácido oleico não formam géis fortes. Óleos altamente poliinsaturados também são mais polares e de maior densidade. Considerando todos os itens acima, para aplicações gerais de gordura, óleos de soja ou óleos de milho são os preferíveis para a formação de géis. Óleos e gorduras saturadas de cadeia

média e curta (MCTs), tais como óleo de palmiste e óleo de coco também formam géis fortes. Para a produção de chocolate, o óleo de palmiste e a manteiga de cacau são, portanto, adequados em vista do uso bem conhecido destes óleos em composições de chocolate convencional.

5 Adequadamente, os oleogéis contêm cerca de 70% a 95% de óleos (incluindo quaisquer gorduras), por exemplo, cerca de 80% a 90% de óleos.

Observou-se que a adição de um surfactante à mistura de polímero de óleo resulta na formação de géis de polímero com propriedades desejáveis. Exemplos de componentes surfactantes incluem, entre outros, monooleato de polioxietileno sorbitano (Tween 80), monoestearato de polioxietileno sorbitano (Tween 60), monoestearato de sorbitano (SMO ou Span 80), monoestearato de sorbitano (SMS ou Span 60), monooleato de gliceril (GMO), monoestearato de glicerina (GMS) monopalmitato de glicerina (GMP), éster poligliceril de ácido láurico – polilaureato poligliceril (PGPL), éster poligliceril de ácido esteárico – polistearato poligliceril (PGPS), éster poligliceril de ácido oléico (PGPO) - polioleato poligliceril (PGPO), e éster poligliceril de ácido ricinoleico (PGPR).

A adição de um surfactante compatível plastifica o polímero, retarda o processo de gelificação (aumenta o tempo de gelificação) e induz a formação de géis estáveis, translúcidos, elásticos, não quebradiços. O surfactante, inicialmente, não reduz a temperatura necessária para dispersar etilcelulose em óleo (ver abaixo), mas o surfactante realmente diminui a temperatura de gelificação e fusão do gel depois que este está formado. Adequadamente, a temperatura de gelificação do gel é reduzida para cerca de 40°C a cerca de 90°C, por exemplo, cerca de 60°C a cerca de 80°C, pelo surfactante. O termo "temperatura de gelificação" refere-se à temperatura na qual a solução de óleo-surfactante-etilcelulose torna-se sólida em refrigeração, conforme determinado visualmente por inversão. Óleos gelificados que se definem acima de 100°C não seriam práticos para misturar-se com o chocolate derretido, já que aquecer

o chocolate a altas temperaturas como para incluir a solução de polímero destruiria ou modificaria severamente a estrutura de alimentos nativos. Além disso, um rápido processo de gelificação tornaria muito difícil para a etilcelulose ser adicionada a produtos alimentares – sua definição em gel seria muito
5 rápida para incorporação e mistura adequadas. Um surfactante preferível para uso em alimentos é aquele que diminui a temperatura de gelificação e retarda o processo de gelificação.

Determinou-se que os surfactantes preferíveis seriam SMS, GMS, GMO, SMO e PGPL.

10 Torna-se evidente a partir do exposto que o surfactante é normalmente não-iônico. Géis especialmente fortes são observados quando o surfactante é um éster de C10-C24 saturado, adequadamente um C14-C20, ácidos graxo com álcool poliídrico tendo dois, três ou mais grupos hidroxila. Ácidos graxos saturados adequados incluem ácidos esteáricos (C18) e palmíticos (C16).
15 Adequadamente, o álcool poliídrico tem pelo menos quatro grupos hidroxila, tais como álcool de açúcar ou um poliglicerol. Um surfactante especialmente adequado deste tipo é o SMS.

A sensação bucal do SMS e SMO é superior aos de outros surfactantes.

20 Ésteres surfactantes de ácidos graxos insaturados, tais como GMO e SMO, são plastificantes muito bons, até o ponto em que a redução da temperatura de fusão e gelificação possa ser muito radical, levando à formação de um gel com diminuição da resistência térmica. Isso se traduz em uma necessidade de ter uma maior concentração de polímeros no produto final. O
25 PGPL é um plastificante muito bom, mas o seu superaquecimento pode levar à hidrólise de ácido láurico, que tem um sabor muito indesejável. Adequadamente, os surfactantes utilizados na presente invenção não incluem ésteres de olivato PEG, mais particularmente Olivem 900, 700 ou 300.

A rigidez do gel polímero aumenta com um aumento da quantidade de surfactante (a menor proporção de polímero a surfactante). No entanto, há um limite para a quantidade de surfactante que pode ser adicionada aos alimentos. A faixa prática é da seguinte proporção: 10:01 a 1:1 w/w de etilcelulose ao surfactante. Descobriu-se que uma proporção de cerca de 4:1 a 2:1 w/w, por exemplo, 3:1 w/w de etilcelulose ao surfactante representa um bom compromisso entre a obtenção de boa força de gel e a redução da quantidade de surfactante adicionado em produtos alimentícios.

Sem querer se comprometer com qualquer teoria, o mecanismo sugerido de formação de gel térmico e a interação surfactante encontram-se na Figura 1. Nesse exemplo, o SMS é o surfactante. É evidente para um técnico no assunto que o mesmo tipo de esquema pode ser aplicado a outros surfactantes.

