



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

(21) PI 1006289-0 A2



(22) Data do Depósito: 30/03/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 06/10/2020

(54) Título: ESTABILIZANTE DE SAL TARTÁRICO PARA VINHO E MÉTODO PARA ESTABILIZAR VINHO PARA PREVENIR A FORMAÇÃO DE SAL TARTÁRICO

(51) Int. Cl.: C08J 3/12; C08L 1/28; C12H 1/12.

(30) Prioridade Unionista: 31/03/2009 US 61/164,949.

(71) Depositante(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

(72) Inventor(es): BRITTA HUEBNER; ROLAND ADDEN; STEPHANIE PRETESACQUE.

(86) Pedido PCT: PCT US2010029198 de 30/03/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/117783 de 14/10/2010

(85) Data da Fase Nacional: 28/09/2011

(57) Resumo: ESTABILIZANTE DE SAL TARTÁRICO PARA VINHO E MÉTODO PARA ESTABILIZAR VINHO PARA PREVENIR A FORMAÇÃO DE SAL TARTÁRICO A presente invenção refere-se a estabilizante de sal tartárico para vinhos, compreendendo aglomerados de carboximetil-celulose, os quais, na forma seca, dispersam rapidamente, sem a formação de blocos, e refere-se ainda a um método de estabilização de vinho empregando o mesmo.

"ESTABILIZANTE DE SAL TARTÁRICO PARA VINHO E MÉTODO PARA ESTABILIZAR VINHO PARA PREVENIR A FORMAÇÃO DE SAL TARTÁRICO"

Campo da invenção

5 A presente invenção refere-se ao processo para estabilização de vinho.

Antecedentes da invenção

A estabilização do tartárico é um desafio técnico na preparação de vinho. Os cristais de tartarato
10 (tipicamente, bitartarato de potássio ou tartarato de cálcio) desenvolvidos naturalmente nas garrafas de vinho, apesar de não terem gosto e serem seguros para consumo, representam uma preocupação estética e podem ser percebidos incorretamente, como contaminantes, pelos
15 consumidores. Além disso, nos vinhos espumantes/frisantes, os cristais podem causar uma perda excessiva do produto quando as garrafas são abertas.

A Organização Internacional de "La Vigne et Du vin" (OIV) tem aprovado várias rotas para estabilizar o vinho, por
20 exemplo, refrigeração, separação por membrana, eletrodialise, e tecnologias de aditivos. Os aditivos incluem creme de tártaro (tartarato de potássio-hidrogênio), ácido metatartárico, nanoproteínas de leveduras, e carboximetil celulose. O carboximetil
25 celulose (CMC) é um derivado de celulose criado através do tratamento das fibras celulósicas com solução cáustica, seguido por ácido cloroacético, o que resulta em éteres de celulose substituídos com grupos carboximetil.

30 Em 2008, a OIV aprovou o carboximetil celulose (Resolução OENO 2/2008) para estabilização físico-química de vinhos brancos e espumantes/frisantes. Em 2009, a Resolução da OIV OIV/OENO 366/2009 adicionou uma monografia ao "International Oenological Codex". Entre outras coisas, a
35 Resolução OIV/OENO 366/2009 concedeu a adição de CMC na forma de um concentrado para solução em vinho antes do uso. As soluções devem conter pelo menos 3,5% de

carboximetil celulose. Esta declaração acredita-se, se deve aos entendimentos do estado da técnica do tempo em que a dissolução de CMC em pó não ocorre no vinho sem a formação de blocos ou de elevado cisalhamento ser inaceitável.

Como matéria antecedente, a dissolução é frequentemente descrita como um processo com dois fenômenos de sobreposição, dispersão e hidratação. A dispersão refere-se a disseminação de partículas ou grupos de cadeias de polímeros por toda a solução. A hidratação refere-se ao desligamento das cadeias poliméricas e a expansão de seu volume hidrodinâmico (é correspondente elevação da viscosidade). Se a dispersão é pobre, ou se a hidratação alcança a dispersão, o polímero hidratado pode ser um polímero relativamente seco, inchado e isolado, um polímero não-hidratado obtido da solução, formando blocos.

