



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 211 393**

51 Int. Cl.:
C08B 31/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 96 Número de solicitud europea: **00103818 .1**
96 Fecha de presentación : **18.01.1995**
97 Número de publicación de la solicitud: **1038882**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.09.2000**

54 Título: **Almidones y harinas térmicamente inhibidos, y procedimiento para su fabricación.**

30 Prioridad: **29.07.1994 WO PCT/US94/08559**
25.08.1994 US 296211

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.07.2004**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.04.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.04.2009**

73 Titular/es: **National Starch and Chemical Investment Holding Corporation**
P.O. Box 7663
Wilmington, Delaware 19803-7663, US

72 Inventor/es: **Chiu, Chung-Wai;**
Schiermeyer, Eleanor;
Thomas, David J. y
Shah, Manish B.

74 Agente: **García Peiró, Ana Adela**

ES 2 211 393 T5

ES 2 211 393 T5

DESCRIPCIÓN

Almidones y harinas térmicamente inhibidos, y procedimiento para su fabricación.

5 Esta invención se refiere a harinas y almidones granulares no pregelatinizados, inhibidos térmicamente, cuyos almidones y harinas no son almidones y harinas céreos. Las harinas y almidones inhibidos térmicamente pueden ser utilizados en lugar de las harinas y almidones formados con enlace cruzado químicamente, utilizados actualmente en productos alimenticios y en la fabricación de productos industriales.

10 La técnica anterior ha enseñado que los almidones pueden ser calentados con varios propósitos, tales como secado, evaporación de olores, impartir un sabor a humo, o una dextrinización, como se muestra en las referencias que siguen.

15 La Patente estadounidense núm. 4.303.451, concedida el 1 de Diciembre de 1981 a Seidel, *et al.*, describe calentar almidón de maíz céreo a una temperatura comprendida en la gama de 120° a 200°C al pH que se produce de forma natural, para eliminar el sabor a madera, y para modificar la textura en la pregelatinización.

20 La Publicación de Patente Japonesa núm. 61-254602, de fecha 11 de Diciembre de 1986, describe calentar almidón de maíz céreo y derivados de almidón de maíz céreo a una temperatura de 100° a 200°C, para proporcionar un almidón con propiedades de emulsificación para sustituir a la goma arábica. En este proceso, el almidón se calienta en presencia de humedad, con preferencia bajo condiciones acídicas de pH 4,0-5,0, para hidrolizar el almidón hasta obtener las propiedades de emulsificación.

25 La Patente estadounidense núm. 4.303.452 describe el tratamiento al humo de almidón de maíz céreo para mejorar la resistencia de gel e impartir un sabor a humo. Con el fin de contrarrestar la acidez del humo y obtener un producto de almidón final con un pH de 4 a 7, el pH del almidón se eleva hasta una gama de 9-11 antes del tratamiento al humo. El contenido de agua preferido del almidón durante el tratamiento al humo, es de un 10-20%.

30 El documento US-A-3 490 917 describe un proceso para el tratamiento de la harina y del almidón, de la harina y el almidón tratados obtenidos con ello, y de las tartas y esponjas realizadas a partir de la harina y el almidón tratados. Este documento pone de relieve un procedimiento para la preparación de una harina para tartas, adecuada para su uso en tortas y esponjas, que tiene una elevada relación de azúcar respecto a harina, que comprende calentar una harina de tarta no dorada que contiene una proporción importante de gránulos de almidón libres o sustancialmente libres, a partir de gluten envolvente, a una temperatura de entre 100°C y 140°C, y mantener dicha harina de tarta a una temperatura dentro de la citada gama durante un período de tiempo seleccionado, siendo dicho período mayor en el extremo inferior de dicha gama de temperatura que en el extremo superior, siendo el período mínimo a la temperatura de tratamiento de 100°C de alrededor de 30 minutos, y siendo el período máximo a cualquier temperatura de la citada gama tal que no se produzca dextrinización alguna del almidón.

35 Aunque estas referencias describen que los almidones se calientan con diversos propósitos, las mismas no describen el uso de calor para hacer un almidón inhibido, o cómo hacer un almidón que sea inhibido sin el uso de reactivos químicos.

