



(I D) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 91981 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
A23J001/02 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1989.10.13	(73) <i>Titular(es):</i> SOCIÉTÉ DES PRODUITS NESTLÉ, SA. - VEVEY CH
(30) <i>Prioridade:</i> 1988.10.14 US 258191	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1990.04.30	(72) <i>Inventor(es):</i> PAUL-EMILE CORNET US REBECCA SUI-CHUN SO US JOHN STEWART TANDY US ROLAND FRESI US MILO A. NIELSEN US
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 11/94 1994.11.16	(74) <i>Mandatário(s):</i> JOÃO DE ARANTES E OLIVEIRA RUA DO PATROCÍNIO 94 1350 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PROTEÍNAS HIDROLISADAS

(57) *Resumo:*

[Fig.]

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 91 981

REQUERENTE: SOCIETE DES PRODUITS NESTLÉ S.A., suíça, industrial
e comercial, com sede em Vevey, Suíça.

EPIGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PROTEÍNAS HIDROLISADAS "

INVENTORES: Paul-Emile Cornet, Rebecca Sui-Chun So, John
Stewart Tandy, Milo A. Nielsen e Roland Faesi.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Estados Unidos da América, em 14 de Outubro
de 1988, sob o nº 07/258191.



Descrição referente à patente de invenção de SOCIÉTÉ DES PRODUITS NESTLÉ, S.A., suíça, industrial e comercial, com sede em Vevey, Suíça (inventores: Paul-Emile Cornet, Rebecca Sui-Chun So, John Stewart Tandy, Milo A. Nielsen, residentes nos E.U.A. e Roland Faesi, residente na Suíça, para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PROTEÍNAS HIDROLISADAS"

D E S C R I Ç Ã O

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de proteínas hidrolisadas.

As proteínas hidrolisadas são conhecidas em sistemas alimentares do Extremo Oriente há centenas de anos, na forma de molho de soja tradicionalmente preparado por hidrólise enzimática necessitando de um longo período de tempo, normalmente diversos meses, para a sua preparação.

Há aproximadamente 100 anos, foi desenvolvido um método mais rápido para hidrolisar proteínas para a produção de aromas, utilizando ácido clorídrico, sendo o tempo necessário de apenas algumas horas. Neste processo de hidrólise ácida, utiliza-se normalmente como fontes proteicas originais proteínas vegetais ou animais derivadas de milho, soja, trigo, arroz, leveduras, amendoins ou caseína e as quais são vulgarmente obtidas como resultado da separação da fracção proteica durante a trituração dos grãos dos cereais ou após a extracção de óleos utilizando um solvente. O teor proteico destas matérias primas pode estar compreendido entre 40 e 90% sendo a média geral cerca de 60%. Normalmente fez-se a hidrólise da fonte proteica utilizando ácido clorídrico com uma concentração de aproximadamente 20% em peso a uma temperatura compreendida entre 120 e 135°C, durante um período de 5 a 8 horas aproximadamente e a uma pressão elevada até cerca de 30 psig (2 bars) (2×10^5 Pa).

Após a hidrolise neutraliza-se a massa com um material alcalino.



lino adequado tal como o hidróxido de sódio ou o carbonato de sódio para proporcionar um valor de pH entre 5,0 e 5,3 e filtra-se o material residual não hidrolisado (lenhina, humina). A massa pode ser descolorada antes da filtração ou pode descolorar-se o filtrado após a filtração, utilizando meios convencionais, por exemplo com carvão ativado, ou resinas de absorção. Após a filtração do material não hidrolisado pode concentrar-se o líquido diluído para provocar a precipitação de uma parte do sal formado e depois procede-se à filtração. A seguir ainda se pode concentrar o líquido que contém cerca de 42% de sólidos para proporcionar pastas, ou fazer a secagem por quaisquer meios convencionais tais como a secagem por aspersão ou a secagem num tambor de vácuo para produtos pulverizados. Estas proteínas obtidas por hidrólise ácida podem ser líquidas, pastosas ou na forma de pó e são compostas principalmente de aminoácidos e pelo sal resultante da clivagem, catalisada por ácidos, das ligações peptídicas presentes nos materiais proteicos comestíveis. Como é evidente o sabor do produto variará com o tipo de fonte proteica utilizada como matéria prima.