A boa prática de preparo de vinho tem desencorajado historicamente a adição de soluções aquosas ao vinho e, algumas jurisdições tem regulado estritamente quanta água pode ser adicionada ao vinho. Como pode ser apreciado, existe uma relutância visceral entre os fabricantes de vinho em adotar soluções aquosas de CMC. Assim, o que é necessário é um CMC que demonstre a dispersão e a hidratação apropriadas no vinho, quando adicionado como um pó.

Sumário da invenção

Em uma concretização, a presente invenção provê estabilizantes de sal tartárico para vinho, compreendendo aglomerados de carboximetil celulose que, na forma seca, dispersa rapidamente no vinho sem a formação de blocos, e provê também métodos para estabilizar o vinho empregando os mesmos.

Descrição detalhada da invenção

Em uma concretização, a presente invenção provê estabilizantes de ácido tartárico para vinho, compreendendo aglomerados de carboximetil celulose que,

na forma seca, dispersam rapidamente no vinho sem a formação de blocos.

"Aglomerados de carboximetil celulose" referem-se ao CMC que foi produzido por meio de um processo para a produção de um carboximetil celulose "instantânea" compreendendo: 5 introduzir carboximetil-celulose bruto, dentro de um misturador, de alto cisalhamento; adicionar pelo menos 20 por cento em peso de água ao carboximetil celulose sem aditivos adicionais de tratamento de superfície; formar 10 aglomerados de carboximetil celulose; e secar os aglomerados através de meios de secagem sem contato, para formar o carboximetil celulose instantâneo. Em uma concretização preferida, a etapa de introdução ocorre em um processo contínuo, mas o processo pode ser realizado 15 em um processo de batelada ou em um processo de semi-batelada, em concretizações alternativas.

O termo "carboximetil celulose instantâneo" refere-se ao CMC que apresenta dispersabilidade aperfeiçoada em soluções aquosas. A etapa de introdução de carboximetil 20 celulose em um misturador de alto cisalhamento refere-se ao material bruto de CMC não processado. Em uma concretização da presente invenção o material bruto de CMC tem uma viscosidade de cerca de 1 a cerca de 120000 mPa/s para uma solução de dois por cento em peso a 25°C. 25 Por exemplo, uma viscosidade relativamente baixa de 30 mPa/s de CMC está comercialmente disponível na "The Dow Chemical Company" sob a designação comercial WALOCEL CRT 30; uma viscosidade média 2000 mPa/s de CMC está comercialmente disponível na "The Dow Chemical Company", 30 sob a marca WALOCEL CRT 2000; e, uma viscosidade relativamente alta de 40.000 mPa/s de CMC, está comercialmente disponível na "The Dow Chemical Company", sob a designação comercial WALOCEL CRT 40000.

Algumas características de carboximetil celulose, o grau 35 de substituição, permanecem constante durante o processo. O termo "DS" refere-se ao grau de substituição de carboximetil por unidade de anidro-glicose. Todos os

graus de CMC são contemplados, assim, o DS pode ser de cerca de 0,5 a cerca de 1,4, preferivelmente, de cerca de 0,6 a cerca de 1,0 e, mais preferivelmente, o DS é de cerca de 0,7 a cerca de 0,9.

- 5 As características físicas de carboximetil celulose, entretanto, serão alteradas por meio do processo atualmente descrito. O material bruto de CMC tem uma densidade de massa de cerca de 550 g/L a cerca de 800 g/L, e um ângulo de repouso de cerca de 41° a cerca de 10 42°, e assim tem uma excelente capacidade de escoamento, entretanto, o material bruto CMC não é geralmente considerado dispersível em soluções aquosas em temperatura ambiente e, é muito lento para hidratar. O material bruto CMC também retém uma grande porcentagem de 15 poeira, ou seja, partículas com tamanho de partícula menor que 63 μm .

Uma rota convencional para preparar um material bruto CMC, mais dispersível em soluções aquosas, à temperatura ambiente, e aperfeiçoar a hidratação é processar o 20 material bruto CMC em um aglomerador de leito fluido. Entretanto, como será demonstrado nos Exemplos, este processo tem efeitos colaterais de diminuição da densidade de massa e aumento do ângulo de repouso, o que, conseqüentemente diminui a capacidade de escoamento.

