



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 93043 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

A23J003/00 A

A23L001/227 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i>	1990.02.02	(73) <i>Titular(es):</i>	SOCIÉTÉ DES PRODUITS NESTLÉ, SA. - VEVEY	CH
(30) <i>Prioridade:</i>	1989.02.03 EP 89101855	(72) <i>Inventor(es):</i>	PIERRE HIRSBRUNNER HANS WEYMUTH	CH CH
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i>	1990.08.31	(74) <i>Mandatário(s):</i>	JOÃO DE ARANTES E OLIVEIRA RUA DO PATROCÍNIO 94 1350 LISBOA	PT
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i>	09/95 1995.09.06			
(54) <i>Epígrafe:</i>	PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM CONDIMENTO			
(57) <i>Resumo:</i>				

[Fig.]

Descrição referente à patente de invenção de SOCIETE DES PRODUITS NESTLE S.A., suíça, industrial e comercial, com sede em Vevey, Suíça, (inventores: Pierre Hirsbrunner e Hans Weymuth, residentes na Suíça), para "PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM CONDIMENTO".

DESCRIÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para a fabricação de um condimento, no qual se hidrolisam proteínas vegetais com ácido clorídrico concentrado, se neutraliza o hidrolisado, e se separam as primeiras substâncias insolúveis e deixam em seguida em repousar e se separam as segundas substâncias insolúveis.

Verificou-se recentemente, na preparação de hidrolisados de proteínas, que uma quantidade não desprezável de cloridrinas estava presente nesses hidrolisados. Desde essa altura, parecia muito desejável, no plano industrial, encontrar um processo para a eliminação destas cloridrinas. O pedido de patente EP 226 769 refere já um processo para a eliminação destas cloridrinas, nomeadamente os dicloropropanodios (DCP). Este termo engloba dois isômeros, nomeadamente o 1,3-dicloro-2-propanol e o 2-3-dicloro-1-propanol. O processo acima mencionado baseia-se num processo de eliminação dos DCP por arrastamento com vapor sob pressão reduzida.



O objectivo da presente invenção é um outro processo de extracção de cloridrinas de hidrolisados de proteínas. Por cloridrinas, deve entender-se os DCP e os monoclo^{ro}propanodióis (MCP), nomeadamente o 3-cloro-1,2-propanodiol e o 2-cloro-1-3-propanodiol. O primeiro isómero está presente no hidrolisado com um teor de cerca de 10% mais elevado que o segundo.

O objectivo da presente invenção é de propor um processo de extracção simples e eficaz, no qual não se modifica o processo de base de obtenção dos referidos hidrolisados, em que se chega a um produto final idêntico ao que existe actualmente no mercado, isto é um produto com as mesmas qualidades organolêpticas. Para este efeito, o processo de acordo com a invenção não utiliza nenhuma reacção química durante a extracção dos MCP e DCP.

De acordo com o processo da invenção, submete-se, após a separação das primeiras e segundas substâncias insolúveis, o hidrolisado a uma extracção líquido/líquido em contra-corrente com um solvente escolhido no grupo constituído por acetato de etilo, butanol-1, butanol-2, isobutanol e metiletilcetona, de modo a eliminar os MCP e os DCP, após um arrastamento com vapor para eliminar o solvente residual. Finalmente, submete-se o hidrolisado a uma concentração para eliminar a água residual.

A escolha do solvente foi determinada pela necessidade de utilizar um produto aceite pelas legislações sobre géneros alimentícios, imiscível com a água, com uma boa afinidade para os MCP e que seja regenerável, por razões econômicas. Os solventes acima citados satisfazem estas quatro condições.

O processo de acordo com a invenção pode ser descontínuo, contínuo ou semi-contínuo num tipo qualquer de extractor líquido/líquido conhecido. Utilizam-se nomeadamente colunas de gravidade, colunas pulsadas, colunas com patamares rotativos ou colunas Karr. A utilização de um misturador-separador ou de um extractor-centrifugador pode também ser encarada.

Para realizar o presente processo, utilizam-se como matéria prima fontes de proteínas de várias origens. Podem-se utilizar por exemplo grãos de oleaginosas, glúten de ce...



reais ou farinha de soja desengordurada.

