



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

(11) PI 1009677-9 B1

(22) Data do Depósito: 11/06/2010

(45) Data de Concessão: 14/11/2017



(54) Título: GELIFICAÇÃO DE POLÍMERO DE ÓLEOS

(51) Int.Cl.: A23D 9/007; A23D 9/013

(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: **“GELIFICAÇÃO DE POLÍMERO DE ÓLEOS”**

Pedidos relacionados

A presente invenção reivindica prioridade de US61/213,480 depositada
5 em 12 de junho de 2010 e de US61/213,738 depositada em 08 de julho de 2010, sendo o conteúdo integral de ambas incorporado a este documento por referência.

Campo de Invenção

A presente invenção se refere a óleos que são gelificados com uma
10 combinação de etilcelulose e um surfactante.

Fundamentos da Invenção

Nos últimos 50 anos, os óleos hidrogenados contendo ácidos de
gordura trans se tornaram uma parte importante da dieta dos países
desenvolvidos. As pesquisas realizadas sobre o papel das gorduras e óleos na
15 saúde humana indicaram que o consume de ácidos de gordura estava
associado ao aumento de casos de câncer, doenças cardíacas, aumento dos
níveis de colesterol, além de outros problemas de saúde. Apesar de muitos
consumidores estarem cientes do impacto negativo das gorduras trans, estes
óleos hidrogenados se tornaram tão comuns em alimentos industrializados que
20 se tornou um grande desafio evitá-los.

A demanda por uma alternativa saudável para os ácidos de gordura
trans e as gorduras saturadas criou obstáculos tecnológicos para a indústria de
fabricação de alimentos. É difícil eliminar gorduras trans e gorduras saturadas
de uma formulação alimentar quando o objetivo é transformar um óleo, que é
25 líquido em temperatura ambiente, em uma gordura, que é sólida em
temperatura ambiente a fim de melhorar a textura e a aparência do produtor
alimentar.

Na indústria alimentar, já houve diversas tentativas de se encontrarem componentes alternativos que pudessem fornecer a textura, estrutura, estabilidade e sabor desejado que são normalmente encontrados em óleos hidrogenados ou em gorduras de origem animal e vegetal. Uma alternativa, os organogéis, foram reconhecidos por seu potencial de uso na redução de migração de óleo em alimentos com multicomponentes e na atuação como uma alternativa para a manteiga ou margarina. Os organogéis também podem ser usados para fornecer estrutura aos óleos comestíveis, reduzindo assim a necessidade de gorduras saturadas e de ácidos de gordura trans. Enquanto que o potencial dos organogéis como materiais macios para uso na indústria alimentar é reconhecido, existe ainda uma falta de organogeladores de grau alimentício. Isto continua sendo uma necessidade não atendida para composições de grau alimentício que podem oferecer a funcionalidade e as propriedades de uma gordura sólida a custo razoável.

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

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

25 A US-A-4098913 descreve partículas de gordura comestível para incorporação em produtos análogos a carne de proteína texturizada. Os produtos de gordura comestível são feitos por meio de gelificação do óleo com

etilcelulose a 180°C. As gorduras gelificadas são então adicionadas ao produto análogo a carne. Parece não haver qualquer divulgação da inclusão de um surfactante no óleo gelificado.

M.A. Ruiz-Martinez *et al.* em II Farmaco, 58 (2003) 1289-1294 descreve
5 composições formadas ao dispersar etilcelulose com certos surfactantes polietileno glicol (PEG) – surfactantes de éster de olivato em óleo de oliva a 100°C. Apesar de estas composições serem descritas como oleogéis, a descrição e os dados reológicos na referência confirmam que eles não são géis de fato. Em particular, as taxas medidas do módulo elástico para o módulo
10 viscoso (G'/G'') para as composições são bem menores do que 1 quando medidas a 1Hz, o que é consistente com líquidos viscosos ou pastas e não géis.

Sumário da Invenção

Nos métodos da presente invenção, óleos líquidos comestíveis são
15 transformados fisicamente em composições de gel de óleo anidro semi-sólido estável. As composições permitem uma redução dramática no valor das gorduras trans e saturadas usadas nos produtos alimentares, prejudiciais à saúde. As composições da invenção são úteis em diversas aplicações. Alguns exemplos de seu uso são a estabilização dos óleos em alimentos em altas
20 temperaturas (absorve e vincula o óleo de forma relativamente forte e evita a sinérise), a substituição de gordura sólida em produtos de carne, a gelificação e estabilização dos óleos de peixe e alga para alimentação de ruminantes e a fabricação de chocolate resistente ao calor, só para mencionar alguns.

Em um primeiro aspecto, a presente invenção fornece um oleogel
25 comestível compreendendo um óleo, etilcelulose e um surfactante.

Os oleogéis de acordo com invenção são comestíveis. Dessa forma, em outro aspecto, a presente invenção fornece um produto alimentar que inclui um oleogel de acordo com a invenção.

Além disso, a presente invenção fornece um método de preparação de um oleogel comestível, que compreende:

a) preparar uma mistura de etilcelulose de grau alimentar e um óleo comestível;

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

c) aquecer a mistura de etilcelulose/óleo/surfactante a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea da etilcelulose com a mistura, e

d) deixar a mistura esfriar e desse modo formar o referido oleogel.

Adequadamente, o método pode ser adaptado para se fazer um
10 oleogel de acordo com o primeiro aspecto da invenção.

Descrição dos Desenhos

Estas e outras características da invenção se tornarão mais aparentes a partir da seguinte descrição em que se faz referência aos seguintes desenhos em anexo:

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

A Figura 2 exibe dos dados medidos de viscoelástico para o oleogel do Exemplo 4;

A Figura 3 mostra dos dados medidos para (a) a perda de líquido, (b)
20 dureza, (c) elasticidade, (d) coesão, (e) mastigabilidade e (f) gomosidade das amostras de emulsão de carne contendo diversos óleos, gorduras e oleogéis de acordo com a invenção; e

A Figura 4 mostra a força do gel medida contra o tipo de óleo para uma série de oleogéis de óleo-etilcelulose-surfactante.