O peso molecular do polímero de etilcelulose desempenha um papel na formação do gel. Verificou-se que o EC com viscosidade 4cp forma géis muito fracos mesmo em concentrações de 10% (w/w). EC com viscosidades 100cp e 300cp são misturas de polímero com elevado peso molecular e difíceis de dissolver e misturar, formam soles muito viscosos, e definem-se rapidamente em altas temperaturas (acima de 100°C). Isso também aumenta a incorporação de bolhas de ar na fusão, o que não é desejável. Assim, o uso de EC com viscosidades 100cp ou 300cp não é muito prático na maioria das aplicações de alimentos. A Etilcelulose de peso molecular intermediário, como 10cp, 22cp e 45cp forma géis firmes, translúcidos e elásticos em concentrações de 5-6% (w/w) na fase de óleo. ECs de 22cp e 45cp dissolvem facilmente no óleo, os soles não são muito viscosos em concentrações de 10-15% e iniciam a gelificação em temperaturas entre 70 e 90°C. ECs de 10cp, 22cp e 45cp são adequados para o chocolate.

Conforme discutido acima, o EC de 22cp é um polímero preferível para uso na invenção. Assumindo um peso molecular aproximado de EC 22cp de 40.000 g/mol e de SMS de 430.62g/mol, uma proporção de polímero a surfactante de 3:01 w/w se traduz em uma proporção de polímero a surfactante de 1:31 mol/mol. Considerando o peso molecular da glicose como sendo de 180g/mol, e de 50% de etilglicose substituída de 222g/mol, e de um monômero de etilglicose em celulose como sendo de 204g/mol, isso se traduz em aproximadamente 196 monômeros de glicose na EC22cps. Assim: $196/31 = 6$, o que significa que uma molécula de SMS é ligada a cada seis monômeros de glicose no polímero de EC22cps. Isto é muito relevante, pois a formação do gel adequado depende de um equilíbrio entre interações de polímero-solvente e polímero-polímero. A solubilidade muito alta do polímero no óleo vai impedir a formação de gel com o resfriamento. Uma solubilização insuficiente impedirá o aumento do polímero adequado e a extensão das cadeias no solvente, o que, então, irá interagir e formar zonas de junção mediante resfriamento, levando à gelificação. A força de ligação parece ser um fator importante, bem como a conformação de polímeros.

Os oleogéis de etilcelulose podem ser adicionados a composições de chocolate de gordura reduzida para substituir uma fração de gorduras presentes no chocolate com óleos, a fim de melhorar a salubridade de chocolate e/ou reduzir o custo de chocolate e/ou melhorar a resistência do chocolate ao calor, ou para outros fins. Isto é chamado de "método de substituição de gordura" para a produção de composições de chocolate de acordo com a invenção. Adequadamente, de cerca de 1% a cerca de 100% em peso do teor de gordura do chocolate é substituído pelo oleogel de etilcelulose, por exemplo, cerca de 50% a cerca de 90%. É importante mencionar que o oleogel pode incluir uma mistura de gorduras, inclusive gorduras tais como manteiga de cacau ou PKO que são comumente encontradas no chocolate.

Os oleogéis de etilcelulose também podem ser utilizados para formular recheios gordurosos para produtos com recheio de chocolate e revestidos de chocolate com recheios gordurosos. O uso de oleogéis de etilcelulose nestes recheios fornece a vantagem adicional de migração do óleo reduzido a partir do recheio através da camada de revestimento de chocolate. Recheios que podem ser formulados com oleogéis de etilcelulose incluem, entre outros, praline, ganache, creme e recheios de mousse. Praline é um enchimento que contém nozes trituradas, açúcar e, opcionalmente, outros ingredientes como chocolate. Ganache é um enchimento macio com base em uma mistura de chocolate com gorduras contendo manteiga, creme ou outras gorduras, por exemplo, recheios de chocolate trufado. O creme é um enchimento com uma fase gordurosa/óleo contínua. O mousse é um enchimento areado à base de gorduras. Adequadamente, os recheios nos chocolates com recheio da invenção contêm gordura, pelo menos cerca de 10% (e/ou óleo, ou seja, conteúdo lipídico total), por exemplo, entre cerca de 20% e cerca de 60% de gordura. Em todos os casos, uma parte da gordura presente no recheio é um oleogel de etilcelulose conforme demonstrado acima. Por exemplo, os recheios podem conter de cerca de 5% a cerca de 90% w/w do oleogel, tipicamente de cerca de 10% a cerca de 50% do oleogel. Adequadamente, os recheios contêm de cerca de 1wt.% a cerca de 15wt.%, por exemplo, de cerca de 2wt.% a cerca de 10wt.% de etilcelulose, sendo revestidos pelo menos sobre uma parte da sua superfície, e são de preferência totalmente revestidos, com uma camada de chocolate, que pode ser um chocolate contendo etilcelulose de acordo com a presente invenção.

Procedimento 1

Testes de deformação mecânica são realizados para demonstrar a resistência do chocolate ao calor. Um testador mecânico estável de *Microsystems* foi utilizado para deformar pedaços de chocolate com dimensões

aproximadas de 35x17x7mm. Tanto os pedaços de chocolate de controle quanto aqueles resistentes ao calor fabricados conforme descrito a seguir foram incubados em estufa a 40°C (salvo indicação em contrário) por 2,5 horas. Os pedaços foram então rapidamente transferidos para a base de aço
5 inoxidável do testador mecânico. Uma sonda cilíndrica de 18 milímetros de diâmetro foi utilizada para realizar um teste de compressão simples. A sonda foi reduzida verticalmente a uma taxa de 10mm/s para uma deformação máxima de 4mm ao longo da lateral de 7 mm do pedaço de chocolate. Uma resistência à tração clara foi observada nas proximidades de dois milímetros
10 de deformação (28,5% linhagem). Os valores aqui citados são de grama-força medida na deformação de 2mm.