Todavia a utilização de ácido clorídrico aquoso na hidrólise das proteínas origina a formação de reacções secundárias de alguns sub-produtos clorados indesejáveis tais como as α -cloridrininas. Existem diversos processos possíveis diversificados que é possível utilizar para a redução das quantidades destes compostos. Por exemplo, seria possível utilizar um material de partida que não contivesse quaisquer gorduras, uma vez que o glicerol é um dos percursores que permite a formação de cloridrininas com o ácido clorídrico aquoso. Todavia, por outro lado, os materiais de partida desse tipo são mais ou menos inacessíveis comercialmente e, por outro lado, modificariam significativamente as qualidades organolépticas do aroma. Existe outra possibilidade de se efectuar a hidrólise com um ácido mineral livre de cloro tal como o ácido sulfúrico ou o ácido fosfórico. Contudo, essa modificação do processo tradicional apresentaria também efeitos adversos sobre as qualidades organolépticas do aroma obtido.

A presente invenção desenvolve um processo para a preparação de proteínas hidrolisadas utilizando ácido clorídrico, de tal modo que a quantidade de compostos clorados indesejáveis é substancialmente reduzida sem que haja um efeito adverso importante sobre as características organolépticas do produto proteico hidrolisado e em que é possível conseguir um aroma que é essencialmente idêntico ao que



é produzido numa proteína hidrolisada sob as condições normais.

Em consequência, a presente invenção proporciona um processo para a preparação de uma proteína hidrolisada o qual consiste em fazer-se a hidrólise de uma proteína de origem vegetal ou animal com ácido clorídrico aquoso para proporcionar uma pasta e depois, antes ou após da filtração do material residual não hidrolisado, procede-se ao tratamento com um composto alcalino para proporcionar um valor de pH entre 8 e 14 e faz-se seguir o reajustamento para um valor de pH compreendido entre 4 e 7 para proporcionar um filtrado proteico hidrolisado líquido. A seguir, pode concentrar-se o filtrado proteico hidrolisado líquido para se conseguir a precipitação de algum do sal formado e depois filtra-se novamente para proporcionar um produto proteico hidrolisado líquido.

A proteína de origem vegetal ou animal pode derivar de diversas fontes tais como o milho, soja, trigo, arroz, levedura, amendoim ou caseína e é obtida normalmente por separação da fração proteica durante a trituração dos grãos de cereais ou após a extração de óleos com um solvente. Por exemplo, é possível utilizar bagaços de soja, gluten de cereais ou farinhas de soja desprovidas de gorduras.

Preferencialmente o ácido clorídrico utilizado para hidrólise é concentrado e pode apresentar-se numa concentração compreendida entre 15% e 25%, de preferência entre 16% e 22% e especialmente entre 17% e 19% em peso. A quantidade de material proteico pode variar amplamente, por exemplo, entre 30 e 50% em peso, mas mais vulgarmente encontra-se entre 35 e 45% em peso e preferencialmente entre 38 e 42% em peso tomando como base o peso total da mistura de hidrólise.

A temperatura da hidrólise pode estar compreendida entre 70°C e 140°C, mais vulgarmente entre 100°C e 130°C, preferencialmente entre 105°C e 120°C e especialmente entre 110°C e 115°C.

A duração da hidrólise pode variar entre 2 e 12 horas, mais vulgarmente entre 2,5 e 8 horas, sendo geralmente necessários períodos de tempo mais longos para temperaturas inferiores. Vantajosamente a duração da hidrólise fica compreendida entre 3 e 7 horas especialmente entre 3 e 5 horas.

Descobriu-se que diminuindo quer a concentração do ácido do valor normal de 20% para cerca de 18%, e a temperatura do valor normal compreendido entre 120°C e 135°C para um valor compreendido entre 110°C e 115°C ou ainda a duração do período normal entre 5 e 8 horas para um período compreendido entre 3 e 4 horas, quer fazendo-se uma combinação de dois ou de vários destes parâmetros de processamento, é possível reduzir significativamente a quantidade de compostos clorados indesejáveis.

Pode efectuar-se a hidrólise com agitação e, se desejado, sob pressões elevadas, por exemplo até 100 psig ($6,9 \times 10^5$ Pa) e mais vulgarmente entre 10 e 50 psig ($6,9 \times 10^4$ e $34,5 \times 10^4$ Pa).

