



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102020002731-0 A2



(22) Data do Depósito: 08/02/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 17/08/2021

(54) Título: OLEOGÉIS DE BASE POLIMÉRICA E USO

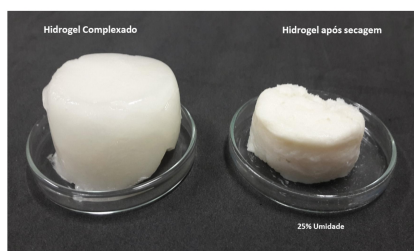
(51) Int. Cl.: A23G 1/38; A23D 7/04; A23D 7/005.

(52) CPC: A23G 1/38; A23D 7/04; A23D 7/005.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP.

(72) Inventor(es): MIRIAM DUPAS HUBINGER; ANDRÉS SILVESTRE GALLEGOS SOTO; RENATA SANTOS RABELO; PRISCILLA EFRAIM.

(57) Resumo: OLEOGÉIS DE BASE POLIMÉRICA E USO. A presente invenção se refere a oleogéis de base polimérica do tipo emulsão como substitutos parciais da gordura de cacau convencionalmente adicionada em formulações de chocolate amargo (70% cacau). A presente invenção tem aplicação no ramo alimentício, farmacêutico e cosmético.



OLEOGÉIS DE BASE POLIMÉRICA E USO**Campo da invenção**

[1] A presente invenção se refere a oleogéis de base polimérica do tipo emulsão como substitutos parciais da gordura de cacau convencionalmente adicionada em formulações de chocolate amargo (70% cacau).

[2] A presente invenção tem aplicação no ramo alimentício, farmacêutico e cosmético.

Fundamentos da invenção

[3] Diferentes estratégias para estruturação de óleos insaturados, visando à substituição de gorduras saturadas em alimentos têm sido publicadas. Porém, a aplicação desses sistemas na produção de chocolates é especialmente desafiadora, tendo em vista que para reduzir o teor de gordura neste produto é necessário encontrar soluções tecnológicas inovadoras para estabelecer uma formulação com frações adequadas entre os ingredientes e que permitam a obtenção de um produto palatável, com propriedades características e que atendam a legislação brasileira que requer no mínimo 25% (g/100 g) de sólidos totais de cacau na composição final. Frisamos ainda, que cerca de 30% da formulação de um chocolate amargo é gordura de cacau, e que este é o ingrediente mais caro na formulação deste produto. A elaboração e aplicação do substituto de gordura que foi desenvolvido neste invento teve como base o uso de polissacarídeos como estruturantes de óleo insaturados (óleo de canola), o que propiciou a obtenção de uma massa de chocolate com frações de volume sólido e propriedades de fluxo adequadas à produção de barras de chocolate na formulação de 70% cacau.

[4] O artigo científico de Da Silva *et al* (2019) intitulado "Fat replacement by oleogel rich in oleic acid and its impact on the technological, nutritional, oxidative, and sensory properties of Bologna-typesausages" descreve a

produção de linguiças do tipo Bolonha com 25, 50, 75 e 100% de substituição da gordura dorsal de porco por oleogel feito com pele de porco, água e óleo de girassol oleico (HOSO) (1,5, 1,5: 1). As propriedades tecnológicas, nutricionais, oxidativas e sensoriais foram avaliadas. A estabilidade da emulsão aumentou e a perda de cozimento diminuiu com o aumento da reposição de gordura nas costas do porco pelo oleogel. A reformulação aumentou a proporção de ácido oleico na fração lipídica em até 20% e diminuiu a proporção de ácido linoléico em até 10%, sem alterações na estabilidade oxidativa. A aceitação e o perfil sensorial das amostras não foram afetados pela substituição de oleogel em até 50% da gordura dorsal da carne de porco. Assim, os resultados mostraram que é possível produzir salsichas do tipo Bolonha com gordura reduzida (aproximadamente 16% de gordura, aproximadamente 29% de redução), colesterol (40 mg, aproximadamente 10% de redução) e valor energético (aproximadamente 210kcal / 100 g, aproximadamente 21% de redução) e com perfil lipídico mais saudável usando oleogel da HOSO. Contudo, a aceitação e o perfil sensorial das linguiças foram alterados pela substituição de oleogel acima de 50% da gordura dorsal da carne de porco. Além disso, apenas a substituição de 100% da gordura de porco por oleogel apresentou diferenças significativas no teor protéico do produto final. Este tipo de oleogel só pode ser aplicado em embutidos cárneos e em alimentos de origem animal que mantenham um perfil sensorial próximo ao dos ingredientes do oleogel.

[5] Diferentemente, a presente invenção utiliza matérias-primas para estruturar óleos líquidos são polímeros, especificamente, carboidratos hidrofílicos. Estes polímeros não têm capacidade para gelificar óleos de forma direta. Dessa forma, a estruturação é considerada um método de oleogelação indireta. O perfil sensorial e de aceitação não foram afetados pela substituição de oleogel em até 80% da manteiga de cacau no chocolate amargo. Pode-se ainda considerar uma substituição

maior da fase gordurosa e explorar sua aplicação em outros tipos de alimentos de origem vegetal e/ou animal. Ainda, com a substituição de 80% da fase gordurosa no chocolate se obteve um aumento no teor proteico. Além disso a redução de gordura total foi maior (4,7%) usando menos oleogel na substituição de gordura.

[6] A revisão de Martins *et al* (2018) intitulado "Edible oleogels: an opportunity for fat replacement in foods" apresenta uma visão geral do uso de estruturantes de qualidade alimentar e de base biológica na produção de oleogéis comestíveis, visando a reposição de gordura e a adaptação de estruturas. São discutidos os mecanismos de gelificação e as fases oleosas usadas durante a produção de oleogel, bem como as atuais aplicações alimentares e as tendências futuras desse tipo de estrutura. O trabalho discute principalmente os métodos de oleogelação direta e faz referência a métodos de oleogelação indireta, contudo, o trabalho não ressalta a oleogelação de sistemas a base de quitosana, nem as etapas necessárias para estruturar óleos a partir de misturas de carboidratos hidrofílicos. Ainda, apresenta dois tipos de oleogéis aplicados em chocolate, oleogel com resina goma-laca e oleogéis de etilcelulose (CE), obtidos por métodos de oleogelação direta. Estes materiais já são explorados na produção de oleogéis em outros trabalhos, e não representam inovação na área.

[7] Diferentemente, a presente invenção utiliza carboidratos, que possuem caráter hidrofílico e não possuem atividade superficial que os caracterize. Além disso, todos os ingredientes do oleogel desenvolvido na presente invenção são considerados GRAS (Seguro para consumo humano) e com isso, além do setor alimentício, também existe a possibilidade de aplicação dos oleogéis na área farmacêutica e nas indústrias de cosméticos. Ainda, o oleogel do presente invento cumpre com o desafio mencionado no artigo de revisão mencionado acima, quanto à reposição de gordura, e a capacidade de imitar as

características das gorduras, sem percepção do consumidor e mantendo as características sensoriais do produto final (nesse caso o chocolate amargo) com bom desempenho e aceitação sensorial.

