



IPI INSTITUTO
NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102014013303-8

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102014013303-8

(22) Data do Depósito: 27/05/2014

(43) Data da Publicação Nacional: 22/12/2015

(51) Classificação Internacional: C11B 7/00; A23D 9/04.

(52) Classificação CPC: C11B 7/0075; A23D 9/04.

(54) Título: PROCESSO APERFEIÇOADO PARA OBTENÇÃO DE ESTEARINA DA GORDURA DE LEITE, ESTEARINA 1 ASSIM OBTIDA; PROCESSO DE FRACIONAMENTO TÉRMICO DE GORDURA DE LEITE ANIDRA UTILIZANDO A ESTEARINA 1, ESTEARINA 2 ASSIM OBTIDA; E USOS

(73) Titular: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 46068425000133. Endereço: Cidade Universitária "Zeferino Vaz", Distrito de Barão Geraldo, Campinas, SP, BRASIL(BR), 13083-970

(72) Inventor: THEO GUENTER KIECKBUSCH; ÉLIDA CASTILHO BONIMI; VALDECIR LUCCA.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 27/05/2014, observadas as condições legais

Expedida em: 16/11/2021

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

PROCESSO APERFEIÇOADO PARA OBTENÇÃO DE ESTEARINA DA GORDURA DE LEITE, ESTEARINA 1 ASSIM OBTIDA; PROCESSO DE FRACIONAMENTO TÉRMICO DE GORDURA DE LEITE ANIDRA UTILIZANDO A ESTEARINA 1, ESTEARINA 2 ASSIM OBTIDA; E USOS.

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se refere a um processo aperfeiçoado para obtenção de estearina da gordura de leite, estearina 1 assim obtida; e uso da estearina 1 como modulador de cristalização em processos de fracionamento térmico de gordura de leite anidra e para aplicação em composições alimentícias; e um processo de fracionamento térmico de gordura de leite anidra utilizando a estearina obtida pelo processo aperfeiçoado da presente invenção, estearina 2 assim obtida; e uso da estearina 2 para aplicação em composições alimentícias.

[002] A presente invenção está inserida no setor de óleos e gorduras comestíveis, notadamente em gorduras provenientes do leite, inclusive quando associada a outras gorduras, para a confecção de produtos alimentícios como massas, chocolates, recheios e produtos similares.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[003] Um dos grandes problemas enfrentados pelas indústrias de óleos e gorduras comestíveis, especialmente as que fabricam chocolate é o fenômeno conhecido como fat bloom, que é a migração e recristalização de gordura na superfície do produto, deixando o mesmo com uma aparência esbranquiçada. Geralmente, essas alterações ocasionam rejeição por parte do consumidor e prejuízos consideráveis na comercialização destes produtos. São citados como causas deste problema alguns fatores como temperagem (formação dos cristais da manteiga do cacau) inadequada e flutuações de temperatura durante a estocagem. Neste sentido, diversas iniciativas foram desenvolvidas para conter o problema da migração, e alguns trabalhos concluem que a presença de gordura de leite no chocolate pode retardar o seu aparecimento.

[004] A gordura de leite é muito utilizada em alimentos por ter sabor e odor agradável ao paladar humano. Entretanto, por apresentar composição e comportamento complexo, o seu uso em escala industrial tem sido limitado. Especialmente, a mistura de manteiga de cacau e gordura de leite promove o efeito eutético, ou seja, diminuição do ponto de fusão da fase gordurosa, devido

à incompatibilidade química entre os triacilgliceróis das respectivas gorduras. Este mesmo fenômeno é responsável pela diminuição da resistência térmica do chocolate, contribuindo com a dificuldade encontrada pelas indústrias na fabricação e distribuição de chocolate em países tropicais.

[005] As interferências do perfil dos triacilgliceróis da gordura de leite com o de outros sistemas lipídicos proporcionaram vários estudos com o intuito de modificar essa gordura, e o fracionamento térmico é uma destas iniciativas. Basicamente, consiste num processo puramente físico que promove a separação dos triacilgliceróis da gordura de leite, com base em seus respectivos pontos de fusão e intersolubilidade. O processo consiste em duas etapas principais: cristalização e separação. A cristalização é a fase de formação dos núcleos e de crescimento dos cristais, e a separação visa separar a fração oleína (parte líquida) da estearina (parte cristalizada). Essas frações apresentam propriedades físicas e químicas distintas, podendo ser aplicadas em diferentes produtos conforme a finalidade.

[006] A aplicação de estearina na formulação de chocolate ao leite já vem sendo aplicada com o intuito principal de produzir um chocolate com alta estabilidade ao fat bloom, como mostra o trabalho de Pajim e Jovanovic, 2005. Essa porção, que contém triacilgliceróis (TAG) de cadeia longa e ponto de fusão mais elevado, é responsável por aumentar o teor de sólidos totais e acaba, inclusive, deixando o chocolate com um bom snap (maneira como a barra de chocolate se parte) mesmo a temperaturas mais altas.

[007] Pesquisas sobre fracionamento térmico de gordura de leite são amplamente encontradas no estado da técnica, seja em literatura científica ou em documentos de patentes. Em comum entre elas, o fato de que crescimento e maturação dos cristais são lentos e o processo como um todo acaba requerendo um tempo muito longo.

