

MEMÓRIA DESCRITIVA

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

Nº 96.246 H

NOME: THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

norte-americana, industrial, com sede em One
Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, Ohio 45202,
Estados Unidos da América.

EPÍGRAFE: "PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO SELECTIVA DE MONO-
GLICÉRIDOS DE ÁCIDOS GORDOS DE CADEIA COMPRIDA
POR MEIO DE ÁCIDOS GORDOS DE CADEIAS DE COM-
PRIMENTO MÉDIO

INVENTORES: Bernard Willian KLUESENER, Gordon Keith
STIPP e David Kee YANG, todos residentes nos
EUA

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo
42 da Convenção da União de Paris de 20 de Março de 1883.

1989/12/19 ; US; Nr. 452.877

12 DEZ 1960

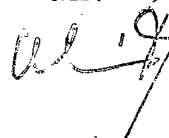


- R E S U M O -

"PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO SELECTIVA DE MONOGLICÉRIDOS DE ÁCIDOS GORDOS DE CADEIA COMPRIDA POR MEIO DE ÁCIDOS GORDOS DE CADEIAS DE COMPRIMENTO MÉDIO"

descreve-se um processo de esterificação selectiva de monoglicéridos de ácidos gordos de cadeia comprida, particularmente de mono beenina, por ácidos gordos de cadeias de comprimento médio, particularmente, por uma msitura de ácidos saturados gordos em C_8 e C_{10} . Neste processo, esterifica-se um monoglicérido de ácido gordo em $C_{18}-C_{24}$ com pelo menos cerca de 60% de pureza ou uma mistura destes monoglicéridos com um ácido gordo em C_6-C_{10} com pelo menos 90% de pureza ou com uma sua mistura a uma temperatura compreendida entre cerca de $250^{\circ}C$ na substancial ausência de um catalisador de esterificação. A proporção molar de ácido gordo para monoglicérido utilizada nesta esterificação de monoglicéridos é pelo menos igual a cerca de 3 : 1. A água que se forma durante esta esterificação dos monoglicéridos é também removida continuamente.

18.11.1989



1

5

Campo Técnico

10

O presente pedido de patente de invenção refere-se a um processo para a esterificação selectiva de monoglicéridos de ácido gordo de comprimento de cadeia comprido com ácidos gordos de comprimento de cadeia médio para proporcionar gorduras com um teor calórico reduzido. O presente pedido de patente refere-se particularmente à esterificação de monobenina com uma mistura de ácidos gordos saturados em C_8 e C_{10} para se obter uma gordura para confeitaria com um teor de calorias reduzido.

15

20

O Pedido de Patente de Invenção Europeia 322 027, depositado por Seiden, publicado em 28 de Junho de 1989, refere-se a gorduras com um teor de calorias reduzido que compreende triglicéridos que têm resíduos de ácido gordo saturado de comprimento de cadeia médio (C_6 - C_{10}) e resíduos de ácidos gordos saturados de comprimento de cadeia comprido (por exemplo, em C_{18} - C_{24}).

25

30

Estas gorduras com um teor de calorias reduzido do compreendem principalmente triglicéridos escolhidos de triglicéridos de um ácido de cadeia comprida MLM e MML e triglicéridos de dois ácidos de comprimento de cadeia comprida LLM e LML, em que M representa um ou dois resíduos de ácidos gordos saturados de cadeia média e L representa um ou dois resíduos de ácidos gordos de comprimento de cadeia comprido.

35

Estas gorduras com um teor calórico reduzido podem ser utilizadas como substituição completa ou parcial de outras gorduras de triglicéridos para se conseguir a redução das calorias de composições alimentares que contêm gorduras, tais como óleos para saladas, massas emulsionadas para espa-

1287 1980
[Handwritten signature]

1 lramento, sobremesas geladas e semelhantes.

Para certas gorduras com um teor de calorias reduzido preferidas, L é predominantemente um resíduo de ácido gordo beénico de cadeia comprida e M é uma mistura de ácidos gordos saturados em C₈ e C₁₀. Estas gorduras com um teor de calorias reduzido preferidas são úteis em substituição parcial ou completa de gorduras para confeitaria, especialmente manteiga de cacau, particularmente em produtos com sabor a chocolate, tais como barras de chocolate e em produtos com sabor a chocolate revestidos. Para proporcionar óptimas propriedades de fusão na boca a estas gorduras com um teor de calorias reduzidos preferidas, o nível de triglicéridos de MML e de MLM (de um ácido de cadeia comprida) é desejavelmente maximizado, por exmplo, até níveis de cerca de 90% ou superiores.

Este Pedido de Patente de Invenção Europeia 322 026 descreve a síntese destas gorduras de teor de calorias reduzido mediante uma larga variedade de técnicas. Estas técnicas incluem: (a) rearranjo ao acaso de triglicéridos de cadeia comprida (por exemplo, tri-estearina ou tribeenina) e triglicéridos de cadeia média; (b) esterificação de glicerol com uma mistura dos correspondentes ácidos gordos; (c) trans-esterificação de uma mistura de ésteres de metilo de ácidos gordos de cadeia média e comprida com glicerol; e (d) trans-esterificação de ésteres de glicerol de ácidos gordos de cadeia comprida (por exemplo, beenato de glicerilo) com triglicéridos de cadeia média.

Em particular, o Exemplo 1 do Pedido de Patente de Invenção Europeia Número 322 027 descreve a síntese dessas gorduras com um teor de calorias reduzido por rearranjo ao acaso de tribeenina e de triglicéridos de cadeia média de grau comercial usando metóxido de sódio como catalisador, a temperaturas reaccionais compreendidas entre 78 e 91°C.

Esta síntese por rearranjo ao acaso catalisado proporciona uma mistura complexa de triglicéridos de MLM,

10. DEZ 1990



1 MML, LML, LLM, MMM e LLL, bem assim como os vários monoglicé-
ridos e diglicéridos. (Obtém-se uma mistura complexa semelhan-
te de triglicéridos quando se esterifica glicerol com uma mis-
tura de ácidos gordos de cadeia média e comprida, na ausência
5 de catalisador de esterificação, a temperaturas iguais a cer-
ca de 265°C).

Desta mistura complexa, os triglicéridos de
MML/MLM particularmente desejáveis constituem, no máximo, ape-
nas cerca de 40 a cerca de 45% dos triglicéridos totais. Esse
10 facto obriga a uma extensiva operação de purificação por meio
de técnicas tais como destilação molecular, cristalização
fraccionada em solventes, adaptação às condições de inver-
no ou uma combinação destas técnicas, para aumentar o nível
dos triglicéridos de MML/MLM pretendidos na gordura com um
15 teor de calorias reduzido.

Menz, "Polymorphism of Diacid Triglycerides
of the Stearic Acid and Behenic Acid Series", Fette Seifen
Anstrichmittel, Vol. 77, Nº. 5 (1975), páginas 170 - 173, re-
fere a esterificação selectiva de 1-mono-estearina e 1-mono-
20 -beenina com cloreto de ácidos gordos saturados de cadeia cur-
ta/média em(C₂-C₈) em piridina.

Veja-se também Jackson e col., "The Polymor-
phism of 1-Stearyl and 1-Palmityl-Diacetin, -Dibutyryn-Dica-
proin and L-Stearyl Dipropionin", J. Am. Chem. Soc., Vol. 73
25 (1951), páginas 4827 - 4829, que descreve a esterificação se-
lectiva de 1-mono-estearina ou de 1-monopalmitina com os res-
pectivos cloretos de ácidos gordos de ácido acético, ácido bu-
tírico ou ácido capróico. Os cloretos de ácidos gordos usados
nos processos de Menz e Jackson e col. são extremamente caros
30 particularmente no caso sntese de triglicéridos de MML/MLM
à escala comercial. Além disso, estes cloretos de ácido gordo
são extremamente tóxicos e originam subprodutos da reacção
indesejáveis durante a reacção de esterificação e necessitam
de ser eliminados antes da utilização dos triglicéridos de
35 MML/MLM em aplicações alimentares.

Por consequência, é desejável dispor de um

10.000 ex. 89/07
al. 8

1 processo para selectivamente obter triglicéridos de MML/MLM
que utiliza materiais de acilação menos caros e não tóxicos
que eliminem a produção de subprodutos conhecidos como inde-
sejáveis, sem a utilização de catalisadores nem de dissolven-
5 tes de esterificação.

Técnicas Conhecidas

10 A. Rearranjo ao Acaso de Tribeenina e Triglicéridos
de Cadeia Média

O Pedido de Patente de Invenção Europeia Núme-
ro 322 027, depositado por Seiden, publicado em 28 de Junho
de 1989, refere a preparação de uma mistura complexa de tri-
15 glicéridos de MML, MLM, LML, MLL, LLL e MMM por rearrranjo ao
acaso de tribeenina e de triglicéridos de cadeia média do
grau comercial usando metóxido de sódio como catalisador, a
temperaturas reaccionais, compreendidas entre 78 e 91°C. Ve-
ja-se Exemplo 1.

20 B. Esterificação de l-Monobeenina e l-Mono-Estearina
com Cloreto de Ácido de Cadeia Curta/Média

25 Menz, "Polymorphism of Diacid Triglycerides of
the Stearic Acid and Behenic Acid Series", Fette Seifen Ans-
trichmittel, Vol. 77, Número 5 (1975), páginas 170 - 173, re-
fere-se a um estudo das propriedades polimórficas de l-mono-
-estearina e l-monobeenina que foram esterificadas com clore-
tos de ácido gordo saturado de cadeia curta/média em C₂, C₄,
30 C₆ ou C₈ no seio de piridina.

Jackson e col., "The Polymorphism of l-Stearyl
and l-Palmytil-Diacetin, -Dibutyryn-Dicaproin and l-Stearyl
Dipropionin", J. Am. Chem. Soc., Vol. 73 (1951), páginas
4827 - 4829, refere o polimorfismo de sete triglicéridos não
35 simétricos obtidos por esterificação de l-mono-estearina ou
l-monopalmitina com os respectivos cloretos de ácidos gordos

13/07/1999
ALP

1 de ácido acético, ácido butírico ou ácido capróico. Veja-se
também Feuge e col., "Dilatometric Properties of Some Butyro-
palmitins, Butyrostearins and Acetopalmitins", J. Am. Oil
5 Chem. Soc., Vol. 33, 1956, páginas 367 - 371, para uma descri-
ção semelhante.

C. Esterificação de Mono-Estearina com Ácidos Gordos
de Cadeia Curta/Média

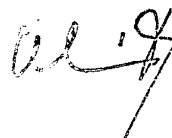
10 Tsuda e col., "Melting Points and Hardness
of Saturated Triglycerides Containing Lower Fatty Acids",
Osaka Furitsu Kogyo Shoreikan Hokoko, Nº. 25 (1961), pági-
nas 44 - 48 (Chem. Abstracts 61 : 849), descreve mono-estea-
15 rinas esterificadas com ácidos gordos inferiores, tais como
ácido acético, ácido propiónico, ácido isobutírico, ácido
isocapróico, ácido caprílico e ácido cáprico. Nestas esterí-
ficações, fazem-se reagir 1, 1,2 ou 2 moles de ácido propió-
nico, ácido butírico, ácido isocapróico, ácido capróico, áci-
do caprílico ou ácido cáprico com 1 mole de mono-estearina
usando cloreto estanoso como catalisador para se obter glicé-
20 ridos que se afirma serem úteis como substitutos de manteiga
de cacau.

D. Esterificação Controlada/Dirigida de l-Mono-Estea-
rina Usando Ácido p-Tolueno-Sulfônico como Cataliza-
25 dor

Feuge e col., "Preparation of Triglycerides
by Controlled Esterification", J. Am. Oil Chem. Soc., Vol.
30 40 (1963), páginas 260 - 265, refere-se à esterificação de
l-mono-estearina com ácido oleico (10% de excesso), a tempe-
raturas de 100, 120, 150 e 200°C, usando ácido p-tolueno-sul-
fônico como catalisador.

Esta referência sugere que a inter-esterifica-
35 ção que ocorre em algumas esterificações catalisadas por áci-
do é provocada pela água formada durante a reacção e, por con

10.01.1970



1 sequência, recomenda a sua eliminação contínua por arrastamen
to com vapor de hexano vaporizado. Este processo de esterifi-
cação de 1-mono-estearina diz-se ser útil na preparação de
gorduras com propriedades específicas, tais como gorduras se-
5 melhantes a manteiga de cacau.

Veja-se também Gros e col., "Preparation of
Partial Glycerides by Direct Esterification", J. Am. Oil Chem.
Soc., Vol, 41 (1964), páginas 727 - 731 (esterificação de
1-mono-estearina com ácido oleico, ácido esteárico ou ácido
10 láurico, na proporção em moles de 1 : 1 ou 1 : 2, a uma tem-
peratura de realização da reacção de 80 ou 100°C, usando áci-
do p-tolueno-sulfónico como catalisador, para se obterem os
respectivos diglicéridos); Patente de Invenção Norte-America-
na Número 3 119 849, concedida a Feuge e col., publicada em
15 28 de Janeiro de 1964 (esterificação de diglicéridos de áci-
do palmítico e/ou esteárico com ácido oleico usando ácido
p-tolueno-sulfónico como catalisador, com destilação azeotró-
pica para eliminar a água libertada).

20 Descrição Resumida da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo
para selectivamente fabricar triglicéridos de MML/MLM que são
úteis como gorduras com um teor de calorias reduzido, em que
o símbolo M representa um resíduo de ácido gordo em C_6-C_{10}
25 ou uma mistura e L representa um resíduo de um ácido gordo
em $C_{18}-C_{24}$ ou uma sua mistura e, preferivelmente, triglicé-
ridos de MML/MLM que são úteis como gorduras para confeitaria
com um teor calórico reduzido, em que o símbolo M significa
uma mistura de resíduos de ácidos gordos saturados em C_8 e
30 C_{10} e L é constituído por pelo menos cerca de 90% de resíduos
de ácido beénico.

Neste processo, esterifica-se um monoglicérido
de ácido gordo em $C_{18}-C_{24}$ com pelo menos cerca de 60% de pu-
reza ou uma sua mistura com um ácido gordo em C_6-C_{10} pelo me-
35 nos cerca de 90% puro ou uma sua mistura, a uma temperatura

10.01.1970



1 compreendida entre cerca de 140 e cerca de 250°C, na ausência
substancial de catalisador de esterificação. A proporção em
moles do ácido gordo para o monoglicérido utilizado nesta es-
terificação de monoglicéridos é pelo menos igual a cerca de
5 3 : 1. A água libertada durante esta esterificação do mono-
glicérido é também continuamente eliminada.

O processo de esterificação de monoglicéridos
de acordo com a presente invenção tem um certo número de van-
tagnes significativas em relação aos processos de síntese de
10 rearranjo ao acaso da técnica anterior e dos processos de es-
terificação com cloreto de ácido.