[8] O artigo científico de Li et al (2019) intitulado "Cornoil-based oleogels with different gelation mechanisms as novéis cocoa butter alternatives in dark chocolate" demonstra que o oleogel como substituto da gordura é uma estratégia emergente e possui grandes interesses na indústria de alimentos. Os oleogéis estruturados por estearato monoglicerílico (MO), β -sitosterol/lecitina (SO) e etilcelulose (EO) com diferentes mecanismos de gelificação foram avaliados para preparar chocolate à base de oleogel (OGC) com 50% ou 100% de substituição de manteiga de cacau (CB). As propriedades físico-químicas do OGC foram avaliadas por análises reológicas, térmicas, polimorfos de cristais e microscópicas. Os resultados indicaram que o OGC exibia não apenas um comportamento de desbaste por cisalhamento, mas alto grau de insaturação. Para a substituição de 50%, a dureza do chocolate contendo OE foi superior à dos chocolates contendo MO e SO, o que foi atribuído principalmente ao maior teor de gordura sólida do primeiro. Somente o MO poderia substituir o CB 100% por uma aparência sólida. As propriedades térmicas e a forma polimórfica do OGC foram comparáveis ao chocolate preto. A caracterização da microestrutura verificou que três tipos de misturas oleogéis-CB exibiam diferentes estruturas cristalinas. Esses achados demonstram que os oleogéis altamente insaturados podem ser candidatos promissores para reduzir o uso de CB no chocolate. As amostras que tiveram substituição de 100% da manteiga de cacau não são consideradas "chocolate" pela legislação da grande maioria dos países consumidores de chocolate mundiais. Dos materiais testados, apenas a etilcelulose se mostrou promissora para substituição da manteiga de cacau.

[9] Diferentemente, a presente invenção utiliza outras misturas poliméricas a base de carragena e quitosana. As misturas poliméricas foram incorporadas ao óleo de canola, que tem menor teor de gordura saturada. Entre as vantagens das misturas poliméricas, quitosana possui ação antimicrobiana. Para o chocolate, que tem uma vida de prateleira relativamente longa, isso não é tão relevante, mas para outras aplicações, mais perecíveis, pode ser um diferencial importante.

[10] O artigo científico de Pehlivanogluet *al* (2016) intitulado "Oleogels, A Promising Structured Oils For Decreasing Saturated Fatty Acid Concentrations: Production and Food-Based Applications" demonstra que óleos e gorduras são amplamente utilizados nas formulações de alimentos, a fim de melhorar algumas características nutricionais e de qualidade dos produtos alimentícios. As gorduras sólidas produzidas a partir de óleos por processos de hidrogenação, interesterificação e fracionamento são amplamente utilizadas em diferentes gêneros alimentícios para esses fins. Nos últimos anos, aumentou a conscientização do consumidor sobre a relação entre dieta e saúde, o que pode causar preocupação com a gordura sólida, incluindo produtos em termos de alto teor de ácidos graxos saturados e ácidos graxos trans. Portanto, diferentes tentativas foram realizadas para encontrar formas alternativas de produzir gordura sólida com baixo teor de ácidos graxos saturados. Uma das maneiras promissoras é usar oleogéis, estruturando óleos com oleogeladores. Nesta revisão, foram mencionados a história, as matérias-primas e os métodos de produção dos oleogéis e suas funções na qualidade do oleogel. Além disso, estudos relacionados ao uso de oleogel em diferentes produtos foram resumidos e aspectos positivos e negativos do oleogel também foram mencionados. Considerando os resultados dos estudos relacionados, pode-se concluir que os oleogéis podem ser utilizados na formulação de produtos de panificação, sucos para café da manhã, margarinas, chocolates

e produtos derivados de chocolate e alguns dos produtos à base de carne. Desta forma, o documento apresenta uma ampla revisão sobre "oleogeladores" capazes de imobilizar lipídios em estado líquido. Porém, a combinação de materiais utilizada na presente invenção não foi referenciada, nem a técnica de formação de hidrogéis, desidratação e incorporação de óleo utilizada.

[11] Na presente invenção, foi utilizada uma combinação de técnicas de produção de hidrogéis e oleogéis para a obtenção de um produto que permite a redução de gorduras saturadas e a redução de gorduras totais em chocolates e produtos similares. Nenhuma combinação, nem próxima à técnica utilizada foi apresentada nos documentos encontrados até então no estado da técnica.

Breve descrição da invenção

[12] A presente invenção se refere a oleogéis de base polimérica do tipo emulsão como substitutos parciais da gordura de cacau convencionalmente adicionada em formulações de chocolate amargo (70% cacau).

[13] Os oleogéis de base polimérica compreendem carragena e quitosana na proporção mássica de 75:25 do tipo emulsão contendo 20% de óleo de canola e estabilizado com um emulsificante natural, a lecitina de soja.

[14] Os oleogéis podem ser aplicados no setor alimentício, farmacêutico e cosmético.

Breve descrição das figuras

[15] Na Figura 1 apresenta-se a imagem do hidrogel complexado e hidrogel após a secagem.

[16] Na Figura 2 apresenta-se a imagem do oleogel polimérico CHI:CR2 contendo 20% de óleo de canola.

[17] Na figura 3 apresenta-se a imagem visual do chocolate controle e o chocolate contendo oleogel na formulação.

[18] Na figura 4 apresenta-se as etapas para a produção

do oleogel.

[19] Na Figura 5 apresenta-se as etapas do processamento do chocolate amargo.

[20] Na Figura 6 apresenta-se a micrografia óptica dos oleogéis Quitosana: Carragena (na proporção de polímero 75:25) contendo 20% p / p de óleo de canola.

[21] Na Figura 7 apresenta-se a micrografia óptica dos chocolates: Superfície (A, C); Corte transversal (B, D) em três aumentos diferentes 500 x (1), 1500 x (2) e 2500 x (3). apresenta-se a micrografia óptica dos chocolates formulados com oleogel.

Descrição detalhada da invenção

[22] A presente invenção se refere a oleogéis de base polimérica do tipo emulsão como substitutos parciais da gordura de cacau convencionalmente adicionada em formulações de chocolate amargo (70% cacau).

[23] A presente invenção se refere a oleogéis de base polimérica (carragena: quitosana na proporção mássica de 75:25) do tipo emulsão (contendo 20% de óleo de canola e estabilizado com um emulsificante natural, a lecitina de soja).

[24] O processo de produção dos oleogéis seguiu as seguintes etapas:

Etapa 1. Produção de Hidrogéis:

[25] Foi selecionada a proporção mássica com melhores resultados na caracterização da microestrutura, estabilidade, reologia, umidade e atividade de água para o desenvolvimento do oleogel.

Etapa 2. Produção de Oleogel:

[26] Usando os complexos de hidrogéis na proporção mássica selecionada, na segunda etapa da presente invenção, foram produzidos oleogéis do tipo emulsão com três diferentes proporções de óleo de canola na fase oleosa do sistema.

Caracterizaram-se a microestrutura, estabilidade, absorção de óleo, reologia, umidade e atividade de água de cada sistema.

Etapa 3. Aplicação de oleogel em Chocolate:

[27] Nesta etapa foi selecionado o oleogel com os melhores resultados na caracterização (principalmente da estabilidade), para substituição parcial da manteiga de cacau na produção de barras de chocolate amargo 70% cacau. A caracterização consistiu na análise de estabilidade ao armazenamento e dos fatores que podem influenciar na qualidade do produto final (microestrutura, cor, textura, reologia, dureza, ponto de fusão e análise sensorial) comparado com um chocolate controle (sem oleogel).

