

Invenția se referă la industria laptelui, și anume la tehnologia de coagulare catalitică a laptelui proaspăt.

Pentru obținerea produselor acidolactice și a brânzeturilor, laptele proaspăt este însămânțat cu microorganisme sau adus în contact cu enzime de acidulare, care la temperatura de 35...42°C produc scindarea K – cazeinei și coagularea formelor α , β și γ ale acesteia [1]. Ca rezultat, în funcție de forma cazeinei reticulate și de natura agentului coagulant utilizat, se obțin diverse tipuri de coagul, spre exemplu de smântână acidă, zer, iaurt, lapte acru, brânză, urdă etc.

Acest procedeu are însă un dezavantaj, ce constă în consumul sporit de enzime de acidulare costisitoare care majorează prețul de cost al produsului finit.

Cea mai apropiată soluție de cea propusă este procedeu de coagulare catalitică a laptelui prin acidularea și coagularea cazeinei sub acțiunea unui coagulant, în mod concret, prin însămânțarea laptelui cu bacterii coagulante la temperatura de 35...42°C și obținerea unor produse acidolactice cu diverse tipuri de coagul (1, p. 243, schema XVIII.2).

Acest procedeu are de asemenea un dezavantaj: consum sporit de microorganisme coagulante costisitoare, care respectiv majorează prețul de cost al produselor acidolactice.

Problema pe care o soluționează grup de invenții propus constă în elaborarea unei tehnologii de coagulare catalitică a laptelui care să reducă considerabil sau chiar să anuleze consumul de microorganisme sau enzime coagulante costisitoare, ce implică micșorarea prețului de cost al produselor acidolactice obținute.

Esența invenției constă în aceea că se propune un agent de coagulare catalitică a laptelui (variante) și procedee de obținere a acestuia. În calitate de agent de coagulare se utilizează argilă activată de tip montmorilonit. Argila este activată fie cu un acid organic din seria acizilor alimentari, fie prin tratarea termică a formei de amoniu sau calciu. De asemenea se propune un procedeu de coagulare catalitică a laptelui folosind agentul coagulant menționat.

Rezultatul invenției constă în obținerea coagulului de cazeină omogen.

În prima variantă, argila de tip montmorilonit pentru coagularea catalitică a laptelui este modificată cu ioni de amoniu în formă acidă

H-Mt,

în care H este protonul;

Mt – suportul argilos anionic.

În varianta a doua, argila de tip montmorilonit pentru coagularea catalitică a laptelui este modificată cu ioni de calciu în formă acidă

Ca-Mt,

în care Ca este cationul de calciu;

Mt – suportul argilos anionic.

În varianta a treia, argila de tip montmorilonit pentru coagularea catalitică a laptelui este modificată cu acid organic din seria acizilor alimentari în forma acidă

H-Mt,

în care H este protonul;

Mt – suportul argilos anionic.

Conform procedurii de obținere a agentului de coagulare catalitică a laptelui, din montmorilonitul de zăcământ prin sedimentări repetate într-o baie cu ultrasunete se elimină cuarțul și cristobalitul, prin calcinare la 450°C timp de 3 ore sub curent de aer se elimină impuritățile organice, iar prin schimb ionic cu cationi de sodiu, urmat de schimbul ionic cu cationi de amoniu, respectiv cu cationi de calciu, în soluții de săruri ale acestora, se obțin formele acide ale argilei.

La prepararea argilei în formă acidă H-Mt, după schimbul ionic cu cationi de amoniu, prin încălzire până la temperatura de 300...500°C se elimină amoniacul.

La prepararea argilei în forma acidă Ca-Mt generarea protonilor se efectuează prin deshdroxilarea argilei la temperatura de 250°C.