O processo de esterificação de monoglicéridos
de acordo com a presente invenção é relativamente rápido e
é muito selectivo na obtenção de triglicéridos de MML/MLM,
15 por exemplo, com purezas tão elevadas como desde cerca de 80
até cerca de 96% (depois de os ácidos gordos que não reagi-
ram terem sido eliminados), se o monoglicérido for adiciona-
do lentamente aos ácidos gordos fundidos. Como resultado, a
subsequente operação de purificação para aumentar ainda mais
20 o nível dos triglicéridos de MML/MLM não é tão extensiva e
pode mesmo não ser necessária em certos casos.

Além disso, o processo de esterificação dos
monoglicéridos de acordo com a presente invenção utiliza ma-
teriais de partida de ácidos gordos significativamente menos
25 caros e não tóxicos que eliminam a formação de subprodutos
conhecidos como indesejáveis, tais como cetonas digordas.
Não são também necessários catalisadores e dissolventes de
esterificação, nem sequer são desejados, no processo de acor-
do com a presente invenção. Além disso, o processo de ester-
30 ficação de acordo com a presente invenção prossegue tipica-
mente até essencialmente o completamento (isto é, até pelo
menos 99% dos glicéridos parciais serem transformados em tri-
glicéridos), o que é difícil de conseguir nas reacções de es-
terificação da técnica anterior que envolvem ácidos gordos
35 e glicerol.

10. DEZ. 1970
*al. 19*1 A. Definições

5 Pela expressão "ácido gordo de cadeia média", tal como é utilizada na presente memória descritiva, pretende-se significar um ácido gordo saturado, ul ácido gordo não saturado ou suas misturas, que têm seis a dez átomos de carbono.

10 Pela expressão "ácido gordo saturado de cadeia média", tal como é utilizada na presente memória descritiva, significam-se ácidos gordos saturados em C_6 (ácido capríco), em C_8 (ácido caprílico) ou em C_{10} (ácido cáprico) ou suas misturas. Os ácidos gordos saturados em C_7 e C_9 não são vulgarmente encontrados, mas não são excluídos dos possíveis ácidos gordos de cadeia média. Os presentes ácidos gordos de cadeia
15 média não incluem o ácido láurico (C_{12}), por vezes considerado na técnica como um ácido gordo de cadeia média.

Pela expressão "ácido gordo de cadeia comprida", tal como é utilizada na presnete memória descritiva, pre
tende-se significar um ácido gordo saturado, um ácido gordo
20 não saturado ou uma sua mistura, que têm dezoito a vinte e quatro átomos de carbono.

Pela expressão "ácido gordo saturado de cadeia comprida", tal como se utiliza na presnete memória descritti-
va, significam-se ácidos gordos saturados em C_{18} (ácido esteárico), em C_{19} (ácido nonadecílico), em C_{20} (ácido araquídico), em C_{21} (ácido henicosanóico), em C_{22} (ácido beénico),
25 em C_{23} (ácido tricosanóico) ou em C_{24} (ácido lignocérico) ou suas misturas.

Pela abreviatura "MML", tal como é utilizada
30 na presente memória descritica, significa-se um triglicérido que contém um resíduo de ácido gordo de cadeia comprida na posição número 1 ou na posição número 3 (uma posição média nas restantes duas posições, enquanto a abreviatura "MLM" representa um triglicérido com um resíduo de ácido gordo de cadeia
35 comprida na posição número 2 (a posição média) e dois resíduos de ácido gordo de cadeia média nas posições número 1 e

10 SET 1979
al

1 número 3.

Semelhantemente, a abreviatura "MLL" representa um triglicérido com um resíduo de ácido gordo de cadeia média na posição número 1 ou na posição número 3 e dois resíduos de ácido gordo de cadeia comprida nas restantes duas posições; a abreviatura "LML" representa um triglicérido com um resíduo de ácido gordo de cadeia média na posição número 2 e dois resíduos de ácido gordo de cadeia comprida nas posições número 1 e número 3; a abreviatura "MMM" representa um triglicérido que contém resíduos de ácido gordo de cadeia média em todas as três posições; e a abreviatura "LLL" representa um triglicérido que contém resíduos de ácidos gordos de cadeia comprida em todas as três posições.

Pela expressão "nível de triglicéridos de MML/MLM", pretende-se significar o nível combinado de triglicéridos MML e MLM.

Pela expressão "monoglicérido de ácido gordo de cadeia comprida", significa-se um monoglicérido que contém um resíduo de ácido gordo de cadeia comprida na posição 1 (isto é, um 1-monoglicérido) ou na posição número 2 (isto é, um 2-monoglicérido).

Tal como é utilizado na presente memória descritiva, o termo "compreendendo" significa vários componentes ou várias operações que podem ser conjuntamente empregados no processo de acordo com a presente invenção. Por consequência, o termo "compreendendo" abranja as expressões mais restritivas "que consiste essencialmente em" e "consiste em".

Todas as percentagens, proporções e razões utilizadas na presente memória descritiva são em peso, a não ser que se especifiquem outras unidades diferentes.

B. Fontes de Ácidos Gordos de Cadeia Média

Os ácidos gordos de cadeia média (isto é, em C_6 - C_{10}) úteis no processo de esterificação de monoglicéridos de acordo com a presente invenção podem derivar de um

10. JUL 1980



1 grande número de fontes diferentes. Por exemplo, os ácidos
gordos saturados de cadeia média podem ser obtidos a partir
de óleos de coco, de semente de palma ou de babassu. Podem
ser obtidos a partir de triglicéridos de cadeia média comer-
5 ciais. tais como as séries de triglicéridos Captex 300, ven-
didos por Capital City Products of Columbus, Ohio, Estados
Unidos da América.

Tipicamente, estas fontes de ácidos gordos
de cadeia média são submetidas a hidrólise para proporcionar
10 uma mistura de ácidos gordos livres, seguida de fraccionamen-
to sem dissolventes para proporcionar uma fracção de ácidos
gordos enriquecidos nos ácidos gordos de cadeia média. Por
exemplo, o óleo de semente de palma ou de coconota refinado,
branqueado e desodorizado, que foi hidrogenado para aumentar
15 ainda mais o nível de ácidos gordos saturados, pode ser subme-
tido a condições de hidrólise, seguida de fraccionamento sem
dissolvente (isto é, destilação) para proporcionar uma frac-
ção de ácidos gordos enriquecida numa mistura de ácidos gor-
dos saturados em C_8 e C_{10} , que é tipicamente processada de
20 maneira a satisfazer os critérios do Código de Produtos Quí-
micos Alimentares para os ácidos caprílico (C_8) e cáprico
(C_{10}).

É também desejável que as fontes de ácidos
gordos de cadeia média possuam uma boa estabilidade de cor ao
25 calor, por exemplo, depois de se aquecer a 205°C durante duas
horas, uma mistura de ácidos gordos saturados em C_8 e C_{10}
tem apenas uma diminuição de transmissão óptica compreendida
entre 5 e 10% quando medida a 440/550 nm.

A fonte de ácidos gordos de cadeia média
30 utilizados no processo de esterificação de monoglicéridos de
acordo com a presente invenção necessita de ser de uma pureza
suficientemente alta para proporcionar o nível pretendido de
triglicéridos de MML/MLM. Geralmente, a fonte de ácidos gor-
dos de cadeia média é pelo menos cerca de 90% pura em ácidos
35 gordos de cadeia média e, preferivelmente, tem um grau de pu-
reza de cerca de 95% desses ácidos gordos. Preferivelmente,

10. DEZ. 1960

al. 1/4

1 a fonte de ácidos gordos de cadeia média compreende ácido gor
do saturado em C_8 , ácido gordo saturado em C_{10} ou uma mistura
de ácidos gordos saturados em C_8 e C_{10} . A proporção em peso
de ácidos gordos saturados em C_8 para C_{10} está compreendida,
5 dentro da gama de cerca de 30 : 70 até cerca de 45 : 55.

C. Fontes de Monoglicéridos de Ácidos Gordos de Ca-
deia Comprida

10 Os monoglicéridos de ácidos gordos de cadeia
comprida (isto é, em C_{18} - C_{24}) utilizados no processo de este-
rificação de monoglicéridos de acordo com a presente invenção
podem preparar-se por uma larga variedade de técnicas. Estas
técnicas incluem:

- 15 a) Esterificação ou trans-esterificação de glicerol, aceto-
na ou glicidol com o respectivo ou os respectivos ácido(s)
gordo(s) de cadeia comprida ou de éster ou ésteres de al-
quilo inferior (por exemplo, metilo ou etilo) de ácidos
20 gordos de cadeia comprida, seguida por hidrólise do res-
pectivo grupo de bloqueio. Veja-se Hartman, "Preparation
of a Alpha-Monoglycerides by a Modified Isopropylidene-
Glycerol Mathod", Chemistry and Industry (18 de Junho de
1960), páginas 711 - 712 (incorporado na presente memó-
ria descritiva como referência), que descreve a prepara-
ção de 1-monoglicéridos por utilização do método de iso-
propilideno-glicerol modificado; e Mattson e col., "Syn-
thesis and Properties of Glycerides", J. Lipid Res., Vol.
25 3, No. 3 (1962), páginas 281 - 296 (incorporado também
na presente memória descritiva), que descreve o mesmo mé-
todo; veja-se também a Patente de Invenção Norte-America-
na Número 3 595 888, concedida a Reiser e col., publicada
em 27 de Julho de 1971 e a Patente de Invenção Norte-Ame-
ricana Número 3 251 870, concedida a Dalby, publicada em
35 17 de Maio de 1966 (incorporada na presente memóri des-
critiva como referência), que descrevem os métodos de iso

10 DEZ 1970



1 propilideno-glicerol e glicidol para sintetizar monoglicéridos.

5 b) Esterificação ou trans-esterificação de glicerol com o respectivo ou os respectivos ácido(s) gordo(s) de cadeia comprida com os ésteres ou éster de alquilo inferior do ácido gordo de cadeia comprida, opcionalmente utilizando catalisadores de esterificação constituídos por bases fortes, tais como hidróxido de sódio ou metóxido de sódio ou catalisadores de esterificação sob a forma de ácidos fortes, tais como fluoreto de hidrogénio, ácido perclórico, ácido fosfórico ou ácido p-tolueno-sulfónico. Veja-se Choudhury, "The Preparation and Purification of Monoglycerides : Direct Esterification of Fatty Acids With Glicerol", J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 39 (1962),
10 páginas 345 - 347 (incorporado na presente memória descritiva como referência), que se refere à preparação de monoglicéridos por esterificação de glicerol com vários ácidos gordos (por exemplo, ácido esteárico), usando opcionalmente hidróxido de sódio como catalisador.

20 Veja-se também a Patente de Invenção Norte-Americana Número 3 551 464, concedida a Miller e col., publicada em 29 de Dezembro de 1970 (incorporada na presente memória descritiva como referência), que descreve a preparação de monoglicéridos a partir de ácidos alifáticos de cadeia comprida e de ésteres que são esterificados ou trans-esterificados com glicerol, utilizando Fluoreto de hidrogénio como catalisador.

25 c) Hidrólise de um óleo de ocorrência natural, preferivelmente um óleo de ocorrência natural hidrogenado completamente ou hidrogenado de maneira substancialmente completa (por exemplo, óleo de semente de colza com elevado teor de ácido erúico ou óleo de soja hidrogenado até um índice de iodo (I.V.) de cerca de 10 ou menor) por utilização de uma lipase 1,3-específica, seguido da remoção dos ácidos gordos residuais, do glicerol, dos siglicéridos e dos triglicéridos. Veja-se Holmberg, "Enzymatic
30
35

10.05.1990



1 Preparation of Monoglycerides in Microemulsion", J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 65 (1988), páginas 1544 - 1548, que se incorpora na presente memória descritiva como referência.

5 d) Esterificação ou trans-esterificação de glicerol com o respectivo ácido gordo ou com os respectivos ácidos gordos de cadeia comprida ou com os correspondentes ésteres ou éster de alquilo inferior de ácidos gordos de cadeia comprida utilizando uma monoflicérido-lipase (por exemplo Ammano Pharmaceutical tipo G), seguida de purificação. Veja-se o Pedido de Patente de Invenção Europeia Número 191 217, depositado por Yamaguchi e col., publicado em 20 de Agosto de 1986, que se incorpora na presente memória descritiva como referência.

15 e) Glicerólise de óleos de ocorrência natural, preferivelmente óleos de ocorrência natural hidrogenados completamente ou substancialmente de maneira completa. Veja-se Choudhury, "The Preparation and Purification of Monoglycerides; Glycerolysis of Dils", J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 37 (1960) páginas 483 - 486; e Feuge e col., "Modification of Vegetable Oils: The Practical Preparation of Mono-and Diglycerides", Oil and Span, (Agosto de 1946), páginas 259 -264, que se incorporam na presente memória descritiva como referência.

25 Os ácidos gordos de cadeia comprida per se ou as gorduras e os óleos de ocorrência natural podem servir como fontes de ácidos gordos de cadeia comprida. Por exemplo, o óleo de soja e o óleo de semente de colza com um elevado teor de ácido erúcido hidrogenados até um índice de iodo de cerca de 10 ou inferior são boas fontes de ácidos gordos esteárico e beénico, respectivamente. Os ácidos gordos de cadeia comprida com um número ímpar de átomos de carbono podem derivar de certos óleos marinhos.

35 Como variante, os monoglicéridos de ácido gordo de cadeia comprida mistos podem ser fraccionados para se obter uma fonte de ácidos gordos de cadeia comprida. Por exem

10.05.1990
ALG

1 plo, o óleo de semente de colza com um elevado teor de ácido
erúico pode ser trans-esterificado com glicerol para se
obter uma mistura de monoglicéridos de ácido gordo de cadeia
comprida que podem ser subsequentemente fraccionados por ex-
5 tracção líquido/líquido ou separação por adsorção para se
obter uma mistura enriquecida em monobenina.

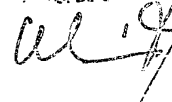
A fonte de ácidos gordos de cadeia comprida ne-
cessita de ser, geralmente, de pureza suficientemente elevada
a fim de proporcionar monoglicéridos apropriados para o pro-
10 cesso de esterificação de acordo com a presente invenção.
Usualmente, a fonte de ácidos gordos de cadeia comprida é pe-
lo menos cerca de 90% pura em ácidos gordos de cadeia compri-
da e é preferivelmente pelo menos cerca de 95% pura nesses
ácidos gordos. Preferivelmente, a pureza está compreendida
15 dentro da gama desde cerca de 90 até cerca de 98% de ácidos
gordos de cadeia comprida.

Para o processo de esterificação de acordo com
a presente invenção, a fonte de monoglicéridos de ácidos gor-
dos de cadeia comprida necessita de ser de pureza suficiente-
20 mente alta a fim de proporcionar o nível pretendido de tri-
glicéridos de MML/MLM. Geralmente, a fonte destes monoglicé-
ridos necessita de ser pelo menos cerca de 60% pura em mono-
glicéridos de ácido gordo de cadeia comprida e é preferivel-
mente pelo menos cerca de 90% pura, mais preferivelmente cer-
25 ca de 95% pura nesses monoglicéridos.