Preparação de soluções poliméricas

[28] As soluções poliméricas de carragena foram preparadas mantendo uma concentração de 2% m / v em água Milli-Q. A quitosana foi dispersa em solução de ácido acético (HAc) (2% v / v) ajustando o pH das soluções para 3,5. As soluções foram previamente aquecidas a 80° C com agitação durante 30 min e depois desse tempo, resfriadas à temperatura ambiente para obter uma solução límpida e homogênea. Após o preparo, todas as soluções foram deixadas à temperatura ambiente sob agitação constante (300 rpm) durante 12 horas para assegurar a completa hidratação dos biopolímeros.

Formação do Complexo (Hidrogel)

[29] A formação dos complexos de hidrogéis foi realizada em um béquer encamisado. As soluções de quitosana foram diluídas e misturadas em conjunto com as soluções CR2, respectivamente (**Tabela 1**), para obter um complexo nas proporções 75:25, 50:50 e 25:75 massa/massa na fase aquosa. As amostras foram aquecidas até 80 °C durante os processos para reduzir a viscosidade e melhorar a mistura e obter uma solução mais cristalina. A homogeneização foi feita por 10 min à 18.000

rpm, seguida de um resfriamento rápido em banho de gelo. As amostras seguiram para a etapa de secagem realizada a 70 °C por 48 horas em estufa com circulação de ar ou até atingir uma umidade final de 25% base úmida e armazenadas por 12 horas em uma câmara a temperatura controlada ($24 \pm 1^\circ\text{C}$) (**Figura 1**)

Tabela 1. Proporções mássicas usadas para a formulação dos complexos poliméricos

Proporção Mássica Do Polímero		
	Catiônico (+)	Aniônico (-)
		CR2
CHI	7	25
	5	
	5	50
	0	
	2	75
	5	

Quitosana (CH)), ι-Carragena (CR2)

Produção do Oleogel tipo emulsão

[30] Para a produção do oleogel (**Figura 4**), foi selecionado o hidrogel complexado com 25% de quitosana na proporção mássica. Os oleogéis do tipo emulsão foram preparados por homogeneização de óleo de canola e solução de complexo com 25% base úmida para obter apropriadamente razões de 80:20, 50:50 e 20:80 complexos/ óleo (massa / massa). Inicialmente, os complexos de CHI: CR2 foram previamente aquecidos a 60 °C usando um béquer encamisado ligado a um banho MA 126 / BD (Marconi Ltda, Brasil) para reduzir a viscosidade e melhorar a mistura. Depois disso, o óleo de canola (CO) contendo 1% de lecitina do peso final da formulação, foi adicionado gradualmente e homogeneizado durante 2 min à 18.000 rpm usando um rotor estator UltraTurrax IKA® T18B (IKA-WerkeGmbH & Co. KG, Alemanha). Posteriormente, as emulsões foram armazenadas em câmara à temperatura controlada a $24 \pm 1^\circ\text{C}$ (**Figura 2**). A partir de então foram caracterizadas e/ou empregadas na formulação do chocolate

Seleção do oleogel

[31] A primeira etapa do desenvolvimento da presente invenção consistiu na produção dos oleogéis poliméricos complexados com quitosana e sua caracterização (microestrutura, estabilidade, reologia, umidade e A_w). Foi selecionado o oleogel 20:80 óleo: complexo considerado com as melhores características, principalmente de estabilidade, para substituição parcial da manteiga de cacau na produção de barras de chocolate amargo 70% cacau.

Formulação de Chocolate

[32] Foram produzidos chocolates do tipo amargo, sem a presença de leite, o que permite uma avaliação da influência da mistura binária, manteiga de cacau e oleogel, sem a interferência da gordura própria do leite. A formulação de chocolate foi concebida para um chocolate amargo com 70% cacau (**Tabela 2**). Também foram realizadas formulações substituindo parcialmente 80% da fração de manteiga de cacau na formulação pelo oleogel polimérico do tipo emulsão. As formulações estavam de acordo com os limites estabelecidos pela Resolução nº 264, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2005), segundo a qual por definição, os chocolates, devem conter na composição final, no mínimo, 25% (g/100 g) de sólidos totais de cacau (**Figura 3**).

Tabela 2. Formulações de chocolate controle (F1) e com oleogel (F2)

Ingrediente	F1 CCON (%)	F2 COLG (%)
Açúcar	29,5	29,5
Lícor de Cacau	60	60
Manteiga de Cacau	10	2
Lecitina de Soja	0,5	0,5
Oleogel 20% (CO)		8
Complexo	-	6,4
Óleo de canola	-	1,6
	100	100

Teor de lipídios	40	33,6
Redução lipídica	0	16
<hr/>		
Porcentuais massas/massas		

Produção de Chocolate

[33] Para a produção do chocolate foram utilizadas as metodologias descritas por AFOAKWA et al. (2007), GRUNENVALDT (2009) e OLIVEIRA (2013) com algumas modificações, como se apresenta no fluxograma da **Figura 5**.

COMPLEXOS POLIMÉRICOS E OLEOGEL

Microscopia óptica do oleogel

[34] A estrutura interna dos oleogéis é mostrada na **Figura 6**, onde a micrografia a 10x e 40x corresponde à imagem do oleogel contendo 20% de óleo (foi o mais estável), e são representativos de todos os pontos analisados na amostra. O resultado das imagens mostra o aprisionamento do óleo nos diferentes sistemas. As estruturas apresentadas podem ser relacionadas para determinar o comportamento do óleo nos diferentes complexos.

Estabilidade (Complexo e Oleogel)

[35] Foi observado uma relação direta entre a concentração do polímero CHI na estabilidade do complexo. Por outro lado, uma concentração maior de complexo CHI:CR2 reduz a perda de óleo no sistema, isso pode ser observado na **tabela 3**.

Tabela 3. Características da estabilidade do complexo de hidrogel, e do Oleogel após 30 dias de armazenamento

Hidrogel Complexo	Estabilidade* (%)		
	75:25	50:50	25:75
CHI: CR2	18,38 ± 4,07 ^b	52,80 ± 3,36 ^b	99,28 ± 0,43 ^a
Oleogel	Estabilidade** (%)		
	80% CO	50% CO	20% CO
CHI: CR2	25,48 ± 2,84 ^a	88,51 ± 1,81 ^a	99,83 ± 0,14 ^a

* Proporção polimérica no complexo de hidrogel
 ** Porcentagem de óleo no oleogel
 Letras diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) na mesma coluna

Medições reológicas (Complexos e oleogel)

[36] Todos os modelos apresentaram altas correlações ($R^2 > 98\%$). Observou-se uma relação dependente das proporções dos polímeros, à medida que aumenta a concentração de CHI no complexo, também aumenta o valor de n . Tanto o complexo de hidrogel quanto o oleogel CHI: CR2 na proporção de 25:75 apresentaram o n menor, indicando um comportamento pseudoplástico típico nos sistemas alimentares. Por outro lado, uma relação inversa pode ser observada em todos os testes, indicando que quanto mais próximo o comportamento de um fluido newtoniano ($n = 1$), menor o índice de consistência (K).

Tabela 4. Parâmetros reológicos (Lei da Potência) de soluções poliméricas (2%), Hidrogéis complexados Quitosana (CHI) em diferentes proporções e oleogel tipo emulsão (20% de óleo).