Rezultatul obținut la realizarea prezentului grup de invenții constă în:

- reducerea cu cel puțin 70...90% a consumului de microorganisme și enzime coagulante;
- reducerea cu 50...70% a prețului de cost al produselor acidolactice (lapte acru, lapte bătut, brânzeturi);
- obținerea unui coagul omogen;
- realizarea unei tehnologii de coagulare a laptelui fără a afecta proprietățile alimentare ale produselor și fără a prezenta un risc pentru sănătatea consumatorului.

Rezultatul obținut se datorează faptului că utilizarea în calitate de agent coagulant a formelor acide de argilă tip montmorilonit reduce considerabil sau chiar anulează consumul de microorganisme și enzime coagulante costisitoare, folosite în tehnologiile tradiționale și, implicit, reduce prețul de cost al produselor acidolactice obținute. Argila este un material accesibil, ieftin, utilizarea lui în tehnologia de coagulare a laptelui prezentând o alternativă avantajoasă din punct de vedere tehnico-economic, fără a afecta proprietățile produselor obținute și fără a prezenta un risc pentru sănătatea consumatorului.

Formele acide H-Mt și Ca-Mt ale argilei de tip montmorilonit modificate cu cationi de amoniu, calciu sau cu acid organic din seria acizilor alimentari asigură prin proprietățile lor acide coagularea catalitică a laptelui cu consum redus de microorganisme sau enzime coagulante și chiar în lipsa acestora și reprezintă trei variante alternative de agent coagulant în bază de montmorilonit.

Prepararea argilei prin procedeu propus permite obținerea formelor acide de argilă, utilizarea cărora asigură rezultatul menționat mai sus.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-3, care reprezintă:

- fig. 1, structura argilei tip montmorilonit, modificat cu cationi de Na^+ , NH_4^+ , Ca_2^+ sau cu acizi organici ($\text{RCO}-2\text{H}^+$), notați cu simbolul general $\text{Me}(\text{n}^+)$;
- fig. 2, schema reacției de coagulare a laptelui;
- fig. 3, schema mecanismului de scindare a cazeinei cu specii cationice acide, spre exemplu, cu protoni.

Argila tip montmorilonit (fig. 1) are structură lamelară, în sandwich, constituită din două straturi periferice de siliciu tetraedric și un strat central de aluminiu octaedric cu coordinare hexagonală. Unii atomi de siliciu din straturile periferice sunt substituiți izomorfic cu atomi de aluminiu care au o valență liberă, alcătuind sistemul anionic al structurii cu sarcină excedentară negativă.

Uneori se adaugă și atomi de magneziu care pot substitui izomorfic unii atomi de aluminiu din stratul central, generând o altă structură, numită beidellit.

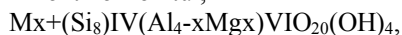
Formulele chimice ale celor două structuri extreme sunt următoarele:

- beidellitul,



compoziție în care sarcina negativă este tetraedrică în totalitate;

- montmorilonitul,



compoziție în care sarcina negativă este octaedrică în totalitate.

Argilele naturale sunt, de regulă, un amestec din cele două structuri extreme, montmorilonitul fiind preponderent.

Atomii de siliciu, aluminiu și magneziu sunt legați între ei cu atomi intercalați de oxigen. Sarcina excedentară negativă a anionilor de aluminiu și magneziu este compensată de stratul cationic constituit din protoni (H^+) generați prin schimb ionic cu cationi de amoniu (NH_4^+), calciu (Ca_2^+) sau cu acizi organici ($\text{RCO}-2\text{H}^+$) din seria acizilor alimentari (acid acetic, acid lactic, acid citric, acid tartric, aspirină, acid ascorbic).

Compoziția chimică a argilelor este următoarea: $\text{SiO}_2 - 63,98...71,86\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10,18...18,62\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,82...2,46\%$; $\text{MgO} - 2,74...3,46\%$; $\text{CaO} - 1,03...1,41\%$; $\text{Na}_2\text{O} - 1,85...2,38\%$; $\text{K}_2\text{O} - 0,42...0,84\%$; $\text{TiO}_2 - 0,11...0,34\%$; PAF - $6,18...10,06\%$.