25 Descrição Detalhada da Invenção

A invenção é direcionada a géis de polímero/óleo/surfactante anidros, semi-sólidos comestíveis e a produtos alimentares contendo tais géis.

Os géis de polímero são preparados adequadamente por meio da combinação de etilcelulose com um óleo comestível e um surfactante, e o aquecimento da mistura a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea da etilcelulose. Assim que o polímero tiver dissolvido totalmente e a
5 solução estiver clara, ele pode esfriar e se tornar um gel.

O termo “gel” aqui mencionado é comumente usado como um material que contém uma estrutura contínua com dimensões macroscópicas que é permanente na escala de tempo de um experimento analítico e tem aparência sólida em suas propriedades reológicas (Flory, 1974). Os géis pulam em vez
10 de fluir, e exibem características viscoelásticas substancialmente lineares, a tensões abaixo da sua tensão de elasticidade. Os géis possuem um ponto de fusão. Os géis são convenientemente definidos por suas propriedades reológicas, em particular por sua tensão de elasticidade e a taxa entre módulo elástico e módulo viscoso (G'/G'') conforme medida a 20°C e 1 Hz em um
15 analisador viscoelástico tradicional conforme descrito a seguir. O comportamento em forma de gel é caracterizado por um G'/G'' adequadamente maior do que aproximadamente 1 nestas condições. Os géis da presente invenção possuem adequadamente tensões de elasticidade maiores do que aproximadamente 10Pa, mais adequadamente maiores do que
20 aproximadamente 20Pa, por exemplo de aproximadamente 25Pa a aproximadamente 300Pa. Os géis da presente invenção possuem G'/G'' adequadamente maior do que aproximadamente 1, e mais adequadamente maior do que aproximadamente 2 nestas condições.

Os géis de acordo com invenção são adequadamente géis fortes. Os
25 géis fortes são os preferidos nas aplicações alimentares pois possuem propriedades físicas mais próximas àquelas da gordura, e são mais eficazes para a redução da migração do óleo. O termo “gel forte” neste documento se refere aos géis que possuem alta tensão mecânica e elasticidade.

Adequadamente, os géis fortes possuem tensões de elasticidade maiores do que aproximadamente 50Pa e G'/G'' maior do que aproximadamente 3 a 1Hz e 20°C.

O termo “oleogel” neste documento se refere a um gel que possui uma
5 fase contínua de óleo com a etilcelulose uniformemente dispersada na fase de gel e funcionando como um agente gelificante. Os oleogéis são adequadamente claros e translúcidos, geralmente de materiais transparentes com propriedades físicas de um gel verdadeiro conforme descrito a seguir. O surfactante é também homogeneamente distribuído pelo gel. Dessa forma, o
10 surfactante não é concentrado na superfície de micelas de óleo ou água em uma emulsão. O oleogel pode consistir essencialmente em um ou mais óleos ou gorduras, a etilcelulose, e surfactante. O oleogel é adequadamente anidro, ou seja ele adequadamente possui um componente de água de menos de aproximadamente 10%w/w, por exemplo menos de aproximadamente 5%w/w.

15 O oleogel de polímero é o que alguns chamam de gel macromolecular, semelhante a um sistema de fase única em escalas de comprimento maiores do que 100nm. As vertentes do polímero formam uma rede cruzada em que as estruturas podem ser reconhecidas somente em escalas de comprimento menores, na variação dos tamanhos do polímero. Isto contrasta com os géis
20 coloidais, em que as partículas que variam de algumas centenas de nanômetros a diversos micrômetros são evidentes. O oleogel de polímero é exclusivo nisto e sua estrutura é homogênea na mesoescala, enquanto que os outros organogéis não são homogêneos nesta escala de comprimento.

Os oleogéis de acordo com invenção são comestíveis. Dessa forma,
25 em outro aspecto, a presente invenção fornece um produto alimentar que inclui um oleogel de acordo com invenção. O produto alimentar pode ser feito de componentes alimentares misturados com um oleogel de acordo com invenção.

A mistura pode ser realizada com o oleogel no estado gelificado ou com a composição do oleogel no estado fundido seguido de resfriamento.

O termo “produto alimentar” neste documento se refere a produtos comestíveis que adequadamente também contêm um ou mais ingredientes selecionados de carboidratos (e.x. açúcares e amidos), proteínas, fibras dietéticas, água e agentes de aromatizantes tais como o sal. O termo não inclui produtos farmacêuticos ou cosméticos, tais como produtos contendo ingredientes farmacêuticos, detergentes aceitáveis não alimentares ou perfumes. Adequadamente, o produto alimentar contém pelo menos aproximadamente 1wt.% do oleogel, por exemplo, pelo menos aproximadamente 5wt%, 10% ou 15% do oleogel. Adequadamente, o produto alimentar contém menos do que aproximadamente 95% do oleogel, por exemplo, menos do que aproximadamente 90% do oleogel.

Em certas concretizações, o produto alimentar de acordo com a presente invenção é um produto de carne. Por exemplo, um produto de carne moída tal como carne de *hamburger* ou um produto de emulsão de carne tal como *bologna*, mortadela, salsichas do tipo *frankurter*, ou outros produtos derivados de salsicha. Normalmente, os produtos de carne da invenção incluem aproximadamente de 10% a aproximadamente 25% de proteína, de aproximadamente 5% a aproximadamente 35% de gordura (incluindo os óleos e os óleos gelificados), e de aproximadamente 40% a aproximadamente 60% de água total.