40 Cuando se dispersan gránulos de almidón natural en agua y se calientan, los mismos resultan hidratados y se hinchan a alrededor de 60°C, y alcanzan un pico de viscosidad en la gama de 65°-95°C. Este incremento de viscosidad es una propiedad deseada en muchos alimentos y aplicaciones industriales, y resulta de la fuerza física o fricción entre gránulos altamente hinchados. Los gránulos de almidón hidratados, hinchados, son sin embargo absolutamente frágiles. Puesto que la lechada de almidón se mantiene a temperaturas de 92-95°C, los gránulos de almidón empiezan a fragmentarse, y la viscosidad cae. El corte o las condiciones de pH extremo, tienden también a romper y fragmentar los gránulos, de modo que los polímeros de almidón se disocian y resultan solubilizados, conduciendo a una rápida caída de la viscosidad inicialmente alta.

45 Se ha sabido que tanto el hinchado de los gránulos de almidón como la caída de la viscosidad, pueden ser inhibidos tratando el almidón con reactivos químicos que introducen puentes moleculares o enlaces cruzados entre las moléculas de almidón. Los enlaces cruzados refuerzan los enlaces de hidrógeno asociativos que mantienen los gránulos unidos entre sí, limitan el hinchado de los gránulos de almidón, y en consecuencia inhiben la rotura y fragmentación de los gránulos. Debido a esta inhibición, los almidones de enlace cruzado son denominados almidones inhibidos.

50 Puesto que los almidones con enlace cruzado formado químicamente son utilizados en muchas aplicaciones en las que se necesita una pasta de almidón de viscosidad estable, sería ventajoso en cuanto a coste, tiempo y reducción del uso de productos químicos, que el almidón natural o modificado pudiera ser inhibido para que se comporte lo mismo que el almidón de enlace cruzado químicamente, sin el uso de productos químicos.

55 Las harinas y almidones son inhibidos térmicamente en un proceso que da como resultado que el almidón o la harina tengan las características de un almidón de enlace cruzado químicamente, sin la adición de reactivos químicos. Cuando estas harinas y almidones inhibidos térmicamente son dispersados, al 5-6,3% de sólidos anhidros en agua a 92°-95°C y pH 3, los mismos presentan las propiedades características de un almidón inhibido, a saber: las harinas y almidones que están inhibidos de forma sustancialmente completa, resistirán la gelatinización; las harinas y almidones que están altamente inhibidos, gelatinizarán hasta una cantidad limitada, y muestran una elevación continua de

ES 2 211 393 T5

viscosidad, pero no alcanzarán un pico de viscosidad; las harinas y almidones que están moderadamente inhibidos, presentarán un pico de viscosidad más bajo y un porcentaje más bajo de caída de viscosidad en comparación con el mismo almidón que no esté inhibido; y las harinas y almidones que estén ligeramente inhibidos, mostrarán un ligero incremento de la viscosidad de pico, y un porcentaje más bajo de caída de viscosidad en comparación con el almidón de control.

El proceso de inhibición térmica comprende las etapas de deshidratar una harina o un almidón granular hasta que sea anhidro o sustancialmente anhidro, lo que significa, a los presentes efectos, que contiene menos del 1% en peso de humedad, y tratar a continuación, con calor, la harina o el almidón anhidro o sustancialmente anhidro, a una temperatura y durante un período de tiempo que sean efectivos para provocar la inhibición. Ambas etapas de deshidratación y de tratamiento con calor, se realizan bajo condiciones que eviten la degradación o la hidrólisis de la harina o el almidón.

La harina o el almidón pueden ser deshidratados o calentados, ya sea a su pH que se produce de forma natural, el cual se encuentra típicamente en la gama de pH 5,0 a pH 6,5, o el pH de la harina o el almidón puede ser primero elevado hasta un nivel neutro o superior. Según se utiliza aquí, el término neutro cubre la gama de valores de pH en torno a 7, y significa que incluye desde alrededor de pH 6,5 hasta alrededor de pH 7,5.

Con preferencia, el procedimiento comprende las etapas de elevar el pH del almidón hasta un valor neutro o superior, deshidratar el almidón hasta un valor anhidro o sustancialmente anhidro, y tratar con calor el almidón anhidro o sustancialmente anhidro, a una temperatura de 100°C o superior, durante un período de tiempo efectivo para proporcionar el almidón inhibido.