[008] A patente BE745847, por exemplo, descreve um fracionamento térmico específico para a gordura do leite, porém representa um processo muito demorado, pois a taxa de resfriamento é muito pequena, sem explorar alternativas de indução de formação de cristais, como o seeding. Além disso, a progressão de temperaturas é inadequada à obtenção de uma estearina com maior teor de sólidos, obtendo um produto final com maior taxa de TAGs intermediários, de maior ponto de fusão. O documento US4839190 também trata

de um fracionamento térmico para a gordura de leite, também sem usar nenhum modulador para promover a cristalização, apresentando as mesmas desvantagens que o documento anterior.

[009] Iniciativas no sentido de acelerar esse processo consiste na adição de TAGs de cadeia longa (com alto ponto de fusão) já em sua forma cristalina durante o processo de fracionamento, técnica conhecida como seeding, para induzir a formação de cristais mais homogêneos e na forma polimórfica desejada, em um processo inclusive mais rápido.

[0010] Um exemplo de patente relacionada que explora o conceito de fracionamento térmico de gordura com aplicação da técnica de seeding ao processo é a JP2014011962. O método descrito neste documento trata da promoção de cristalização de óleos e gorduras em geral através da adição de triacilgliceróis trissaturados (TAGs de cadeia longa), e de ceras animais ou vegetais. Ele, contudo, não é adequado para gorduras de leite, principalmente por utilizar temperaturas muito altas que promovem oxidação das mesmas. Além disso, não prevê agitação sobre a mistura, extremamente necessária para promover uma cristalização mais rápida e homogênea, sem oclusão de oleína nos cristais formados.

[0011] Outros exemplos relacionados são as patentes US4265826 e a US4594194. O primeiro é aplicado a óleos vegetais e animais de maneira geral e o segundo para óleos vegetais como o objetivo de substituir a manteiga de cacau. Ambos, contudo, são pouco claros sobre o momento e temperatura de inserção das seeds e ainda estabelecem uma taxa de resfriamento muito pequena, parâmetros importantíssimos para a qualidade do processo, inclusive com efeito sobre o perfil lipídico e tempo de execução. Sequer fazem menções expressas à aplicação do processo para a gordura do leite, uma das mais complexas que existem, principalmente por apresentar um perfil muito variado de TAGs. Diferentemente destes três documentos anteriormente citados, considerados os mais relevantes para a presente invenção, esta última tem o seu diferencial em estabelecer a progressão ideal de temperaturas e de agitação para o fracionamento de gordura do leite, de modo a favorecer a obtenção do produto final com as características desejadas em um tempo mais conveniente. Além disso, o modulador lipídico é a estearina da própria gordura de leite, sem

necessidade de outras fontes de lipídeos, contribuindo para a simplicidade do processo.

[0012] Diante do exposto acima, ainda é uma demanda do estado da técnica processos de fracionamento térmico com modulador de cristalização específicos para gordura do leite. Uma possível explicação para essa necessidade é a dificuldade de se trabalhar com gordura de leite, principalmente por apresentar um perfil muito variado de TAGs. São cerca de 40 tipos diferentes de ácidos graxos (alguns exclusivos da gordura de leite), cuja proporção pode variar a estação do ano, região, raça e alimentação da vaca leiteira, mudando as propriedades físico-químicas desta gordura. Essa ampla variedade nos TAGs, especificamente o comprimento da cadeia e o grau de insaturação, é responsável pela à formação de vários tipos de cristais, em suas diferentes formas básicas (α , β' e β). Assim, as propriedades da gordura de leite, incluindo o comportamento de cristalização e polimorfismo, são dependentes não apenas das propriedades físicas e químicas dos triacilgliceróis, mas das interações entre eles.

[0013] Por isso, soluções para gorduras com perfil lipídico comportado não são facilmente adaptáveis para a gordura do leite e muitas vezes o efeito esperado não ocorre ou até mesmo ocorre de forma contrária ao desejado. Em função disso, a presente invenção propõe uma solução alternativa de forma a atender as limitações e problemas já explicitados, estabelecendo um processo de fracionamento térmico específico para a gordura de leite, empregando o conceito de seeding através da adição de uma fração de estearina como modulador lipídico e promovendo o ajuste das variáveis processuais, como a temperatura de cristalização, taxa de resfriamento e agitação.

BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[0014] A presente invenção se refere a um processo aperfeiçoado para obtenção de estearina da gordura de leite, estearina 1 assim obtida; e uso da estearina 1 como modulador de cristalização em processos de fracionamento térmico de gordura de leite anidra e para aplicação em composições alimentícias; e um processo de fracionamento térmico de gordura de leite anidra utilizando a estearina obtida pelo processo aperfeiçoado da presente invenção, estearina 2 assim obtida; e uso da estearina 2 para aplicação em composições alimentícias.

[0015] O processo aperfeiçoado para obtenção de estearina da gordura de leite compreende as seguintes etapas: derretimento de uma gordura de leite anidra congelada a uma temperatura máxima de 65 °C; fundição da gordura obtida em (a) em um reator, sob agitação variável entre 15 e 20 rpm, por um período de tempo variável entre 15 e 20 minutos, em uma faixa de temperatura variável entre 58 e 65 °C; redução da temperatura a uma taxa de resfriamento variável entre 12 e 12,5 °C/h, até a temperatura de cristalização atingir 27 °C; manter a gordura a uma temperatura variável entre 26,8 e 27 °C, até que a massa cristalizada da gordura de leite atinja uma viscosidade variável entre 225 e 250 cP; filtração da gordura obtida sob vácuo ou centrifugação, a uma pressão absoluta variável entre 450 e 500 mmHg, durante um período variável entre 50 e 60 minutos, com papel de filtro com poros de 14 µm, de modo que as frações oleína e estearina sejam separadas; e obtenção de uma estearina com características aperfeiçoadas (estearina 1).