Normalmente, os produtos de emulsão de carne são preparados por meio de mistura, corte e emulsificação de uma mistura de materiais de carne crua tais como carne bovina magra e carne de porco, e subprodutos de carne, com gelo, e ingredientes que não incluem carne tais como sal, temperos, proteínas que não são de carne e salmoura de tal modo que produzem uma emulsão que contém partículas finas de gordura cobertas com proteína. A

proteína é dissolvida a partir dos ingredientes da carne e/ou derivada de proteínas adicionadas tais como proteínas vegetais, soro de leite ou de plasma. No caso de um produto de salsicha, a emulsão de carne resultante é então estufada em um invólucro apropriado que serve como um molde de
5 processamento. A emulsão é então processada por calor. O aquecimento da emulsão de carne faz com que a proteína contida nela coagule e forme uma textura elástica, semi-sólida. Isto aprisiona as partículas de gordura na matriz da proteína formando um produto de emulsão de carne firme. O produto de emulsão de carne resultante é uma massa uniforme e homogênea que também
10 pode conter pedaços discretos de carne ou outras inclusões e retém o formato do invólucro em que foi definido.

A substituição de uma fração da gordura animal presente em tais produtos por óleos, mais adequadamente óleos vegetais, resulta em produtos de carne com uma textura inaceitavelmente dura ou grudenta quando cozidos.
15 Entretanto, a substituição de uma fração da gordura animal por um oleogel de acordo com a presente invenção resultou em um produto de carne que não apresentou estes contratempos.

O inventor descobriu que a força do gel formado pela dispersão da etilcelulose e um surfactante no óleo depende da escolha da temperatura da
20 dispersão, da etilcelulose, do óleo, do surfactante, e da temperatura de dispersão.

Diversos tipos de óleos podem ser usados tais como, mas não limitado a, óleo de soja, óleo de canola, óleo de milho, óleo de girassol, óleo de açafrão, óleo de linhaça, óleo de amêndoa, óleo de amendoim, óleo de peixe, óleo de
25 algas, óleo de palma, estearina de palma, oleína de palma, oleína de caroço de palma, óleo de soja, canola, girassol, açafrão altamente oleico, oleína de caroço de palma hidrogenada, estearina de palma hidrogenada, óleos altamente hidrogenados de soja, canola ou algodão, óleo de girassol altamente

esteárico, óleo de oliva, óleos enzimática e quimicamente interesterificados, óleo de manteiga, óleo de abacate, óleo de amêndoa, óleo de coco, óleo de algodão e suas misturas. Uma porção, por exemplo, de até aproximadamente 50%w/w dos óleos pode ser substituída por uma ou mais gorduras.

5 O óleo de soja forma géis muito fortes, assim como o óleo de milho e o óleo de linhaça. O óleo de canola e os óleos altamente oleicos, por outro lado, formam géis fracos. O óleo de linhaça e os óleos altamente poliinsaturados de castanha, alga e peixe formam géis fortes. Parece que os óleos que são altamente poliinsaturados tais como os ácidos linolênicos, os ácidos DHA e
10 EPA, formam géis mais fortes, enquanto que os óleos com conteúdo de ácido altamente oleico não formam géis fortes. Adequadamente, os óleos em forma de gel na composição da presente invenção incluem menos do que aproximadamente 50% de óleo de oliva, por exemplo, eles podem substancialmente estar livres de óleo de oliva. Os óleos mais poliinsaturados
15 também são mais polares e de densidade maior do que os óleos saturados. Considerando o disposto acima, para aplicações de gordura em geral, o óleo de soja ou o óleo de milho são os óleos preferidos para a formação dos géis. As gorduras saturadas e os óleos de cadeia média e curta, tais como o oleína de caroço de palma e os óleos de coco também formam géis fortes.
20 Adequadamente, os óleos em forma de gel nas composições da presente invenção incluem menos do que aproximadamente 50% de óleo de oliva, por exemplo, eles podem ser substancialmente livres de óleo de oliva.

Adequadamente, os oleogéis da invenção incluem de aproximadamente 70% a aproximadamente 95% dos óleos (incluindo
25 quaisquer gorduras), por exemplo, de aproximadamente 80% a aproximadamente 90% dos óleos.

A adição de um surfactante à mistura de polímero-óleo foi mostrada para resultar na formação dos géis de polímero desejados. Os exemplos de

componentes de surfactante/solvente incluem, mas não estão limitados a, Monooleato de polioxietileno de sorbitano (Tween 80), Monoestearato de polioxietileno de sorbitano (Tween 60), Monooleato de sorbitano (SMO ou Span 80), Monoestearato de sorbitano (SMS ou Span 60), Monooleato de glicerina (GMO), Monoestearato de glicerina (GMS) Monopalmitato de glicerilo (GMP), Éster de poligliceril do ácido laurico – polilaurato de poligliceril (PGPL), Éster de poligliceril do ácido esteárico - poliestearato de poligliceril (PGPS), Éster de poligliceril de ácido oleico (PGPO) - Polioleato de poligliceril (PGPO), e Éster de poligliceril de ácido ricinoleico (PGPR) - Poliricinoleato de poligliceril (PGPR).

A adição de um surfactante compatível plastifica o polímero, diminuiu o processo de gelificação (aumenta o tempo de gelificação) e induz à formação de géis translúcidos, elásticos, não-quebradiço. O surfactante não diminui a temperatura necessária para a dispersão da etilcelulose em óleo inicialmente (ver abaixo), mas o surfactante diminui a temperatura de gelificação no resfriamento da solução de polímero/surfactante/óleo e a temperatura de fusão do gel após ele se formar. Adequadamente, a temperatura de gelificação do gel é reduzida para de aproximadamente 40°C a aproximadamente 90°C, por exemplo, de aproximadamente 60°C a aproximadamente 80°C, pelo surfactante. Os óleos em forma de gel definidos acima de 100°C não seriam utilizáveis na maioria das combinações alimentares, conforme o produto alimentar é aquecido em alta temperatura para que a inclusão da solução de polímero destrua ou modifique severamente a estrutura alimentar nativa. Além disso, um processo de gelificação rápido tornaria mais difícil a adição destes polímeros aos produtos alimentares – eles se transformariam em gel muito rápido para a adequada incorporação e mistura. O surfactante preferido para uso em alimentos é aquele que diminui a temperatura de gelificação e desacelera o processo de gelificação.

Os surfactantes preferidos foram determinados como SMS, GMS, GMO, SMO e PGPL.