Hidrogéis complexados	K	N	R² (%)
CHI: CR2 75:25	0,723 ± 0,185 ^b	0,776 ± 0,047 ^a	99,92
CHI: CR2 50:50	3,915 ± 0,195 ^b	0,434 ± 0,003 ^b	99,86
CHI: CR2 25:75	49,835 ± 9,415 ^a	0,240 ± 0,004 ^c	99,67
Oleogel	K	N	R² (%)
CHI: CR2 25:75	21,036 ± 0,925 ^a	0,246 ± 0,001 ^c	99,90

* Modelo HB: σ_0 : 44,446 Pa,
 Letras diferentes na mesma coluna indicam uma diferença significativa ($p \leq 0,05$) no mesmo ensaio, k : índice de consistência (Pa,sn), n : índice de fluxo,

CHOCOLATE**Cor (Índice de Brancura)**

[37] A tabela 5 apresenta os resultados do Índice de Brancura (WI - Whiteness Index) das Formulações F1:(MC), F2:(MC+OLG). Pode-se observar que o Índice de Brancura não variou de forma significativa, mantendo-se praticamente constante (WI entre 16 e 21) durante o tempo avaliado, para todas as formulações analisadas conforme já mencionado ao longo dos 60 dias, apesar da detecção visual de pontos brancos aos 30 e 45 dias ou aspecto de mármore na superfície do chocolate aos 60 dias de armazenamento.

Tabela 5. Índice de Brancura das amostras de chocolate após os tempos de armazenamento a $24 \pm 1^\circ\text{C}$.

Tempo (Dias)	CHOCOLATE	
	CCON	COLG
1	17,18 \pm 0,18 ^{cA}	16,74 \pm 0,43 ^{ba}
15	18,31 \pm 0,99 ^{cA}	18,94 \pm 0,83 ^{abA}
30	18,84 \pm 0,54 ^{bcA}	19,27 \pm 0,45 ^{abA}
45	20,26 \pm 0,54 ^{abA}	19,36 \pm 0,51 ^{aA}
60	20,67 \pm 0,89 ^{aA}	20,78 \pm 0,57 ^{aA}

Letras minúsculas indicam diferença significativa ($p < 0,05$) na mesma coluna nos diferentes tempos de armazenamento
 Letras maiúsculas indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre tratamentos

Microestrutura

[38] Foram feitas imagens das barras dos chocolates, cortadas em quadrados de 20 mm por 20 mm para análise. A Figura 7, mostra as da superfície e corte transversal dos dois chocolates formulados em três aumentos diferentes 500 x, 1500 x e 2500 x. Nas imagens feitas em 500 x e 1500 x no dia 1 de armazenamento notou-se uma superfície mais irregular para o chocolate formulado com manteiga de cacau, enquanto que o chocolate formulado com oleogel apresentou uma superfície mais

lisa, o que visualmente conferiu maior brilho nas amostras. Com aumentos de 2500 x (A3, C3) foi possível visualizar melhor variações na estrutura formadas da rede cristalina, conexões entre cristais bem e mal definidas formadas. A imagem de corte transversal do chocolate formulado com oleogel (D1, D2, D3) mostrou estruturas aparentemente encapsuladas, que pode estar relacionada com as partículas de oleogel dispersas no chocolate.

Análises reológicas

[39] A importância de conhecer o comportamento reológico do chocolate está diretamente relacionada à influência das condições de processamento, dos ingredientes, do tamanho de partícula dos sólidos, tipo e concentração de emulsificantes e grau de saturação da fase gordurosa, na eficiência de mistura, bombeamento e transporte da massa durante o processamento (AFOAKWA; et al., 2007).

Tabela 6. Limite de escoamento (τ_{CA}) e viscosidade plástica (μ_{CA}) das barras de chocolate controle (CCON) e de chocolate com oleogel (COLG) obtidos pelo modelo de Casson

Tempos	τ_{CA} Limite de escoamento (Pa)		μ_{CA} viscosidade plástica (Pa.s)	
	CCON	COLG	CCON	COLG
Dia 1	2,246 ± 0,149 ^{bB}	6,263 ± 0,863 ^{aA}	1,952 ± 0,007 ^{aB}	3,064 ± 0,274 ^{aA}
Dia 15	2,130 ± 0,027 ^{bB}	5,644 ± 0,732 ^{aA}	1,838 ± 0,081 ^{abB}	2,920 ± 0,093 ^{aA}
Dia 30	2,014 ± 0,026 ^{bB}	5,075 ± 0,289 ^{abA}	1,737 ± ,095 ^{bcB}	3,096 ± 0,047 ^{aA}
Dia 45	1,927 ± 0,002 ^{bB}	4,890 ± 0,705 ^{abA}	1,685 ± 0,007 ^{bcB}	2,881 ± 0,329 ^{aA}
Dia 60	3,185 ± 0,511 ^{aA}	3,384 ± 0,053 ^{bA}	1,578 ± 0,104 ^{cB}	2,026 ± 0,070 ^{bA}

Letras minúsculas indicam diferença significativa ($p < 0,05$) na mesma coluna nos diferentes tempos de armazenamento (1, 15, 30, 46 e 60 dias).

Letras maiúsculas indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre formulações CCON e COLG no mesmo tempo de armazenamento.

[40] O limite de escoamento apresentou valores mais altos no chocolate com oleogel que o chocolate controle, sem

diferenças significativas nos diferentes tempos de armazenamento (exceto no dia 60). Por outro lado na viscosidade de Casson, pode-se observar maiores variações no chocolate controle (entre 1,57 e 1,95 Pa.s), se compararmos com o chocolate com oleogel (entre 2,02 e 3,06 Pa.s). Nos dois tratamentos a viscosidade está diminuindo de acordo com o tempo de armazenamento. Comparando os tratamentos, a viscosidade plástica é sempre maior nos chocolates com oleogel do que nos chocolates controle.

[41] O limite de escoamento é afetado pela interação partícula-partícula, a quantidade e área de superfície específica das partículas, emulsificadores e umidade (ASHRAFIE et al., 2014; DO et al., 2007). A tendência observada para o limite de escoamento entre tratamentos pode ser o resultado das mudanças do teor de umidade durante o armazenamento dos chocolates, particularmente nos chocolates com oleogel, que apresentou maiores variações, que podem ser causadas devido ao aumento do conteúdo de sólidos totais juntamente com a redução do 16% da fase gordurosa no chocolate.

[42] O efeito da gordura é proporcionalmente muito maior para a viscosidade plástica do que a tensão de escoamento. Por exemplo, a gordura extra no chocolate controle é adicionada às moléculas de gordura livre e isto faz com que as partículas, quando fluem, se colem. Esta gordura livre tem um grande efeito sobre a lubrificação do fluxo quando ocorre e então a viscosidade plástica diminui (ASHRAFIE et al., 2014). E mesmo com essas diferenças encontradas entre os tratamentos, valores muito semelhantes aos relatados na literatura foram obtidos.