[0016] A estearina 1 possui aplicação como modulador de cristalização em processos de fracionamento térmico de gordura de leite anidra e também em composições alimentícias.

[0017] O processo de fracionamento térmico de gordura de leite anidra compreende o emprego da estearina 1 e as seguintes etapas: derretimento de uma gordura de leite anidra congelada a uma temperatura máxima de 65 °C; fundição da gordura obtida em (a) em um reator, sob agitação variável entre 15 e 20 rpm, por um período de tempo variável entre 15 e 20 minutos, em uma faixa de temperatura variável entre 58 e 65 °C; redução da temperatura a uma taxa de resfriamento variável entre 12 e 12,5 °C/h, até a temperatura de cristalização atingir 27 °C; adicionar pelo menos 1%, preferencialmente 1%, em massa total de estearina 1; manter a gordura a uma temperatura variável entre 26,8 e 27 °C, até que a massa cristalizada da gordura de leite atinja uma viscosidade variável entre 225 e 250 cP; filtração da gordura obtida sob vácuo ou centrifugação, a uma pressão absoluta variável entre 450 e 500 mmHg, durante um período variável entre 50 e 60 minutos, com papel de filtro com poros de 14 µm, de modo que as frações oleína e estearina sejam separadas; e obtenção de uma estearina com características aperfeiçoadas (estearina 2).

[0018] A estearina 2 possui aplicação em composições alimentícias.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processo de fracionamento térmico convencional da gordura de leite anidra.

Figura 2 - Isoterma de cristalização das estearinas à temperatura de 15 °C.

Figura 3 - Variação da tensão de ruptura, snap, de barras de chocolates ao leite padrão e de chocolate contendo estearina armazenadas sob ciclos de temperatura (20 °C - 32 °C).

Figura 4 - Variação do Índice de Brancura de barras de chocolate ao leite padrão e de chocolate com estearina, condicionados sob ciclos de temperatura (20 °C – 32 °C).

Figura 5 - Fluxograma do processo de fracionamento térmico pelo método A da gordura de leite anidra.

Figura 6 - Fluxograma do processo de fracionamento térmico pelo método B da gordura de leite anidra.

Figura 7 - Isoterma de cristalização, a 27 °C, das frações estearina obtidas nos ensaios de fracionamento com adição de estearina por formulação.

Figura 8 - Isoterma de cristalização, a 27 °C, das frações estearina obtidas nos ensaios de fracionamento com adição de estearina por sementeira.

Figura 9 - Isoterma de cristalização, a 27 °C, das estearinas obtidas nos ensaios de gordura de leite inoculada com estearina e no ensaio F2.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0019] A presente invenção se refere a um processo aperfeiçoado para obtenção de estearina da gordura de leite, estearina 1 assim obtida; e uso da estearina 1 como modulador de cristalização em processos de fracionamento térmico de gordura de leite anidra e para aplicação em composições alimentícias; e um processo de fracionamento térmico de gordura de leite anidra utilizando a estearina obtida pelo processo aperfeiçoado da presente invenção, estearina 2 assim obtida; e uso da estearina 2 para aplicação em composições alimentícias.

[0020] O processo aperfeiçoado para obtenção de estearina da gordura de leite compreende as seguintes etapas:

- a. Derretimento de uma gordura de leite anidra congelada a uma temperatura máxima de 65 °C;
- b. Fundição da gordura obtida em (a) em um reator, preferencialmente arredondado e com saída inferior, sob agitação variável entre 15 e 20 rpm, preferencialmente 20 rpm, por um

- período de tempo variável entre 15 e 20 minutos, preferencialmente 15 minutos, em uma faixa de temperatura variável entre 58 e 65 °C, preferencialmente 60 °C;
- c. Redução da temperatura a uma taxa de resfriamento variável entre 12 e 12,5 °C/h, preferencialmente 12,5 °C/h, até a temperatura de cristalização atingir 27 °C;
 - d. Manter a gordura a uma temperatura variável entre 26,8 e 27 °C, preferencialmente a 27 °C, até que a massa cristalizada da gordura de leite atinja viscosidade variável entre 225 e 250 cP, preferencialmente 250 cP;
 - e. Filtração da gordura obtida sob vácuo ou centrifugação, preferencialmente sob vácuo, a uma pressão absoluta variável entre 450 e 500 mmHg, preferencialmente 500 mmHg, durante um período variável entre 50 e 60 minutos, preferencialmente 60 minutos, com papel de filtro com poros de 14 µm, de modo que as frações oleína e estearina sejam separadas; e
 - f. Obtenção de uma estearina com características aperfeiçoadas (estearina 1).

[0021] A estearina 1 possui aplicação como modulador de cristalização em processos de fracionamento térmico de gordura de leite anidra e para aplicação em composições alimentícias, como massas, inclusive massa folhada, recheios, substituição de manteiga de cacau em produtos de confeitaria, em filmes comestíveis, em sobremesas congeladas produtos similares e principalmente chocolate, com a capacidade de em função de sua composição lipídica o produto alimentício final preparado com este produto como fonte de gorduras ter de maior resistência mecânica e térmica e ser menos propenso a ocorrer o problema de fat bloom.