- 25 Os misturadores de alto cisalhamento contemplados incluem misturados em camadas de anéis, misturadores Ploughshare, misturadores Schugi, e misturadores Turborizados. Em uma concretização preferida, o misturador de alto cisalhamento é um misturador em camada de anéis. Um 30 misturador em camada de anel compreende, geralmente, um tambor horizontal com um eixo de mistura axialmente disposto nele. O eixo de mistura tem lâminas, parafusos, e/ou pás projetantes a partir deste eixo. A geometria do eixo de mistura pode criar várias zonas de misturas para 35 transporte, dispersão, mistura, e do gênero. O produto a ser misturado forma um anel concêntrico via força centrífuga, e move-se através do misturador em um fluxo

tipo válvula. O líquido é adicionado através de um eixo
oco ou por meio de injeção através de ferramentas de
mistura especialmente perfuradas. O tempo de permanência
varia com rpms, taxa de fluxo, quantidade de material,
5 comprimento do tambor, e geometria do eixo de mistura
selecionada. Um misturador em camada de anéis apropriado
pode ser procurado a partir de Loedige (Paderborn,
Alemanha), sob a designação comercial CORIMIX CM 20.
Em uma concretização alternativa da presente invenção, os
10 misturadores de alto cisalhamento podem ser substituídos
por um misturador de fluxo a jato.
Em uma concretização, a etapa do processo de adição de
pelo menos 20 por cento, em peso de água ao carboximetil
celulose sem aditivos adicionais de tratamento de
15 superfície pode incluir a adição, sem aditivos adicionais
de tratamento de superfície, de pelo menos 25, ou pelo
menos 30 ou, se as condições são selecionadas para
desencorajar a granulação, de pelo menos 35 por cento, em
peso, de água para o carboximetil celulose. Os métodos
20 anteriores requerem o uso de aditivos de tratamento de
superfície, por exemplo, sais, açúcares, surfactantes,
e/ou glicóis. Foi surpreendentemente descoberto que o
processo da presente solução pode alcançar resultados
excelentes sem os aditivos de tratamento de superfície.
25 Tipicamente, os técnicos no assunto procuram minimizar a
aglomeração e encorajar a granulação. Foi
surpreendentemente descoberto agora que, o processo da
presente invenção pode conseguir resultados excelentes
através de procedimentos contrários às janelas
30 convencionais. Consequentemente, em uma concretização, o
processo compreende ainda o ajuste do tempo de
permanência no misturador em camada de anéis, por
exemplo, rpms e a geometria do eixo de mistura, para
encorajar a aglomeração do carboximetil celulose. Em uma
35 concretização, o processo compreende ainda o ajuste da
taxa de pulverização e do tempo de permanência no
misturador em camadas de anéis para desencorajar a

granulação do carboximetil celulose.

A etapa de secagem dos aglomerados através de meios de secagem sem contato, em uma concretização, inclui aqueles meios, nos quais, os meios de secagem sem contato são um
5 secador em leito fluido. Em uma concretização, a presente invenção provê uma etapa adicional, compreendendo a secagem do carboximetil celulose em uma temperatura maior que cerca de 50°C, preferivelmente cerca de 70°C. Alternativamente, o carboximetil celulose é seco para um
10 conteúdo de água residual menor que cerca de 10% em peso, sem se relacionar à temperatura (daqui em diante referido como "forma seca", devendo ser entendido que o CMC é hidrocópico).

Em uma concretização, o carboximetil-celulose instantâneo
15 irá se dispersar bem com uma formação de blocos mínima visível. Em uma concretização, o carboximetil-celulose instantâneo, hidrata rapidamente, com ritmo de 50% de viscosidade menor que um minuto, com ritmo de 90% de viscosidade menor que 8 minutos, preferivelmente, menor
20 que 6 minutos, e ritmos de 95% de viscosidade menor que 15 minutos. Como pode ser apreciada maior viscosidade do material bruto com maior elevação de viscosidade (tempo em minutos, quando determinado por % do torque final que for obtida).