Procedeele de coagulare catalitică a laptelui se realizează în modul următor.

Laptele proaspăt pasteurizat având pH-ul egal cu 6,3...6,9 la temperatura de 25...45°C se aduce în contact cu un agent coagulant preparat în una din formele acide ale argilelor tip montmorilonit: H-Mt sau Ca-Mt. În acest scop se construiesc recipiente de coagulare sau palete ale dispozitivelor de amestecare și omogenizare, suprafețele acestora acoperindu-se cu forme acide ale argilelor tip montmorilonit. Timpul de coagulare a laptelui este funcție de suprafața de contact al acestuia cu argila, de aciditatea argilei și de alți factori. Pentru reducerea timpului de coagulare în combinație cu formele acide ale argilelor folosite pot fi adăugate microorganisme sau enzime coagulante, însă într-o cantitate mult mai redusă decât în lipsa argilei.

Suprafața acidă a argilei aplicate acționează asupra componentelor laptelui și, în mod special, asupra K-cazeinei, care suferă în consecință un proces de hidroliză ce duce la coagularea cazeinei propriu-zise, conform schemelor din fig. 2 și 3.

Coagularea este un proces chimic în esență, iar mecanismul său variază în funcție de natura agentului care îl declanșează (căldura, aciditatea, enzimele etc.). Acest proces constă în reticularea accentuată a globulelor de proteine (crearea de legături chimice stabile) într-o structură tridimensională, semisolidă și gelatinoasă, ce înglobează particule de materie grasă și pungi de zer.

În laptele proaspăt, cazeina se prezintă sub formă de micle de dimensiuni mai mici decât cele ale globulelor de materie grasă (diametrul cuprins între 30 și 300 nm), iar concentrația acestor micle în laptele proaspăt este de cca 1012 micle/ml lapte. Miclele de cazeină, în ansamblul lor, sunt puternic hidratate (3,5...3,7 g apă/g proteină) și sunt alcătuite din subunități de cazeină, agregate în submiclele, fiecare dintre acestea fiind formată din αS_1^- , αS_2^- , β^- și K-cazeină în raport de 4:1:4:1.

În laptele fermentat, cazeina precipită în masă cu formarea unei rețele reticulate tridimensionale. În structura coagulului laptelui prins sau al iaurtului, gradul de condensare a proteinelor este foarte ridicat.

Pentru a înțelege procesul de coagulare, este necesar să se cunoască proprietățile miclelor de cazeină și mecanismul de coagulare a laptelui. Coagularea laptelui are loc la transformarea cazeinei în paracazeină, așa cum se arată în schema de reacție din fig. 2.

Sub acțiunea enzimelor coagulante, structura K-cazeinei este modificată, iar rolul protector al acesteia față de celelalte fracțiuni proteice încetează. În aceste condiții, complexul cazeinic (în special α și β cazeina) intră în reacție cu ionii de calciu, obținându-se astfel coagulul de lapte.

K-cazeina se găsește la suprafața submiclelor care sunt legate între ele prin intermediul unor grupări de tip fosfat de calciu coloidal. K-cazeina are caracter amfipatic, având o parte hidrofobă care reprezintă circa 2/3 din molecula de K-cazeină. Această parte hidrofobă este legată prin intermediul unor grupări terminale H_2N de α și β -cazeină precum și cu fosfatul de calciu.

Cealaltă parte a moleculei de K-cazeină (1/3) are grupare terminală anionică hidrofilă, orientată spre exteriorul submiclei. O submicelă de cazeină prezintă numeroase grupări hidrofilice datorită glucidului din structura acestei părți a K-cazeinei. Cele două părți componente ale K-cazeinei sunt unite prin legătura peptidică [fenil alanina 105 - metionina 106], legătură ce asigură interfața dintre mediul proteinic coloidal și mediul apos al plasmei (fig. 3).