Após a hidrólise, antes ou após a filtração do material residual não hidrolisado, trata-se a proteína hidrolisada primeiro com um composto alcalino forte aceitável nos alimentos tais como KOH ou NH_4OH , mas utiliza-se preferencialmente NaOH e/ou Na_2CO_3 para se ajustar o pH para um valor compreendido entre 8 e 14 e mantém-se a temperatura durante um determinado período de tempo para se reduzir a quantidade de compostos clorados indesejáveis. Ajusta-se o pH preferencialmente para um valor compreendido entre 9 e 13 e especialmente para um valor compreendido entre 10 e 12, fazendo-se o tratamento com um composto alcalino. De um modo geral os tratamentos alcalinos para proporcionar valores de pH superiores exigem tempos de processamento mais curtos do que os tratamentos para a obtenção de valores de pH inferiores uma vez que quanto mais elevada fôr a razão entre a concentração de (OH^-) e a -cloridrina, tanto mais rápida será a reacção e tanto mais elevada será a redução na quantidade de α -cloridrina. Além disso, para um dado valor particular do pH, quanto mais elevada fôr a temperatura utilizada mais curto será o tempo necessário. Por exemplo, a temperatura pode variar entre a temperatura ambiente e 170°C ou atingir mesmo valores superiores se se recorrer a tempos de processamento extremamente curtos. O período de tempo pode variar entre alguns segundos para elevados valores de pH e temperaturas superiores à temperatura ambiente, e as 24 horas ou eventualmente diversas semanas ou mais à temperatura ambiente. O tempo de processamento real e a temperatura de processamento para qualquer valor de pH são determinados pela quantidade de residual de produto clorado indesejável e pela aceitação organoléptica desejada global da proteína hidrolisada. Por exemplo, pode ser vantajoso utilizar uma temperatura elevada e um período de tempo curto,

por exemplo, entre 100°C e 140°C durante um período de tempo compreendido entre 1 e 5 minutos. Depois faz-se o ajustamento do valor do pH da proteína hidrolisada alcalina para se obter um valor de pH compreendido entre 4 e 7, preferencialmente entre 5 e 5,5, utilizando um ácido, normalmente ácido clorídrico aquoso a uma temperatura vulgarmente compreendida entre 10°C e 50°C e preferencialmente compreendida entre 20°C e 30°C, embora se possa utilizar temperaturas superiores ou inferiores.

O material residual não hidrolisado é constituído principalmente por lenhina e humina, sendo filtrado para o separar da massa antes ou após o ajustamento do pH. Essa massa pode ser descolorada antes da filtração ou também se pode descolorar o filtrado líquido após a filtração, utilizando meios convencionais, por exemplo utilizando carvão activado ou resinas de absorção. Depois pode concentrar-se o filtrado proteico hidrolisado líquido, por exemplo, por evaporação para provocar a precipitação de algum do sal formado e a seguir filtra-se novamente para se fazer a remoção deste sal precipitado para proporcionar um produto proteico hidrolisado líquido o qual pode conter entre 20% e 50%, e preferencialmente entre 35% e 45% em peso de sólidos. Depois pode submeter-se a evaporação o produto proteico hidrolisado líquido para proporcionar uma pasta contendo cerca de 85% em peso de sólidos e, se desejado, pode secar-se e triturar-se a pasta para proporcionar um pó que contém normalmente entre 96 e 98% em peso de sólidos.

Os exemplos que se apresentam a seguir ilustram a presente invenção:

Exemplo 1

Submete-se a hidrolise 100 kg de gluten de milho contendo cerca de 60% de proteínas utilizando 180 kg de ácido clorídrico aquoso a 20% e à temperatura de 120°C durante 7 horas. Faz-se a filtração da massa resultante para se remover o material não hidrolisado, por exemplo a lenhina e a humina, procede-se à descoloração com carvão activado e depois trata-se o filtrado líquido com uma solução de hidróxido de sódio para se obter um valor de pH de 11,5 utilizando-se os tempos e temperaturas indicados no Quadro I que se apresenta a seguir o qual apresenta o teor em α -cloridrina calculado em percentagem. A

seguir ajusta-se novamente o pH para o valor 5,2 utilizando ácido clorídrico aquoso à temperatura de 25°C e a seguir concentra-se o filtrado proteico hidrolisado líquido por evaporação para se precipitar algum do sal formado e depois filtra-se novamente para proporcionar um produto proteico hidrolisado líquido possuindo um teor em sólidos de cerca de 42% em peso. O produto possui características mais harmoniosas e menos ácidas, quando comparado com um produto preparado pelo processo normal.

Q U A D R O I

<u>Tempo</u>	<u>35°C</u>	<u>45°C</u>	<u>55°C</u>
0.00	100.00	100.00	100.00
0.25	58.01	33.78	34.69
0.50	0.41	ND	0.04
0.75	0.30	0.10	ND
1.00	0.19	0.07	ND
2.00	0.04	0.07	ND
3.00	0.03	ND	ND
4.00	0.02	ND	ND

Pode verificar-se que as temperaturas e tempos de processamento acrescidas originam uma redução superior na quantidade de α -cloridrina e que para temperaturas superiores é possível utilizar tempos inferiores para se obter uma redução específica na quantidade de α -cloridrina (ND = não detectado).