Em uma concretização, o carboximetil-celulose
25 instantâneo, tem uma densidade de massa que é de pelo menos 70% da densidade de massa do material bruto CMC, preferivelmente, pelo menos 72%, preferivelmente, pelo menos 74%, preferivelmente, pelo menos 76%,
30 preferivelmente, pelo menos 78%, e mais preferivelmente, pelo menos 80%.

Em uma concretização, o carboximetil-celulose instantâneo tem um ângulo de repouso que é apenas 5% maior que, preferivelmente substancialmente o mesmo que, e mais
35 preferivelmente, menor que o ângulo de resposta do material bruto de CMC. Em uma concretização, o carboximetil celulose instantâneo tem uma densidade de

massa/ângulo de repouso que é maior que 9.

Em uma concretização, o carboximetil-celulose instantâneo tem um conteúdo de poeira significativamente reduzido quando comparado com o material bruto.

5 O carboximetil-celulose instantâneo da presente invenção é útil em qualquer aplicação convencional requerendo o carboximetil celulose quando com uma dispersão e uma hidratação aperfeiçoadas, com uma capacidade de escoamento aperfeiçoada, e/ou um conteúdo de poeira
10 menor, é benéfico.

Em particular, o carboximetil-celulose instantâneo é útil nos métodos para estabilização de vinhos (incluindo vinho tinto, vinhos brancos, vinhos espumantes/frisantes) para prevenir a formação de sal tartárico. As concentrações
15 maiores que cerca de 5 mg/L, maiores que cerca de 10 mg/L, maiores que cerca de 5 mg/L, maiores que cerca de 25 mg/L, maiores que cerca de 35 mg/L, maiores que cerca de 45 mg/L, e maiores que cerca de 50 mg/L, são preferidas, com concentrações menores que cerca de 100
20 mg/L, menor que cerca de 150 mg/L, menor que cerca de 200 mg/L, e menor que cerca de 300 mg/L sendo preferidas.

EXEMPLOS

Os exemplos a seguir têm o propósito ilustrativo apenas e não pretendem limitar o escopo de proteção da presente
25 invenção.

Exemplo 1:

Exemplos de carboximetil celulose instantâneo, definido de acordo com a presente invenção são criados como a seguir. O material inicial (CMC bruto) é alimentado
30 continuamente no misturador em camada de anel (CORIMIX CM 20) correndo em uma taxa de fluxo/escoamento de aproximadamente 3000 rpm. Alternativamente, o tempo de permanência aceitável pode ser conseguido através do ajuste da velocidade de inclinação ou do número de
35 Froude. A água é pulverizada no misturador sobre o produto. Sistemas antigos usam injeção de água através de camisas, enquanto sistemas de pulverização recentes

borrifam através de eixos rotativos rápidos. Água suficiente é adicionada de modo que o aglomerado umidificado saindo do misturador tenha um conteúdo de umidade de aproximadamente de 25-30%. O aglomerado obtido é subsequentelemente seco em um secador de leito fluido (Huettlin Mycrolab) em uma temperatura de entrada de ar de 50-120°C, preferivelmente 70°C, até que o produto tenha atingido a temperatura de aproximadamente 52°C. Um resumo das condições é citado na TABELA 1.

Tabela 1

Material inicial	% de água	RLM rpm	Fluxo de RLM CE (kg/h)	Temperatura de secagem (°C)	Temperatura do produto (°C)
CRT 30 CMC	30	3000	150	70	52
CRT 2000 CMC	30	3000	150	70	52
CRT 40000 CMC	30	3000	150	70	52

Exemplo 2 (Comparativo):

Exemplos de carboximetil celulose instantâneo, comparativo, são criados como a seguir. O material inicial é feito em um processo em batelada em um processador de leito fluido. Após a fluidização convencional do material, a água é pulverizada no topo através de um bocal sobre o material fluidizado. A temperatura de entrada do ar é mantida constante à aproximadamente 50°C, durante a pulverização enquanto a temperatura do produto é de aproximadamente 35°C. A adição de água é interrompida quando a proporção de água adicionada/ (soma da água adicionada e CMC) for de 0.25 ou 0.3.