Datorită structurii menționate, miclele de cazeină nu se pot asocia între ele deoarece:

- grupările anionice hidrofile le conferă micelilor o încărcare electrică periferică negativă cu un potențial de -10...-20 mV, care provoacă respingerea electrostatică dintre două micelle încărcate negativ, ceea ce explică dispersarea în plasma laptelui a particulelor de cazeină;

- grupările hidrofilice ale micelilor nu pot să se interpenetreze și, prin urmare, agregarea sau contopirea micelilor de cazeină nu este posibilă.

În stabilirea mecanismului procesului de coagulare a laptelui s-au pus în evidență două etape:

- prima etapă are viteza de reacție apreciabilă chiar la o temperatură de 0°C și nu depinde de acțiunea ionilor de Ca²⁺. În această etapă, legătura peptidică [Phe 105 – Met 106] este scindată de enzima coagulantă, punându-se în libertate partea anionică hidrofilă – glicomacropetid – cu masa moleculară 6754 și care conține 64 resturi aminoacidice. Acest glicomacropetid trece în plasma laptelui. Partea hidrofobă a K-cazeinei, insolubilă în plasmă și numită para K-cazeină, rămâne atașată de variantele αS₁-, αS₂- și β ale cazeinei;

- etapa ulterioară de coagulare propriu-zisă, neenzimatică, constă în asocierea micelilor de cazeină astfel destabilizate prin scindarea glicomacropetidei din K-cazeină. De fapt, agregarea micelilor de cazeină începe atunci când aproape 80% din K-cazeină este hidrolizată. Prin îndepărtarea glicomacropetidei, potențialul electric al micelilor de cazeină scade de la -10...-20 mV la -5...-7 mV, valori la care respingerea electrostatică este anulată, iar micellele formează inițial structuri de lanțuri (filamente, prin condensare liniară) care apoi sunt agregate într-o rețea tridimensională (reticularea filamentelor sub formă de gel) care înglobează globulele de grăsime și pungile de zer.

Agregarea micelilor de cazeină implică interacțiuni de tip Van-Der-Waals, hidrofobe și electrostatice. Adăosul de CaCl₂ favorizează fuzionarea micelilor prin formarea de noi legături dintre grupările fosforil ale β-cazeinei și Ca²⁺. Tăria consistenței gelului este determinată de numărul de astfel de legături și este corelată cu randamentul producerii de coagul și cu calitatea acestuia.

Coagularea propriu-zisă este dependentă de temperatură, fiind caracterizată de coeficientul de temperatură:

$$Q_{10} = \frac{r(T+10^{\circ}C)}{r(T)} = 1,3-1,6$$

unde $r = d[c]/dt$; $r(T+10^{\circ}C)$ este viteza procesului la temperatura $T+10^{\circ}C$;

$r(T)$ – viteza procesului la temperatura T .

Coagularea propriu-zisă nu are loc la temperaturi sub 15°C, chiar dacă K-cazeina a fost scindată complet.

Factorii care influențează coagularea enzimatică a laptelui sunt:

- temperatura optimă pentru acțiunea speciei coagulante este de 40...41°C. În practică, în tehnologia de fabricare a brânzeturilor, temperatura de coagulare variază. De regulă, temperatura de coagulare în cazul brânzeturilor moi este mai scăzută, pentru a avea un grad mai redus de deshidratare a coagulului. Coagularea laptelui pentru brânzeturile tari se face la o temperatură mai ridicată. Temperatura de coagulare poate fi mai ridicată dacă laptele a fost insuficient maturat, iar aciditatea este mai redusă și conținutul de grăsimi mai mare;

- cantitatea de săruri de calciu, care influențează atât durata coagulării, cât și calitatea coagulului. La un nivel scăzut de săruri de calciu se mărește durata coagulării, iar coagulul are consistența moale;

- gradul de aciditate al laptelui, care favorizează viteza de coagulare. În fabricarea brânzeturilor, cheagul are o activitate optimă la un pH de 6...6,4;

- cantitatea de enzimă coagulantă, care determină viteza de coagulare;