Fica aparente a partir do disposto acima que o surfactante é normalmente não iônico. Especialmente géis fortes são absorvidos quando o surfactante é um éster de um C10-C24 saturado, adequadamente C14-C20, ácido graxo com um álcool polídrico de modo que o éster possua 2, 3 ou mais grupos de hidroxila livres. Os ácidos graxos saturados adequados incluem os ácidos esteárico (C18) e palmítico (C16). Adequadamente, o álcool polídrico possui pelo menos quatro grupos de hidroxila, tais como um álcool de açúcar ou um poliglicerol. Um surfactante especialmente adequado para este tipo é o SMS.

A palatabilidade do SMS e do SMO são superiores a de outros surfactantes.

Os ésteres de surfactante de ácidos graxos não saturados, tais como GMO e SMO, são ótimos plasticidas, ao ponto em que a redução na temperatura de gelificação não pode ser extrema, levando à formação de um gel com resistência térmica reduzida. Isto se traduz na necessidade de ter uma concentração de polímero maior no produto final. O PGPL é um ótimo plastificador, porém o super aquecimento do PGPL pode levar à hidrólise do ácido láurico que possui um sabor muito desagradável. Adequadamente, os surfactantes usados na presente invenção não incluem ésteres de olivato PEG, mais especificamente Olivem 900, 700 ou 300.

Existe um limite para a quantidade de surfactante que pode ser adicionada aos alimentos. A variação prática é de 10:1 para 1:1 w/w de polímero para surfactante. Uma variação de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 2:1w/w por exemplo 3:1 w/w de polímero para surfactante é concebida como um bom compromisso entre a obtenção de uma boa tensão de gel e a diminuição do valor do surfactante adicionado a um produto alimentar.

A etilcelulose (EC) é demonstrada para formar organogéis de polímero anidros de óleos comestíveis a concentrações maiores do que 3% (w/w) no óleo. Para alcançar isto, a EC e o surfactante no óleo são aquecidos a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea do polímero ($T_g=130^{\circ}\text{C}$) com mistura constante. Adequadamente, a mistura é aquecida até pelo menos aproximadamente 130°C , por exemplo de aproximadamente 135° a aproximadamente 160°C , normalmente de aproximadamente 140° a aproximadamente 150°C . Observa-se que a temperatura de dispersão inicial acima da temperatura de transição vítrea da etilcelulose é importante para alcançar a dissolução completa da etilcelulose e um gel forte. Após alguns minutos, toda a força da EC é dissolvida e a solução é clara e muito viscosa (dependendo da concentração de EC no óleo). A variação de concentração útil fica entre 4% e 20% (w/w) EC no óleo, por exemplo de aproximadamente 4% a aproximadamente 10%w/w. A EC gelificará o óleo por ela própria; géis estáveis podem ser produzidos, que são translúcidos e rígidos, mas são granulados e quebradiços em sua natureza, se definem rapidamente e possuem uma temperatura de gelificação relativamente alta, normalmente aproximadamente $110\text{-}120^{\circ}\text{C}$, o que não é adequado para muitas aplicações alimentares. Desse modo, a adição do surfactante fornece vantagens importantes nas composições da invenção. O surfactante não reduz a temperatura exigida para a dissolução inicial da etilcelulose, que mantém a temperatura de transição vítrea mesmo na presença do surfactante. Entretanto, assim que a etilcelulose é dissolvida para formar o gel, o surfactante plastifica o gel para diminuir a temperatura de gelificação e aumentar as propriedades do gel formado.

Sem querer estar vinculado a qualquer teoria, o mecanismo sugerido de formação térmica de gel e interação de surfactante é mostrado na Figura 1. Neste exemplo, o SMS é o surfactante. Fica claro para uma pessoa versada

na técnica que o mesmo tipo de esquema pode ser aplicado a outros surfactantes.

O peso molecular do polímero tem papel importante na formação do gel. Etilcelulose 4cp, 10cp, 22cp, 45cp, 100cp, e 300cp foram testadas (cp =
5 centipoise, uma medida de viscosidade de uma solução a 5% da etilcelulose em tolueno; quanto maior o peso molecular, maior será o peso molecular da etilcelulose).

Descobriu-se que o EC4cp forma géis muito fracos a concentrações de 10%(w/w). EC 100cp e 300cp são misturas de polímero de peso molecular
10 extremamente alto e são difíceis de serem dissolvidas e misturadas, formam partículas muito viscosas e se definem rapidamente em altas temperaturas (acima de 100°C). Isto também aumenta a incorporação de bolhas de ar na fusão, o que não é desejável. Dessa forma, o uso da EC 100cp e da EC cp 300 não é muito prático na maioria das aplicações alimentares. EC 10cp, 22cp e
15 EC 45cp formam géis duros, translúcidos e elásticos a concentrações de 5-6% (w/w) na fase de óleo. EC 10cp, 22cp e 45cp dissolvem prontamente no óleo, as partículas não são tão viscosas a concentrações de 10-15% e começam a gelificar a temperaturas entre 70 e 90°C.

A etilcelulose é uma fibra nutricionalmente benéfica e as fibras
20 nutricionais são normalmente ausentes em nossa dieta. Além disso, a etilcelulose é um material GRAS (geralmente considerado como seguro) para uso em produtos alimentares tornando a EC, em particular a EC 10cp, 22cp e a EC 45cp polímeros desejáveis para uso em produtos alimentares, mais particularmente EC 22cp e EC 45cp. O grau de etoxilação da etilcelulose é
25 adequadamente de aproximadamente 25% a aproximadamente 75%, por exemplo, de aproximadamente 40% a aproximadamente 60% por peso.