Tensão de Ruptura (snap test)

[43] Na Tabela 7 pode ser observado que os valores de tensão e força foram diminuindo conforme o tempo de armazenamento, nas duas formulações. Para os chocolates controle armazenados por 60 dias os valores variaram de 2,17 a 1,17 kgf/cm² na tensão e de 44,32 a 20,87 N na força de ruptura,

existindo diferença significativa nos diferentes tempos de monitoramento. No caso dos chocolates com oleogel, mesmo os valores diminuindo de 1,95 a 1,46 kgf/cm² e 45,29 a 32,12 N, se observa que não houve diferenças significativa dos 15 aos 60 dias de armazenamento. As diferentes concentrações de manteiga de cacau não mostraram influenciar a resistência mecânica do chocolate nas duas formulações, os valores obtidos coincidem com os reportados por (GRUNENVALDT, 2009) para chocolates com substituição parcial da manteiga de cacau por gordura de cupuaçu (GC), gordura de palma (GP) e gordura de palmiste (GK) na fase gordurosa.

Tabela 7. Tensão de ruptura (kg_f cm⁻²) e força de ruptura (N) das barras de chocolate controle (CCON) e de chocolate com oleogel (COLG)

Tempos	Força de ruptura (N)		Tensão de ruptura (Kg _f cm ⁻²)	
	CCON	CCOLG	CCON	CCOLG
Dia 1	44,32 ± 12,97 ^{aA}	45,29 ± 4,24 ^{aA}	2,17 ± 0,40 ^{aA}	1,95 ± 0,13 ^{aA}
Dia 15	27,84 ± 6,30 ^{bcA}	27,46 ± 4,51 ^{bA}	1,48 ± 0,22 ^{bcA}	1,22 ± 0,13 ^{bA}
Dia 30	25,54 ± 3,96 ^{bcB}	31,68 ± 4,60 ^{bA}	1,40 ± 0,17 ^{bcB}	1,39 ± 0,13 ^{bA}
Dia 45	36,12 ± 12,71 ^{abA}	33,67 ± 6,47 ^{bA}	1,82 ± 0,37 ^{abA}	1,54 ± 0,20 ^{bA}
Dia 60	20,87 ± 5,10 ^{cB}	32,12 ± 7,15 ^{bA}	1,17 ± 0,18 ^{cB}	1,46 ± 0,25 ^{bA}

Diferentes letras minúsculas indicam diferença significativa (p <0,05) na mesma coluna nos diferentes tempos de armazenamento (1, 15, 30, 46 e 60 dias).

Diferentes letras maiúsculas indicam diferença significativa (p <0,05) entre formulações CCON e COLG no mesmo tempo de armazenamento.

Ponto de fusão

[44] Foi estudado o comportamento de fusão das amostras de chocolate controle e chocolate com oleogel ao decorrer do armazenamento (1, 15, 30, 45 e 60 dias) a 24 ± 1°C, o qual permite deduzir sobre características de derretimento na boca deste produto ao ser consumido. Segundo DE CLERCQ et al., (2014), o perfil de derretimento do chocolate amargo deve ter um pico de fusão estreito, levando a um rápido derretimento a 37 ° C (temperatura corporal), produzindo uma sensação de

frescor e sensação de suavidade na boca. Isto é relacionado também ao tipo de forma polimórfica dos cristais formados durante a temperagem.

[45] Na Tabela 8 são apresentados os dados termodinâmicos obtidos por DSC para as duas amostras de chocolate após monitoramento periódico por 60 dias. O chocolate controle apresentou a temperatura de início de cristalização maior no dia 30 (30,83 °C) e menor no dia 60 de armazenamento (27,02 °C), este comportamento é observado também na temperatura máxima de fusão (T_{max}) com valores entre 31,78 e 34,18° C. No entanto, a temperatura final de liquefação e as entalpias se mantiveram constantes ao decorrer do tempo de armazenamento, sem diferenças significativas, com valores médios de 37,42 e 41,82 °C respectivamente.

[46] No chocolate com oleogel se observa uma leve variação dos valores de T_{onset} e T_{max} , porém não há diferença significativa com o tempo. Por outro lado, como esperado, houve variações significativas na temperatura final de liquefação da amostra (T_{end}), com valores T_{end} de 36,81°C no dia 1 e 38,47°C no dia 60 de armazenamento. Pode-se assumir que isto tem relação à composição do chocolate, nesse caso contendo oleogel tipo emulsão produzido a partir do complexo CHI-CR2 com 20% de CO, precisa de maior temperatura para atingir o ponto de fusão final ao longo do armazenamento. notou-se que o valor da entalpia vai aumentando, com diferença significativa, ao decorrer do tempo de armazenamento de 28,33 J/g no dia 1 a 48,65 J/g no dia 60, sendo o último, aquele que apresentou maior estabilidade devido à maior energia absorvida no processo de fusão. O que pode indicar também maior resistência a temperatura e isto pode ser favorável sobretudo para países onde a temperatura climática anual média é acima dos 25°C.

Tabela 8. Visão geral do perfil de fusão do chocolate controle e chocolate com oleogel

CHOCOLATE CONTROLE

Tempo (dias)	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	T _{end} (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J/g)
1	29,73 ± 0,67 ^{abA}	32,79 ± 0,35 ^{bcA}	36,95 ± 0,96 ^{aA}	7,21 ± 1,03 ^{bcA}	40,32 ± 5,53 ^{aA}
15	29,62 ± 2,46 ^{abA}	32,48 ± 0,81 ^{bcA}	36,45 ± 0,78 ^{aA}	6,83 ± 1,69 ^{ca}	45,76 ± 1,47 ^{aA}
30	30,83 ± 1,66 ^{aA}	34,18 ± 0,14 ^{aA}	38,04 ± 0,37 ^{aA}	7,22 ± 1,40 ^{bcA}	37,47 ± 7,22 ^{aA}
45	28,21 ± 0,56 ^{abA}	33,50 ± 0,49 ^{abA}	38,23 ± 0,78 ^{aA}	10,02 ± 0,65 ^{abA}	44,64 ± 3,28 ^{aA}
60	27,02 ± 0,08 ^{ba}	31,78 ± 0,08 ^{ca}	37,43 ± 0,28 ^{aA}	10,41 ± 0,33 ^{aA}	40,94 ± 4,24 ^{aB}
CHOCOLATE OLEOGEL					
Tempo (dias)	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	T _{end} (°C)	ΔT (°C)	ΔH (J/g)
1	29,83 ± 1,56 ^{aA}	33,25 ± 0,24 ^{aA}	36,81 ± 0,59 ^{ba}	8,12 ± 1,15 ^{ba}	28,33 ± 2,54 ^{cb}
15	27,23 ± 0,68 ^{aA}	31,88 ± 0,64 ^{aA}	37,95 ± 0,42 ^{abA}	9,58 ± 0,79 ^{abA}	37,39 ± 2,71 ^{bb}
30	29,72 ± 1,40 ^{aA}	33,08 ± 0,81 ^{aA}	38,15 ± 0,40 ^{abA}	8,43 ± 1,20 ^{ba}	36,17 ± 1,48 ^{ba}
45	28,82 ± 0,23 ^{aA}	33,31 ± 0,07 ^{aA}	38,47 ± 0,46 ^{aA}	9,65 ± 0,31 ^{abA}	38,07 ± 2,14 ^{bb}
60	27,47 ± 0,63 ^{aA}	33,11 ± 1,03 ^{aA}	38,47 ± 0,95 ^{aA}	11,01 ± 0,74 ^{aA}	48,65 ± 1,31 ^{aA}
Diferentes letras minúsculas indicam diferença significativa (p <0,05) na mesma coluna nos diferentes tempos de armazenamento (1, 15, 30, 46 e 60 dias). Diferentes letras maiúsculas indicam diferença significativa (p <0,05) entre formulações CCON e COLG no mesmo tempo de armazenamento.					