Exemplo de Referência No.1

Um substituto de gordura é preparado da seguinte forma. Etilcelulose 22cp ou 45cp de 9% w/w (ETHOCEL®, Dow Chemical Co.) e 3% w/w de SMS
15 em uma mistura de 30:70 w/w de óleo de soja totalmente hidrogenado com óleo de soja líquido foram aquecidos a 140°C para garantir a plena solubilização do polímero em óleo. Com o resfriamento da massa derretida, a 100°C, o óleo de soja aquecido a 100°C foi adicionado na proporção de 1:2 (1/3 da diluição). A concentração final de componentes foi de 6% de EC, 2% de
20 SMS, 20% de óleo de soja totalmente hidrogenada e 72% de óleo de soja. A mistura pôde então resfriar-se e descansar. Óleo de algodão totalmente hidrogenado, óleo de canola, sebo bovino, banha, gordura do leite também podem ser adicionados como óleos vegetais sólidos. Este material tem a funcionalidade e a textura de uma gordura.

25 Exemplo de Referência No. 2

Foi preparado um gel 22cps de 10% de etilcelulose contendo monoestearato de sorbitano a 5% no óleo de linhaça. O gel foi preparado por tratamento térmico descrito acima e descansou a 22° C por um dia. A fim de

avaliar as propriedades reológicas do gel, um teste reológico controlado de tensão foi realizado. Um pedaço grande do gel em formato circular de 1 centímetro de diâmetro por 3mm foi cortado e colocado em um pedaço de lixa de grão 60 embebido em óleo de linhaça. Um pedaço de lixa de grão 60 foi colado a uma geometria plana de aço inoxidável de 1 centímetro de diâmetro. A amostra de gel no pedaço de lixa de grão embebido em óleo (3x2cm) foi gravada na parte inferior da placa Peltier do reômetro. A amostra foi comprimida manualmente para atingir uma força normal de aproximadamente 0,2 N para garantir bom contato mecânico e não escorregar. O reômetro foi programado para realizar uma varredura de 1 a 4000 Pa em uma frequência de 1 Hz. Os resultados mostram que o gel de teste é muito sólido (gel firme), com um valor de "G/G" de cerca de 4. A resistência à tração do gel foi de cerca de 100-300 Pa.

Exemplo de Referência No. 3

Um gel de etilcelulose 22cp de 6wt.% contendo 2wt.% de SMS em óleo de palmiste (PKO) foi preparado dissolvendo os componentes a 135°C, permitindo, após isso, que o gel descansasse na temperatura ambiente imperturbado. O gel resultante era forte e não mostrou perda de óleo livre, permanecendo a 55°C por 2 horas. Determinou-se que a temperatura ambiente do gel era de 75°C, o que o torna adequado para ser adicionado a composições de chocolate sem aquecimento excessivo do chocolate.

Exemplo de referência No. 4

Um gel de etilcelulose 22cp de 5wt.% contendo 2wt.% monoestearato de glicerol (GMS) no óleo de palmiste (PKO) foi preparado dissolvendo os componentes a 135°C, permitindo, após isso, que o gel descansasse na temperatura ambiente imperturbado. O resultado foi um gel forte e que não mostrou perda de óleo livre, permanecendo a 55°C por 2 horas. Determinou-se que a temperatura ambiente do gel era de 50°C, o que o torna adequado para

ser adicionado a composições de chocolate sem aquecimento excessivo do chocolate.

Exemplo de Referência No. 5

Um gel de etilcelulose 22cp de 7wt.%, 3,5% SMS em óleo de soja foi
5 preparado e testado conforme descrito no Exemplo de Referência 2. Os dados viscoelásticos encontram-se descritos na figura. 4. Pode-se perceber que o gel demonstra um comportamento clássico com comportamento de tensão/rendimento linear até uma tensão de ruptura de cerca de 1000Pa, e com $G' \gg G''$.

10 Exemplo 1

O produto de confeitaria do tipo chocolate resistente ao calor foi preparado de acordo com o seguinte processo. Pó de etilcelulose 22cp ou 45cp e monoestearato de sorbitano foram misturados com óleo de palmiste hidrogenado em uma proporção de cerca de 3:1:12 a cerca de 3:1:24, de
15 preferência de cerca de 18:6:76 (w/w/w). A mistura foi, então, aquecida em uma chapa quente a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea do polímero de etilcelulose ($T_g = 130^\circ\text{C}$) com mistura constante. A solução de polímero deve ser clara. Uma solução clara é indicativa de que o polímero foi completamente dissolvido na fase de óleo (140°C). A mistura foi
20 então resfriada a 100°C e adicionada ao chocolate com gordura reduzida (18% de gordura), a $75\text{--}80^\circ\text{C}$ em uma proporção de 1:5 (w/w) de solução de polímero: chocolate derretido. A concentração final de EC no chocolate seria de 3% w/w, e de 1% w/w de SMS. Depois da mistura completa, o substituto do chocolate foi então despejado em moldes e resfriado em um túnel de
25 resfriamento a 5°C sob refrigeração por convecção. O chocolate final pôde descansar durante a noite. No dia seguinte, a resistência do chocolate ao calor foi testada, colocando-o em forno a 52°C . O chocolate não derreteu e permaneceu firme e como um gel ao toque de uma espátula de metal. O

chocolate de controle, ao qual somente o PKO hidrogenado foi adicionado, procedeu da mesma maneira, derreteu e escorreu completamente mediante agitação ou toque. Esta resistência ao calor iria permitir a distribuição em países tropicais, e também conferir resistência contra o abuso de temperatura
5 durante os meses de verão nos hemisférios norte e sul.