Estes graus de pureza podem tipicamente conseguir-
-se por purificação da fonte bruta de monoglicéridos por des-
tilação molecular, cristalização fraccionada, extracção líqui-
do/líquido ou separação por adsorção, por exemplo, por resinas
30 permutadoras de iões ácidos fracas, para eliminar várias im-
purezas, incluindo ácidos gordos de cadeia comprida que não
reagiram e, particularmente, para reduzir o nível de diglicé-
ridos de diácidos gordos de cadeia comprida (LL) até cerca de
3% ou menos.

35 O glicerol residual presente na fonte bruta de

10.05.1970



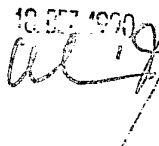
1 monoglicéridos pode ser eliminado por assentamento, centri-
fugação, destilação térmica ou cristalização fraccionada, pa-
ra diminuir o nível de glicerol para cerca 1% ou menos. Além
disso, é desejável minimizar a formação dos produtos da de-
5 sidratação do glicerol (por exemplo, poligliceróis) até um
nível de cerca de 1% ou menos.

A fonte preferida de monoglicéridos para utili-
zação no processo de esterificação de acordo com a presente
invenção é pelo menos igual a cerca de 90% e é preferivelmen-
10 te pelo menos cerca de 95% de monobeenina pura. Este monogli-
cérido preferido pode obter-se por hidrólise de óleo de uva
com elevado teor de ácido erúico completamente hidrogenado
(isto é, com o índice de iodo igual a cerca de 10 ou menor),
fraccionamento sem dissolvente da mistura de ácidos gordos
15 resultante, para se obter uma fracção enriquecida com ácido
beénico gordo e, em seguida, esterificação do glicerol com
esta fracção enriquecida em ácido beénico, para se obter uma
mistura bruta de monoglicéridos.

Esta via de síntese minimiza a formação de sub-
20 produtos catalisados por base, tais como cetonas digordas ou
digliceróis. Esta mistura de monoglicéridos bruta pode ser
subsequentemente purificada por destilação molecular, crista-
lização em dissolvente (por exemplo, álcool etílico), extrac-
ção líquido/líquido ou adsorção numa resina de permuta de
25 iões fracamente ácida, para se obter uma fonte de monoglicé-
ridos que têm o grau de pureza de monobeenina pretendido.

D. Esterificação de Monoglicéridos com Ácidos Gordos
de Cadeia Média

30 Os triglicéridos de MML/MLM pretendidos são
preparados de acordo com o processo da presente invenção por
esterificação dos monoglicéridos de ácidos gordos de cadeia
comprida referidos na parte C desta pedido de patente com os
35 ácidos gordos de cadeia média referidos na parte B desta mes-
ma memória descritiva.

10.057.1990


1 Um aspecto particularmente importante deste processo de esterificação reside no facto de se usar um excesso dos ácidos gordos de cadeia média em relação aos monoglicéridos, isto é, a proporção molar de ácido gordo para monoglicérido é igual a, pelo menos, cerca de 3 : 1. Tipicamente, a
5 proporção molar de ácido gordo para monoglicérido está compreendida dentro do intervalo de cerca de 4 : 1 até cerca de 36 : 1, com uma proporção molar preferida compreendida dentro do intervalo de cerca de 8 : 1 a cerca de 20 : 1, isto é, um
10 excesso substancial. Podem utilizar-se proporções molares maiores do que cerca de 27 : 1 neste processo de esterificação, mas não são desejáveis geralmente, visto que esse facto tem como resultado uma significativa quantidade de ácido gordo que não reagiu que necessita de ser eliminado durante a
15 purificação subsequente e não aumenta significativamente o nível de triglicéridos de MML/MLM pretendido.

Outro aspecto importante do processo de esterificação de acordo com a presente invenção reside no facto de, tipicamente, ser realizado num sistema isento de dissolvente. Às temperaturas às quais o processo de esterificação se
20 realiza, a mistura de monoglicéridos e de ácidos gordos de cadeia média forma uma massa fundida essencialmente homogénea. Por consequência, não são necessários dissolventes para a realização do processo de esterificação de acordo com a presente invenção.
25

Um outro aspecto importante do processo de esterificação de acordo com a presente invenção reside no facto de se realizar na ausência substancial de catalisador de esterificação. Tal como é utilizada na presente memória descritiva, a expressão "ausência substancial de catalisador de esterificação" significa que o processo de esterificação de
30 acordo com a presente invenção se realiza sem se adicionar intencionalmente esses catalisadores. Catalisadores de esterificação tais como bases fortes (por exemplo, hidróxido de sódio ou metóxido de sódio) e ácidos fortes (por exemplo, ácido
35 fosfórico ou ácido p-tolueno-sulfónico) não são necessários

10.07.1970



1 para realizar o processo de esterificação de acordo com a presente invenção.

Na verdade, a Requerente descobriu surpreendentemente que os catalisadores de esterificação de ácidos fortes, tais como ácido fosfórico ou ácido p-tolueno-sulfônico tendem a promover o rearranjo indesejado dos glicéridos resultantes, diminuindo assim o nível dos triglicéridos de MML/MLM pretendidos. Além de promoverem o rearranjo indesejado, os catalisadores de esterificação de base forte, tal como metóxido de sódio, verificou-se também provocarem a formação de subprodutos de cetonas di-gordas indesejadas.

Outro aspecto importante do processo de esterificação de acordo com a presente invenção é constituído pelas temperaturas de esterificação utilizadas. Surpreendentemente, determinou-se que, às temperaturas de esterificação de cerca de 250° C ou inferiores, a esterificação dos monoglicéridos com ácidos gordos de cadeia média é favorecida em relação ao rearranjo de resíduos de ácidos gordos de cadeia comprida ligados ao glicérido devido a hidrólise/re-esterificação.

De maneira particular, observou-se que os ácidos gordos de cadeia média ligados ao glicérido hidrolisam muito mais rapidamente do que os ácidos gordos de cadeia comprida a temperaturas de cerca de 250° C ou inferiores, reduzindo dessa forma a extensão da hidrólise do ácido gordo de cadeia comprida e a subsequente re-esterificação (isto é, o rearranjo), especialmente quando há um excesso substancial de ácidos gordos de cadeia média relativamente aos monoglicéridos. Por outras palavras, o processo de esterificação de acordo com a presente invenção é "selectivo" na conversão de monoglicéridos com obtenção dos triglicéridos de MML/MLM pretendidos.

Tendo presente esta linha de força, o processo de esterificação de acordo com a presente invenção pode realizar-se ao longo de uma gama relativamente larga de temperaturas. Geralmente, a esterificação dos monoglicéridos

10.05.1990



1 com os ácidos gordos de cadeia média pode realizar-se a uma
temperatura compreendida dentro do intervalo de cerca de
140 a cerca de 250°C. Preferivelmente, a esterificação dos
monoglicéridos com os ácidos gordos de cadeia média realiza-
5 -se a uma temperatura compreendida dentro do intervalo de cer-
ca de 180 a cerca de 220°C. Esta gama preferida é particular-
mente desejável para a esterificação dos monoglicéridos de
monobenina preferidos com ácidos gordos saturados em C₈/C₁₀.
Quando se empregam estas condições de temperatura, a propor-
10 ção da hidrólise dos ácidos gordos de cadeia comprida é mini-
mizada, por exemplo, até cerca de 2% ou menos. O aumento pro-
gressivo das temperaturas durante a esterificação é também um
processo vantajoso para maximizar o nível de triglicéridos
de MML/MLM obtidos.

15 Um outro aspecto importante do processo de es-
terificação de acordo com a presente invenção é a remoção da
água libertada durante a reacção dos ácidos gordos de cadeia
média com os monoglicéridos. A Requerente descobriu que a
água libertada durante esta reacção que fica na mistura reac-
20 cional pode provocar a hidrólise dos glicéridos resultantes
e, por consequência, originar o rearranjo indesejado do nível
dos triglicéridos de MML/MLM pretendidos.

Por consequência, a água que se forma durante
a reacção é continuamente retirada da mistura reaccional.

25 Os métodos apropriados para a eliminação con-
tínua desta água libertada incluem o arrastamento com vapor
sob vácuo da mistura reaccional (por exemplo, a pressões com-
preendidas entre 50 a 300 milímetros de mercúrio), espalhamen-
to duma corrente de gás inerte (por exemplo, azoto) através
30 da mistura reaccional usando uma mistura de elevado corte com
grandes velocidades de gás, adsorção por materiais hidrofíli-
cos, tais como peneiros moleculares de zeólito, carvão acti-
vado e alumina activada ou combinações destas técnicas.

35 Por exemplo, no caso da distribuição de azoto
gasoso, prefere-se um caudal de 0,1 a 10 litros por minuto

10.05.1990



1 por litro de mistura reaccional em associação com uma mistu-
ra de elevada taxa de corte (por exemplo, uma velocidade da
ponta do misturador de 5 a 600 metros por minuto) para remo-
ver a água libertada. (Este grau de mistura com elevado cor-
5 te é tipicamente conseguido com um fornecimento de energia
do motor de accionamento de 1,5 a 3 quilo Watts por 1.000
litros de mistura reaccional).

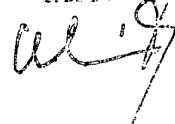
Além disso, prefere-se que os ácidos gordos
e os materiais de partida monoglicéridos sejam essencialmen-
10 te anidros (por exemplo, por desidratação em vácuo) antes da
esterificação.

O processo de esterificação de acordo com a
presente invenção pode realizar-se sob a forma de um siste-
ma de reacção descontínua ou contínua. Por exemplo, podem
15 usar-se configurações de caudal misto para fazer reagir con-
tinuamente os ácidos gordos de cadeia média com os monogli-
céridos em um ou mais andares de reacção. É preferido que o
sistema reaccional ou os sistemas reaccionais sejam equipa-
dos com condensadores parciais para permitir o refluxo con-
20 tínuo dos ácidos gordos de cadeia média enquanto se está a
eliminar a água formada.

Como variante, sistemas de reacção do tipo de
película fina são operados sob vácuo a maiores temperaturas
com tempos de residência curtos podem ser utilizados nesta
25 operação de esterificação.

Tipicamente, os monoglicéridos sólidos ou lí-
quidos são adicionados aos ácidos gordos de cadeia média fun-
dida à temperatura de esterificação pretendida para permitir
a mais efectiva eliminação da água formada e minimizar a
30 reacção de desproporção dos monoglicéridos em diglicé-
ridos/glicerol, assim como a reacção de monoglicéridos com
diglicéridos de cadeia média e longa (ML). Os monoglicéridos
são também preferivelmente adicionados lentamente aos ácidos
gordos fundidos a uma velocidade de adição controlada duran-
te a esterificação, para minimizar a concentração de mono-
35 glicéridos que não reagem presnetes na mistura (por exemplo,

10.05.1970



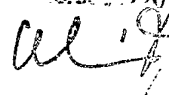
1 até cerca de 0,2% ou menos) e minimizar assim a formação de triglicéridos de MLL/LML.

Os tempos de reacção particulares para realizar este processo de esterificação podem variar muito dependendo da proporção molar dos ácidos gordos para monoglicéridos utilizada, das temperaturas de esterificação particulares usadas e do rendimento/grau de pureza pretendida para os triglicéridos de MML/MLM. Geralmente, tempos de reacção compreendidos entre cerca de 0,1 e cerca de 7 horas são apropriados para os sistemas de reacção descontínuo. Preferivelmente, o processo de esterificação de acordo com a presente invenção realiza-se durante um intervalo de tempo desde cerca de uma a cerca de cinco horas num sistema de reacção por cargas descontínuas. (Podem utilizar-se tempos de residência equivalentes em sistemas de reacção contínuos).

Um resultado importante do processo de esterificação de acordo com a presente invenção é o facto de que pelo menos 99% dos glicéridos parciais sejam transformados nos triglicéridos respectivos. Nas reacções de esterificação da técnica anterior que envolvem ácidos gordos e glicerol, é difícil atingir estes graus de conversão. Por exemplo, as reacções de esterificação da técnica anterior que envolvem ácidos gordos e glicerol têm como resultado, tipicamente, a obtenção de um nível residual de diglicéridos da ordem de cerca de 2 a 3%. A presença de um tão elevado nível de diglicéridos pode potencialmente causar a formação de florescência se se utilizarem triglicéridos de MML/MLM em produtos de gordura para confeitaria aromatizados, necessitando assim de uma ampla putificação como, por exemplo, por fraccionamento com dissolventes ou absorventes de resina para fazer baixar o nível destes diglicéridos.

Em contraste, o processo de esterificação de acordo com a presente invenção pode originar níveis de diglicéridos muito pequenos, por exemplo, níveis de diglicéridos iguais a cerca de 1% ou inferiores. Isto torna os triglicéridos de MML/MLM obtidos pelo processo de esterificação de acordo

12.07.1980



1 do com a presente invenção particularmente apropriados para
produtos de gorduras para confeitaria aromatizados.

5 E. Purificação para Aumentar o Nível de Triglicéridos
de MML)MLM

10 Depois de se ter realizado o processo de este-
rificação descrito na parte D deste pedido de patente duran-
te o intervalo de tempo apropriado, o nível dos triglicéridos
de MML/MLM pretendidos presentes na mistura reacçional é usu-
almente pelo menos igual a cerca de 55%, tipicamente pelo me-
nos igual a cerca de 80% e, preferivelmente pelo menos cerca
de 90%.

15 O nível particular de triglicéridos de MML/MLM
presentes na mistura reacçional depende de um certo número
de factores, incluindo a pureza dos materiais de partida cons-
tituídos pelo ácido gordo de cadeia média e pelo monoglicéri-
do e das condições de realização da reacção utilizada. Por
20 exemplo, a esterificação de pelo menos cerca de 90% de mono-
glicérido de monobenina pura com uma mistura de ácidos gor-
dos saturados em C₈ e C₁₀ pelo menos 95% puros numa propor-
ção molar de ácidos gordos para monoglicéridos compreendida
dentro do intervalo desde cerca de 8 : 1 a cerca de 20 : 1,
25 a uma temperatura reacçional compreendida dentro do interva-
lo desde cerca de 180 a cerca de 220° C, durante desde cerca
de uma até cerca de cinco horas, tipicamente tem como resul-
tado a obtenção de uma mistura reacçional que contém um nível
de cerca de 80 a cerca de 96% de triglicéridos de MML/MLM.