O aglomerado obtido é subsequentelemente seco em um secador de leito fluido (Huettlin Mycrolab) em uma temperatura de entrada de 70°C até que o produto tenha alcançado a temperatura de aproximadamente 52°C. Um resumo das condições foi citado na TABELA 2.

Tabela 2 (Comparativa)

Material inicial	% de água	Entrada de ar FBA (°C)	Produto FBA (°C)	Temperatura de secagem (°C)	Temperatura do produto (°C)
CRT 30 CMC	25	50	35	70	52
CRT 2000 CMC	30	50	33	70	52
CRT 40000 CMC	30	50	28	70	52

Exemplo 3:

As bateladas 1-3 foram criadas substancialmente de acordo com o protocolo do Exemplo 1, e foram caracterizadas com os resultados que estão sendo citados na TABELA 3.

Tabela 3

	Densidade de massa (g/L)	Poeira (% < 63 mm)	Ângulo de repouso (°)	Dispersabilidade	Escoamento de pó (g/minuto)	Tempo para 90% de viscosidade (minuto)
Batelada 1	531	5,1	40,0	Boa	96,7	2
Batelada 2	480	7,0	42,3	Boa	88,8	5
Batelada 3	401	17,4	42,7	Boa	51,7	6

A densidade de massa é determinada através da pesagem de um béquer completamente cheio com um volume conhecido. Os valores dados são os valores médios de três medidas. O conteúdo de poeira é uma fração menor que 63µm após peneiramento do produto como consequência.

O ângulo de repouso é determinado com um testador de características Hosokawa Micron Powder (modelo PT-R, 1999, versão de software 1,02) em um ajuste de vibração de ~2,5.

A velocidade de escoamento do pó é medida com o mesmo instrumento, utilizando o mesmo método e o mesmo ajuste de vibração, como um fluxo em peso através do sistema durante 20 segundos. Após o escoamento tornar-se consistente, três medidas foram combinadas e calculadas as médias.

A dispersabilidade foi testada em um béquer, 0,5g do

produto final foi dispersa em um béquer contendo 49,5g de água (resultando em 1% em peso de solução) agitada a 500-750 rpm. Diretamente após a dispersão, uma análise visual foi feita por meio de um técnico treinado para determinar a qualidade da solução, se os blocos puderem ser vistos, bem como se a amostra estiver distribuída através de toda a solução. A elevação da viscosidade é medida através da análise de torque sobre o tempo (usando um viscosímetro VT-550 Haake) a 600 rpm durante 30 minutos. Os dados do torque de pelo menos 5 minutos de medida tiveram a média calculada e definida como o nível de torque final. 90% da elevação da viscosidade foi definida como tempo em minutos onde 90% do torque final foi obtido. 50% da elevação da viscosidade foi menor que um minuto para todas as amostras e, 95% da elevação da viscosidade foi alcançada em 4, 10, e 14 minutos para as bateladas A, B e, C respectivamente.

Exemplo 4 (Comparativo):

As bateladas A-C foram criadas substancialmente de acordo com o protocolo do Exemplo 2, e são caracterizadas abaixo, junto com o material bruto (sem processamento). Os resultados estão sendo citados na tabela 4.

Tabela 4 (Comparativa)

	Densidade de massa (g/L)	Poeira (% < 63 μ m)	Ângulo de repouso ($^{\circ}$)	Dispersabilidade	Tempo para 90% de viscosidade
CRT 30 CMC	658	46,9	41,0	Não dispersível	9
CRT 2000 CMC	650	49,7	41,6	Não dispersível	17
CRT 40000 CMC	559	65,7	41,8	Não dispersível	19
Batelada A	258	13,6	48,2	Muito boa	0,6
Batelada B	295	14,9	49,4	Muito boa	3
Batelada C	232	11,1	49,4	Muito boa	8

Usando um testador de características Hosokawa Micron Powder, a velocidade de escoamento de pó foi medida como o escoamento em peso através do sistema durante 20 segundos. Após o escoamento tornar-se consistente, três medidas foram combinadas e calculadas as médias. A batelada A teve um escoamento de 23,2 g/minuto. A batelada B teve um escoamento de 17,1 g/minuto. A batelada C teve um escoamento de 17,7 g/minuto. Como pode ser observada, a aglomeração em leito fluido (bateladas comparativas A-C), resultou em excelente dispersabilidade, mas muito pouca capacidade de fluidez quando comparado com os resultados da TABELA 3. Consequentemente, as bateladas da invenção 1-3 demonstraram dispersão, hidratação e conteúdo de poeira desejáveis apresentando ainda, uma capacidade de escoamento aperfeiçoada.