Exemplo 2

Um chocolate resistente ao calor é fornecido pelo método de substituição de solvente conforme segue. ETHOCEL de 45cp e 100cp foi dissolvido, com agitação constante em etanol 95-100% na concentração de
10 20% (w/w) em temperatura ambiente. Um composto de chocolate de leite (comprado da Bulk Barn, tendo como ingredientes: açúcar, óleo de palmiste hidrogenado, cacau, ingredientes de leite, lecitina de soja, sabor natural) ou o chocolate de leite (comprado de Bulk Barn, tendo como ingredientes: açúcar, ingredientes de leite, manteiga de cacau, chocolate sem açúcar, lecitina de
15 soja, sabor artificial) foi aquecido a 50°C até que estivesse completamente derretido. Tal massa derretida foi misturada com a solução de material de álcool etilcelulose na proporção de 90:10 w/w (chocolate: material de EC), tendo sido cuidadosamente misturada. A mistura, por vezes, enrijeceu inicialmente e pareceu "seca", mas com agitação contínua, tornou-se brilhante
20 e lisa novamente. A composição final do chocolate foi de 90% (w/w) de composto de chocolate, 8% (w/w) de álcool e 2% (w/w) de etilcelulose. Esta preparação de chocolate foi mais suave do que o chocolate ao leite de controle e não teve qualquer resistência ao calor. O álcool foi então removido, e foram colocados pedaços de chocolate num forno a vácuo (50°C, 10kPa) durante 5
25 horas, ou envolto na parte esquerda em folha de alumínio a 30°C por 7-9 dias. Todo o álcool foi, assim, removido por qualquer um destes tratamentos. A resistência ao calor do chocolate foi então testada e permaneceu firme, a 55°C em relação ao controle. Além disso, a superfície não se mostrou pegajosa.

Assim, a etilcelulose (45cp ou 100cp) foi transferida com sucesso do álcool para a matriz de gordura do chocolate e demonstrou resistência ao calor, sem a necessidade de um tratamento a calor excessivo.

Em relação ao procedimento 1 acima, o chocolate de controle a 21°C demonstrou uma resistência à tração a 2mm de 14700g, enquanto o mesmo controle a 40°C demonstrou uma resistência à tração de 18.8g. Por outro lado, chocolates a 40°C, 50°C e 86°C preparados de acordo com nosso método de substituição de solventes demonstraram uma resistência à tração de 2080g (40°C), 859g (50°C) e 613g (86°C), respectivamente. Mesmo com tais altas temperaturas, todos esses chocolates resistentes ao calor demonstram-se muito firmes, poderiam ser pegos na mão e não se tornaram pegajosos.

Embora ambas as preparações da EC possam ser utilizadas no produto de chocolate, a solução de álcool de 100cp demonstrou-se mais viscosa do que a solução de 45cp e, portanto, mais difícil de ser trabalhada. A resistência ao calor transmitido por EC100cp foi apenas marginalmente maior que a de 45cp. Assim, em termos de facilidade de manuseio, a de 45cp é um polímero preferível para esta aplicação.

Exemplo 3

Um chocolate resistente ao calor foi preparado de acordo com o método de substituição de gordura conforme segue.

Primeiro, o gel, composto de EC, SMS e óleo palmiste (PKO) foi feito. Os ingredientes foram aquecidos a 145°C com agitação até que a mistura ficasse completamente clara. Deixou-se que o gel, então, descansasse e que a gordura se cristalizasse sem perturbações à temperatura ambiente. Quando o gel foi necessário para a fabricação de chocolate, foi derretido novamente e misturado. Descobriu-se que a temperatura de fusão dependia da fórmula do gel. Para um gel contendo 10,6% de Ethocel ® 10cp e 3,18% de SMS, o gel foi aquecido a 68°C e demonstrou aspecto grosso, mas com massa fluida.

O segundo passo foi a preparação dos ingredientes secos. O açúcar em pó foi feito com açúcar granulado refinado utilizando um moinho de bolas ou um liquidificador. Foram combinados açúcar em pó, cacau em pó (marca Sobeys Compliments®), lecitina e PGPR (se usada). Assumiu-se que o cacau em pó continha 20% de gordura, já que este foi o valor indicado na informação nutricional. Os ingredientes secos foram misturados em um misturador Hobart aquecido na velocidade 1 até que se tornassem homogêneos. O misturador foi anexado a um compartimento em banho-maria regulado a 75°C (a diferença de temperatura entre o misturador e o banho-maria era normalmente de cerca de 10°C).

Finalmente, o gel quente e líquido foi adicionado aos ingredientes quentes, misturado e secos. O misturador Hobart foi ajustado para velocidade 1 até que a maioria dos ingredientes secos foram umedecidos com o gel. O misturador foi então ajustado para a velocidade 2 e misturado até que os ingredientes formaram uma massa única e homogênea de chocolate. O chocolate foi então misturado para um adicional de 60 seg. O chocolate quente foi então moldado e refrigerado (5°C) por 20-30 min. O chocolate foi então desmoldado.