30 O nível de triglicéridos de MML/MLM nesta mis-
tura reacçional pode ser suficientemente elevado para que se-
ja desnecessária a posterior purificação, dependendo particu-
larmente da utilização proposta para triglicéridos de MML/MLM.
No entanto, a purificação da mistura reacçional resultante
35 da operação de esterificação é tipicamente necessária a fim
de remover vários componentes, tais como ácidos gordos de ca-

10. DEC 1970



1 deia média que não reagiram e, em particular, triglicéridos de MLL/LML.

5 A purificação subsequente pode realizar-se de acordo com uma variedade de técnicas ou de combinações de técnicas. Por exemplo, os ácidos gordos tais como os ácidos gordos de cadeia média que não reagiram, presentes na mistura reaccional, podem ser eliminados por precipitação sob a forma de sais (por exemplo, por adição de uma base tal como carbonato de potássio), por utilização de membranas de osmose
10 inversa (por exemplo, membranas compósitas de película fina de poliamida/poli-sulfano NIRO HR 98) tendo um baixo corte (por exemplo, peso molecular de 200), por evaporação rápida, por arrastamento com vapor de água ou por destilação em vácuo para diminuir o nível de ácidos gordos presentes na mistura reaccional para cerca de 2% ou menos (expressos como ácido
15 oleico).

Os triglicéridos de MMM e quaisquer ácidos gordos residuais podem ser eliminados por, por exemplo, evaporação rápida, evaporação utilizando um evaporador de película
20 estirada (por exemplo, a temperaturas de 200 a 240°C e a pressões de 0,1 - 0,5 mm de Hg), destilação molecular (por exemplo, a 180 - 225°C e a pressão de 1 - 20 micrómetros, preferivelmente com os ácidos gordos/triglicéridos de MMM como fracção destilada) ou por cristalização fraccionada utilizando
25 acetona, etanol, metanol ou hexano como dissolvente, para diminuir o nível de triglicéridos de MMM na mistura reaccional até cerca de 3% ou menos e o nível de ácidos gordos residuais até cerca de 0,5% ou menos (expressos como ácido oleico).

30 Os triglicéridos de MLL/LML podem ser separados dos triglicéridos de MML/MLM por, por exemplo, destilação molecular (por exemplo, a 200 - 250°C e pressão de 1 - 20 micrómetros, preferivelmente com os triglicéridos de MML/MLM constituindo a fracção destilada), cristalização fraccionada
35 sem dissolvente (por exemplo, a 26,7°C (80°F) para provocar

10.05.1990

ML 19

1 o crescimento dos cristais, seguida de filtração a 21 - 23,9°
C (70 - 75°F) ou cristalização fraccionada com dissolvente,
usando acetona, etanol, metanol ou hexano como dissolvente,
para diminuir o nível dos triglicéridos de MLL/LML combina-
5 dos presentes na mistura reaccional até cerca de 3% ou menos.

Surpreendentemente, a mistura reaccional, que
tipicamente contém ácidos gordos livres, é termicamente está-
vel, isto é, o aquecimento da mistura reaccional durante uma
hora a 240°C não provocar um rearranjo significativo. Por con-
10 sequência, pode utilizar-se uma larga variedade de técnicas
térmicas para purificar a mistura reaccional.

Quaisquer ácidos gordos, triglicéridos de MMM,
triglicéridos de MLL/LML ou diglicéridos removidos durante a
purificação podem ser reciclados para fornecerem fontes de
15 ácidos gordos de cadeia média ou monoglicéridos de ácidos gor-
dos de cadeia comprida para posterior purificação de acordo
com o processo da presente invenção.

Como variante, estes materiais podem ser reincor-
prados na mistura de esterificação a baixos níveis para subse-
20 quente reacção a fim de proporcionarem triglicéridos de
MML/MLM adicionais. A mistura purificada de triglicéridos de
MML/MLM pode também ser submetida às operações de branquea-
mento e de desodorização para a melhoria da cor e do cheiro/
aroma, usando as técnicas convencionais bem conhecidas no cam-
25 po das gorduras e dos óleos.

Comi variante, a mistura reaccional pode ser
branqueada usando terra e/ou carvão activado de branqueamen-
to convencional antes da purificação. No caso dos triglicéri-
dos de MML/MLM que têm resíduos de ácidos gordos não satura-
30 dos ou misturas de resíduos de ácidos gordos não saturados e
saturados, os triglicéridos de MML/MLM podem ser hidrogena-
dos, antes ou depois da purificação, para transformar os re-
síduos de ácido gordo não saturado em resíduos de ácido gor-
do saturado.

13.07.1960



1 F. Utilizações de Triglicéridos de MML/MLM como
Gorduras com um Teor de Calorias Reduzido

5 Os triglicéridos de MML/MLM obtidos de acordo com
a presente invenção (em que o símbolo L é um resíduo de
ácido gordo saturado de cadeia comprida e o símbolo M é um
resíduo de ácido gordo saturado de cadeia média) podem ser
utilizados como gorduras de teor de calorias reduzido para
substituir parcial ou ttotamente a gordura de triglicéridos
10 normal em quaisquer composições que contêm gordura compreen-
dendo os ingredientes gordos e não gordos para proporcionar
os benefícios de calorias reduzido.

15 A fim de se obter uma redução significativa do
teor de calorias, é necessário que pelo menos 50% da gordura
total existente na composição alimentar ou pelo menos cerca
de 20% do valor calórico dos alimentos compreenda a gordura
com calorias reduzidas. Por outro lado, composições alimenta-
res com muito baixo número de calorias e assim altamente de-
sejáveis são obtidas quando a gordura total compreende até
20 100% da gordura de calorias reduzidas e até cerca de 50% das
calorias.

25 As presentes gorduras de teor de calorias reduzi-
do são úteis em larga variedade de produtos alimentares e
de bebidas. Por exemplo, as gorduras podem ser utilizadas na
produção de alimentos cozidos no forno sob qualquer forma,
tais como misturas, alimentos cozidos no forno estáveis du-
rante a armazenagem e alimentos cozidos no forno congelados.

30 As aplicações possíveis incluem, mas não se limi-
tam a bolos, bolos de chocolate com recheio de amêndoa, bolos
leves redondos, bolinhos para bares, bolachas folhadas, bis-
coitos, pastéis, empadas involucros para empadas, bolos, in-
cluindo bolos para sanduíches e bolos com aparas de chocola-
te, particularmente bolos de texturização dupla estáveis du-
35 rante a armazenagem descritos na Patente de Invenção Norte-



1 -Americana Número 4 455 333 de Hong & Bradds.Os alimentos
cozidos no forno podem conter frutos, cremes ou outros re-
cheios. Outras utilizações para alimentos cozidos no forno
incluem pão e cacetes, bolachas, pizzas, panquecas, waffles,
5 cones e taças de gelados, alimentos cozidos no forno leveda-
dos com fermentos, pizzas e involucros para pizzas, alimentos
rápidos farinácios cozidos no forno e outros alimentos sal-
gados cozidos no forno.

10 Além das suas utilizações em materiais alimentares
cozidos no forno, as gorduras com um reduzido número de calo-
rias podem ser utilizadas sozinhas ou em combinação com ou-
tras gorduras e óleos de números de calorias habitual para
fabricar produtos derivados de manteiga e de óleo. As fontes
15 apropriadas de gorduras e óleos tradicionais incluem, mas
não se limitam a :

- 1) gorduras vegetais e óleos vegetais, tais
como óleo de soja, de milho, de girassol,
20 óleo de semente de colza, óleo de semente
de colza com baixo teor de ácido erúxico,
canola, semente de algodão, azeite, açafrão
e óleo de semente de sésamo;
- 2) gorduras de carne, tais como sebo ou banha;
- 3) óleos de animais marinhos;
- 25 4) gorduras de óleos de sementes tais como de
coco, palma, semente de palma ou de amendoim;
- 5) gordura de leite;
- 30 6) manteiga de cacau e substitutos de manteiga
de cacau, tais como manteigas de galame ou
de ilipe; e
- 7) gorduras sintéticas.

35 Os produtos de óleos e de gorduras para bolos in-
cluem, mas não se limitam a, gorduras para bolos, margarina,

10. DEZ 1990



1 massas para espalhamento, misturas de manteiga, untos, óleos
para saladas, óleos para pipocas, molhos para salada, moio-
nese e outros óleos comestíveis.

5 Algumas das gorduras de número de calorias reduzido
presentes são especialmente úteis em composições de confei-
taria aromatizadas, particularmente em composições de confei-
taria aromatizadas com chocolate. Ver o Pedido de Patente de
10 Invenção Norte-Americana com o Número de Série 329.618, de-
positado por Albert M. Ehrman, Paul Seiden, Rose M. Weitzel
e Robert L. White (P & G Case 3948), em 28 de Março de 1989,
que se incorpora na presente memória descritiva como referên-
cia. Estas composições para confeitaria aromatizadas compre-
endem:

15 a. uma quantidade que melhora o aroma de um componente
aromatizante;

b. entre cerca de 25 e cerca de 45% de um componente de gor-
dura que compreende:

20 1) pelo menos cerca de 70% de uma gordura de ca-
lorias reduzidas que tem:

a) pelo menos cerca de 85% de triglicéridos
de MLM e MML combinados;

25 b) não mais do que cerca de 5% de triglicé-
ridos de LLM e LML combinados;

c) não mais do que cerca de 2% de triglicé-
ridos de LLL;

30 d) não mais do que cerca de 4% de triglicé-
ridos de MMM;

e) não mais do que cerca de 7% de outros
triglicéridos;

35 em que M é um resíduo de um ácido gordo
saturado em C₆ a C₁₀ e L é um resíduo



1 de ácido gordo saturado em C_{20} a C_{24} ;

f) uma composição de ácidos gordos que tem:

5 i) entre cerca de 40 e cerca de 60% de ácidos gordos saturados em C_8 e C_{10} combinados;

ii) uma proporção de ácidos gordos saturados em C_8 para C_{10} compreendida entre cerca de 1 : 2,5 e cerca de 2,5 : 1;

10 iii) desde cerca de 40 a cerca de 60% de ácido gordo beénico;

2) até cerca de 15% de gorduras de leite;

3) até cerca de 20% de manteiga de cacau;

15 4) não mais do que cerca de 4% de diglicéridos; e

c. desde cerca de 55 a cerca de 75% de outros ingredientes de confeitaria diferentes de gorduras.

20 Estas composições são preferivelmente temperadas deacordo com o processo referido no mencionado pedido de patente de Ehrman e colye que cômpreende as seguintes fases:

I) formação de uma composição para confeitaria, aromatizada, temperável, como se definiu acima;

25 II) arrefecimento rápido da composição da fase I) até uma temperatura igual a cerca de $13,9^{\circ}C$ ($57^{\circ}F$) ou inferior, de modo que a gordura com um número de calorias reduzido forme uma subfase alfa;

30 III) manutenção da composição arrefecida da fase II) a uma temperatura igual a cerca de $13,9^{\circ}C$ ($57^{\circ}F$) ou inferior durante o período de tempo suficiente para formar uma quantidade efectiva de cristais beta-3 a partir de uma porção da sub-
35 fase alfa da gordura de calorias reduzidas; e

10.07.1990



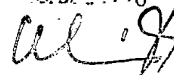
1 IV) depois da fase III), aquecimento da composi-
ção arrefecida até uma temperatura compreendi-
da dentro do intervalo a partir de cerca de
5 13,9°C (57°F) até cerca de 22,2°C (72°F), de
tal maneira que: a) a porção restante da gor-
dura de calorias reduzidas se transforme na
fase beta-3 estável; e b) a fase beta-3 for-
mada não funda.

10 Certas gorduras de teor de calorias redu-
do de acordo com a presente invenção, como manteiga de cacau,
podem ser cristalizadas com obtenção de uma fase beta-3 está-
vel. No entanto, verificou-se que a velocidade de cristaliza-
ção destas gorduras de teor de calorias reduzido com obtenção
da fase beta-3 é extremamente lenta nas condições de têmpera-
15 utilizadas com produtos de chocolate baseados em manteiga de
cacau. Esta velocidade é suficientemente pequena de modo a
tornar o temperamento do tipo de manteiga de cacau de composi-
ções de confeitaria aromatizadas que contêm estas gorduras de
calorias reduzidas comercialmente não atraente.

20 Surpreendentemente, verificou-se que o
temperamento de acordo com o referido pedido de Ehrman e col.
proporciona um processo comercialmente atraente que é mais
simples até do que as condições de realização de temperamento
correntes utilizadas com os produtos de chocolate à base de
25 manteiga de cacau. De maneira particular, este processo de
temperamento pode ser realizado durante a armazenagem e a dis-
tribuição normal do produto de confeitaria aromatizado.

Estes resultados desejáveis são consegui-
dos aproveitando a vantagem da capacidade destas gorduras de
30 teores de calorias reduzidos se transformarem na fase beta-3
pretendida por intermédio da passagem da subfase alfa menos
estável. Esta transformação das gorduras de teores calorias
reduzidos da subfase alfa para a fase beta-3 estável de acor-
do com este processo de temperamento ocorra sem a formação in-
35 desejada de florescência. Os produtos temperados resultantes
têm também a firmeza pretendida e a sensação na boca dos pro-

10.05.1970



1 dutos de chocolate à base de manteiga de cacau.

As gorduras de calorias reduzidas de acordo com a presente invenção podem também ser fortificadas com vitaminas e sais minerais, particularmente com vitaminas solúveis em gorduras. A Patente de Invenção Norte-Americana Número 4 034 083, concedida a Mattson (incorporada na presente memória descritiva como referência) refere-se a poliésteres de ácidos gordos e de poliol fortificados com vitaminas solúveis em gordura. As vitaminas solúveis em gordura incluem
10 vitamina A, vitamina D, vitamina E e vitamina K.

A vitamina A é um álcool solúvel em gordura com a fórmula $C_{20}H_{29}OH$. A vitamina A natural encontra-se correntemente esterificada com um ácido gordo; as formas metabolicamente activas da vitamina A incluem também o correspondente aldeído e ácido.
15

A vitamina D é uma vitamina solúvel em gordura bem conhecida para utilização no tratamento e prevenção do raquitismo e de outras perturbações do esqueleto. A vitamina D compreende esteróis e há pelo menos onze esteróis com actividade do tipo da vitamina D.
20

A vitamina E (tocorefol) é uma terceira vitamina solúvel em gordura que pode ser utilizada de acordo com a presente invenção. Foram identificados quatro tocoferóis diferentes, (alfa, beta, gama e delta), que são todos líquidos oleosos amarelos, insolúveis em água, mas solúveis em gorduras e em óleos.
25

A vitamina K existe em pelo menos três formas, pertencentes todas ao grupo dos compostos químicos conhecidos como quinonas. As vitaminas solúveis em gorduras de ocorrência natural são K_1 (filloquinona), K_2 (menaquinona) e K_3 (menadiona).
30

A quantidade de vitaminas solúveis em gorduras empregada no processo de acordo com a presente invenção para fortificar os materiais gordurosos de teores de calorias reduzidos de acordo com a presente invenção pode variar .
35

10.07.1980

1 Caos assim se pretenda, as gorduras de teores de calorias re-
duzidas podem ser fortificadas na quantidade diária permitida
recomendada (RDA) ou um incremento ou múltiplo de RDA de
quaisquer vitaminas solúveis em gorduras ou suas combinações.