Para a hidrólise, utiliza-se o ácido clorídrico concentrado. Utiliza-se por exemplo um ácido clorídrico 4N - 8N, de preferência 6N, que apresenta assim uma concentração de cerca de 15-25%, de preferência entre 18 e 20% em peso. Efectua-se a hidrólise em cubas com rede misturando lentamente a matéria prima com o ácido a uma temperatura de 70 - 120° C durante várias horas, por exemplo 6 - 13 h. Obtem-se geralmente nesta fase primária um hidrolisado de cor escura contendo uma forte proporção de substâncias insolúveis ditas húmidas, a que se chamam os primeiros insolúveis na presente descrição. Neutraliza-se o hidrolisado com uma base concentrada, de preferência carbonato de sódio sob uma forma seca ou pastosa, até um pH de cerca de 5,0 - 6,0. Em seguida filtra-se o hidrolisado neutralizado de modo a eliminar os referidos primeiros insolúveis. Submete-se o hidrolisado à referida extracção de contra-corrente nesta segunda fase ou após se ter deixado repousar. Pode-se deixar repousar o hidrolisado mais ou menos durante algum tempo, entre alguns dias e algumas semanas por exemplo de acordo com a utilização pretendida de modo a permitir a separação das substâncias que cristalizam lentamente e de partículas coloidais que se aglomeram lentamente designadas como segundos insolúveis na presente descrição. Podem-se separar os segundos insolúveis por filtração. Pode-se finalmente submeter o hidrolisado a extracção em contra-corrente nesta terceira fase se não se tiver feito a separação dos primeiros insolúveis. Obtem-se um hidrolisado líquido de cor escura em que a qualidade é considerada tanto melhor quanto maior for a sua densidade. É assim que se realizam de preferência as fases acima referidas do processo de modo a obter uma densidade do hidrolisado compreendida entre 1,250 e 1,265 g/cm³.

O teor em MCP no hidrolisado é função do processo para a sua preparação. Ele está normalmente compreendido entre 50 e 300 ppm. O valor correspondente de DCP está compreendido entre 5 e 20 ppm.

O método de análise escolhido para determinar o teor em DCP, ou seja a concentração de DCP no condimento, é igual ao mencionado para o pedido de patente acima cita



do 226 769.

O método de análise dos MCP, análogo às do DCP, é descrito a seguir.

A altura da coluna utilizada para a extracção é função do teor de partida em MCPet do teor final tolerado. Se se utilizar uma coluna pulsada, ela está compreendida entre 6 e 20 m com cerca de 15 a 20 patamares teóricos. Nos processos industriais, trabalha-se com um caudal compreendido entre 500 e 1500 litros por hora de hidrolisado.

Após extracção com solvente, permanecem no hidrolisado 1-2% do solvente utilizado. Esta quantidade tem um efeito negativo sobre o gosto, e por isso torna-se absolutamente indispensável eliminá-la. Efectua-se esta extracção por arrastamento com vapor, por exemplo com uma coluna como a descrita na patente EP 226 769, e nas mesmas condições operatórias.

Este arrastamento com vapor introduz água no hidrolisado, sendo portanto necessário eliminar esta água para se obter um produto mais parecido com o de partida com cerca de 50% de matéria seca. Esta concentração é feita de modo clássico, por exemplo em vazio num evaporador.

Após extracção com solvente, destilação com vapor, concentração do hidrolisado e normalização do pH por adição de ácido clorídrico de modo a obter um pH compreendido entre 5,2 e 5,8, de preferência da ordem de 5,4, o hidrolisado final tem um teor em matérias secas compreendido entre 46 e 50%, contem menos de 500 ppb de MCP e está isento de DCP.

O processo de acordo com a invenção permite extrair do hidrolisado os dois isómeros MCP.

Para a extracção com solvente, trabalha-se com uma proporção em volume de hidrolisado/solvente compreendida entre 1:0,5 e 1:2. Se se introduzir demasiadamente pouco solvente a extracção dos MCP é insuficiente e se se introduzir demais, obtem-se uma quantidade demasiadamente elevada de solvente para purificar, o que é industrialmente inaceitável.

A extracção em contra-corrente faz-se normalmente à pressão atmosférica e a uma temperatura compreendida entre 15 e 30°C, de preferência à temperatura ambiente. O

~~CONFIDENTIAL~~

solvente preferido no processo de acordo com a invenção é o butanol-1. Ele tem uma boa actividade para os MCP, um bom comportamento tecnológico e é facilmente utilizável sob o ponto de vista industrial. Neste caso, opera-se com uma relação em volume de hidrolisado/solvente da ordem de 1:1.