Exemplo 4

Os procedimentos de substituição de gordura do Exemplo 3 foram repetidos com a seguinte formulação em partes, por peso:

Ethocel 10cP	1.50
Açúcar (em pó)	15.00
Cacau em pó (20% de gordura)	7.51
PKO	7.27
Lecitina	0.16
PGPR	0.08

O chocolate resultante apresentou uma resistência à tração de 2mm de 407gf a 40°C, indicativo de boa resistência ao calor.

Exemplo 5

O efeito da variação da quantidade e da viscosidade de etilcelulose nos produtos de chocolate com solvente-substituído da invenção foi investigado conforme segue.

Chocolates foram preparados utilizando o método de substituição de solventes. Soluções de 20% de EC 45cP, 20% de EC 22cP, e 25% de EC 22cP em EtOH foram feitas. Estas soluções foram então adicionadas ao composto de chocolate ao leite da Bulk Barn. Os resultados dos testes de deformação de 2mm a 40°C encontram-se na fig. 2. Em concentrações iguais de etilcelulose, as soluções de 20% são mais resistentes ao calor do que a solução de 25%. Além disso, a EC 22cP demonstrou mais resistência ao calor do que a de 45cP EC na mesma concentração da mistura de EC. Geralmente, percebe-se uma resistência ao calor muito boa em cerca de 2,0 - 2,5% de etilcelulose.

Constatou-se também que os chocolates endurecidos na geladeira demonstraram menos resistência ao calor do que os chocolates com a mesma composição, mas que foram endurecidos a temperatura ambiente (2339.65 e 2950.85gf, respectivamente). No entanto, foi mais difícil desmoldar os chocolates endurecidos à temperatura ambiente do que aqueles endurecidos na geladeira.

Exemplo 6

O efeito da variação da composição de chocolate composto e a fonte de etilcelulose foram estudados através da realização de testes de comparação semelhantes aos do Exemplo 4 em um segundo material primário de chocolate ao leite composto (Barry Callebaut) e em um chocolate preto composto (Barry Callebaut).

O método de substituição de solventes foi utilizado para produzir o chocolate resistente ao calor com os chocolates compostos pretos e ao leite Barry Callebaut. Especificamente, Milk Snaps e Dark Sweet Snaps foram utilizados. O chocolate de leite resistente ao calor foi facilmente produzido. No entanto, o chocolate escuro composto revelou-se difícil para uso na produção de resistência suficiente ao calor, apesar de ter demonstrado ser facilmente moldável. Várias viscosidades de polímero dissolvido em níveis de 20% wt/wt em etanol foram incorporadas ao chocolate. Os resultados estão representados na Figura 3A para o chocolate de leite e na Figura 3B para o chocolate preto. As EC com viscosidades 4CP e 45cP foram adquiridas da The Dow Chemical Company, enquanto que as EC 10cP e 22cP foram adquiridas da Sigma-Aldrich Co. Em todos os casos, há um aumento acentuado na resistência do chocolate ao calor a 40°C conforme o conteúdo de etilcelulose é aumentado para 2% w/w. Embora existam diferenças na resistência ao calor dos chocolates feitos com diferentes viscosidades de EC, a tendência principal parece ser que a EC da Sigma-Aldrich Co tende a oferecer mais resistência ao calor para o chocolate do que a EC da The Dow Chemical Company.

Exemplo 7

Os exemplos acima são baseados em composições de chocolate composto. Além disso, composições de chocolate real de acordo com a invenção foram preparadas conforme segue.

Métodos diretos, de semente, e de simulação para resfriamento foram experimentados para o chocolate ao leite, branco e preto. O chocolate de sementes foi produzido para uso em uma máquina de resfriamento de chocolate Revolution 2 (ChocoVision, Poughkeepsie, NY), sendo utilizado o método de simulação. O método de simulação iniciou-se pelo derretimento lento do chocolate no micro-ondas até uma temperatura em torno de 40°C. Cerca de um terço do chocolate derretido foi derramado em local fresco, espesso, de metal.

O chocolate então se espalhou, e em seguida, foi revertido em um montículo. Isso foi repetido até que alguma parte do chocolate pareceu mais leve, mais espessa e menos brilhante. Este chocolate foi adicionado de volta ao restante do chocolate e agitado. As etapas de expansão, reversão e reincorporação foram repetidas até que o chocolate chegasse a uma temperatura de 28-29°C. Se o chocolate se tornasse muito fresco, então seria aquecido à temperatura de trabalho (31°C, 30°C e 28°C para o chocolate ao leite, branco e preto, respectivamente). Para garantir que o chocolate estivesse em resfriamento, a ponta de uma pequena espátula foi mergulhada no chocolate e deixada por alguns minutos em temperatura ambiente. O resfriamento terá sido alcançado se após alguns minutos o chocolate tornar-se duro, brilhante, liso, e não apresentar listras. O chocolate adequadamente resfriado foi então moldado e colocado na geladeira por 15-20min. Um ralador de queijo com fendas de grade fina foi utilizado para raspar o chocolate em pequenas sementes. O chocolate de semente foi, então, armazenado e utilizado conforme a necessidade com a máquina de resfriamento.