Conforme discutido acima, a EC 22cp é o polímero preferido para uso na invenção. Assumindo um peso molecular aproximado da EC 22cp de

40.000g/mol e de SMS de 430,62g/mol, uma proporção de polímero para surfactante de 3:1 w/w é traduzida para uma proporção de polímero para surfactante de 1:31 mol/mol. Considerando o peso molecular da glucose como 180g/mol, e de etilglucose substituta de 50% de 222g/mol, e de um monômero
5 de etilglucose na celulose de 204g/mol, isto se traduz em aproximadamente 196 monômeros de glucose em EC22cp. Assim, $196/31 = 6$, significando que uma molécula de SMS está vinculada a cada sexto monômero de glucose no polímero EC22cp. Isto é relevante uma vez que a formação adequada do gel depende de um equilíbrio entre as interações polímero-solvente e polímero-
10 polímero. Uma solubilidade muito alta do polímero no óleo irá fazer com que a formação de gel não esfrie. Uma solubilização insuficiente não permitirá o aumento adequado do polímero e a extensão das correntes no solvente, o que irá interagir e formar zonas de junção no resfriamento, levando a gelificação. Parece que a forma da liga é um fator importante, assim como a conformação
15 do polímero.

Procedimento 1

A fim de avaliar as propriedades reológicas do gel, foi realizado um teste reológico de tensão controlada. Foi cortado um círculo de 1cm de diâmetro por 3mm de altura do gel e colocado sobre um pedaço de lixa de
20 madeira de 60 grãos ensopada com óleo de linhaça. Um pedaço de lixa de madeira de 60 grãos foi colado a um pedaço de aço inoxidável de 1 cm de diâmetro. A amostra de gel na lixa embebida em óleo (3x2cm) foi colocada no fundo de uma placa Peltier do reômetro. A amostra foi comprimida
25 manualmente para alcançar uma força normal de aproximadamente 0.2N a fim de assegurar bom contato mecânico e não permitir deslizamentos. O reômetro foi programado a fim de conduzir uma varredura de tensão de 1 a 4000 Pa a uma variação de frequências, incluindo 1Hz.

Procedimento 2

As temperaturas de gelificação das soluções de etilcelulose-surfactante-óleo foram determinadas conforme se segue. As soluções aquecidas acima da temperatura de transição vítrea da etilcelulose foram colocadas em frascos de vidro de 50ml, colocado em um suporte de metal e transferido para um banho-maria aquecido. As soluções foram estabilizadas a uma determinada temperatura por 30 minutos antes da sua inspeção visual para obter evidências de gelificação. A gelificação foi julgada por inclinação do frasco de vidro a 90 graus e teve seu fluxo verificado visualmente. Se a solução ficou líquida e fluiu, a temperatura foi abaixada para um novo ponto de definição. A temperatura em que a amostra não fluiu mais foi considerada como a temperatura de gelificação.

Exemplo 1

Em uma concretização, um substituto de gordura foi preparado da seguinte maneira. Etilcelulose 22cp ou 45cp 9%w/w (ETHOCEL®, Dow Chemical Co.) e 3%w/w SMS em uma mistura de 30:70 w/w de óleo de soja totalmente hidrogenado com óleo de soja líquido foi aquecido até 140°C para assegurar total solubilização do polímero no óleo. Ao refrigerar a fusão, a 100°C, o óleo de soja aquecido a 100°C foi adicionado a uma porção de 1:2 (diluição de 1/3). A concentração final dos componentes foi 6% de EC, 2% de SMS, 20% de um óleo de soja totalmente hidrogenado e 72% de óleo de soja. A mistura foi então resfriada e descansada. Óleo de algodão totalmente hidrogenado, óleo de canola totalmente hidrogenado, sebo de carne bovina, banha, gordura láctea também poderiam ter sido adicionados. Este material possui a funcionalidade e a textura de uma gordura.

Exemplo 2

Em outra concretização, um gel de óleo de peixe para alimentação de ruminantes foi fornecido. Etilcelulose 22cp ou 45cp 9%w/w (fonte como no Exemplo 1) e 3%w/w de SMS em uma mistura de 30:70 w/w de óleo de soja

totalmente hidrogenado com óleo de soja líquido foi aquecida em até 140°C para assegurar a solubilização total do polímero no óleo. Ao refrigerar a fusão, a 90°C, o óleo de peixe ou algo aquecido a 90°C foi adicionado a pressão reduzida ou sobre um manta de nitrogênio a uma proporção de 1:2 (diluição de 5 1/3). A concentração final dos componentes foi 6% de EC, 2% de SMS, 20% de óleo de soja totalmente hidrogenado e 72% de óleo de peixe ou alga. Este material era duro o suficiente para ser cortado em pequenos pedaços para inclusão na alimentação animal. O suplemento de comida de vaca com óleo de peixe estabilizado protege o óleo de peixe de ser biohidrogenado no rúmen da 10 vaca, e assim permiti que a vaca acumule DHA e EPA no leite produzido. O leite naturalmente secretado possui um grande potencial como fonte de ácidos graxos ômega 3 de cadeia longa.

Exemplo 3

Em outra concretização, um gel com 10% de etilcelulose 22cp 15 contendo 5% de monoestearato de sorbitano em óleo de linhaça foi preparado. O gel foi preparado por tratamento térmico descrito acima e descansado a 22°C por um dia. Os resultados do teste reológico mostraram que o gel do teste é muito sólido (gel firme), com valor G'/G'' de aproximadamente 4 a 1Hz. A tensão de elasticidade do gel foi de 100-300Pa.

Exemplo 4

Um gel de 7wt.% de etilcelulose 22cp, 3.5% de SMS em óleo de soja foi preparado e testado conforme descrito no Exemplo 1. Os dados de viscoelástico são mostrados na Fig. 2. Pode-se observar que o gel apresentou um comportamento de gel clássico com comportamento de tensão linear até a 25 tensão de rompimento de aproximadamente 1000Pa, e com $G' \gg G''$ a 1Hz.

Exemplo 5

O efeito da temperatura de dissolução da etilcelulose nas propriedades do oleogel foi estudado como se segue. A mistura foi feita com 10% de Ethocel

45cP e 3% de Monoestearato de sorbitano no óleo de soja. As amostras foram removidas durante o aquecimento da mistura a 125°C, 130°C, 140°C e 150°C. As partículas no óleo começaram a ficar claras em torno de 125°C. Entretanto, elas só ficaram totalmente claras em torno de 130°C. As amostras ficaram
5 repousando a temperatura ambiente (25°C). Após terem repousado por 3 horas a temperatura ambiente, ficou claro que as amostras de gel removidas a 125 ou 130°C não alcançaram aproximadamente a mesma dureza das amostras aquecidas a 140 ou 150°C.