Para que o processo de acordo com a invenção seja economicamente interessante, purifica-se o solvente utilizado por destilação, por arrastamento com vapor de água ou por aminólise e ele é reutilizado numa nova extracção. Sob o ponto de vista industrial, é a purificação por arrastamento com vapor que é a técnica mais interessante. Chega-se desta forma a obter um solvente praticamente livre de MCP.

A continuação da descrição é feita com um exemplo de realização do processo de acordo com a invenção, precedido de uma descrição do método para determinar o teor em MCP dos presentes hidrolisados. As percentagens e partes são dadas em peso a menos indicação contrária.

Método de determinação do teor em MCP

Princípio: O presente método consiste numa adsorção do produto a analisar numa coluna, numa eluição do MCP com acetato de etilo e numa análise quantitativa por cromatografia de fase gasosa em coluna capilar e detecção por captura de electrões.

Reagentes:

1. Eluente: Acetato de etilo.
2. Solução a 4 µg/ml de triclorobenzeno no eluato.
3. Soluções mistas padrão de concentrações idênticas de 0,1 µg/ml de triclorobenzeno mas com concentrações escalonadas de 0,125; 0,25; 0,5 e 1 µg/ml de MCP no eluato.
4. Solução a 20% de NaCl em água destilada.

Aparelhagem

- Cromatógrafo de fase gasosa em coluna capilar com injector de fenda e detector por captura de electrões (ionização de um gás "rectivo" composto por 95 partes de árgon e 5 partes



de metano com o auxílio de raios emitidos por ^{63}Ni).

- Integrador e/ou registador

Amostras

- As amostras em que se estima um teor em MCP superior a 2 ppm são diluídas com a solução a 20% de NaCl (reagente 4).
- Adiciona-se igualmente 20% de NaCl aos condensados.

Eluição

- Introduzem-se 20 g de amostras na parte superior de uma pequena coluna ou cartucho cilíndrico vertical revestido de um enchimento granulado.
- Deixa-se penetrar a amostra no enchimento durante 15 min.
- Deitam-se em seguida 3 vezes 20 ml de eluente (reagente 1) na coluna e recolhem-se cerca de 40 ml de eluato em cerca de 20 min. pela extremidade inferior da coluna.
- Adiciona-se 1 ml de solução de triclorobenzeno (reagente 2) nestes 40 ml de eluato.

CROMatografia

- Utiliza-se uma coluna capilar em sílica fundida com 30 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro contendo uma camada com 0,25 m de espessura de polietileno-glicol apresentando um grau de polimerização de 20000.
- Leva-se a temperatura da coluna a 200° C 24 horas antes.
- Submete-se a amostra a um programa de aquecimento consistindo em mantê-la durante 8 min. a 120° C, e em seguida eleva-se a sua temperatura até 200° C a uma velocidade de 8°C/min e mantém-se em seguida durante 12 min. a 200° C.
- Leva-se a temperatura do injectador a 250° C e regula-se a abertura da fenda a 1:10.
- Ajusta-se o volume da amostra injectada a 1,5 l (dos quais apenas 1/10 penetram na coluna).
- Utiliza-se como gás de arrastamento o hidrogénio uma pressão de 1,4 bar.
- Leva-se a temperatura do detector a 300° C 24 horas antes.

- 
- Utiliza-se como gás de reacção a mistura de azoto:metano numa proporção de 95:5 a um caudal de 60 ml/min., após tê-la feito passar sobre um filtro molecular para a secar.
 - Os tempos de retenção são de cerca de 4,07 min. para o triclorobenzeno, cerca de 4,3 min. para os DCP e 11,9 e 13,2 min. para os 3- e 2-MCP respectivamente.

Resultados

- Compara-se a altura e/ou a área dos picos obtidos para a amostra e para as soluções mistas padrão (reagente 3).
- Para a solução mista padrão que mais se aproxime da amostra, calcula-se a relação entre as alturas e/ou as áreas dos picos correspondentes ao MCP e ao triclorobenzeno.
- Calcula-se a relação correspondente para os picos da amostra.
- O quociente das duas relações permite estabelecer o teor em MCP da amostra.

Limites do método

O limite de concentração detectável pelo presente método situa-se em cerca de 0,05 - 0,1 ppm (0,05 - 0,1 mg de MCP por kg da amostra).

A taxa de extracção do MCP atingida com o presente método é superior a 90%.