Para resfriar o chocolate utilizando o Revolution 2, este foi adicionado à máquina montada, derretido e colocado a 34,4°C. Esta temperatura foi escolhida porque era a mais baixa temperatura que a máquina aceitaria para a fase de fusão de resfriamento e iria economizar tempo durante o processo de resfriamento. No entanto, se os pedaços de chocolate utilizados mostrassem sinais de aparência de revestimento branco (“efeito *bloom*”), temperaturas mais altas em torno de 40°C eram utilizadas para garantir que toda a memória de cristal fosse apagada. Uma vez derretido, o chocolate foi resfriado à temperatura de trabalho mencionada anteriormente. Durante o resfriamento, o chocolate de semente foi adicionado lentamente ao chocolate derretido. A quantidade de sementes adicionadas foi de aproximadamente 3-6% em peso do peso total do chocolate. A espátula de plástico foi utilizada para melhorar a

mistura durante esta fase. Quando a temperatura de trabalho foi alcançada, o chocolate foi verificado conforme mencionado acima para que se tivesse certeza de que estava em resfriamento.

ETHOCEL 22cp em 20 e 25% wt/wt em soluções de EtOH foram incorporados ao chocolate branco resfriado Barry Callebaut, Tulsa Trevas, Milk Kenosha e Ultimate White em várias concentrações. A mistura de EC foi adicionada cerca de 10 min após a conclusão do processo de resfriamento, uma vez que o bom resfriamento foi confirmado. Conforme observado anteriormente, as amostras feitas com EC de 20% em soluções de EtOH demonstraram maior resistência ao calor do que as amostras feitas com EC de 25% em soluções de EtOH.

Verificou-se que o chocolate branco necessitava de 1,6% de EC para fornecer 2000gf. No entanto, a adição de tal quantidade de EC fez com que o chocolate branco engrossasse tanto que se tornou pastoso e não iria ter fluxo suficiente para nivelar-se em moldes. Esforços foram voltados para diluir o chocolate e melhorar a maleabilidade adicionando manteiga de cacau (CB) ou poli-ricinoleato de poliglicerol (PGPR)

Os resultados são apresentados na Tabela 1 com as forças de rendimento a 40 ° C.

20 Tabela 1

Tipo de chocolate	% de EC 22cp	% de CB adicionada ao Chocolate	% de PGPR no Sistema	Força em deslocamento de 2mm	Maleabilidade
Ao leite	1.55	-	-	2244.90	Boa
Branco	1.55	6.60	-	1297.08	Boa
Branco	1.60	3.10	-	1463.38	Boa

Tipo de chocolate	% de EC 22cp	% de CB adicionada ao Chocolate	% de PGPR no Sistema	Força em deslocamento de 2mm	Maleabilidade
Branco	1.60	1.60	-	1656.83	Boa
Preto	1.90	1.90	-	1027.03	Boa
Preto	1.90	0.90	-	1239.43	Boa
Preto	1.90	0.90	-	1376.03	Boa
Preto	2.05	0.50	-	2476.95	OK (define-se rapidamente)
Preto	1.95	-	0.50	1445.93	OK (define-se rapidamente)
Preto	1.95	0.50	-	1907.18	OK

Alguns dos compostos de chocolate apresentaram mistura ou aparência de superfície não uniforme. Tal resultado foi verificado especialmente em compostos de chocolate preto. Determinou-se que o chocolate preto resistente ao calor com melhor aparência era produzido quando nenhum calor era adicionado durante a incorporação da EC, a mistura foi agitada por 60 segundos, os moldes preenchidos foram colocados na geladeira (5°C) por 15 min e, em seguida, mantidos no molde a 20°C por 45min ou mais. Este chocolate continha 1,95% de EC 22cP de uma EC de 20% na mistura de EtOH e não tinha manteiga de cacau ou PGPR.

Exemplo 8

Uma composição verdadeira de chocolate foi feita de acordo com o método de substituição de gordura, de acordo com a seguinte receita em partes, por peso:

5

Ethocel 10cp	1.5
SMS	0.5
Açúcar (em pó)	25.0
	2
Cacau em pó (20% de gordura)	10.6
	2
Manteiga de cacau	12.1
	2
Lecitina	0.27

A fase gordurosa de um chocolate de manteiga de cacau foi feita em um organogel misturando etilcelulose (EC) e monoestearato de sorbitano 10cP (SMS) com manteiga de cacau. A mistura foi aquecida e simultaneamente agitada até que os sólidos se dissolvessem em $\approx 150^{\circ}\text{C}$. Deixou-se que a
 10 mistura descansasse a temperatura ambiente (25°C). Depois de definido, o gel foi aquecido e colocado em banho-maria a 45°C . Enquanto o gel estava sendo aquecido, cacau em pó, açúcar e lecitina foram adicionados a um misturador de Hobart e misturados a uma velocidade 1. A tigela de mistura foi aquecida em banho-maria de circulação fixado em 29°C . Uma vez derretido, um terço do
 15 gel de manteiga de cacau foi transferido para um local fresco, espesso e de metal para fins de resfriamento. O gel foi levemente espalhado sobre a mesa e, em seguida, revertido em um montículo. Isso foi repetido até que o gel chegasse a uma temperatura em torno de 28°C . O gel foi então adicionado de

volta para o resto do gel e agitado. As etapas de expansão, reversão e reincorporação foram repetidas até que o gel chegasse a uma temperatura de 28-29°C. O gel foi então adicionado à tigela. Os ingredientes foram misturados na velocidade 1 até que o pó aparecesse umedecido com o óleo. O misturador
 5 foi, então, ajustado para a velocidade 2. A mistura foi realizada até que ficasse homogênea e formasse uma única massa de chocolate (cerca de 1,5 min). O chocolate foi moldado e endurecido em um refrigerador (5°C) por 20 min. Os chocolates foram então testados para a resistência ao calor a 40°C. Descobriu-se que a resistência à tração de 2mm de deslocamento era 108gf, o que é
 10 consideravelmente maior do que para um chocolate da manteiga de cacau pura real, já que a manteiga de cacau pura derrete abaixo de 40 ° C.