Em geral, as amostras contendo EC, surfactante e óleo foram
10 aquecidas até 140°C sendo mexidas constantemente por 30 minutos até que toda a EC estivesse solubilizada e o óleo ficou translúcido por inspeção visual. Quando as amostras foram somente aquecidas até 100°C, ficou evidente a solubilização incompleta da EC e grandes pedaços de EC puderam ser vistos a olho nu. Na refrigeração a temperatura ambiente, estas amostras aquecidas
15 somente até 100°C não gelificaram e permaneceram em estado líquido. Isto demonstra a importância do aquecimento da EC no óleo acima da temperatura de transição vítrea.

Exemplo 6

O efeito de variar a quantidade e o tipo de surfactante na temperatura
20 de gelificação dos oleogéis de etilcelulose foi estudado conforme a seguir. Os géis foram formados de maneira usual a partir de óleo de canola, etilcelulose e diversos surfactantes. Após o aquecimento dos ingredientes até 150°C, uma pequena quantidade de gel fundido foi colocado no fundo de um tubo de teste. O tubo de teste foi imediatamente colocado em banho-maria quente a 97.5°C.
25 O tubo de teste descansou a esta temperatura por 10 minutos. Se após este tempo, o gel não apresentou comportamento de fluxo quando invertido a um ângulo e cuidadosamente sacudido, então a temperatura de gelificação foi registrada como >97.5°C. Se o comportamento de fluxo foi observado, então o

tubo de teste foi colocado no banho. A temperatura do banho foi diminuída para 5°C. Assim que a temperatura mais baixa foi alcançada, os tubos foram descansar nesta temperatura por 10 minutos e depois, verificou-se a gelificação. Isto foi repetido até que a gelificação foi observada. As 5 temperaturas medidas de gelificações em °C foram as seguintes:

Tabela 1

9% EC 1.8% Surfactante nos géis de óleo de canola					
Surfactante	Nenhum	MS	MO	MS	MO
Ethocel cP 10	85	0	0	5	0
Ethocel cP 20	>97.5	97.5	0	0	0
Ethocel cP 45	>97.5	97.5	0	5	97.5

Tabela 2

9% EC 3% Surfactante nos géis de óleo de canola					
Surfactante	Nenhum	MS	MO	MS	MO
Ethocel cP 10	85	5	5	5	5
Ethocel cP 20	>97.5	0	5	0	0
Ethocel cP 45	>97.5	5	5	0	5

Pode-se observar que a adição de surfactante diminui a temperatura de gelificação. As temperaturas de gelificação são maiores para etilcelulose de viscosidade maior (peso molecular).

Exemplo 7

5 O efeito da variação do valor e tipo de surfactante e de etilcelulose nas propriedades viscoelásticas dos oleogéis de etilcelulose foi estudado na preparação de uma série de oleogéis por aquecimento de óleo de canola, ETHOCEL 22cp e um surfactante em proporções que variavam aproximadamente em 140°C para dissolver a etilcelulose, seguido da medição
10 de propriedades viscoelásticas para os géis resultantes. Os resultados foram os seguintes:

Tabela 3

		EC 5%	EC 6%		EC 7%
		SMO 2.50%	SMO 3%	SMO 4%	SMO 3.50%
G' [Pa]	Média	3261	3933	2751	-
G'' [Pa]	Média	846	996	734	-
G' / G''	Média	3.9	3.9	3.7	-
		SMS 2.50%	SMS 3%	SMS 4%	SMS 3.50%
G' [Pa]	Média	4085	6762	24630	43088
G'' [Pa]	Média	976	1444	4029	7048
G' / G''	Média	4.2	4.7	6.1	6.1

Estes dados demonstram que a força do gel depende da concentração de EC, e do tipo de surfactante e concentração. A uma taxa de 2:1 (w/w) de
15 EC 22cp para SMS, o G' de um oleogel aumenta de 4085Pa para 6762Pa para 43088Pa quando a concentração de EC aumenta de 5% para 6% para 7%, respectivamente. Assim, a concentração de EC possui um efeito profundo

sobre a força do gel. Para um gel de 6% de EC 22cp, o aumento da proporção de polímero para surfactante de 2:1 para 3:2 w/w causa um aumento maior no G' , de 6762Pa para 24630Pa. Isto demonstra a sensibilidade da força do gel na presença do surfactante e a proporção do polímero para surfactante. No caso dos géis de EC 22cp contendo SMO a proporções similares de polímero para surfactante, um aumento na concentração de EC de 5% para 6% causa um aumento menor no G' de 3261Pa para 3933Pa. Para um gel de 6% de EC 22cp, o aumento da proporção de polímero para surfactante de 2:1 para 3:2, entretanto, causa uma diminuição no G' de 3933Pa para 2751Pa. Parece que o SMO é um plastificante mais forte do que o SMS, e, desse modo, demonstra uma tendência oposta na proporção de SMS no gel. Obviamente, o SMO contendo géis é mais suave do que o SMS contendo géis, por exemplo, um gel de 6% de EC 22cp contendo 3% de SMO possui um G' de 3933Pa, enquanto que um gel similar contendo 3% de SMS apresenta um G' de 6762Pa. O efeito é mais marcante para um gel de 6% de EC 22cp contendo 4% de SMS ou SMO, enquanto o G' do gel de SMS é 24630Pa enquanto o gel de SMO exibir um G' de somente 2751Pa. Assim, a opção do valor de etilcelulose e valor e tipo de surfactante pode ser usada para definir os oleogéis para qualquer aplicação desejada.

20 Exemplo 8

O efeito de diversos tipos de óleo usados para o preparo de oleogéis foi estudado comparando-se as propriedades viscoelásticas dos oleogéis feitos com sebo, óleo de canola, óleo de soja e óleo de linhaça. Cada gel continha 10wt.% de ETHOCEL 100cp e 5wt.% de SMS. Cada gel foi feito aquecendo-se a mistura para 150°C a fim de dissolver os componentes, seguido de resfriamento a temperatura ambiente a fim de definir o gel. Todos os quatro óleos formaram géis fortes. A Fig. 4 mostra as tensões de elasticidade medidas dos géis resultantes, mostrando o efeito da variação de óleo.