- compoziția chimică a laptelui; astfel un conținut mai mare de substanță uscată determină folosirea unei cantități mai mari de enzimă coagulantă pentru a obține coagularea în timpul dorit și o consistență normală a coagulului;

- tratamentul termic preliminar al laptelui, care conduce la prelungirea duratei de coagulare în cazul:

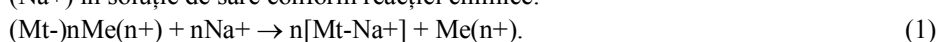
- unei concentrații reduse de calciu, fosfor și citrați solubili (precipitarea, în principal a sărurilor de calciu),
- unei dezagregări premature a micelilor de cazeină,
- formării prelabile a complexului [K-cazeină/β-lactoglobulină], care este mai puțin sensibil la agentul de coagulare,
- unei depuneri prelabile a proteinelor serice denaturate pe micellele de cazeină,
- eliminării de CO₂, care conduce la scăderea pH-ului.

Pe de o parte, păstrarea la rece a laptelui pasteurizat modifică echilibrul dintre cazeina micelară și solubilă, în sensul micșorării dimensiunii micelilor de cazeină, ceea ce prelungeste durata coagulării, coagulul obținut fiind moale.

Pe de altă parte, omogenizarea laptelui scurtează durata de coagulare a laptelui, deoarece la omogenizare are loc o creștere a gradului de agregare a particulelor de cazeină.

Pentru obținerea formelor acide ale argilei tip montmorilonit (H-Mt sau Ca-Mt), argila de zăcământ prin sedimentări repetate într-o baie cu ultrasunete se purifică de cuarț și cristalobalit, iar prin calcinarea la temperatura de 450°C timp de 3 ore sub curent de aer se elimină impuritățile organice. Această procedură este comună pentru prepararea tuturor formelor acide ale argilei folosite.

Înainte de obținerea formelor acide ale argilei purificate, acestea se modifică prin schimb ionic cu cationi de sodiu (Na⁺) în soluție de sare conform reacției chimice:



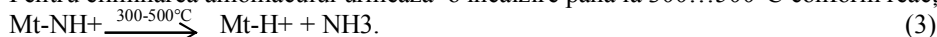
Exemplul 1

Obținerea formei acide a argilei prin schimb ionic cu cationi de amoniu (NH₄⁺)

După modificarea argilei prin schimb ionic cu cationi de sodiu conform reacției (1), se realizează schimbul ionic cu cationi de amoniu (NH₄⁺):



Pentru eliminarea amoniacului urmează o încălzire până la 300...500°C conform reacției:

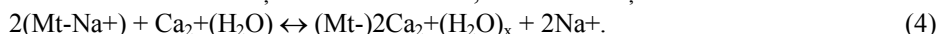


În rezultatul acestor reacții se generează protonii H⁺ care neutralizează sarcina negativă excedentară a suportului anionic argilos, obținându-se forma acidă H-Mt a argilei modificate.

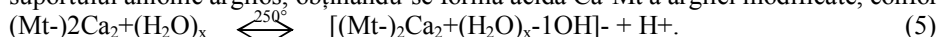
Exemplul 2

Obținerea formei acide a argilei prin schimb ionic cu cationi de calciu (Ca₂⁺)

După modificarea argilei prin schimb ionic cu cationi de sodiu conform reacției (1) se realizează schimbul ionic cu cationi de calciu în soluție de sare de calciu, conform reacției:



Printr-o încălzire ușoară până la 250°C se generează protonii H⁺ care neutralizează sarcina negativă excedentară a suportului anionic argilos, obținându-se forma acidă Ca-Mt a argilei modificate, conform reacției:

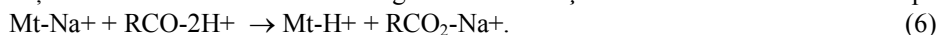


Exemplul 3

Obținerea formei acide a argilei prin schimb ionic cu acid organic (RCO₂-H⁺) din seria acizilor alimentari (sau medicinali)

După modificarea argilei prin schimbul ionic cu cationi de sodiu conform reacției (1), se realizează schimbul ionic cu acid organic din seria acizilor alimentari sau medicinali: acid acetic, acid lactic, acid citric, acid tartric, aspirină, acid ascorbic.