[47] De uma maneira geral, pode-se observar um comportamento muito parecido entre o chocolate controle e o chocolate com oleogel, sem que exista diferença significativa nos parâmetros T_{onset}, T_{max}, T_{end}. Essas três temperaturas estão relacionadas ao tipo de cristal e as propriedades de fusão, o que pode ser resultado da estabilização polimórfica dos chocolates.

[48] É interessante notar que os desvio padrão da entalpia de fusão é elevado se comparado com os demais parâmetros. Na

literatura é relatada que dependendo da técnica de cristalização, pode ocorrer uma maior distribuição de formas polimórficas diferentes na matriz de gordura, o que resultaria em estruturas de gordura cristalina menos densa e heterogênea.

REIVINDICAÇÕES

1. Oleogéis de base polimérica **caracterizado por** compreender carragena e quitosana na proporção mássica de 75:25 do tipo emulsão contendo 20% de óleo de canola e estabilizado com um emulsificante natural, a lecitina de soja.
2. Uso de oleogéis, conforme descrito na reivindicação 1, **caracterizado por** aplicado no setor alimentício, farmacêutico e cosmético.

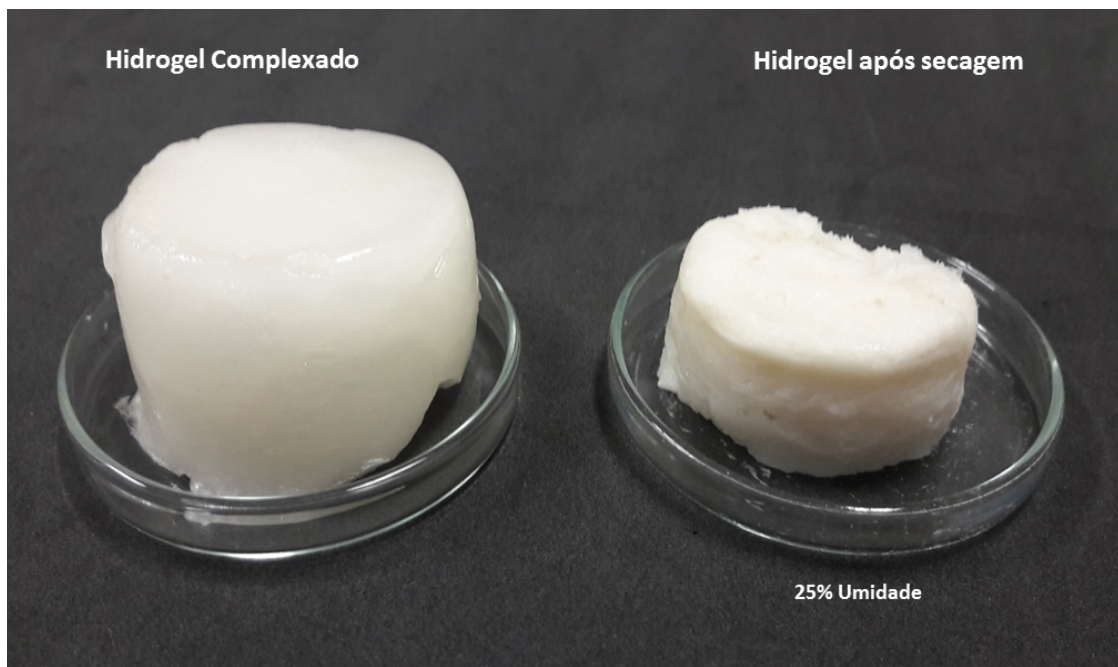


Figura 1



Figura 3

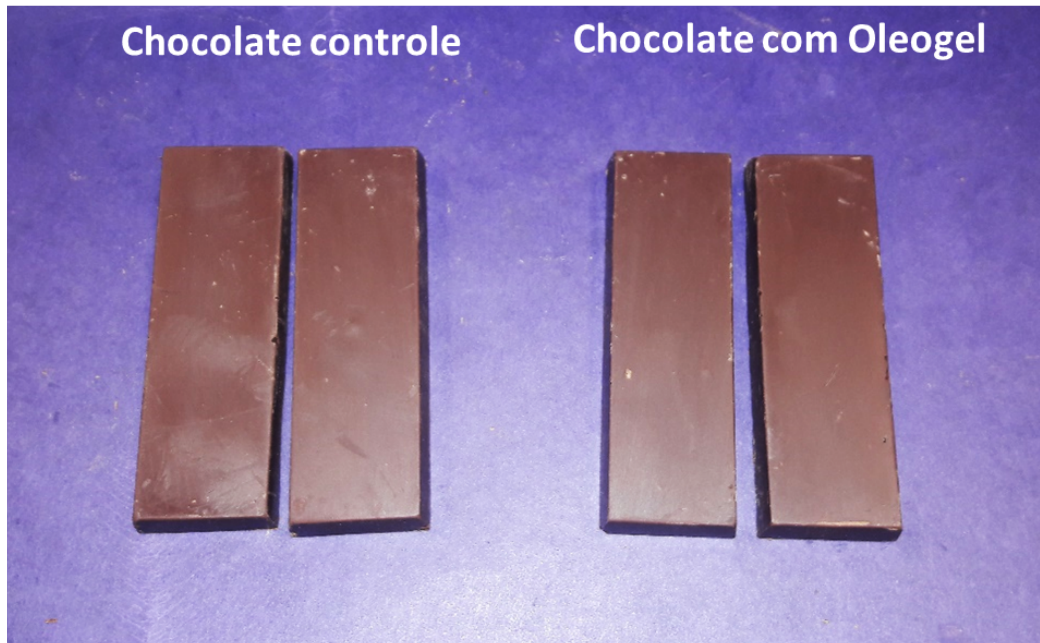


Figura 4