Observa-se que a força do gel aumenta na ordem Sebo < Canola < Soja < Linhaça.

Exemplo 9

Diversos produtos de emulsão de carne foram preparados
5 incorporando os organogéis preparados de óleos vegetais líquidos. Eles foram comparados com o mesmo sistema de emulsão de carne usando gordura de carne convencional e gordura de carne fundida. Foram preparados exemplos comparativos adicionais usando organogéis de gordura de carne convencional e gordura de carne fundida no mesmo sistema de emulsão. As amostras foram
10 cozidas a taxas de aquecimento diferentes para se avaliarem as propriedades. O método adotado foi o seguinte.

Cortes de carne magra foram picados em um cortador silencioso por um curto período de tempo a fim de abrir a estrutura e aumentar a área de superfície da carne. Isto foi seguido pela adição de 2% de sal e 0,25% de
15 polifosfato que auxilia a extrair diversas proteínas da carne. Isto também foi feito enquanto a carne era picada. Isto foi seguido por alguns minutos de interrupção a fim de dar tempo para a extração da proteína. Em seguida, a gordura animal e/ou o óleo vegetal foi adicionado e triturado em alta velocidade definida para reduzir o tamanho das partículas de gordura/óleo. Nos produtos
20 produzidos neste caso, a gordura animal e/ou os óleos vegetais foram adicionados à carne magra (normalmente contendo de 5-10% de gordura) a fim de se obter o nível de gordura/óleo alvo na emulsão de carne final. A gordura da carne e os óleos vegetais foram usados em seu estado nativo ou preparados como oleogéis de etilcelulose e adicionados ao produto. A emulsão
25 de carne foi então cortada até atingir a textura homogênea desejada. Os produtos descritos foram formados em salsichas de aproximadamente 25 mm de diâmetro e cozidos em invólucros de plástico colocados em banho-maria e

processados a uma taxa de aquecimento lenta (0,5°C/min) e rápida (3,7°C/min) até 72°C.

Os oleogéis usados neste Exemplo foram preparados de gordura de carne regular, gordura de carne fundida, óleo de canola, óleo de soja e de
5 linhaça por aquecimento de uma solução de 85% de gordura/óleo, 10% de ETHOCEL 100cp e 5% de Monoestearato de sorbitano (Span 60) de 180°C até 190°C para dissolver todos os ingredientes e produzir uma massa uniforme. Isto foi seguido pelo resfriamento e endurecimento dos géis que posteriormente foram adicionados a um picador e incorporados à emulsão de carne.

10 O fluido separado das emulsões durante o cozimento (perda de cozimento) foi medido, após o resfriamento em banho frio por 5 min, e é expresso à taxa de líquido expelido (g) para o peso de massa crua (perda percentual). As amostras foram mantidas em um resfriador a 5°C durante a noite de modo que a gordura / óleo flutuassem para a superfície e pudessem
15 ser determinados separadamente.

A análise da textura das emulsões cozidas foi feita da seguinte forma. Após um armazenamento por uma noite (a 5°C), foi feito um teste de análise de perfil de textura (Bourne, 1978. *Food Technology*, 32:62–66). Resumidamente, as amostras de carne cozida (16 mm de diâmetro, 10 mm de altura) foram
20 comprimidas duas vezes para 75% da sua altura original por um analisador de textura a uma velocidade cruzada de 1,5 mm/s. Os parâmetros determinados (dureza, elasticidade, coesão, mastigabilidade, e gomosidade) foram calculados automaticamente por computador anexado ao analisador. Os resultados foram resumidos na Fig. 3, como se segue:

- 25 T1 – Gordura de carne aquecida a 0.5°C/min
T2 – Gordura de carne aquecida a 3.7°C/min
T3 – Organogel de gordura de carne aquecido a 0.5°C/min
T4 – Organogel de gordura de carne aquecido a 3.7°C/min

- T5 – Óleo de canola aquecido a 0.5°C/min
- T6 – Óleo de canola aquecido a 3.7°C/min
- T7 – Organogel de óleo de canola aquecido a 0.5°C/min
- T8 – Organogel de óleo de canola aquecido a 3.7°C/min
- 5 T9 – Óleo de soja aquecido a 0.5°C/min
- T10 – Óleo de soja aquecido a 3.7°C/min
- T11 – Organogel de óleo de soja aquecido a 0.5°C/min
- T12 – Organogel de óleo de soja aquecido a 3.7°C/min
- T13 – Óleo de linhaça aquecido a 0.5°C/min
- 10 T14 – Óleo de linhaça aquecido a 3.7°C/min
- T15 – Organogel de óleo de linhaça aquecido a 0.5°C/min
- T16 – Organogel de óleo de linhaça aquecido a 3.7°C/min
- T17 – Gordura de carne fundida aquecida a 0.5°C/min
- T18 – Gordura de carne fundida aquecida a 3.7°C/min
- 15 T19 – Organogel de gordura de carne fundida aquecido a 0.5°C/min
- T20 – Organogel de gordura de carne fundida aquecido a 3.7°C/min

Observa-se que, quando a gordura de carne tradicional foi usada para formar um organogel, os valores de dureza do produto de carne resultante aumentaram, tanto na gordura de carne nativa quanto na gordura de carne

20 fundida. Entretanto, os organogéis preparados de óleos vegetais resultaram em exatamente no efeito oposto. A redução na dureza foi entre 30 e 50% o que é muito diferente e implica em diferentes interações entre os organogéis de óleo vegetal e o sistema de matriz da carne. Após esta redução, os valores de dureza ficaram no mesmo nível da emulsão de carne convencional preparada

25 com gordura de carne. Resultados similares são exibidos para a elasticidade, coesão, mastigabilidade e gomosidade medidas das formulações. Assim, usar uma tecnologia nova de organogel deve ser atraente tanto para processadores quanto para consumidores.