Ca rezultat se generează protonii care neutralizează sarcina negativă excedentară a suportului anionic argilos, obținându-se forma acidă H-Mt a argilei modificate și alchilatul de sodiu solubil în apă, conform reacției:



Exemplul 4

Coagularea catalitică a laptelui cu forme acide de argile

Încercările de laborator s-au efectuat prin punerea în contact a argilei sub formă de pulbere sau extrudat (pastile) cu diferite cantități de lapte proaspăt pasteurizat având aciditatea de 6,9.

Rezultatele obținute din studiul comparativ al performanțelor argilelor studiate, provenite din zăcămintele Maghnia, Algeria (Mt1) și Valea Chioarului, România (Mt2), cu cele din alte specii acide sau enzime convenționale sunt prezentate în tabel.

Tabel

Influența agenților coagulanți asupra timpului de coagulare a laptelui la temperatura mediului ambiant

Agent de coagulare	Concentrația în lapte, % masă	pH-ul amestecului	Timp de coagulare, min	Aspectul coagulului
Acid acetic	5	4,7	4	Separarea fazelor
Acid lactic	5	3,8	3	Dens
Acid citric	5	4,5	4	Aspect granulos
Acid tartric	5	3,5	2	Aspect granulos
Aspirină	5	5,8	6	Aspect granulos
Acid ascorbic	5	5,8	7	Aspect granulos
Chimozină	0,01	4,7	4	Dens omogen
Pepsină	0,01	4,5	2	Separarea fazelor
Fromază Th	0,01	5,8	20	Compact, dens
Argilă Na-Mt1	5	6,5	110	Omogen
Argilă Ca-Mt1	5	6,0	50	Omogen
Argilă H-Mt1*	5	5,5	20-30	Omogen
Argilă H-Mt1**	5	5,4	15-20	Omogen
Argilă Na-Mt2	5	6,5	120	Omogen
Argilă Ca-Mt2	5	6,2	97	Omogen
Argilă H-Mt2*	5	6,0	50	Omogen
Argilă H-Mt2**	5	5,8	35	Omogen

Notă: * - argilă modificată cu cationi de amoniu;

** - valori medii pentru argilele modificate cu acizi acetic, lactic, citric, tartric, ascorbic, aspirină.

Datele din tabel ne demonstrează că înainte de toate timpul de coagulare este direct proporțional cu pH-ul laptelui, mai puțin pentru acizii și argilele modificate.

Astfel, se observă cu claritate creșterea acidității accelerate a laptelui. Timpul de coagulare a laptelui în cazul argilelor modificate este invers proporțional cu aciditatea suprafeței argilei. Pentru a obține un timp mai scurt de coagulare trebuie să se utilizeze cantități mai mari de argilă sau să se adauge microorganisme sau enzime coagulante. Cantitatea acestora în prezența argilelor, după cum au arătat testările suplimentare, sunt cu 70...90% mai reduse decât în lipsa argilelor, obținându-se același timp de coagulare.

Cele două tipuri de argile utilizate se diferențiază prin performanțele lor, care sunt în mod egal proporționale cu aciditățile lor de suprafață. Argila Mt1 este mai activă deoarece are o aciditate mai mare – fenomen datorat raportului Si/Al (1,34 pentru Mt1), care este de două ori mai slab decât cel al argilei Mt2 (4,28).

Structura coagulului obținut în prezența argilelor este mai omogen.

Aceste rezultate confirmă că utilizarea argilelor arse și modificate în forme acide este o alternativă avantajoasă din punct de vedere tehnico-economic în spectrul de procedee de coagulare catalitică a laptelui.