[0022] O processo de fracionamento térmico de gordura de leite anidra compreende o emprego da estearina 1 e compreende as seguintes etapas:

- a. Derretimento de uma gordura de leite anidra congelada a uma temperatura no máximo de 65 °C;
- b. Fundição da gordura obtida em (a) em um reator, preferencialmente arredondado e com saída inferior, sob agitação variável entre 15 e 20 rpm, preferencialmente 20 rpm, por um

período de tempo variável entre 15 e 20 minutos, preferencialmente 15 minutos, em uma faixa de temperatura variável entre 58 e 65 °C, preferencialmente 60 °C;

- c. Redução da temperatura a uma taxa de resfriamento variável entre 12 e 12,5 °C/h, preferencialmente 12,5 °C/h, até a temperatura de cristalização atingir 27 °C;
- d. Adicionar pelo menos 1%, preferencialmente 1%, em massa total de estearina 1;
- e. Manter a gordura a uma temperatura variável entre 26,8 e 27 °C, preferencialmente a 27 °C, até que a massa cristalizada da gordura de leite atinja viscosidade variável entre 225 e 250 cP, preferencialmente 250 cP;
- f. Filtração da gordura obtida sob vácuo ou centrifugação, preferencialmente sob vácuo, a uma pressão absoluta variável entre 450 e 500 mmHg, preferencialmente 500 mmHg, durante um período variável entre 50 e 60 minutos, preferencialmente 60 minutos, com papel de filtro com poros de 14 µm, de modo que as frações oleína e estearina sejam separadas; e
- g. Obtenção de estearina com características aperfeiçoadas (estearina 2).

[0023] Opcionalmente a etapa (d) pode ser deslocada para após a etapa (a).

[0024] A estearina 2 possui aplicação em composições alimentícias, como massas, inclusive massa folhada, recheios, substituição de manteiga de cacau em produtos de confeitaria, em filmes comestíveis, em sobremesas congeladas produtos similares e principalmente chocolate, com a capacidade de em função de sua composição lipídica o produto alimentício final preparado com este produto como fonte de gorduras ter de maior resistência mecânica e térmica e ser menos propenso a ocorrer o problema de fat bloom.

[0025] Na presente invenção denominaremos de processo B (semeadura) a inserção da estearina 1 na etapa (d) e de processo A (formulação) quando, opcionalmente, a inserção ocorre após a etapa (a).

[0026] O sistema utilizado para execução dos processos da presente invenção é composto dos seguintes equipamentos:

- Reator de vidro com fundo cônico, encamisado e isolado por uma manta térmica de modo a evitar a perda de calor.
- Agitador mecânico digital.
- Banho termostático com programador/controlador digital de temperatura, com resolução de 0,01 °C,
- Sistema de filtração a vácuo de aço inoxidável, corpo superior encamisado, corpo inferior com visor e disco perfurado para suporte do papel de filtro, incluindo bomba de vácuo.
- Termômetro digital com resolução de 0,1 °C.

[0027] O processo aperfeiçoado para obtenção de estearina da gordura de leite compreende inicialmente o derretimento da gordura de leite congelada a uma temperatura máxima de 65 °C, e posterior fundição desta gordura em um reator sob agitação a 20 rpm por 15 minutos a 60 °C. Em seguida, promove-se uma redução da temperatura desta gordura a uma taxa de resfriamento de 12,5 °C/h até a temperatura de cristalização de 27 °C, mantendo-a nesta temperatura até que a massa cristalizada da gordura de leite atinja viscosidade aparente de 250 cP. Por último, é realizada a filtração desta gordura ao vácuo, sob pressão absoluta de 500 mmHg durante 1 hora, com papel de filtro com poros de 14 µm, de modo que as frações oleína e estearina sejam separadas. O processo acima está exemplificado na forma de fluxograma na Figura 1. Diferentes temperaturas de cristalização e taxas de resfriamento foram testadas, conforme a Tabela 1 mostra:

Tabela 1 - Planejamento experimental dos ensaios simples de fracionamento.

Ensaio	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
T _{crist} (°C)	24,0	27,0	21,0	21,9	24,0	24,0	26,1	26,1	21,9	24,0	24,0
T _{xresfr} (°C/hora)	12,5	12,5	12,5	17,8	12,5	20,0	7,2	17,8	7,2	5,0	12,5

[0028] Para os 11 ensaios, denominados F1 a F11, cada uma das frações tiveram uma denominação correspondente: O1 a O11 para a oleína, e E1 a E11 para a estearina. Mediante este estudo, foi possível avaliar a composição triacilglicérica de todas essas frações, de modo a avaliar quais condições levavam às composições lipídicas mais interessantes.

[0029] Esta composição determinada utilizando um cromatógrafo gasoso capilar e a identificação dos grupos de triacilgliceróis foi realizada por meio da comparação dos tempos de retenção, em duplicata. A caracterização

pode ser vista nas tabelas Tabela 2 e Tabela 3. De modo geral, observa-se que quanto menor a taxa de resfriamento, maior o conteúdo de TAGs de cadeia longa na fração estearina. Quando a cristalização ocorre de forma lenta (com baixa taxa de resfriamento) os cristais se formam e desenvolvem melhor, diminuindo a oclusão de gordura líquida dentro dos cristais.

Tabela 2 - Composição triacilglicérica da gordura de leite anidra e das frações oleína obtidas nos onze ensaios de fracionamento térmico, conforme Tabela IV.6.