A dureza do produto da gordura de carne convencional não foi afetada pela taxa de aquecimento. O aumento da taxa de aquecimento resultou em uma perda de cozimento na massa de carne convencional finamente picada. No geral, a perda de cozimento consistiu somente da umidade (ou seja, nenhuma perda de gordura) nestes produtos de 25% de gordura/óleo, indicando uma boa capacidade de retenção de gordura (ou seja, emulsões de carne estáveis). Quando a gordura de carne foi preparada como um organogel, a mesma tendência foi observada para a perda de cozimento. Entretanto, para os óleos vegetais (canola, soja e linhaça) e gordura de carne fundida (gordura aquecida e separada do tecido), foi observado o efeito oposto; ou seja, os tratamentos de organogel mostraram perdas de líquidos maiores comparadas com o uso de óleos na forma nativa. Isto indica interações diferentes dos organogéis dentro da matriz de proteína, mas em qualquer caso, o nível de aproximadamente 1% de perda de cozimento nos tratamentos de organogel encontra-se dentro do nível aceitável para a indústria de carne.

No geral, o conceito de uso de organogéis em um sistema de carne é novo e o fato de os organogéis afetarem a dureza assim como a retenção de líquido, independente da taxa de aquecimento, é uma grande promessa para os processadores de carne assim como para os consumidores. Também é importante mencionar que o organogel preparado da gordura de carne fundida tinha comportamento semelhante dos três óleos vegetais (mostrando a mesma tendência na textura e perda de cozimento) e não da gordura de carne nativa.

A presente invenção fornece métodos novos de preparo de géis de polímero anidro contendo as propriedades exigidas para o uso em um produto alimentar. Os géis de polímero podem ser usados em diversas aplicações para substituírem as gorduras prejudiciais à saúde na alimentação, evitar a migração do óleo em produtos alimentares e aumentar a estabilidade em diversas

condições. Os produtos alimentares da presente invenção mostram resistência aumentada para desafios térmicos, químicos e físicos.

As concretizações acima foram descritas como forma de exemplo somente. Muitas outras concretizações dentro do escopo das reivindicações
5 aqui descritas serão aparentes para um leitor versado na técnica.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição alimentar compreendendo um ou mais carboidratos, proteínas, fibras dietéticas ou suas misturas, CARACTERIZADO pela dita composição alimentar compreender, adicionalmente, um oleogel comestível que compreende um óleo, etilcelulose e um surfactante.

2. Composição alimentar de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADA pelo dito oleogel ter uma temperatura de gelificação de aproximadamente 40°C a 90°C.

3. Composição alimentar de acordo com as reivindicações 1 e 2 , CARACTERIZADA pelo dito óleo ser selecionado de um grupo consistindo de óleo 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 alga, óleo de palma, óleo de estearina de palma, oleína de palma, oleína de caroço de palma, óleo de soja, girassol, canola, cártamo altamente oleico, oleína de caroço de palma hidrogenada, estearina de palma hidrogenada, óleos totalmente hidrogenados de soja /canola/algodão, óleo de girassol altamente esteárico, óleo enzimática e quimicamente interesterificados , óleo de manteiga, óleo de abacate, óleo de amêndoa, óleo de coco, e óleo de algodão .

4. Composição alimentar de acordo com a reivindicação 3, CARACTERIZADO pelo óleo ser óleo de soja ou milho.

5. Composição alimentar de acordo com as reivindicações 1 a 4, CARACTERIZADA pelo dito agente tensoativo ser selecionado de um grupo consistindo de monooleato de poliexietileno de sorbitano (Tween 80), Monoestearato de poliexetileno de sorbitano (Tween 60), Monooleato de sorbitano (SMO ou Span 80), Monoestearato de sorbitano (SMS ou Span 60), Monooleato de glicerilo(GMO), Monoestearato de glicerilo (GMS), Monopalmitato de glicerilo(GMP), Éster de poligliceril do ácido láurico – poligliceril de polilaurato (PGPL), Éster de poligliceril do ácido esteárico- poliestearato de poligliceril (PGPS), Éster de poligliceril de ácido oleico (PGPO)- Polioletato de poligliceril (PGPO), e Éster de poligliceril de ácido ricinoleico

(PGPR)- Poliricinoleato de poligliceril (PGPR).

6. Composição alimentar de acordo com a reivindicação 5, CARACTERIZADA pelo agente tensoativo é selecionado de um grupo que consiste de SMS, GMS, SMO, GMO, PGPL.

7. Composição alimentar de acordo com a reivindicação 5, CARACTERIZADA pelo agente tensoativo ser selecionado do grupo que consiste de SMO e GMO.

8. Composição alimentar de acordo com a reivindicação 5, CARACTERIZADA pelo agente tensoativo ser SMS.

9. Composição alimentar de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADA por em que o dito agente tensoativo ser um éster de um ácido graxo saturado C12-C24 com um álcool tendo quatro ou mais grupos de hidroxila.

10. Composição alimentar de acordo com as reivindicações de 1 a 9, CARACTERIZADA pela proporção etilcelulose-para-surfactante no referido oleogel varia de 10:1 a 1:1 p/p.

11. Composição alimentar de acordo com as reivindicações de 1 a 10, CARACTERIZADA por compreender uma carne.

12. Composição alimentar de acordo com a reivindicação 11, CARACTERIZADO por ser um produto de carne moída ou um produto de emulsão de carne.

13. Método de preparação de composição alimentar de acordo com as reivindicações de 1 a 12, CARACTERIZADO por tal método compreender:

a) preparar uma mistura de etilcelulose de grau alimentar e um óleo comestível;

b) adicionar um agente tensoativo à mistura de etilcelulose e óleo;

c) aquecer a mistura de etilcelulose/óleo/ agente tensoativo a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea de etilcelulose com a mistura, e

d) deixar a mistura esfriar e, desse modo, formar o referido

oleogel.

e) Misturar o referido oleogel com um ou mais carboidratos, proteínas, fibras dietéticas ou suas misturas.