Exemplo 9

O método do Exemplo 3 foi repetido para fazer uma série de
 15 composições de chocolate em que uma fração do PKO foi substituída por 10%, 20% e 30% em peso, com base no peso da PKO, do óleo de linhaça (exemplos de referência) ou de misturas de PKO/ óleo de linhaça de etilcelulose gelificado, conforme segue (formulações em % de peso):

20 Tabela 2

	Controle	10% de óleo	10% de Oleogel
Açúcar	50.01	50	50.01
Cacau (20% de gordura)	25.01	25.01	24.53
PKO	24.49	21.55	21.64
Óleo de linhaça		2.95	2.95
Lecitina	0.51	0.51	0.51
Ethocel 10cp			0.3
SMS			0.09

	20% de óleo	20% de Oleogel	30% de óleo	30% Oleogel
Açúcar	50.01	50.01	50.01	50.01
Cacau (20% de gordura)	25.01	24.04	25	23.56
PKO	18.59	18.78	15.65	15.93
Óleo de linhaça	5.9	5.91	8.85	8.85
Lecitina	0.51	0.51	0.51	0.51
Ethocel 10cp		0.59		0.89
SMS		0.18		0.27

Medições da resistência à tração das composições de chocolate resultantes mostraram um aumento na resistência à tração medida em 2
5 milímetros de deslocamento para as composições feitas com oleogéis em relação àquelas feitas com quantidades iguais de óleo.

Este exemplo demonstra que a formação de oleogéis com etilcelulose pode permitir a substituição da manteiga de cacau ou PKO em chocolates convencionais por óleos de baixa viscosidade, como óleo de linhaça, assim,
10 expandindo o leque de compostos de chocolate disponíveis.

Exemplo 10

Recheios de creme à base de gorduras foram preparados para estudar o efeito do uso de óleos gelificados sobre a migração de gordura, conforme segue.

Recheios de creme foram preparados com 40% de gordura sólida e 60% de óleo ou organogel. A gordura sólida utilizada foi o óleo de palma hidrogenado interesterificado (IHPO) e os óleos utilizados eram canola ou óleo de girassol alto oléico (HOSO). O organogel foi preparado por mistura de
5 etilcelulose cP 45 de 6% (EC) e 2% de monoestearato de sorbitano (SMS) em óleo. A mistura foi então aquecida e simultaneamente agitada até que os sólidos fossem dissolvidos em $\approx 150^{\circ}\text{C}$. Deixou-se que a mistura descansasse a temperatura ambiente (25°C). Depois de descansado, o gel foi aquecido e colocado em banho-maria a 60°C . O gel aquecido foi, então, adicionado ao
10 óleo de palma derretido, interesterificado hidrogenado (IHPO). Uma mistura de controle foi preparada pela mistura de óleo a 60°C e IHPO derretido. Os procedimentos foram os mesmos para a amostra e controle a partir deste ponto em diante. As misturas foram realizadas em uma placa de agitação (400 rpm) por 1 min. As misturas foram então colocadas em moldes
15 cilíndricos (diâmetro = 2cm, comprimento = 0,4 centímetros) e deixadas à temperatura ambiente até a sua definição. Os moldes foram colocados em um refrigerador (5°C) por 20 min para facilitar a desmoldagem dos discos de creme. Os discos de creme puderam então ser revestidos de chocolate para formar chocolates com recheio de acordo com a invenção, por
20 exemplo, por imersão ou revestimento do chocolate derretido na forma convencional.

A fim de comparar as taxas de migração do óleo, papéis de filtro foram pesados e um disco de creme foi pesado e colocado no centro do papel. Amostras de creme foram então colocadas em uma incubadora a 20 ou 25°C .
25 Os discos foram removidos periodicamente e o peso do papel gravado para monitorar a quantidade de óleo vazado. Os recheios de creme foram formulados da seguinte forma:

Tabela 3

"Gel HOSO"	Amostra	Receita	Real
	IHPO	20	20
	HOSO	27.6	27.6
	EC	1.8	1.8
	SMS	0.6	0.6
"Óleo HOSO"	Controle		
	IHPO	20	20
	HOSO	30	30
"Gel de Canola "	Amostra		
	IHPO	20	20
	Óleo de Canola	27.6	27.61
	EC	1.8	1.8
	SMS	0.6	0.6
"Óleo de Canola"	Controle		
	IHPO	20	20
	Óleo de Canola	30	30.01

Os resultados do estudo de migração do óleo a 20°C são mostrados na figura. 5. Percebe-se que os cremes formulados com os oleogéis demonstram migração mínima do óleo no papel de filtro em comparação com os cremes formulados com óleos. Esta é uma clara indicação de que chocolates recheados com as formulações de oleogel terão menos problemas de migração do óleo.

A presente invenção fornece novos métodos de preparação de composições de chocolate e chocolates recheados. Os métodos podem ser utilizados em uma variedade de aplicações, tais como para aumentar a

resistência do chocolate ao calor, incorporar uma ampla gama de óleos de chocolate, e/ou reduzir a migração de óleo em chocolates com recheio.