Nº de carbono	Gordura de leite	Oleína										
		O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11
Σ C26 - C34	9,61	9,22	9,01	11,00	11,16	10,42	10,20	9,28	8,92	11,19	8,73	9,58
Σ C36 - C40	41,13	44,23	45,21	43,48	43,72	41,66	41,86	42,95	42,33	41,71	41,18	41,30
Σ C42 - C54	49,25	46,56	45,78	45,53	45,13	47,92	47,95	47,77	48,76	47,10	50,10	49,13
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabela 3 - Composição triacilglicérica da gordura de leite anidra e das frações estearina 1 obtidas nos onze ensaios de fracionamento térmico, conforme Tabela IV.6.

Nº de carbono	Gordura de leite	Estearina										
		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
Σ C26 - C34	9,61	6,52	6,55	7,37	7,61	6,89	6,72	6,24	5,96	6,95	5,98	6,83
Σ C36 - C40	41,13	31,92	28,81	30,14	30,43	28,81	30,31	26,87	29,41	30,47	28,88	29,37
Σ C42 - C54	49,25	61,57	64,65	62,49	61,97	64,30	62,97	66,89	64,64	62,56	65,12	63,81
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0030] O teor de gordura sólida, por sua vez, foi determinado de acordo com o método oficial AOCS, com temperagem para gorduras estabilizadas e não estabilizadas (AOCS, 2004), em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear e em duplicata. A Tabela 4, apresenta os resultados para as frações estearina a 25 °C (S25°C) e 35 °C (S35°C) e a diferença do teor de gordura sólida entre estas temperaturas, $\Delta S_{25^{\circ}C-35^{\circ}C}$. Evidencia-se que E2 e E7, obtidas com as temperaturas de cristalização mais altas, 26,1 °C e 27 °C, respectivamente, foram as que apresentaram os maiores teores. Nestas temperaturas mais altas de cristalização, apenas triacilgliceróis de alto ponto de fusão se solidificam, promovendo um aumento no teor de gordura sólida.

Tabela 4 - Teor de sólidos das frações estearina obtidas nos ensaios de fracionamento térmico a 25°C, 35°C e $\Delta S_{25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C}}$.

Fração estearina		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
Teor de sólidos	S _{25°C}	27,1	33	23,9	25,4	27,9	27,4	32,3	31,3	27,3	31,7	27,2
	$\Delta S_{25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C}}$	18,2	19,4	17	18	18,5	18,2	20,1	19,5	18,4	20,2	18,3
	S _{35°C}	9	13,6	6,9	7,5	9,4	9,2	12,2	11,8	8,9	11,5	8,9

[0031] As isotermas de cristalização da gordura foram obtidas. A gordura foi colocada primeiramente em um banho seco de alta precisão na temperatura de 60 °C para a total fusão do histórico cristalino. Logo após, a gordura era colocada no RMN (ressonância magnética nuclear) que estava na temperatura de interesse estabilizada da análise.

[0032] O aumento do conteúdo de gordura sólida em função do tempo de cristalização foi monitorado por espectrômetro de ressonância magnética nuclear, com compartimento de leitura estabilizado à temperatura de cristalização. A aquisição de dados foi automática, com medidas a cada minuto e em duplicata. Foi realizado a uma temperatura de 15 °C, com o intuito de comparação entre as frações obtidas em cada ensaio de fracionamento, sendo possível observar seu resultado na Figura 2. Observa-se, pela disposição das curvas, que as frações estearina E2 e E7 foram as que obtiveram maior conteúdo máximo de gordura sólida e correspondem aos ensaios realizados com a temperatura de cristalização mais alta. Estes mesmos ensaios também foram destacados na análise de teor de sólidos, consolidando a influência da temperatura de cristalização nas propriedades físicas da fração estearina.

[0033] A análise da viscosidade aparente da massa cristalizada de gordura de leite durante o fracionamento determina o ponto de parada do processo de cristalização, e foi medida ao longo da etapa de cristalização. Ela foi determinada através de uma amostra utilizando um Reômetro, a uma rotação de 20 rpm (a mesma utilizada no fracionamento). A temperatura do sistema foi mantida na mesma temperatura de cristalização do ensaio de fracionamento segundo o planejamento experimental, para garantir a qualidade da medida.

[0034] Caso o valor da viscosidade permanecesse constante, era possível considerar que a etapa de cristalização atingira o equilíbrio, e ela podia

ser interrompida. A Tabela 5 apresenta os resultados relacionados, e mostra que os valores encontrados têm relação direta com a temperatura de cristalização: quanto maior a temperatura de cristalização, menor a quantidade de triacilgliceróis pode se cristalizar, ou seja, a quantidade de cristais formada é menor, mantendo a fluidez da massa. Esta análise é importante, pois uma vez escolhida as melhores condições de temperatura de cristalização e taxa de resfriamento, o valor da viscosidade aparente encontrada será utilizado como ponto de parada no processo seguinte, já com o modulador de cristalização, para posterior avaliação.

Tabela 5 - Viscosidade aparente da gordura de leite anidra cristalizada.

Fracionamento	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
T_{críst}	24	27	21	21,9	24	24	26,1	26,1	21,9	24	24
Viscosidade aparente (cP)	950	250	1178,5	1317,33	809,5	1214,2	309,5	414,8	637,5	392,9	926,8
Tempo de cristalização (min)	120	180	90	100	120	120	180	180	100	120	120

[0035] Assim, a fração E2 foi indicada como a mais apropriada, devido os resultados anteriormente apresentados (como composição triacilglicerólica, teor de sólidos, isoterma de cristalização e tempo de cristalização). A taxa de resfriamento utilizada neste fracionamento foi um dos fatores decisivos, pois é maior que a do F7 e de outros processos descritos no estado da técnica, acelerando o processo e diminuindo o custo da produção. Para este ensaio, a temperatura de cristalização era de 27°C e a taxa de resfriamento 12,5°C/h, e a viscosidade aparente (ponto de parada), de 250 cP.