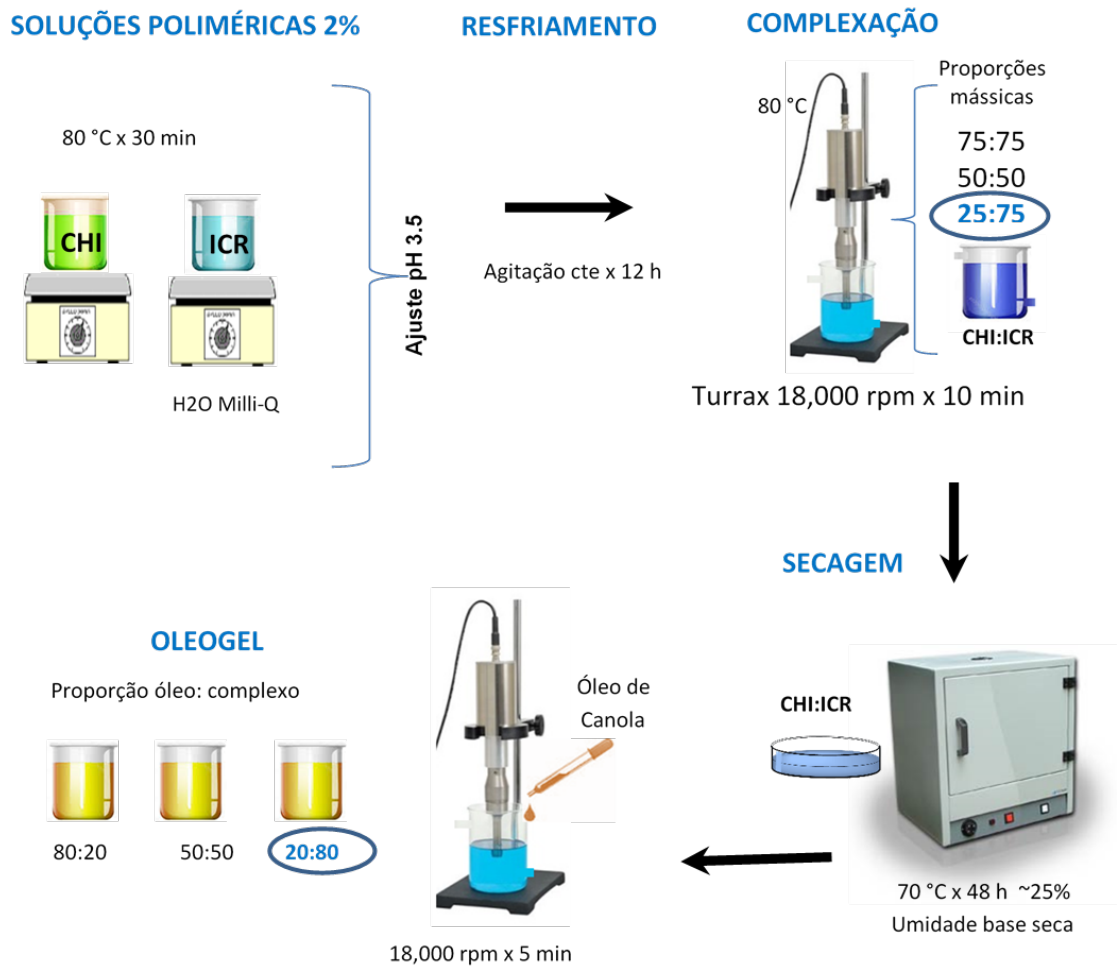


Figura 5

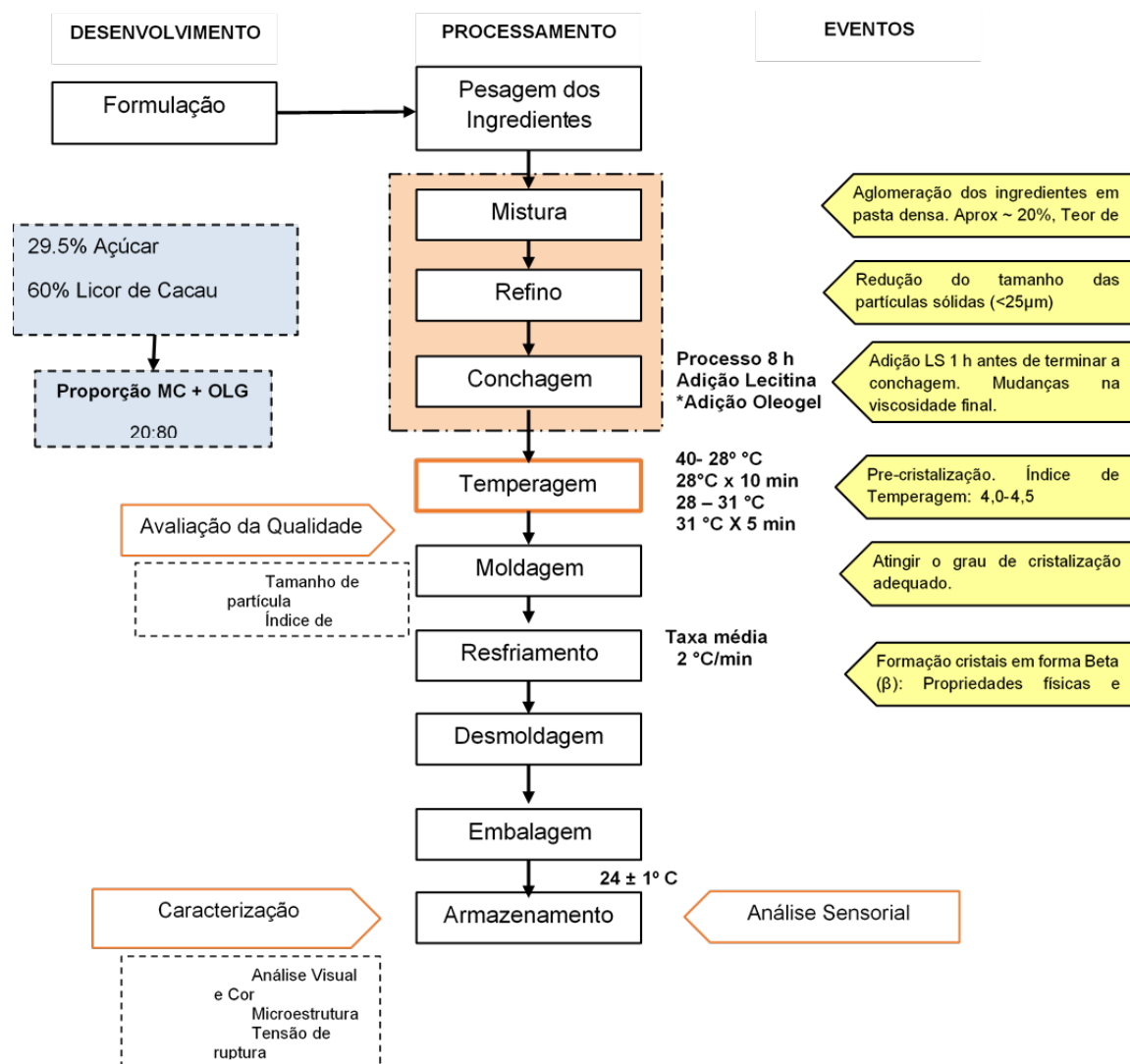


Figura 6

Oleogel CHI: CR2

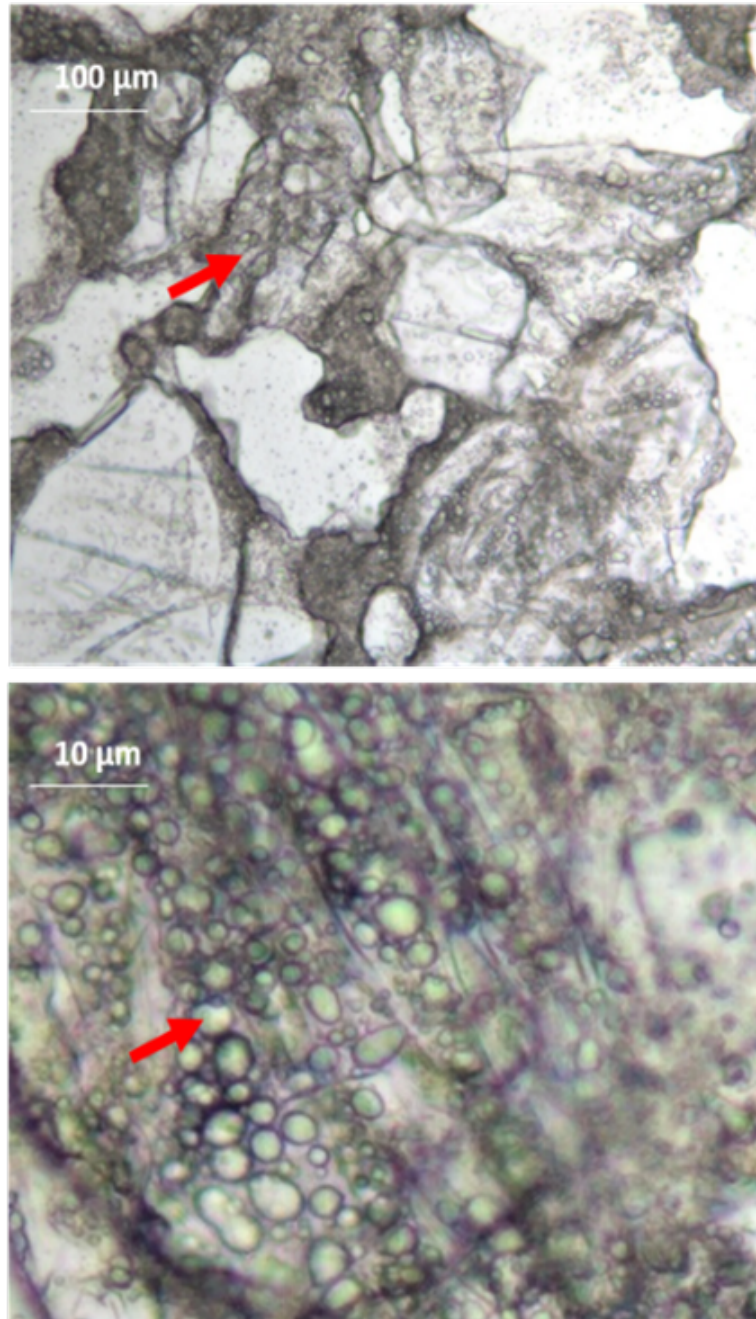
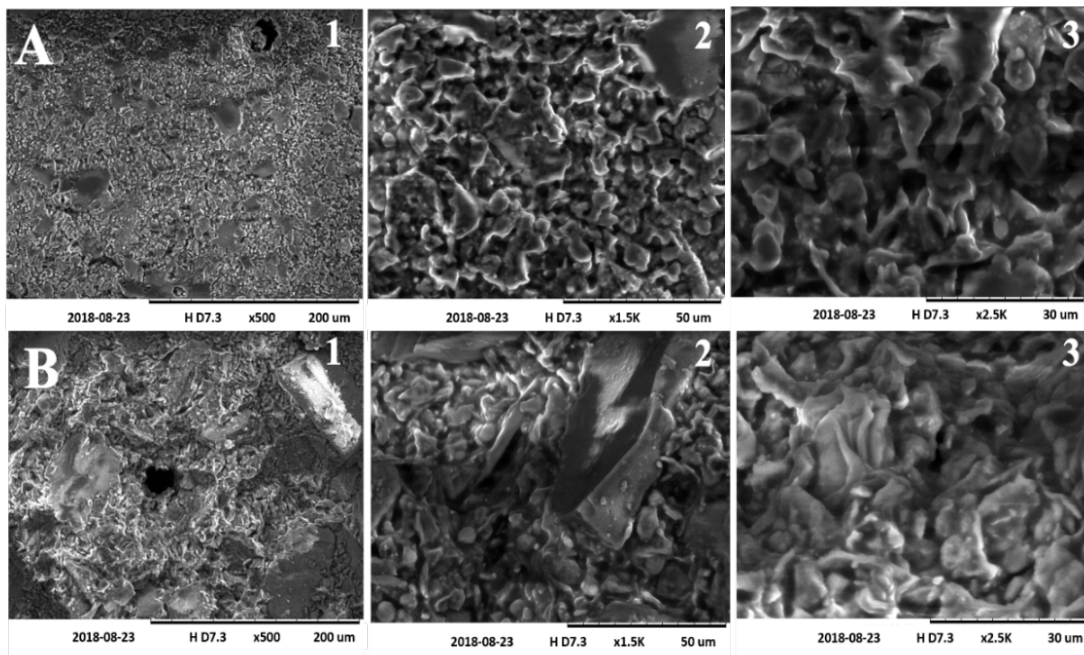


Figura 7

Chocolate CON



Chocolate OLG

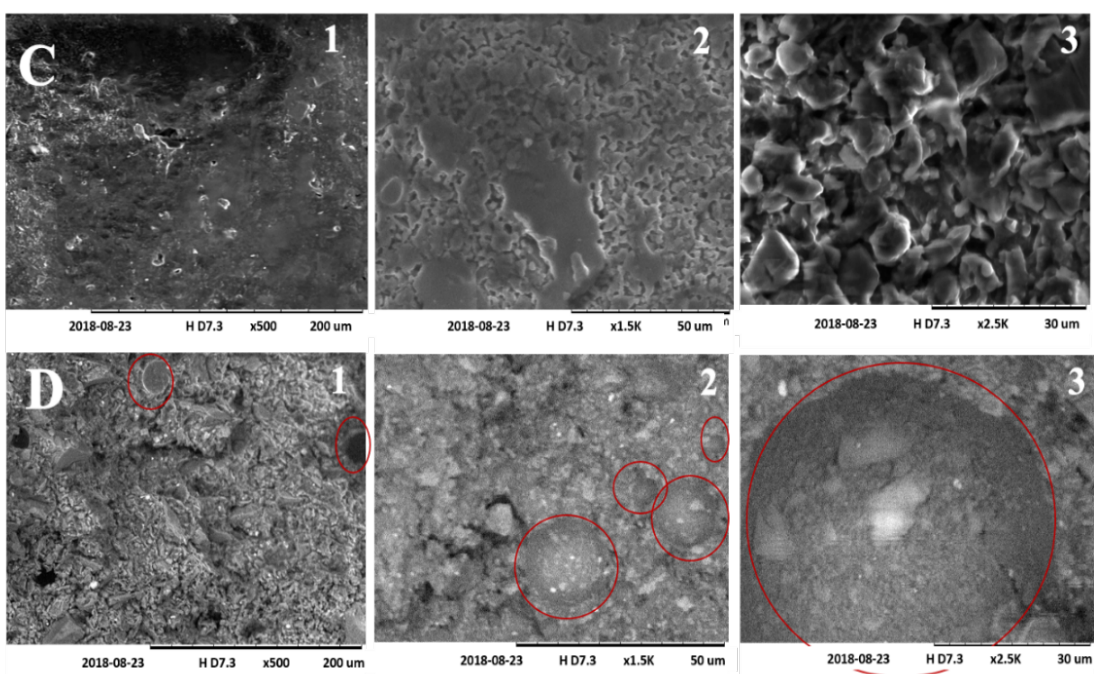


Figura 8

RESUMO

OLEOGÉIS DE BASE POLIMÉRICA E USO

A presente invenção se refere a oleogéis de base polimérica do tipo emulsão como substitutos parciais da gordura de cacau convencionalmente adicionada em formulações de chocolate amargo (70% cacau). A presente invenção tem aplicação no ramo alimentício, farmacêutico e cosmético.