Exemplo 2

Repetiu-se o procedimento do Exemplo 1 com exceção de o filtrado líquido tratado com hidróxido de sódio ter sido mantido à temperatura de 240°C durante 14 horas e para os valores de pH indicados no Quadro II, o qual mostra a percentagem do conteúdo em α -cloridrina, relativamente a uma preparação de controlo para um valor de pH de 5,47.

Q U A D R O I I

<u>pH</u>	<u>L - cloridrina %</u>
5.47	100.00
8.24	88.76
9.01	78.77
9.23	68.25
9.47	50.22
9.96	13.05
10.25	4.79
10.43	ND
10.95	ND

Exemplo 3

Repetiu-se o procedimento do Exemplo 1 com a excepção de se ter efectuado a hidrólise com ácido clorídrico aquoso a 18% e à temperatura de 110°C durante 3,5 horas e de o filtrado líquido tratado com uma solução de hidróxido de sódio para se obter um pH com um valor de 11,5 ter sido mantido a 35°C durante 15 minutos. Verificou-se que o sabor do produto é bastante semelhante ao das proteínas de origem vegetal hidrolisadas pelo processo normal de preparação. O conteúdo em L-cloridrina foi tão baixo que não se conseguiu detectá-lo.

Exemplo 4

Repetiu-se o procedimento do Exemplo 1 com a excepção de se ter efectuado a hidrólise com ácido clorídrico aquoso a 18% e a uma temperatura de 120°C durante 7 horas e de o filtrado líquido tratado com uma solução de hidróxido de sódio para se obter um pH com um valor de 10,5 ter sido mantido à temperatura de 120°C durante 3,5 minutos. O conteúdo em L-cloridrina do produto foi inferior a 0,50 ppm.

REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para a preparação de proteínas hidrolisadas caracterizado por se hidrolisar uma proteína animal ou vegetal com ácido clorídrico para se obter uma pasta e depois, antes ou após a filtração do material não hidrolisado residual, se tratar com alcali a um pH compreendido entre 8 e 14 e por se continuar durante algum tempo para reduzir a quantidade de compostos clorados indesejáveis e se reajustar para um pH compreendido entre 4 e 7 para se proporcionar um filtrado proteico líquido hidrolisado.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se concentrar o filtrado proteico líquido hidrolisado para precipitar algum do sal formado e por se tornar a filtrar para se proporcionar um produto proteico líquido hidrolisado.

- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a concentração do ácido clorídrico estar compreendido entre 15 e 25% em peso.

- 4ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a concentração do ácido clorídrico estar compreendido entre 17 e 19% em peso.

- 5ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a temperatura da hidrólise estar compreendida entre 70 e 140°C.

- 6ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a temperatura da hidrólise estar compreendida entre 110° e 115°C.

- 8 -



- 7ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a duração da hidrólise estar compreendida entre 2,5 e 8 horas.

- 8ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a duração da hidrólise estar compreendida entre 3 e 5 horas.

- 9ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a hidrólise se desenvolver a uma temperatura elevada até (100 Psi) $100 \times 6,9 \times 10^3$ Pa.

- 10ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o pH ser ajustado com NaOH e/ou Na_2CO_3 .

- 11ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o pH ser ajustado para um valor compreendido entre 10 e 12.

- 12ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se manter a pasta no pH ajustado a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente e 170° durante um período de tempo compreendido entre algumas semanas e alguns segundos.

- 13ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se manter a pasta no pH ajustado a uma temperatura compreendida entre 35° e 55°C durante um intervalo de tempo compreendido entre 30 minutos e 4 horas.

- 14ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se manter a pasta no pH ajustado a uma temperatura compreendida entre 100° e 140°C durante um intervalo de tempo compreendido entre 1 e 5 minutos.

- 9 -

- 15ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se reajustar o pH para um valor compreendido entre 5 e 5,5.

- 16ª -

Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por a temperatura estar compreendida entre 10 e 50°C.

- 17ª -

Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o produto proteico líquido hidrolisado ser posteriormente evaporado para proporcionar uma pasta, que pode ser seca e triturada para se obter um pó.

A requerente reivindica a prioridade do pedido norte-americano apresentado em 14 de Outubro de 1988, sob o número de série 07/258191.

Lisboa, 13 de Outubro de 1989
O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL





R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PRCTEÍNAS HIDROLISADAS"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de proteínas hidrolisadas que compreende hidrolisar-se uma proteína animal ou vegetal com ácido clorídrico para se obter uma pasta e depois, antes ou após a filtração do material não hidrolisado residual, se tratar com alcali a um pH compreendido entre 8 e 14 e por se continuar durante algum tempo para reduzir a quantidade de compostos clorados indesejáveis e se reajustar para um pH compreendido entre 4 e 7 para se proporcionar um filtrado proteico líquido hidrolisado.

•
•
•