[0036] Por si só, a estearina obtida por este processo já poderia ser aplicada à produção alimentícia, e em função de sua composição lipídica adequada, já apresenta o diferencial de atribuir ao alimento em compõe maior resistência ao fat bloom. Ela foi testada na produção de chocolate, e comparada ao mesmo produto sem a adição de estearina. Foram produzidos dois tipos de chocolate ao leite: chocolate ao leite padrão, com a formulação contendo gordura de leite anidra (3%); e chocolate ao leite com estearina, obtida no fracionamento F2, ou seja, E2 que substituiu totalmente a gordura de leite anidra na formulação.

[0037] Pode-se então avaliar o comportamento dessas barras quando armazenadas sob condições propícias ao aparecimento do fat bloom,

especificamente durante armazenamento sob ciclos de temperatura (entre 20°C e 32°C) de forma a representar um ambiente mais agressivo e inclusive representativo de toda a cadeia de produção e distribuição que o chocolate segue até chegar ao consumidor final. Sabendo que o fat bloom tem capacidade de alterar a cor e o snap do chocolate, esta avaliação foi feita para os parâmetros de tensão de ruptura (alterações de snap) e índice de brancura (alterações de cor).

[0038] A tensão de ruptura ou snap test foi avaliada em um texturômetro universal. A força máxima de ruptura aplicada no centro das barras, expressa em kgf, foi avaliada através do registro da curva força versus deformação. A fim de evitar a influência de possíveis diferenças de espessura das barras de chocolate, os valores da força obtidos em cada ensaio foram divididos pela área de secção transversal de cada barra e a tensão de ruptura foi expressa em kgf/cm². Através dos os resultados mostrados na Figura 3, sobre a tensão de ruptura, os respectivos desvios padrão e a sobreposição das curvas nos permitem concluir que a esta porcentagem de estearina na formulação do chocolate, não existe influência sobre a resistência mecânica do produto, ou seja, a estearina obtida não foi dura o suficiente para modificar a resistência mecânica do produto.

[0039] A avaliação de cor, ou índice de brancura, foi realizada na superfície de barras de chocolate ao leite para estudo da estabilidade ao fat bloom. A coloração dos chocolates foi determinada por um colorímetro, cujas saídas foram transformadas em Índice de Brancura (WI), de acordo com a Equação IV.1 (Lohman e Hartel, 1994). Cada barra de chocolate foi lida 10 vezes para assegurar que toda a superfície do produto fosse determinada. Os testes foram realizados quatro vezes, totalizando 40 leituras.

[0040] O índice de brancura representa uma forma de medição do surgimento de manchas na superfície do chocolate, um aspecto visual importante e uma das maiores reclamações referentes à qualidade do chocolate. Uma simples inspeção visual demonstrou a eficácia da adição de estearina ao chocolate, uma vez que este produto apresentou significativamente menos manchas brancas que o padrão. A Figura 4 evidencia bem este comportamento, relacionado ao longo do tempo de armazenamento. Apesar de ambas apresentarem o desenvolvimento da cor branca, observa-se que o chocolate

padrão começa a apresentar manchas antes do chocolate com estearina, e de fato os índices se equivaleram para ambos somente depois de aproximadamente 60 dias de armazenamento, o que confirma que a estearina confere resistência à ocorrência de fat bloom.

[0041] Desta forma, evidencia-se a vantagem da adição de estearina com alto teor de sólidos como um retardante à ocorrência de fat bloom em chocolates submetido a um regime extremo de temperaturas. Neste sentido, é importantíssimo atuar ainda mais no sentido de promover uma melhoria nas características desta estearina, e por se tratar de um processo muito demorado, atuar também na redução de seu tempo de execução. Pois então, utilizando os mesmos parâmetros escolhidos para F2 de temperatura de cristalização e taxa de resfriamento, prossegue-se à segunda parte do método: o fracionamento térmico de gordura de leite anidra utilizando estearina da gordura de leite como modulador de cristalização.

[0042] A adição de estearina tem o objetivo de modular o processo de cristalização e favorecer a formação de cristais mais homogêneos, reduzindo a cristalização polimórfica. Os processos A e B estão representados na forma de fluxograma em Figura 5 e Figura 6.

[0043] No processo A, a estearina fundida foi adicionada à massa derretida, com a finalidade de aumentar o ponto de fusão da mistura e, desta forma, facilitar a nucleação quando resfriada até 27 °C. A outra consiste na adição da estearina em sua forma sólida, em temperatura ambiente, à gordura de leite somente quando a temperatura cristalização (27 °C) for atingida depois do resfriamento. O ponto de parada do processo foi considerado quando a massa cristalizada atingiu viscosidade aparente de 250 cP, conforme estabelecido previamente na metodologia. É importante lembrar que o tempo para atingir esta condição no fracionamento convencional foi de 180 minutos. Desta forma, podemos efetuar a comparação sobre o tempo total de processo, uma vez que, supostamente, a mesma quantidade de cristais foi formada. Foram realizados 6 ensaios, com a adição de 1%, 5% e 10% de estearina em massa para ambos os processos. O primeiro parâmetro observado foi o tempo de cristalização para atingir a condição de viscosidade, cujos resultados constam na Tabela 6. Observa-se que, independentemente da forma de incorporação da

estearina, aumentando a quantidade de estearina adicionada, o tempo de fracionamento diminui de forma bastante expressiva.