5 As vitaminas que não são solúveis em gorduras
podem semelhantemente ser incluídas nas gorduras de calorias
reduzidas de acordo com a presente invenção. Entre estas vita-
minas, encontram-se as do complexo B, vitaminas C, vitamina
G, vitamina H e vitamina P.

10 Os sais minerais incluem a larga variedade de
sais minerais que se sabe serem úteis nas dietas, tais como
cálcio, magnésio e zinco. Na gordura de teores de calorias
reduzidos de acordo com a presente invenção, pode usar-se
qualquer combinação de vitamina e sais minerais.

15 As gorduras de teor de calorias reduzido de
acordo com a presente invenção são particularmente úteis em
combinação com classe particulares de ingredientes de alimen-
tos e de bebidas. Por exemplo, consegue-se um benefício extra
na redução de calorias quando a gordura é utilizada com um
20 edulcorantes não calóricos ou de teor de calorias reduzido
sozinhos ou em combinação com agentes encorpantes.

Os agentes edulcorantes não calóricos ou de
teores de calorias reduzidos incluem, mas não se limitam a
aspartame; secarina; alitame; di-hidrocalconas; ciclamatos;
25 esteviósidos; glicirrizinas, alcóxi-aromáticos sintéticos,
tais como Dulcin e P-4000; sucrolose; suosane; miraculina;
monelina; sorbitol, xilitol; talina; ciclo-hexil-sulfamatos;
imidazolininas substituídas; ácidos sulfâmicos sintéticos, tais
como acesulfame, acesulfa-K e ácidos sulfâmicos n-substituí-
dos; óximas tais como perilartine; rebaudioside-A; péptidos
30 tais como malonatos de aspartilo e ácidos sucanílicos; di-
péptidos; agentes edulcorantes baseados em aminoácidos, tais
como gem-diaminoalcanos, ácido meta-aminobenzóico, ácido L-
-amino-dicarboxílicos derivados de alcanos e amidas de certos
35 ácidos alfa-amino-dicarboxílicos e de gem-diaminas; e 3-hi-
dróxi-4-alquilóxi-fenil-carboxilatos alifáticos ou carboxila



1 tos aromáticos heterocíclicos.

As gorduras com teores de calorias reduzidos podem também ser utilizadas em combinação com outras gorduras não calóricas ou de calorias reduzidas, tais como triglicéridos de ácidos gordos de cadeia ramificada, éteres de triglicerol, ésteres de ácidos policarboxílicos, poliéteres de sacarose, ésteres de neopentil-álcool, óleos de silicone/siloxanos e ésteres de ácidos dicarboxílicos. Outras substituições parciais de gorduras úteis em combinação com as gorduras de calorias reduzidas são triglicéridos de cadeia média, ésteres de poliglicerol altamente esterificados, gorduras de acetina, ésteres de esteróides de origem vegetal, polioxietileno-ésteres, ésteres de jojoba, monoglicéridos e diglicéridos de ácidos gordos e monoglicéridos e diglicéridos de ácidos difuncionais de cadeia curta.

Algumas das gorduras de calorias reduzidas de acordo com a presente invenção são particularmente úteis em combinações de gorduras de calorias reduzidas que compreendem certos polióis-poliésteres substancialmente não absorvíveis e substancialmente não digestíveis. Veja-se o Pedido de Patente de Invenção Norte-Americana Número de Série 329 629, depositado em nome de Paul Seiden, Corey J. Kenneally, Thomas J. Wehmeier, Mary M. Fox e Raymond L. Niehoff (P&G Case 3947), em 28 de Março de 1989, que se incorpora na presente memória descritiva como referência.

Estas composições de gordura de calorias reduzidas compreendem;

- a) entre cerca de 10 e cerca de 65% de um poliéster de ácido gordo e de poliol comestível, substancialmente não absorvível, substancialmente não digerível, tendo pelo menos quatro grupos de éster de ácido gordo, em que o poliol é escolhido de açúcares e álcoois de açúcar que contêm entre quatro e oito grupos hidróxido em que cada grupo de ácido gordo tem entre dois e vinte e quatro átomos de carbono; e

10.07.1990

ul. 18

b. desde cerca de 35 a cerca de 90% de triglicéridos de calorias reduzidas escolhidos de triglicéridos de MMM, MLM, MML, LLM, LML a LLL e suas misturas, em que M é um resíduo de ácido gordo saturado escolhido de ácidos gordos saturados de C_6 a C_{10} e as suas misturas; e em que L é um resíduo de ácido gordo saturado escolhido de ácidos gordos saturados em C_{18} e C_{24} e suas misturas; em que os triglicéridos de calorias reduzidas compreendem;

- 1) pelo menos cerca de 85% de triglicéridos de MLM, MML, LLM e LML combinados; e
- 2) até cerca de 15% de triglicéridos combinados MMM e LLL e em que a composição do ácidos gordo nos triglicéridos de calorias reduzidas compreende;
 - 1) entre cerca de 10 e cerca de 70% de ácidos gordos saturados em C_6 a C_{10} ; e
 - 2) entre cerca de 30 e cerca de 90% de ácidos gordos saturados em C_{18} a C_{24} .

Os produtos alimentares podem compreender estas composições de gorduras de calorias reduzidas como único ingrediente de gordura ou estar em combinação com outros ingredientes gordos tais como óleos de triglicéridos. Estes produtos alimentares incluem óleos para fritar para produtos de bares salgados e outros produtos fritos, produtos firmes com aroma de chocolate tais como barras ou aparas com aroma de chocolate, assim como óleos para cozinhar e para salada que são transparentes à temperatura ambiente, isto é, cerca de $21,1^{\circ}\text{C}$ (70°F) e, preferivelmente, a temperaturas menores, por exemplo, a cerca de 10°C (50°F).

Surpreendentemente, algumas das gorduras de teores de calorias reduzidos de acordo com a presente invenção podem funcionar como agentes de perda anti-anal para os poliésteres de poliol. Além disso, a combinação dos poliésteres de poliol com estas gorduras de calorias reduzidas

10.07.1970



1 proporcionar vantagens significativas em relação à utilização
de qualquer outro componente sozinho.

As vantagens proporcionadas por estas combinações incluem : 1) redução maior das calorias digeridas;
5 2) benefícios de textura/paladas (por exemplo, menos carácter
de cera/carácter de gordura, fusão na boca aperfeiçoada); 3)
menor degradação da cor durante a fritura; e 4) menor vola-
tilidade a altas temperaturas e formação de espumas durante
a fritura.

10 Os agentes encorpantes ou de aumento de
volume são úteis em combinação com as gorduras de calorias
reduzidas em muitas composições alimentares. Os agentes de
encorpamento podem ser hidratos de carbono não digeríveis,
por exemplo, polidextrose e celulose ou derivados de celulose
15 tais como carboximetil-celulose, carboxietil-celulose, hidro-
xipropil-celulose, metil-celulose e celulose microcristalina.
Outros agentes encorpantes apropriados incluem gomas (hidro-
colóides), amidos, dextrinas, soro de leite fermentado, tofu,
maltodextrinas, polióis, incluindo álcoois de açúcares, por
20 exemplo, sorbitol e manitol e hidratos de carbono, por exem-
plo, lactose.

Semelhantemente, podem preparar-se composi-
ções alimentares e para bebida que combinam as presentes gor-
duras de calorias reduzidas com fibras indicadas para dietas,
25 para conseguir os benefícios combinados de cada uma delas.

Por "fibra dietética", significam-se hidra-
tos de carbono complexos resistentes à digestão por enzimas
de mamíferos, tais como os hidratos de carbono encontrados
nas redes das células de plantas e de algas e os produzidos
30 por fermentação microbiana. São exemplos destes hidratos de
carbono complexos farelos, celulosos, hemicelulosos, pectinas
gomas e mucilagens, extractos de algas e gomas de biossíntese.
As fontes de fibras celulósicas incluem hortaliças, frutos,
sementes, cereais e fibras feitas pelo homem (por exemplo,
35 por síntese bacteriana). As fibras comerciais, tais como ce-
lulose vegetal purificada ou farinha de celulose também se po-



1 dem utilizar. As fibras de ocorrência natural incluem e fi-
bra da pele completa de citrinos, albedo de citrino, beterraba-açucareira, polpa de citrinos e sólidos de vesículas, maçãs, damascos e casca de melancia.

5 Estas fibras dietéticas podem estar sob forma bruta ou purificada. A fibra dietética utilizada pode ser de um único tipo (por exemplo, celulose), fibra dietética compósita (por exemplo, fibra de albedo citrina contendo celulose e pectina) ou qualquer combinação de fibras (por exemplo, ce-
10 lulose e uma goma). As fibras podem ser processadas por métodos conhecidos na técnica.

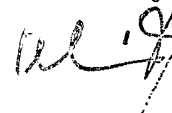
As gorduras de teores de calorias reduzidos podem também conter quantidades menores de agentes apaladantes opcionais, emulsionantes, anti-salpicos, agentes anti-pe-
15 gajosidade, agentes anti-oxidantes ou semelhantes.

Evidentemente, deve exercer-se espírito crítico para utilizar as gorduras de calorias reduzidas apropriadas e combinações destas gorduras com outros ingredientes ali-
mentares adulcorantes e de gordura não será utilizada quando
20 não se pretendem os benefícios específicos dos dois. As gorduras e as combinações de ingredientes de gorduras são utilizadas quando apropriadas e em quantidades apropriadas.

Obtêm-se muitos benefícios da utilização das gorduras de teor de calorias reduzidos de acordo com a presen-
25 te invenção em composições alimentares e de bebidas, ou quando são utilizadas sozinhas ou quando são utilizadas em combinação com os ingredientes acima mencionados. Um primeiro benefício é a redução de calorias conseguida quando a gordura é utilizada como substituição total ou parcial da gordura. Esta
30 redução de calorias pode ser aumentada utilizando combinações das presentes gorduras com agentes edulcorantes de calorias reduzidas, agentes encorpantes ou outras gorduras de calorias reduzidas ou não calóricas.

35 Outro benefício que resulta desta utilização é a diminuição da quantidade total de gorduras a empregar na dieta. Os alimentos ou as bebidas feitos com as gorduras de

18.05.1990



1 calorias reduzidas em vez das gorduras de triglicéridos contêm menos colesterol e a digestão destes alimentos pode originar uma diminuição de colesterol no soro e, assim, um risco reduzido de distúrbios cardíacos.

5 Um benefício realcionado é o facto de a utilização das gorduras de calorias reduzidas permitir a fabricação de alimentos e de bebidas que são estáveis em termos de estabilidade em prateleira e de estabilidade de penetração. As composições feitas com as gorduras de calorias reduzidas
10 têm propriedades organolépticas aceitáveis, particularmente, paladar e textura.

Podem fazer-se alimentos dietéticos com gorduras de calorias reduzidas para satisfazer necessidades dietéticas especiais, por exemplo, de pessoas obesas, diabéticas
15 ou hipercolesterolémicas. A gordura de teor de calorias reduzido pode também ser uma parte importante de uma dieta de pequeno consumo de gorduras, poucas calorias e pouco colesterol e pode ser utilizada sozinha ou em combinação com a terapia com fármacos ou outras terapias. As combinações de produtos
20 alimentares ou de bebidas feitas com gorduras de teores de calorias reduzidos podem ser utilizadas como parte de um regime de controlo dietético total com base num ou mais destes produtos, contendo a gordura de calorias reduzidas sozinha ou em combinação com um ou mais dos ingredientes acima mencionados para proporcionar um ou mais dos benefícios acima referidos.
25

Esta discussão das utilizações das gorduras de teores de calorias reduzidos, suas combinações e benefícios não se pretende que seja limitante ou que inclua tudo. Admite-se que outras utilizações semelhantes e benefícios possam
30 ser encontrados que caem dentro do espírito e do âmbito da presente invenção.

G. Métodos Analíticos

35 1. Perfil do Número de Átomos de Carbono (CNP)

10.05.77 1990
al. 17

1 O perfil de número de átomos de carbono
(CNP) dos triglicéridos (isto é, MML/MLM, MLL/LML, MMM e LLL)
pode ser determinado por cromatografia em fase gasosa (GC)
de temperatura programada, usando uma coluna de sílica fundi-
5 da , curta, revestida com metil-silicone, para análise e ca-
racterização por peso molecular.

Os glicéridos são separadas de acordo com os
respectivos números de átomos de carbono, em que o número de
átomos de carbono define o número total de átomos de carbono
10 nos resíduos de ácido gordo combinado . Na contagem, não en-
tram os átomos de carbono da molécula de glicerol. Glicéridos
com o mesmo número de átomos de carbono são eluídos no mesmo
pico. Por exemplo, um triglicérido composto por três resíduos
de ácido gordo em C_{16} (ácido palmítico) será eluído simulta-
15 neamente com triglicéridos feitos a partir de um resíduo de
ácido gordo em C_{14} (ácido mirístico), um de ácido de C_{16} e
um ácido em C_{18} ácido (esteárico) ou com triglicérido consti-
tuído por dois resíduos de ácidos gordos em C_{14} e um resíduo
de ácido gordo em C_{20} (ácido araquídico).

20 A preparação de amostra de gordura para aná-
lise faz-se da seguinte forma:
para um frasco, pipeta-se 1,0 ml de solução padrão interna
de tricaprina (2 microgramas/mililitro). O cloreto de metile-
no utilizado como dissolvente na solução padrão é evaporado
25 utilizando um banho de vapor sob uma corrente de azoto. Para
um frasco, pipetam-se duas gotas de amostra de gordura (20 a
40 microgramas). Se a amostra de gordura for sólida , funde-
-se em banho de vapor e agita-se bem para se garantir uma
amostra representativa. Pipera-se 1,0 ml de bis-(trimetil-si-
30 lil-triflúor-acetamida)(BSTFA) para o balão que é então ro-
lhado . Sacode-se vigorosamente o conteúdo do balão e depois
coloca-se num bloco de batimento (temperatura de 100°C) duran-
te cerca de cinco minutos.

35 Para determinar o CNP-GC das amostras de gor-
dura preparadas, utiliza-se um cromatógrafo em fase gasosa da
série Hewlett-Packard 5880A, equipado com programação de tem-

al. g.

1 peratura e um detector de ionização de chama de hidrogénio,
juntamente com um sistema de registo de dados Hewlett-Packard
3351B. Utiliza-se também uma coluna capilar de sílica fundida
com 2 metros de comprimento e 0,22 mm de diâmetro , revesti-
5 da com uma fina camada de metil-silicone (Chrompak CP-SIL 5).