Exemplo

Hidrolisa-se um pouco de arãquido com ácido clorídrico a 20% e a 107° C durante 8 horas. Separam-se as substâncias húmidas designadas como primeiros insolúveis por filtração. Deixa-se repousar o hidrolisado durante duas semanas, de modo a deixar depositar os segundos insolúveis que se separam por filtração. Obtem-se um hidrolisado contendo 230 ppm de MCP com um teor em matéria seca de 48%. Tratam-se 793 litros (1000 kg) deste hidrolisado com 793 litros de butanol em contra-corrente numa coluna pulsada de 8 metros contendo 15 patamares teóricos. Trabalha-se com um caudal de 10 l/h de butanol, com o mesmo caudal para o hidrolisado, à temperatura ambiente e sob pressão



atmosférica. Obtem-se à saída um hidrolisado contendo 0,3 ppm de MCP, 1 - 2% de butanol com um valor de pH de 5,9, totalmente livre de DCP.

Efectua-se em seguida um arrastamento com vapor do hidrolisado sob uma pressão de 0,29 bar a uma temperatura do produto de 62-64º C com um caudal de 15-20 l/h e com 150 kg de vapor. A saída da coluna não se detecta já butanol. É ainda necessário concentrar o produto para eliminar a água introduzida na fase anterior. Efectua-se esta concentração em vazio num evaporador rotativo de modo a extraírem-se 50 kg de água. Adicionam-se finalmente 4 kg de ácido clorídrico a 32% para se obterem 940 kg de hidrolisado a pH de 5,45, com um teor de matéria seca de 48% e contendo menos de 500 ppb de MCP.

Resta finalmente tratar o butanol para eliminar os MCP, de modo a poder reciclá-lo numa nova extracção.

Tratam-se 100 l de butanol contendo os MCP com 5 l de NH_3 a 25% a 60º C. Ao fim de seis dias, já não existe MCP.

O hidrolisado final obtido é idêntico do ponto de vista organoléptico ao produto de partida.

Dispõe-se assim, de acordo com a invenção, de um processo simples e eficaz, que se integra bem nos processos de fabricação actuais, permitindo reduzir a uma taxa aceitável o teor em MCP e DCP no hidrolisado.



R E I V I N D I C A Ç Õ E S

- 1^a -

Processo para a fabricação de um condimento, em que se hidrolisam proteínas vegetais com ácido clorídrico concentrado, neutraliza-se o hidrolisado, separam-se os primeiros insolúveis, deixa-se repousar e separam-se os segundos insolúveis, caracterizado por, após a separação dos referidos primeiros ou segundos insolúveis, se submeter o hidrolisado a uma extracção líquido/líquido em contra-corrente com um solvente escolhido no grupo constituído por acetato de etilo, butanol-1, butanol-2, iso-butanol e metiletilcetona, de forma a eliminar os monocloropropanodióis (CP) e os dicloropropanodióis (DCP), após um arrastamento com vapor para eliminar o solvente residual.

- 2^a -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se adicionar ao hidrolisado após arrastamento com vapor, ácido clorídrico para regular o pH final entre 5,2 e 5,8.

- 3^a -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 e 2, caracterizado por se trabalhar com uma proporção em volume de hidrolisado/solvente compreendida entre 1:0,5 e 1:2.

- 4^a -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado por se efectuar a extracção em contra-corrente a uma temperatura compreendida entre 15 e 30° C à pressão atmosférica.

- 5^a -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se efectuar a extracção em contra-corrente com butanol-1 com uma proporção em volume de hidrolisado/solvente de 1:1.

- 6^a -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado por se purificar o solvente utilizado por destilação, por arrastamento com vapor ou por aminólise e se reutilizá-lo para uma nova extracção.

A requerente reivindica a prioridade do pedido de patente europeia apresentado em 3 de Fevereiro de 1989, sob o nº. 89101855.8.

Lisboa, 2 de Fevereiro de 1990
O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL





RESUMO

"PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM CONDIMENTO"

A invenção refere-se a um processo de fabricação de um condimento em que se hidrolisam proteínas vegetais com ácido clorídrico concentrado, neutraliza-se o hidrolisado, separam-se os primeiros insolúveis, deixam-se repousar e separam-se os segundos insolúveis, que compreende, após a separação dos referidos primeiros ou segundos insolúveis, submetendo-se o hidrolisado a uma extração líquido/líquido em contra-corrente com um solvente escolhido no grupo constituído por acetato de etilo, butanol-1, butanol-2, iso-butanol e metiletilcetona, de forma a eliminar os MCP e os DCP, após um arrastamento com o vapor para eliminar o solvente residual.