Tabela 6 - Tempo de cristalização necessário para o fracionamento.

Método de adição de estearina	Tempo (min)		
	1%	5%	10%
Formulação	139,5 ± 7,5	50,0 ± 5,0	43,0 ± 3,0
Semeadura	113,0 ± 5,0	29,5 ± 3,5	14,5 ± 1,5

[0044] Mesmo a adição de apenas 1% de estearina proporcionou uma redução no tempo de processo em torno de 22% e de 37%, para os métodos A e B, respectivamente, e que independentemente da proporção de estearina, o método B é sempre mais rápido. Portanto, quando estearina 1 são adicionados, o tempo de fracionamento é bem menor do que quando se adiciona estearina na forma fundida, uma vez que os cristais estáveis atuam imediatamente como nucleadores secundário da massa, acelerando a taxa de cristalização.

[0045] A composições lipídicas das frações obtidas foram avaliadas, e os resultados constam na Tabela 7.

Tabela 7. Composição triacilglicerólica da gordura de leite anidra, da gordura de leite anidra com 1% de estearina e das frações oleína e estearina, obtidas nos ensaios de fracionamento, onde FTC: fracionamento térmico convencional e FTAE: fracionamento térmico com adição de estearina.

Nº de carbono	FTC			FTAE				
	Gordura de leite anidra	O*	E*	Gordura de leite anidra + 1% E	OA*	OB*	EA*	EB*
Σ C26 - C34	9,59	11,35	7,64	9,62	11,23	10,62	7,23	7,21
Σ C36 - C40	44,82	50,79	33,84	44,18	50,71	47,54	34,29	35,36
Σ C42 - C54	45,59	37,86	58,52	46,20	38,06	41,84	58,48	57,43
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

* O: oleína obtida pelo fracionamento térmico convencional; E: estearina obtida pelo fracionamento térmico convencional; OA: oleína obtida pelo processo A; OB: oleína obtida pelo processo B; EA: estearina obtida pelo processo A; EB: estearina obtida pelo processo B.

[0046] Os valores absolutos para a caracterização da estearina 1 obtida pela etapa i) estão diferentes daqueles descritos nas Tabelas 2 e 3. Essa diferença deve-se à mudança da coluna no cromatógrafo gasoso utilizado, que levou a uma nova avaliação para o melhor caso (F2), como mostra a Tabela 8.

Dessa forma, pela Tabela 7 evidencia-se o efeito comparativo entre o fracionamento térmico convencional e aquele com modulador de cristalização.

Tabela 8. Composição triacilglicérica da gordura de leite anidra, e das frações oleína e estearina, obtidas no ensaio de fracionamento F2, utilizando 2 colunas diferentes no cromatógrafo gasoso.

Ensaio F2	Utilizando coluna 1 do CG			Utilizando coluna 2 do CG		
	Gordura de leite anidra	O*	E*	Gordura de leite anidra	O*	E*
Σ C26 - C34	9,61	9,01	6,55	9,59	11,35	7,64
Σ C36 - C40	41,13	45,21	28,81	44,82	50,79	33,84
Σ C42 - C54	49,25	45,78	64,65	45,59	37,86	58,52
Total	100	100	100	100	100	100

* O: oleína obtida pelo fracionamento térmico convencional; E: estearina obtida pelo fracionamento térmico convencional;

[0047] A oleína obtida foi enriquecida com triacilglicéris de cadeia curta e média, e houve uma diminuição dos triacilglicéris de cadeia longa. A fração estearina mostrou comportamento oposto ao da oleína, ou seja, diminuição da quantidade de triacilglicéris de cadeia curta e média e aumento dos triacilglicéris de cadeia longa, em relação à respectiva gordura de leite que foi fracionada. O comportamento foi observado para todas as proporções de estearina, mas a diferença da adição de 5% e 10% em relação à de 1% podem ser consideradas irrelevantes.

[0048] Também fazendo a análise de teor de sólidos para estas frações, mostradas na Tabela 9, as frações estearina obtidas por fracionamento com inoculação de 1% apresentam resultados levemente melhores em relação à estearina obtida pelo método convencional. É interessante notar que a 1% de proporção de estearina o método pode até obter um maior teor de sólidos que utilizando proporções maiores. E tudo isso a um menor tempo de processo.

[0049] As isotermas obtidas e mostradas na Figura 7 e 8 demonstram que apesar do tempo de indução ser parecido para todos os casos, as frações estearina obtidas através do fracionamento com adição de 1% de estearina foram as que atingiram maior conteúdo máximo de gordura sólida (23,8%), e nesse caso, sem diferenças significativas para o processo A ou B.

Tabela 9 - Teor de sólidos das frações estearina obtidas nos ensaios de fracionamento térmico com inoculação a 25 °C, 35 °C e ΔS_{25-35} .

Inoculação		Teor de sólidos		
		S _{25°C}	$\Delta S_{25°C-35°C}$	S _{35°C}
Formulação	1%	33,6	20,1	13,4
	5%	30,7	18,8	11,9
	10%	30,4	18,3	12,1
Semeadura	1%	33,3	19,6	13,7
	5%	33,2	19,6	13,6
	10%	33,2	19,6	13,6

[0050] A Figura 9 compara as isotermas das frações estearina obtidas nos ensaios de inoculação de gordura de leite com estearina e no ensaio F2. O tempo de indução da fração estearina obtida no ensaio de fracionamento sem inoculação de cristais foi de 16 min, ou seja, maior que o das frações estearinas obtidas por inoculação, que é de 13 min. Observa-se que o teor de gordura sólida máximo dos fracionamentos com adição de 1% de estearina por semeadura e formulação estão acima do obtido pelo ensaio de fracionamento F2 (21,2%) confirmando que estes tipos de fracionamentos permitem a obtenção de uma estearina mais dura que o fracionamento sem inoculação.