Aquece-se a coluna numa estufa em que se pode
controlar a temperatura e aumentar-se de acordo com um mode-
lo especificado pelo programador de temperatura. Na extremi-
dade de saída da coluna, liga-se o detector de ionização de
10 chama de hidrogénio. O sinal gerado pelo detector é amplifi-
cado por um electrómetro, obtendo-se um sinal de saída de ac-
cionamento para o sistema dos dados e o regisrador. O regis-
tador imprime a curva do cromatógrafo em fase gasosa e o sis-
tema dos dados integra electronicamente a área sob a curva.

15 Utilizam-se as seguintes condições do instru-
mento com cromatógrafo em fase gasosa:

20	Purga do septo	1 ml./min.
	Pressão de entrada	
	Caudal de Ventilação	75 ml./min.
	Compensação do portador	30 ml./min.
25	Hidrogénio	30 ml./min.
	Ar	400 ml./min.

30 Toma-se 1,0 microlitros da amostra de gordura
preparada com uma seringa estanque a gases e injecta-se no
porto de amostragem do cromatógrafo em fase gasosa. Os compo-
nentes existentes na porta de amostragem são aquecidos à tem-
peratura de 365°C e arrastados por um gás portador constituí-
do por hélio para empurrar os componentes para a coluna. A
temperatura da coluna é inicialmente regulada para 175°C e
35 mantida a esta temperatura durante 0,5 minuto. A coluna é em
seguida até à temperatura final de 355°C à velocidade de



1 aquecimento de 25°C por minuto. A coluna é mantida à tempera-
tura final de 355°C durante dois minutos adicionais.

Os picos de cromatograma obtidos são então iden-
tificados e medidas as áreas dos picos. A identificação do pi-
co determina-se por comparação com glicéridos puros conheci-
dos previamente programados no sistema de dados. A área do
pico tal como é determinado pelo sistema de dados é utiliza-
da para calcular a percentagem de glicéridos que têm um núme-
ro particular de átomos de carbono (C_N) de acordo com a se-
guinte equação:

$$\% C_N = (\text{Área de } C_N / S) \times 100$$

A área de C_N baseia-se na resposta real gerada
pelo cromatógrafo multiplicada por um factor de resposta para
os glicéridos com o número particular de átomos de carbono.
Estes factores de resposta são determinados comparando as res-
postas reais de uma mistura de glicéridos puros com vários
números de átomos de carbono às quantidades conhecidas de ca-
da glicérido existente na mistura. Um glicérido que origina
uma resposta actual maior do que a sua quantidade actual tem
um factor de resposta menor do que 1,0; de maneira semelhante
um glicérido que origina uma resposta menor do que a da sua
quantidade tem um factor de resposta maior do que 1,0.

A mistura de glicéridos utilizada (numa solução
em cloreto de metileno) é a seguinte:

30	<u>Componente</u>	<u>Nº. de átomos de carbono</u>	<u>Quantidade (mg./ml.)</u>
	Ácido palmítico	16	0,5
	Monopalmitina	16	0,5
	Monoestearina	18	0,5
	Dipalmitina	32	0,5
35	Palmitoestearina	34	0,5
	Diestearina	36	0,5
	Tripalmitina	48	1,5



1	Dipalmitoestearina	50	1,5
	Diestearopalmitina	52	1,5
	Triestearina	54	1,5

5 2. Perfil dos Ácidos Gordos

a. Reagentes e Equipamento

10 Cromatógrafo em fase gasosa: HP 5890A com detector de ionização de chama.

Amostrador automático : HP 7673A.

15 Revestimento da parte de injeção cortada: HP, cheia com esferas de vidro.

Sistema de dados : HP 3393A.

Frascos : 1 ml com tampas de alumínio revestidas com borra-cha com uma camada de teflon.

20 Módulo aquecedor : Labline.

Coluna : DB-225, 30 metros, 0,25 de espessura da película.

Gás portador: hélio.

25 BSTFA (N,O)-bis-trimetil-silil-trifluor-acetamida) :
Sigma T-1506.

Ácido gordo padrão: grau de reagente Aldrich.

b. Condições do Instrumento (Regulações do Caudal)

30	Septo de purga :	1,0 ml./min.
	Pressão de entrada :	85 KPa
	Caudal de ventilação dividido:	35 ml./min.
	Compensação do portador :	31 ml./min.
	Hidrogénio :	33 ml./min.
	Ar:	401 ml./min.
35	Caudal do portador :	1 ml./min.

*al. 9*1 c. Preparação das Amostras

5 Pipeta-se uma gota (15 mg) da amostra para dentro de frascos de 1 ml, adiciona-se 1 ml de PSTFA e aquece-se a 70°C durante quinze minutos . Deve evitar-se a solidificação da amostra antes da injeção .

d. Condições da Estufa

10 Temperatura da estufa (valor inicial): 120°C
Temperatura da estufa (tempo inicial) : 0
Velocidade de aquecimento: 30°C/min.
Temperatura final : 220°C
15 Temperatura de estufa (valor final) : 220°C
Temperatura da estufa (tempo final 20 min.
Temperatura de detecção 380°C
Temperatura de injeção 280°C

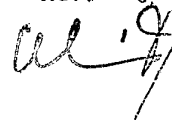
20 e. Calibração/Resultados

25 Os resultados analíticos são expressos como percentagem em peso dos ácidos gordos totais existentes na amostra, como se determina a partir das curvas de calibração para os compostos de interesse, A precisão do método é $\pm 5\%$ como é determinado a partir dos padrões de ácidos gordos do grau reagente.

3. Cromatografia em Camada Fina (TLC)30 a. Reagentes e Materiais

Ácido fosfomolíbdico (Aldrich 22, 185-6 99%)
Éter de petróleo (grau de reagente)
Éter etílico (grau de reagente)
35 Ácido acético glacial (grau de reagente)
Metanol (grau de reagente)

10.05.1990



1 Clorofórmio (grau de reagente)

Placas de TLC HP TLC-GHLF 57527 Analtech (placas de cromatografia em camada fina de elevado rendimento),

5 Revestimento de camada dura de sílica absorventes que fluorescem.

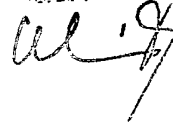
b. Maneira de Proceder

10 Dissolvem-se 5 gotas de mistura reaccional em 1 ml de CHCl_3 . Utiliza-se uma micropipeta para fazer uma mancha de 1 - 2 ml de solução na placa, à distância de 1,5 entímetros a partir da base da placa. Espera-se que a mancha seque e desenvolve-se a placa em câmara de cromatografia em
15 camada fina apropriada. Pode utilizar-se papel de filtro na câmara de cromatografia em camada fina para aumentar a fase de vapor do dissolvente. Retira-se a placa da câmara e seca-se cuidadosamente em chaminé para fumos com uma corrente de at. Mergulha-se rapidamente a chapa depois de seca em ácido fosfomolíbdico em solução a 5% em metanol, garantindo que a
20 área de interesse está submersa. Coloca-se a chapa de cromatografia em camada fina numa placa quente regulada para uma temperatura em que se desenvolvem as manchas durante trinta segundos a um minuto. Quando todas as manchas foram reveladas, retira-se da placa quente e, para armazenagem a longo prazo,
25 faz-se uma fotocópia ou uma fotografia das placas de cromatografia em camada fina dentro do intervalo de duas a quatro horas após o desenvolvimento da placa visto que as áreas desenvolvidas desvanecem-se ao longo do tempo.

30 A partir da origem, a ordem da eluição dos componentes é monoglicéridos/glicerina, 1,2-diglicéridos e 2,3-diglicérido, ácidos gordos, triglicéridos (geralmente, uma única mancha de MML/MLM de elevada pureza) e materiais insaponificáveis, por exemplo, sabões, etc.

35

10.07.1990

1 c. Notas sobre a Maneira de Proceder

5 O desenvolvimento da placa demora seis a oito minutos.

A placa deve ser seca antes do tratamento com ácido fosfomolíbdico; caso contrário, ocorre a formação das listas.

10 Conserva-se o nível de dissolvente na câmara abaixo da origem da mancha nas placas.

Deixa-se que a frente do dissolvente se desenvolva até 1 centímetro a partir do topo da placa.

15 Conserva-se a câmara de cromatografia em camada fina fechada ou, caso contrário, a composição do sistema dissolvente altera-se.

Marca-se o ponto da origem e o ponto final atingido pela frente dissolvente para calcular os valores de Rf.

A solução de ácido fosfomolíbdico deve ser preparada fresca uma vez por mês.

20 A solução de desenvolvimento deve fazer-se de novo cada semana.

Para ajudar a identificar as manchas, realizam-se experiências com padrões de compostos conhecidos para estabelecer os valores de Rf dos seguintes compostos:

25 padrão de monoglicérido: monobenina,
padrão de ácido gordo: ácido cáprico ou ácido caprílico ou ácido beénico,
padrão de diglicéridos: diglicérido de ML ou de MM,
padrão de triglicéridos; qualquer triglicérido de ácido gordo saturado de cadeia comprida ou média (prefere-se MML/MLM).

30 A maneira de proceder tem uma sensibilidade inferior a 0,4% em peso em relação aos diglicéridos espalhados na matriz de triglicérido/ácido gordo.

35 4. Titulação do Ácido Gordo Livre (Expresso como Ácido Oleico)

12.05.1990

1 a. Reagentes

1. Álcool atílico - 3A. Titulado com solução 0,1 normal de hidróxido de sódio até ao ponto final detectado por fenolftaláina.
- 5 2. Hidróxido de sódio - 0,1 N ou 0,25 N.
3. Fenolftaleína - 0,5% em álcool.

b. Material Necessário

- 10 1. Balança de torsão.
2. Agitador magnético : Labline Magnestir ou equivalente.
3. Barras de agitação ; magnéticas, 6,4 milímetros(0,25 polegada) de diâmetro interno x 38,1 milímetros (1,5 polegadas) de comprimento, recobertas com teflon.
- 15 4. Bureta : digital , 25 ml, Fisher Cat. Nº. 03-840; adaptador regulado para se adaptar ao balão da solução - Fisher Cat. Nº. 13-688-106.
5. Medidor de pH: medidor de pH Beckman Expandomatic IV.
- 20 6. Eléctrodos: combinação Orion Cat. Nº. 910400/Fisher Cat. Nº. 14-641-681.

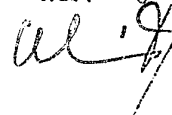
c. Padrão de Referência

25 Com cada grupo de amostras , faz-se um ensaio com ácido láurico padrão de referência (4,5 gramas) dissolvido em óleo mineral branco (1.335 gramas). Os resultados são comparados com o valor conhecido do padrão de referência para determinar a exactidão dos resultados das amostras.

30 d. Titulação

1. Pesam-se aproximadamente 50 gramas de amostra para um balão de Erlenmeyer de 250 ml até ao 0,01 gramas mais próximo. Pesa-se uma amostra de 15 gramas do padrão de ácido láurico de referência.
- 35 2. Juntam-se 50 ml de álcool 3A neutralizado a quente à

12.05.73



1 amostra fundida presente no balão. NOTA: a amostra deve ser
aquecida apenas durante o tempo suficiente para liquefazê-la
antes da titulação. O sobreaquecimento aumenta a possibilida-
de de hidrólise que ocorre e um consequente aumento do teor
5 de ácido livre.

3. Junta-se à amostra cerca de 0,5 ml de indicador de fenol
ftaleína.

4. Titula-se a amostra com a solução 0,1 N de NaOH. Para
as amostras ligeiramente coradas, titula-se enquanto se
10 agita até ser evidente uma cor vermelha pálida na emul-
são de agitação. Para amostras de cor escura, titula-se
até que a camada de álcool, quando se deixa separar, fi-
que ligeiramente cor-de-rosa (a cor deve persistir pelo
menos durante trinta segundos). Ocasionalmente, o teor
15 de ácido gordo livre de uma amostra aparentemente fres-
ca é muito elevado. Se foram necessários mais de 10 ml
para titular 50 gramas de amostra com BaOH 0,1 normal,
titula-se então com NaOH 0,25 N. Para misturas de glicé-
ridos/ácido gordo livre em elevados reores, é necessá-
rio pesar 10 gramas de amostra e titular com NaOH 0,25
20 normal.

5. Regista-se o volume gasto na titulação (T).

e. Cálculo

25 Percentagem de ácido gordo livre (expresso como ácido oleico)
= $\frac{T \times N \times 28,2}{\text{peso da amostra (g)}}$

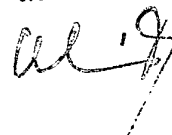
em que T = volume de ml de NaOH gastos na titulação;

30 N = factor de normalidade de NaOH;

28,2 = peso m̃lequivalente de ácido oleico x 100.

H. Exemplos Específicos para Ilustrar a Preparação de Tri-
glicéridos de MML/MLM de Acordo com o Processo da Presen-
te Invenção

35



Em seguida, descrevem-se alguns Exemplos específicos para ilustrar a preparação de triglicéridos de MML/MLM de acordo com o processo da presente invenção.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Redestila-se ácido gordo $C_{10:0}$ (P&C C1095) para melhorar a cor, o cheiro e reduzir os níveis de materiais insaponificáveis. Destilou-se o ácido $C_{10:0}$ a $170 - 190^{\circ}\text{C}$ sob vácuo e condensou-se a 40°C . Uma fracção do corte médio de 80% do destilado originou um ácido gordo $C_{10:0}$ 97,5% puro. Utilizou-se também ácido gordo $C_{8:0}$ (P&C C898) com 97,7% de pureza.

Realizou-se uma série de seis esterificações selectivas num sistema de reacção em planta piloto. O reactor consistia num vaso de 200 litros quente aquecido a óleo, tendo um agitador de velocidade variável (3,14 centímetros de diâmetro), sem chicanas internas e um anel de distribuição de gás ligado a uma fonte externa de azoto directamente por baixo do agitador. Ligou-se um condensador parcial consistindo numa coluna de refluxo (1,96 centímetros de diâmetro por 22,04 centímetros de comprimento) cheio com malha de arame metálico e um condensador horizontal ligado à parte superior do vaso de reacção. A capacidade total do condensador foi proporcionada por uma trapa de condensador separado/destilado.

Típicamente, aqueceram-se cerca de 118 quilogramas da mistura de ácidos gordos $C_{10:0}$ e $C_{8:0}$ (proporção em peso = 55 : 45) até à temperatura de esterificação.

Utilizou-se esta mistura de ácidos gordos para esterificar cerca de 16,8 quilogramas de monobeenina a uma proporção molar de ácido para monobeenina igual a 18 = 1, a temperatura de esterificação da gama de 174 a 210°C , durante 1,5 a 3,5 horas. (A monobeenina foi comercialmente produzida por destilação molecular de produtos da reacção de ácido benico/glicerol e compreendia 98,1% de monoglicérido, 0,5% de

10.02.1990



1 diglicéridos, 0,1/ de glicerol livre e 0,3% de diglicerol).