As concretizações acima foram descritas a título de exemplo apenas. Muitas outras modalidades abrangidas pelo âmbito das reivindicações em

5 anexo serão evidentes para o leitor versado na técnica.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de chocolate resistente ao calor, CARACTERIZADA por compreender etilcelulose dissolvida.

2. Composição de chocolate de acordo com as reivindicação 1, CARACTERIZADA por compreender 1% em peso a 3% em peso de etilcelulose.

3. Composição de chocolate de acordo com as reivindicação 1, CARACTERIZADA por compreender uma resistência a tração a 40°C maior que cerca de 300gf.

4. Composição de chocolate CARACTERIZADA por compreendendo um oleogel de etilcelulose, que compreende etilcelulose e um óleo .

5. Produto de chocolate com revestimento de chocolate e recheio, CARACTERIZADO pelo recheio compreender um oleogel de etilcelulose.

6. Composição de chocolate de acordo com a reivindicação 4 ou 5, CARACTERIZADA pelo componente de óleo do referido oleogel é selecionado do grupo consistindo de óleo de soja, óleo de canola, óleo de milho, óleo de girassol, óleo de cártamo, óleo de linhaça, óleo de amêndoa, óleo de amendoim , óleo de peixe, óleo de algas, óleo de palma, estearina de palma, oleína de palma, óleo de palmiste, óleo de soja/ decanola/ girassol/ cártamo alto conteúdo oléico, óleo de palmiste hidrogenado, estearina de palma hidrogenada, óleos de soja/canola/algodão totalmente hidrogenado, óleo de girassol alto esteárico, óleos enzimaticamente e quimicamente interesterificados, óleos de manteiga, manteiga de cacau, óleo de abacate, óleo de amêndoas, óleos de coco e óleo de algodão.

7. Composição de chocolate de acordo com a reivindicação 6, CARACTERIZADA pelo óleo de palmiste ou de manteiga de cacau ou uma mistura destes.

8. Composição de chocolate de acordo com as reivindicações 1 a 7, CARACTERIZADA por o oleogel compreende ainda um surfactante

9. Composição de chocolate de acordo com a reivindicação 8,

CARACTERIZADA pelo surfactante ser selecionado do grupo de monooleato de polioxietileno sorbitano (Tween 80), monoestearato de poliecielileno sorbitano (Tween 60), monoestearato de sorbitano (SMO ou Span 80), monoestearato de sorbitano (SMS ou Span 60), monooleato de glicerilo (OGM), monoestearato de glicerina(GMS), monopalmitato de glicerina (GMP), éster poligliceril de ácido esteárico láurico- polilaureato poligliceril (PGPL), éster poligliceril esteárico – poligliceril polistearato (PGPS) ,éster poligliceril de ácido oléico (PGPO)- poligliceril polioleato (PGPO), e éster de ácido ricinoleico (PGPR)- poligliceril polirricinoleato (PGPR).

10. Composição de chocolate de acordo com a reivindicação 9, CARACTERIZADA pelo surfactante ser selecionado do grupo consistindo SMS, GMS, SMO, OGM e PGPL.

11. Composição de chocolate de acordo com a reivindicação 10 , CARACTERIZADA pelo surfactante ser SMS.

12. Composição de chocolate de acordo com a reivindicação 8, CARACTERIZADA pelo surfactante é um éster de um ácido graxo saturado C12-C24 com um álcool polídrico contendo quatro ou mais grupos hidroxilas.

13. Composição de chocolate de acordo com a reivindicação 8, CARACTERIZADA pela proporção de etilcelulose a surfactante no óleo gelificado é de 10:01 a 1:1p/p.

14. Método de preparação de uma composição de chocolate CARACTERIZADO por compreender:

a) preparar uma mistura de etilcelulose de qualidade alimentar em um óleo comestível;

b) adicionar um surfactante à mistura de etilcelulose e óleo;

c) aquecimento a mistura de etilcelulose/óleo/surfactante a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea da etilcelulose, com a mistura para formar um material de óleogel, seguido por :

d) adição de tal material a uma composição de chocolate com gordura reduzida

15. Método de acordo com a reivindicação 14, CARACTERIZADO

compreendendo as etapas:

a) Preparação de uma mistura etilcelulose, monnoestearato de sorbitano (SMS) e um óleo a uma proporção de aproximadamente 18:6:76 p/p/p.

b) Aquecimento da mistura a uma temperatura acima da temperatura vítrea do polímero de etilcelulose enquanto mistura é feita, e

c) Adição de tal material à composição de chocolate líquida com gordura reduzida e aquecida a temperatura de 60°C a 90°C a níveis de 1:3 a 1:9 (p/p) e

d) Resfriamento da mistura para formar o referido chocolate.

16. Método de preparação de chocolate resistente ao calor

CARACTERIZADO por compreender as etapas de:

a) preparação de uma mistura de etilcelulose e 95-100% etanol.

b) Permitir que a etilcelulose dissolva completamente no etanol para formar uma composição de etilcelulose etanol,

c) Adição da composição a um material de chocolate derretido em uma proporção de cerca de 5-15% p/p para formar uma composição de chocolate,

d) Resfriamento da composição de chocolate para cerca de 5-15°, e

e) Remoção do álcool da composição de chocolate.

17. Método de acordo com a reivindicação 16

CARACTERIZADO pelo álcool ser removido em um forno a vácuo ou por evaporação simples sob pressão atmosférica entre 20°C e 60°C.