[0051] A interpretação dos resultados acima nos permitem concluir que mesmo a adição de 1% de estearina constitui efeito importante para melhorar a qualidade do produto e consequentemente aumentar ainda mais a resistência dos produtos alimentícios que a utilizem ao fat bloom. Além disso, apresentou uma grande diminuição no tempo de processo, evidenciando sua outra vantagem. É importante notar que, embora adições maiores de estearina não terem efeito significativo sobre a composição lipídica do seu produto, sua presença é capaz de diminuir ainda mais o tempo processual, caso esta característica seja uma demanda existente na indústria.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo aperfeiçoado para obtenção de estearina da gordura de leite **caracterizado por** compreender as seguintes etapas:
 - a. Derretimento de uma gordura de leite anidra congelada a uma temperatura máxima de 65 °C;
 - b. Fundição da gordura obtida em (a) em um reator, sob agitação variável entre 15 e 20 rpm, por um período de tempo variável entre 15 e 20 minutos, em uma faixa de temperatura variável entre 58 e 65 °C;
 - c. Redução da temperatura a uma taxa de resfriamento variável entre 12 e 12,5 °C/h, até a temperatura de cristalização atingir 27 °C;
 - d. Manter a gordura a uma temperatura variável entre 26,8 e 27 °C, até que a massa cristalizada da gordura de leite atinja uma viscosidade variável entre 225 e 250 cP;
 - e. Filtração da gordura obtida sob vácuo ou centrifugação, a uma pressão absoluta variável entre 450 e 500 mmHg, durante um período variável entre 50 e 60 minutos, com papel de filtro com poros de 14 µm, de modo que as frações oleína e estearina sejam separadas; e
 - f. Obtenção de uma estearina com características aperfeiçoadas (estearina 1).
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato do reator ser preferencialmente arredondado e com saída inferior, sob agitação preferencialmente 20 rpm, por um período de tempo preferencialmente 15 minutos, em uma de temperatura preferencialmente 60 °C;
3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato da taxa de resfriamento ser preferencialmente 12,5 °C/h;
4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de manter a gordura preferencialmente a 27 °C, e a massa cristalizada da gordura de leite a uma viscosidade de 250 cP;
5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato da filtração da gordura se dar preferencialmente sob vácuo, a uma pressão absoluta

preferencialmente 500 mmHg, durante um período de preferencialmente 60 minutos;

6. Estearina 1 **caracterizada por** ser obtida de acordo com as reivindicações de 1 a 5.

7. Uso da estearina 1 conforme descrita na reivindicação 6 **caracterizado por** possuir aplicação como modulador de cristalização em processos de fracionamento térmico de gordura de leite anidra.

8. Uso da estearina 1 conforme descrita na reivindicação 6 **caracterizado por** possuir aplicação em composições alimentícias.

9. Processo de fracionamento térmico de gordura de leite anidra conforme descrito na reivindicação 1 **caracterizado por** compreender o emprego da estearina 1 e as seguintes etapas:

- a. Derretimento de uma gordura de leite anidra congelada a uma temperatura máxima de 65 °C;
- b. Fundição da gordura obtida em (a) em um reator, sob agitação variável entre 15 e 20 rpm, por um período de tempo variável entre 15 e 20 minutos, em uma faixa de temperatura variável entre 58 e 65 °C;
- c. Redução da temperatura a uma taxa de resfriamento variável entre 12 e 12,5 °C/h, até a temperatura de cristalização atingir 27 °C;
- d. Adicionar pelo menos 1%, preferencialmente 1%, em massa total de estearina 1;
- e. Manter a gordura a uma temperatura variável entre 26,8 e 27 °C, até que a massa cristalizada da gordura de leite atinja uma viscosidade variável entre 225 e 250 cP;
- f. Filtração da gordura obtida sob vácuo ou centrifugação, a uma pressão absoluta variável entre 450 e 500 mmHg, durante um período variável entre 50 e 60 minutos, com papel de filtro com poros de 14 µm, de modo que as frações oleína e estearina sejam separadas; e
- g. Obtenção de uma estearina com características aperfeiçoadas (estearina 2).

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato do reator ser preferencialmente arredondado e com saída inferior, sob agitação preferencialmente 20 rpm, por um período de tempo preferencialmente 15 minutos, em uma de temperatura preferencialmente 60 °C;
11. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato da taxa de resfriamento ser preferencialmente 12,5 °C/h;
12. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de manter a gordura preferencialmente a 27 °C, e a massa cristalizada da gordura de leite a uma viscosidade de 250 cP;
13. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato da filtração da gordura se dar preferencialmente sob vácuo, a uma pressão absoluta preferencialmente 500 mmHg, durante um período de preferencialmente 60 minutos.
14. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pelo** fato da etapa (d) opcionalmente poder ser deslocada para após a etapa (a).
15. Estearina 2 **caracterizada por** ser obtida de acordo com as reivindicações de 9 a 14.
16. Uso da estearina 2 conforme descrita na reivindicação 15 **caracterizado por** possuir aplicação em composições alimentícias.