A monobenina foi adicionada por incrementos sob a forma de pó durante um intervalo de tempo de dez minutos aos ácidos gordos fundidos. Utilizou-se uma vigorosa agitação (571 m/minuto de velocidade da ponta do misturador) e uma taxa de distribuição de azoto gasoso igual a 1,4 - 2,1 litros/minuto por litro de mistura reaccional para remover a água formada durante a esterificação.

Os ácidos gordos leves foram refluxados pelo condensador parcial operado a 110°C, enquanto a água formada foi condensada pelo condensador total a 40°C. O progresso da esterificação foi seguido por cromatografia em camada fina (TLC), usando placas de sílica de elevado rendimento e um disolvente de desenvolvimento constituído por 75% de éter de petróleo/25% de éter dietílico/1% de ácido acético, seguido por manchamento com ácido fosfomolibdico a 5% em metanol anidro.

As esterificações foram interrompidas depois da completa eliminação dos diglicéridos (isto é, nível medido tipicamente inferior a 0,4%). As análises compósitas das seis esterificações indicaram uma composição média de triglicéridos de 6,4% de MMM, 89,9% de MML/MLM e 3,7% de MML/LML)média) na mistura reaccional. (Como determinada por CNP (à base de ácidos livres), "MMM" = C₂₄ a C₃₄, "MML/MLM" = C₃₆ a C₄₄ e "MLL/LML" = C₄₆ a C₅₆).

Os perfis dos ácidos gordos livres para as misturas reaccionais foram determinados como sendo 42,9% C_{8:0}, 56,2% C_{10:0}, 0,7% C_{12:0} e 0,2% C_{22:0} (média) de ácidos gordos o que sugere que ocorreu a hidrólise dos ácidos gordos de cadeia comprida mínima sob as condições de esterificação. (Como determinada pelos perfis de ácidos gordos livres, "ácido gordo de cadeia comprida" = C_{20:0} C_{22:0} e C_{24:0} combinado).

Os ácidos gordos residuais foram destilados em vácuo a partir da mistura reaccional por aplicação gradual de vácuo. Os níveis de ácidos gordos residuais típicos foram de

10.05.1970

lll, 9

1 82% (sob a forma de ácido oleico) no início da destilação. As temperaturas de arrastamento com vapor estavam compreendidas dentro do intervalo de 169 a 202°C com níveis de vácuo de 2 a 50 milímetros de mercúrio.

5 Interrompeu-se a destilação quando os ácidos gordos residuais estavam reduzidos ao nível de 5 - 12%. As caragas depois de submetidas a arrastamento com vapor foram arrefecidas a 100°C por permutador de calor externo. As análises compósitas das seis cargas que sofreram arrastamento por vapor indicaram uma composição de triglicéridos (média) de 10 5,8% de MMM, 90,3% de MML/MLM e 3,8% de MLL/LML, o que sugere uma estabilidade térmica excelente para a mistura reaccional. Os perfis de ácidos gordos livres das cargas depois de submetidas a arrastamento com vapor foram determinadas como sendo 15 do 1,6% C_{8:0}, 49,4% C_{10:0}, 18,8% C_{12:0}, 1,8% C_{14:0}, 0,7% C_{16:0}, 0,8% C_{20:0}, 23,9% C_{22:0} e 3,1% C_{24:0} de ácidos gordos (média).

20 As cargas depois de submetidas a arrastamento com vapor combinadas foram descoradas por adição de 3% de Filtrol^(R) 105, terra de branqueamento/0,3% de carvão activo Norit^(R) 2203. A suspensão de agentes de branqueamento e de óleo submetido a arrastamento com vapor foram aquecidas a 75°C durante três horas antes da adição de terra de diatomáceas filtrante. A mistura foi filtrada através de uma prensa 25 filtrante de placas e de estrutura e originou um óleo limpo. A análise compósita do produto branqueado indicou uma composição (média) de triglicéridos de 6,2% de MMM, 89,8% de MML/MLM e 4,0% de MLL/LML e 11,1% de ácidos gordos livres (expressos como ácido oleico).

30 Os ácidos gordos residuais e os triglicéridos de MMM foram removidos por destilação molecular numa caldeira de Consolidated Vacuum Corporation (CVC) com rotor de 15 polegadas de diâmetro. As cargas submetidas a tratamento com arrastamento por vapor de água foram alimentadas à caldeira 35 com uma taxa de alimentação de 8,7 quilogramas/hora e uma sua porção foi destilada à pressão de 17 micrómetros e à tem-

10.07.1970

ul. 9

1 peratura do rotor de 179°C. Nestas condições, obteve-se uma
fracção de destilado igual a 15,8% feita com todos os ácidos
gordos residuais e a maior parte dos triglicéridos de MMM re-
movidos. A análise compósita do resíduo da caldeira molecular
5 indicou uma composição (média) de triglicéridos de 2,0% de
MMM, 93,3% de MML/MLM e 4,7% de MLL/LML. O nível de compos-
tos insaponificáveis foi de 1,11% na mistura reaccional.

O resíduo da primeira destilação foi passa-
do através de uma segunda caldeira de destilação molecular
10 CVC para separar os triglicéridos de MML/MLM pretendidos dos
triglicéridos de MLL/LML e dos resíduos corados/insaponificá-
veis. Utilizou-se uma taxa de alimentação de 10,5 quilogramas
/hora e uma temperatura do rotor de 191°C a 16 micrómetros de
pressão, para destilar os triglicéridos MML/MLM pretendidos.
15 Obteve-se uma fracção igual a 45% na primeira passagem, segui-
da de uma fracção igual a 26% na segunda passagem.

As análises compósitas do destilado indica-
ram uma composição (média) de triglicéridos igual a 2,9% de
MMM, 96,5% de MML/MLM e 0,6% de MML/LML. O nível de insaponi-
20 ficáveis foi igual a 0,25% do produto destilado, o que suge-
re uma boa separação destes componentes por destilação mole-
cular.

Os triglicéridos de MML/MLM destilados ti-
nham cor clara, isentos de odor e de paladar ameno. A avalia-
25 ção do seu comportamento em produtos com aroma de chocolate
indicaram boa utilidade como substituintes da manteiga de ca-
cau. O rendimento global de triglicéridos de MML/MLM purifica-
dos foi igual a 56% com base na quantidade inicial de monobe-
enina.

30

Exemplo 2

Redestilaram-se ácidos gordos C_{8:0} (P&C
C895) e C_{10:0} (P&C C1095) tendo 95% de pureza para eliminar
a cor, o odor e diminuir os níveis de insaponificáveis.

35

Colocaram-se aproximadamente 480 gramas de

10.07.1970



1 respectivo ácido num balão de fundo redondo de três tubuladu-
ras com 1 litro de capacidade. Aplicou-se calor por meio de
uma manta de aquecimento controlada termostaticamente. Os áci-
dos foram condensados para dentro de um balão de recepção por
5 meio de uma trapa arrefecida. Destilou-se cerca de 80% do res-
pectivo ácido, obtendo-se alimentações de ácido gordo $C_{8:0}$
98,6% puro e $C_{10:0}$ 97,1% puro.

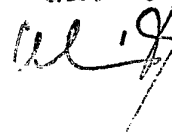
Esterificaram-se 50 gramas de monobeenina (comer-
cialmente produzida por destilação molecular de um produto
10 da reacção de ácido beénico/glicerol) usando uma proporção mo-
lar igual a 18 : 1 do ácido para monobeenina, a uma temperatu-
ra de 220°C durante oitenta minutos. Os ácidos gordos foram
adicionados numa base igual de moles (55% de $C_{10:0}$ /45% de
 $C_{8:0}$). A monobeenina continha 95,8% de monoglicérido, 2,6%
15 de diglicérido e 0,36% de glicerol. O progresso da esterifica-
ção foi controlado por cromatografia em camada fina, usando
a maneira de proceder que se descreveu no Exemplo 1.

Os ácidos gordos em excesso foram destilação em
vácuo a partir do vaso de reacção usando um condensador com
20 água fria e uma trapa de recolha. O nível de ácido gordo li-
vre inicial da esterificação completada foi igual a 82% (como
ácido gordo $C_{10:0}$). Durante o intervalo de tempo de trinta
minutos, o ácido gordo livre diminui para 4,1% aquecendo a
mistura reaccional a $115 - 150^{\circ}\text{C}$ usando vácuo de 0,25 - 1 mi-
25 lómetro de mercúrio. Obteve-se um nível de ácido gordo resi-
dual final de 1,8% mediante trinta minutos adicionais de ar-
rastamento com vapor a 200°C usando de 1 milímetro de mercú-
rio.

O rendimento global da síntese dos triglicéridos
30 de MML/MLM foi de 92,7% (calculado com base na pureza da mono-
beenina de partida).

Os valores dos resultados principais das composi-
ções foram os seguintes:

35



	Depois da es- terificação	Depois da remo- ção do ácido
--	------------------------------	---------------------------------

Ácido gordo (% como C _{10:0})	82	1,8
---	----	-----

Composição do glicérido*

MMM (%)	10,5	9,9
---------	------	-----

MML/MLM (%)	88,8	87,4
-------------	------	------

MLL/LML (%)	1,4	2,7
-------------	-----	-----

ML(OH) (%)	1,1	---
------------	-----	-----

Perfil do ácidos gordos

C _{8:0}	45,7	---
------------------	------	-----

C _{10:0}	53,4	31,6
-------------------	------	------

C _{12:0}	0,4	6,2
-------------------	-----	-----

C _{14:0}	---	3,8
-------------------	-----	-----

C _{20:0}	---	1,2
-------------------	-----	-----

C _{22:0}	0,4	41,4
-------------------	-----	------

C _{24:0}	0,2	17,0
-------------------	-----	------

* - Por CNP (à base de ácido livre) : "MMM" = C₂₄ a C₃₄;
 "ML(OH)" = C₃₀ a C₃₂; "MML/MLM" = C₃₆ a C₄₄; "MLL/LML"
 = C₄₆ a C₅₆.

A mistura dos ácidos tratada por arrasta-
 mento com vapor foi cristalizada fraccionadamente dissolven-
 do em primeiro lugar 49 gramas em 500 ml de etanol (absoluto)
 a 45°C. Deixou-se a solução arrefecer lentamente até 25°C e
 separou-se por filtração uma fracção constituída por 8,5% de

10.03.1990

MLL

1 MLL/LML num papel de filtro Whatman Nº. 4 usando um funil de
Buchner. Arrefeceu-se o filtrado a -4°C usando banho de gelo,
seguido por filtração de uma fracção de MMM/ácido gordo li-
vre igual a 11,5%. Eliminou-se o dissolvente residual por ar-
rastamento com vapor mediante azoto gasoso em banho de vapor
5 de água, originando 39 gramas de triglicéridos de MML/MLM de
elevada pureza.

Os perfis dos números de átomos de carbono (CNP)
indicaram uma composição de triglicéridos igual a 5% de MMM,
10 93,3% de MML/MLM e 1,7% de MLL/LML. O rendimento global de
triglicéridos de MML/MLM foi igual a 74% com base na quanti-
dade de partida de monobenina.

Exemplo 3

15 Esterificou-se mono-estearina de elevada pureza
(98,2% pura) obtida por cristalização múltipla em hexano de
mono-estearina bruta (cloreto de estearilo feito reagir com
glicerol-acetona, seguida de hidrólise ácida), com um ácido
gordo do grau reagente $\text{C}_{10:0}$ (99% puro) ou uma mistura de áci-
20 dos gordos $\text{C}_{8:0}$ e $\text{C}_{10:0}$ do grau de reagente (99% puro) para
determinar os efeitos da temperatura de esterificação e da
proporção molar de ácido para mono-esterarina sobre a pureza
do triglicérido de MML/MLM.

Colocaram-se aproximadamente 50 gramas de mono-
25 -estearina num balão de fundo redondo de três tubuladuras com
a capacidade de 250 ml e fundiu-se com a quantidade apropria-
da de ácido gordo $\text{C}_{10:0}$ ou uma mistura de ácidos gordos $\text{C}_{8:0}$ /
 $\text{C}_{10:0}$ (proporção em peso = 45 : 55).

O controlo da temperatura realizou-se por meio
30 de manta de aquecimento controlada termostaticamente. Agitou-
se a mistura aquecida vigorosamente com um agitador magnéti-
co. Fez-se borbulhar azoto gasoso através da mistura reaccio-
nal com o caudal de 0,8 litro/minuto por meio de um tubo de
dispersão de gases e de um medidor de caudal. Um condensador
35 de refluxo e trabalhar a 110°C permitiu o deslocamento do va-

13.05.1970

Rel. 19

1 por de água gerado para um condensador total a 22°C e uma tra
pa. O progresso da esterificação foi controlado por cromato-
grafia em camada fina de acordo com a maneira de proceder des-
crita no Exemplo 1.

5 Realizaram-se vários ensaios como se mostra se-
guidamente:

10

15

20

25

30

35

10.07.1970


EXEMPLO 3

Experiência	A	B	C	D	E
Ácido gordo	C _{10:0}	C _{10:0}	C _{10:0}	C _{10:0}	C _{10:0} /C _{8:0}
Temperatura de esterificação (°C)	260	180	180	180	180
Proporção molar ácido para mono- estearina	2,2:1	2,2:1	4,4:1	8,8:1	18:1
Composição dos glicérido do produto *					
MMM (%)	6,4	17,7	15,8	15,1	5,2
MMMLMLM (%)	38,2	57,8	69,9	77,3	93,2
MLL/LML (%)	40,3	23,3	13,8	7,4	1,6
LLL (%)	14,6	1,7	0,5	0,2	---
ML(OH) (%)	0,5	0,4	---	---	---

* Por CNP (base de ácido livre): "MMM" = C₂₄ a C₃₀; "ML(OH)" = C₂₆ a C₂₈;
 "MMMLMLM" = C₃₂ a C₄₀; "MLL/LML" = C₄₂ a C₄₈; "LLL" = C₅₀ ou superior

13.05.1970

Al. 9

1 Exemplo 4

5 Esterificou-se monobeenina com uma mistura de ácidos gordos $C_{8:0}$ e $C_{10:0}$ de grau reagente (99% de pureza) (proporção em peso = 45 : 55) para determinar os efeitos da temperatura de esterificação e da proporção molar de ácidos para monobeenina sobre a pureza de triglicéridos de MML/MLM.

10 Solubilizou-se beenato de glicerol do grau da Farmacopeia Norte-Americana (teor de 20% de monobeenina) em 9,3 partes de etanol absoluto em banho de vapor.

Deixou-se cristalizar a mistura resultante a $32^{\circ}C$ durante cinco dias antes de se proceder à filtração da fração de diglicéridos/triglicéridos. Adicionou-se água de maneira a obter-se uma solução contendo 90% de etanol antes da cristalização durante uma semana a $4^{\circ}C$ para eliminar o glicerol residual. Arrefeceu-se a solução até $-10^{\circ}C$ antes da filtração. A monobeenina recuperada foi seca em vácuo durante a noite, a $50^{\circ}C$, obtendo-se 84% de monobeenina pura.