Exemplo 5:

Os aglomerados de carboximetil celulose na forma seca, substancialmente similares à batelada 1 acima, foram hidratados a 400 rpm em vinho branco em uma concentração de 5% a 20°C. Nenhum bloco foi visível, apresentando excelente propriedade de dispersão. Isto é benéfico, primeiro, porque nenhuma água foi adicionada ao vinho, e

segundo, nenhum equipamento de alto cisalhamento foi necessário. Acredita-se que um cisalhamento elevado no vinho seria inaceitável, uma vez que as moléculas voláteis afetam o paladar e o buquê do vinho, o que teria
5 uma oxidação indesejável pelo cisalhamento. Na prática, o vinho com concentrações relativamente altas da CMC da invenção podem ser feitos, e então adicionados aos recipientes de vinho para ajustar a concentração desejada. Testes subsequentes variando porcentagens finas
10 demonstraram uma dissolução aceitável com até 20% de poeira (partículas com tamanho de partícula menor que 63 microns).

Em comparação, o CRT 30 CMC (um grau comercialmente disponível de CMC) não dissolveu e formou blocos no vinho
15 branco a 400 rpm.

Deve ser entendido que a presente invenção não está limitada as concretizações especificamente descritas e exemplificadas aqui. Várias modificações da invenção serão aparentes aos técnicos no assunto. As referidas
20 alterações e modificações podem ser feitas sem fugir do escopo de proteção das reivindicações anexas.

Além disso, cada faixa citada inclui todas as combinações e sub-combinações de faixas, bem como números específicos aqui contidos. Adicionalmente, a descrição de cada
25 patente, pedido de patente, e publicação citada ou descrita neste pedido de patente foi incorporada aqui por referência, em sua íntegra.

REIVINDICAÇÕES

1. Estabilizante de sal tartárico para vinho, caracterizado pelo fato de compreender aglomerados de carboximetil celulose que, na forma seca, dispersa rapidamente no vinho sem formação de blocos.
2. Estabilizante, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de os aglomerados de carboximetil celulose serem produzidos sem aditivos adicionais de tratamento de superfície.
3. Estabilizante, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de os aglomerados de carboximetil celulose terem um DS de 0,4 a 1,4.
4. Estabilizante, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de os aglomerados de carboximetil celulose terem uma densidade de massa que é maior que 350 g/L.
5. Estabilizante, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de os aglomerados de carboximetil celulose terem uma densidade de massa que é maior que 400 g/L.
6. Estabilizante, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de os aglomerados de carboximetil celulose terem um ângulo de repouso que é menor que 47.
7. Estabilizante, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de os aglomerados de carboximetil celulose terem um ângulo de repouso que é menor que 45.
8. Estabilizante, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de os aglomerados de carboximetil celulose terem um ângulo de repouso que é menor que 43.
9. Estabilizante, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de os aglomerados de carboximetil celulose terem uma densidade de massa/ângulo de repouso que é maior que 8.
10. Método para estabilizar vinho para prevenir a formação de sal tartárico, caracterizado pelo fato de compreender a adição de aglomerados de carboximetil

celulose na forma seca ao vinho.

RESUMO

"ESTABILIZANTE DE SAL TARTÁRICO PARA VINHO E MÉTODO PARA ESTABILIZAR VINHO PARA PREVENIR A FORMAÇÃO DE SAL TARTÁRICO"

- 5 A presente invenção refere-se a estabilizante de sal tartárico para vinhos, compreendendo aglomerados de carboximetil-celulose, os quais, na forma seca, dispersam rapidamente, sem a formação de blocos, e refere-se ainda a um método de estabilização de vinho empregando o mesmo.