20 Dissolveram-se cerca de 70 gramas da monobeenina purificada em 250 gramas de etanol absoluto sobre vapor de água. Arrefeceu-se a mistura a $25^{\circ}C$ por meio de água com gelo antes da filtração dos diglicéridos. Repetiu-se esta maneira de proceder a $19^{\circ}C$ antes de se proceder à concentração do segundo filtrado por evaporação rotativa. A monobeenina resultante era 98,7% pura com 1,3% de diglicéridos. Eliminou-se o etanol residual por secagem em vácuo a $50^{\circ}C$.

30 Esterificou-se a monobeenina com uma mistura de ácidos gordos $C_{8:0}$ e $C_{10:0}$ (proporção em peso = 45 : 55) usando a maneira de proceder de síntese que se descreveu no Exemplo 3.

Os resultados de diversas experiências com diversas proporções de ácido para monobeenina e as temperaturas de esterificação são indicadas na tabela seguinte:

62.918

Case: 4073

35 30 25 20 15 10 5 1

EXEMPLO 4

<u>E</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M</u>
Experiência							
Temperatura de este- rificação (°C)	110	140	180	180	220	220	250
Proporção molar de ácido para mono- beenina	8,8:1	8,8:1	8,8:1	18:1	18:1	27:1	18:1

Composição do gli-
céridos do produto *

MMM (%)	13,4	7,6	5,7	6,8	5,0	6,2	4,6	8,3
MMML/MLM (%)	67,7	80,5	87,5	84,0	89,5	89,5	91,5	87,2
MLL)LML (%)	13,5	10,4	5,6	8,1	4,0	3,2	2,7	2,9
LLL (%)	0,4	0,2	---	0,1	---	---	---	---
ML(OH) (%)	5,0	1,3	1,2	1,0	1,5	1,1	1,2	1,6

Tempo de reação

(horas)

Hidrólise ácida(%)**

69	20	20	3,5	2	1	1	0,6
2,2	1,7	1,6	---	1,6	0,8	1,2	6,3

* Por CNP (base de ácido livre) : "MMM" = C₂₄ a C₃₄; "ML(OH)" = C₃₀ a C₃₂; "MML/MLM" = C₃₆ a C₄₄;
"MLL/LML" = C₄₆ a C₅₆; "LLL" = C₅₈ ou superior

** C_{20:0}, C_{22:0} e C_{24:0} combinados

10.057.1920

al. 9

10. DEZ 1990

ul. 9

1 Exemplo 5

5 Esterificou-se monobeenina (Mono) que tem vários
níveis de impurezas, tais como glicerol (Gly) e diglicéridos
em C_{22:0} (Digly) com uma mistura de ácidos gordos C_{8:0} e
C_{10:0} do grau reagente (99% de pureza) (proporção em peso =
45 : 55) pelo procedimento de síntese que se descreveu no
Exemplo 3. A monobeenina foi preparada por cristalização frac-
cionada em etanol ou por destilação molecular dos produtos
10 da reacção de ácido beénica bruto/glicerol.

Os resultados das diferentes experiências de es-
terificação estão resumidos no quadro seguinte:

15

20

25

30

35

62.918

Case: 4073

10.07.1990

ul. 9

35

30

25

20

15

10

5

1

EXEMPLO 5

Expe- riência	Pureza da monobenina	Tempera- tura de esteri- ficação	Proporção molar áci- do para mo- nobenina	Composição dos glicéridos do produto *													
				Gly		Digly		MMM		MML/MLM		MLL/LML		LLL		ML(OH)	
				(%)	(%)	(%)	(%)	(°C)	(#)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
N	94,0	5,4	0,6	260	2,2	36,0	42,2	19,5	2,3	--	--	--	--	--	--	--	
O	94,0	5,4	0,6	180	8,8	26,3	66,5	7,2	--	--	--	--	--	--	--	--	
P	86,4	--	13,6	180	4,4	12,3	65,3	20,6	1,0	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	
Q	86,4	--	13,6	180	8,8	9,1	71,3	18,1	0,6	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	
R	94,5	--	5,5	180	8,8	5,4	80,9	12,6	0,2	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	
S	95,8	0,4	2,6	180	8,8	8,7	83,9	5,8	0,1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
T	98,1	0,1	1,3	180	8,8	6,8	84,0	8,1	0,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
V	98,1	0,1	1,3	180	18,0	4,9	89,5	4,1	--	--	--	--	--	--	--	--	

* Por CNP, como no Exemplo 4

10.05.1970

*al. 8*1 Exemplo 6

Avaliou-se o benefício da adição sequencial de monoglicéridos durante a esterificação utilizando monobeenina de elevada pureza (98,6% de monoglicérido, 0,3% de glicerol) produzida comercialmente por destilação molecular de uma mistura reaccional bruta de ácido beénico/glicerol.

Durante a realização de cada esterificação, a monobeenina foi adicionada a uma mistura de ácidos gordos em C_{8:0} e C_{10:0} de grau reagenté (99% de pureza (proporção em peso = 45 : 55) seguida por aquecimento a 200°C usando a maneira de proceder descrita no Exemplo 3. A proporção molar entre ácido total e monobeenina, para cada esterificação, foi igual a 18 : 1. A esterificação de controlo estava completada em 1,5 horas o que se determinou por cromatografia em camada fina. A adição sequencial envolveu a adição de monobeenina em cinco partes iguais sob a forma de pó aos ácidos gordos fundidos a 200°C. Foram necessários aproximadamente 1,75 horas para a transformação completa dos diglicéridos (isto é, o nível medido inferior a 0,4%) para produtos de triglicéridos.

Os resultados estão indicados seguidamente:

	<u>Controlo</u>	<u>Sequencial</u>
Composição dos glicéridos do produto*		
MMM (%)	10,7	7,9
MML/MLM (%)	88,6	91,6
MLL)LML (%)	0,7	0,5

* Por CNP, como no Exemplo 2.

30 Exemplo 7

Avaliou-se a importância da remoção da água formada durante a esterificação. Nessa avaliação, fez-se reagir uma mistura de ácidos gordos em C_{8:0} e C_{10:0} de grau de reagente (99% puro) (proporção em peso = 45 : 55) com monobeeni-

10. DEZ. 1970

Al. 8

1 na molecularmente destilada e comercialmente produzida (99,1
%) de monoglicérido, 0,5% de diglicéridos, 0,1% de glicerol
e 0,3% de diglicerol monoglicérido) a 200 - 220°C e a uma pro
porção em moles de ácido para monobenina igual a 18 : 1.

5 Realizaram-se as esterificações num balão de
fundo redondo de três tubuladuras de 2 litros de capacidade.
Controlou-se a temperatura de esterificação por meio de man-
ta de aquecimento termostatzada. Ligou-se um agitador com
diâmetro de 1,18 centímetros a um accionamento de velocidade
10 variável e a um controlador. Fez-se borbulhar azoto gasoso
de maneira controlada e introduziu-se por meio de espalhamen-
to próximo do agitador. Um condensador de refluxo operado a
110°C permitiu o deslocamento do vapor de água formado para
um condensador total de 22°C e trapa.

15 fez-se uma série de experiências sob várias
condições de remoção da água para determinar os efeitos do
vácuo, da taxa de espalhamento do azoto, do grau de agitação
e do uso de adsorventes (peneiros moleculares 3A, Fisher
M564-550). As esterificações foram controladas por cromato-
20 grafia em camada fina e terminadas depois da reacção de to-
dos os diglicéridos (isto é, nível medido menor do que 0,4%).
Os resultados destas experiências estão indicadas em seguida:

Mod. 71-10000 ex. - 89/07

EXEMPLO 7Composição dos triglicéridos do
produto (%) *

Experiência	Pressão (mm Hg)	Taxa de es- palhamento (L/Min-L)	Velocidade da ponta (me- tro/minuto)	Composição dos triglicéridos do produto (%) *			Hidrólise ácida (%) **
				MMM	MML/MLM	MLL/LML	
I	760	1,6	15,6	7,3	87,9	4,9	5,2
II	760	16	38,9	5,0	89,3	5,8	2,1
III	760	1,6	nula	7,3	87,7	5,0	7,8
IV	760	nula	nula	22,7	72,4	4,9	28,0
V	145	nula	nula	4,9	90,5	4,7	2,5
VI ***	760	nula	15,6	7,8	86,2	6,0	--

* Por CNP, como no Exemplo 2

** C_{20:0}, C_{22:0} e C_{24:0} combinados

*** Peneiros moleculares 3A (50 g por litro de mistura reaccional)

10.05.1970

M. 19

1 Exemplo 8

5 Avaliou-se o efeito dos catalisadores de ácidos fortes sobre a esterificação selectiva de monoglicéridos usando catalisadores de ácido fosfórico e de ácido p-tolueno-sulfónico.

10 Nesta avaliação, esterificou-se monobeenina (98,1% de pureza) comercialmente produzida por destilação molecular de um produto da reacção de ácido beénico/glicerol, a várias proporções molares de ácido gordo para monoglicérido, a 180°C. Adicionaram-se na proporção de 0,4% da mistura reaccional ácido fosfórico do grau de reagente (solução a 85%) e de ácido p-tolueno-sulfónico. Os catalisadores foram adicionados depois de a mistura reaccional de monobeenina-ácido gordo 15 em C_{8:0}/C_{10:0} ter atingido 110°C. Utilizou-se o procedimento de esterificação antes descrito no Exemplo 3 nesta experiência. Os progressos da esterificação foram seguidos por cromatografia em camada fina e terminou-se depois da transformação de todos os diglicéridos (isto é, nível medido menor do que 20 0,4%) em produto.

Os produtos destas experiência estão indicados seguidamente:

25

30

35

62.918

Case: 4073

10.07.1970

ul. 9

Catalisador	Proporção molar ácido para mono- beenina	Composição de triglicéridos do produto (%) *				LLL	Hidrólise ácida (%) **
		MMM	MLL/MLM	MLL/LML			
Nenhum	18:1	6,4	89,5	4,0	--		2,0
H ₃ PO ₄	2,3:1	20,9	48,4	26,7	4		59,2
Ácido p-tolue- no-sulfônico	3:1	25,1	40,1	29,1	5,8		11,7
Ácido p-tolue- no-sulfônico	18:1	15,9	62,7	21,4	--		6,9

* Por CNP como no Exemplo 4

** C_{20:0}, C_{22:0} e C_{24:0} combinados

10.03.1990



- R E I V I N D I C A Ç Õ E S -

1ª. Processo para selectivamente preparar triglicéridos de MML/MLM, em que o símbolo M representa um resíduo de um ácido gordo em C_6-C_{10} ou u?a mistura e o símbolo L representa um resíduo de um ácido gordo em $C_{18}-C_{24}$ ou uma sua mistura, caracterizado pelo facto de compreender a operação de se esterificar um monoglicérido de ácido gordo em $C_{18}-C_{24}$ com pelo meno 60% de pureza ou uma sua mistura por reacção com um ácido gordo em C_6-C_{10} com pelo menos 90% de pureza ou uma sua mistura a uma temperatura compreendida entre 140° e $250^\circ C$, preferivelmente, entre 180° e $250^\circ C$, em substancial ausência de um catalisador de esterificação em que a proporção molar de ácido gordo para monoglicérido é pelo menos igual a 3:1, preferivelmente compreendida entre 4:1 e 36:1 e, mais preferivelmente, entre 4:1 e 36:1 e, mais preferivelmente, entre 8:1 e 20:1 e em que a água libertada durante a referida operação de esterificação é continuamente retirada, preferivelmente por meio de uma corrente de gás inerte que borbulha sob condições de mistura sob elevado corte, por destilação em vácuo ou por uma sua combinação, ou por adsorção com um material hidrófilo escolhido do grupo que consiste em peneiros moleculares de zeólito, carvão activado ou alumina activada.

2ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o monoglicérido ser um monoglicérido derivado de um ácido gordo saturado em $C_{18}-C_{24}$ com pelo menos 90% de pureza, preferivelmente, 95% de pureza ou uma sua mistura, preferivelmente com 3 % ou menos de diglicéridos de LL, 1% ou menos de glicerol e 1% ou menos de produto de desidratação de glicerol e o ácido gordo ser ácido gordo saturado em C_6-C_{10} com pelo menos 90% de pureza, preefrivelmente, com 95% de pureza ou uma sua mistura, preferivelmente, um ácido gordo saturado em C_8 , um ácido gordo saturado em C_{10} ou

12.05.1990

Al. 9

1 uma sua mistura, numa proporção em peso de ácidos gordos em C_8 a C_{10} , compreendida entre 30:70 e 45 : 55.

5 3ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo facto de a citada operação de esterificação se realizar num sistema isento de dissolvente, preferivelmente, entre 0,1 e 7 horas, mais preferivelmente entre 1 e 5 horas.

10 4ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de o teor de triglicéridos de MML/MLM ser pelo menos igual a 80%, preferivelmente, compreendido entre 80 e 96% e o teor de diglicéridos ser igual a 1% ou menos, depois da mencionada operação de esterificação.

15 5ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de compreender as operações subsequentes de branqueamento dos triglicéridos de MML/MLM seguida de desodorização dos triglicéridos de MML/MLM.

20 6ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de compreender ainda a operação subsequente de purificação dos triglicéridos de MML/MLM obtidos depois da citada operação de esterificação com o fim de diminuir o teor de ácidos gordos para 0,5% ou menos, o teor de triglicéridos de MMM para 3% ou menos e o nível de triglicéridos em MLL)LML para 3% ou menos,
25 incluindo a referida operação de purificação preferivelmente uma operação de destilação molecular para separar os ácidos gordos e os triglicéridos de MMM como a fracção destilada dos triglicéridos de MML/MLM e de MLL/LML, incluindo a mencionada
30 operação de purificação mais preferivelmente uma segunda operação de destilação molecular para separar os triglicéridos em MML/MLM como a fracção destilada dos triglicéridos de MLL)LML.

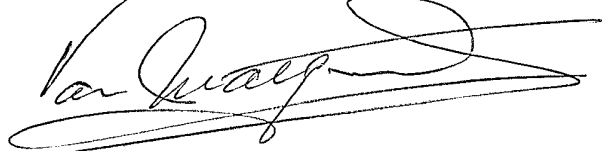
35 7ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de se fundir

1 o ácido gordo antes da citada operação de esterificação e
ainda pelo facto de o monoglicérido ser adicionado lentamen-
te ao ácido gordo fundido com uma velocidade de adição con-
trollada durante a referida operação de esterificação de maneir
5 ra que o teor de monoglicérido que não reagiu seja igual a
0,2% ou menos.

10 Lisboa, 10.05.1970

Por THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

O AGENTE OFICIAL

15 

VASCO MARQUES LEITE
Agente Oficial
da Propriedade Industrial
20 Cartão - Arco da Conceição, 3, 1.º-1100 Lisboa