Variando las condiciones del procedimiento, incluyendo el pH inicial de la harina o el almidón, las temperaturas de deshidratación y de tratamiento con calor, y los tiempos de tratamiento con calor, el nivel de inhibición puede ser variado con el fin de proporcionar diferentes características de viscosidad en la harina o el almidón.

En una realización, las etapas de deshidratación y de tratamiento con calor se producen simultáneamente. Las etapas de proceso pueden ser llevadas a cabo como parte de un proceso continuo que incluye la extracción de la harina o el almidón a partir del material de una planta.

Las harinas y almidones inhibidos térmicamente son granulares y pueden derivarse de alguna fuente natural. La fuente natural puede ser el plátano, el maíz, el guisante, la patata, el boniato, la cebada, el trigo, el arroz, el sagú, el amaranto, la tapioca, el sorgo, los almidones con un alto contenido de amilosa, y similares. A menos que se especifique de forma distinta, las referencias al almidón hechas en esta descripción incluyen sus harinas correspondientes. Las referencias al almidón significan también que incluyen proteínas que contienen almidón, tanto si la proteína es una proteína endógena, como si es una proteína añadida, de origen animal o de una fuente vegetal, tal como la zeína, la albúmina, y la proteína de soja.

Según se utiliza aquí, un almidón natural es uno según se encuentra en la naturaleza. Los almidones pueden ser almidones naturales, o los almidones pueden estar modificados por medio de enzimas, calor o conversión ácida, oxidación, fosforilación, eterificación (en particular, hidroxialquilación), esterificación, y enlace químico cruzado.

En la primera etapa del proceso para conseguir la inhibición térmica, el almidón se deshidrata durante un tiempo y a una temperatura suficientes como para hacer que el almidón sea anhidro o sustancialmente anhidro. En la segunda etapa, el almidón anhidro o sustancialmente anhidro se trata con calor durante un tiempo y a una temperatura suficientes como para inhibir el almidón.

Cuando los almidones se someten al calor en presencia de agua, se puede producir la hidrólisis ácida o la degradación del almidón. La hidrólisis o la degradación impedirán o evitarán la inhibición; por lo tanto, las condiciones para la deshidratación del almidón necesitan ser elegidas de modo que la inhibición resulte favorecida frente a la hidrólisis o la degradación. Aunque se pueden utilizar cualesquiera condiciones que cumplan con ese criterio, las condiciones adecuadas consisten en la deshidratación a bajas temperaturas, o en la elevación del pH del almidón con anterioridad a la deshidratación. Las condiciones preferidas consisten en una combinación de temperatura baja y un pH entre neutro y básico.

Con preferencia, las temperaturas para deshidratar el almidón se mantienen a 125°C o más bajas, y más preferentemente a unas temperaturas, o en una gama de temperaturas, comprendidas entre 100°C y 120°C. La temperatura de deshidratación puede ser más baja de 100°C, pero una temperatura de al menos 100°C será más efectiva para la extracción de la humedad.

El pH preferido es de al menos 7, típicamente comprendido en gamas que van de 7,5 a 10,5, con preferencia de 8 a 9,5, y más preferiblemente mayor de 8. A un pH por encima de 12, la gelatinización se produce más fácilmente; por lo tanto, los ajustes de pH por debajo de 12, resultan más efectivos.

Para ajustar el pH, el almidón granular se dispone en lechada en agua u otro medio acuoso, típicamente a una relación de 1,5 a 2,0 partes de agua respecto a 1,0 parte de almidón, y el pH se eleva mediante la adición de cualquier base adecuada. Amortiguadores tales como el fosfato de sodio, pueden ser utilizados para mantener el pH en caso

ES 2 211 393 T5

necesario. A continuación se extrae el agua de la lechada de almidón, y se seca, o bien se seca directamente, con preferencia hasta un contenido de humedad del 2-6%. Estos procedimientos de secado han de ser distinguidos de las etapas de proceso de inhibición térmica, en las que el almidón se deshidrata hasta un nivel anhidro. Alternativamente, se puede pulverizar una solución de una base sobre el almidón en polvo, hasta que el almidón alcanza el pH deseado, o un gas alcalino, tal como el NH_3 , puede ser instilado en el almidón.

Para aplicaciones alimenticias, las bases adecuadas de grado alimenticio para su uso en la etapa de ajuste del pH incluyen, aunque sin limitación, el hidróxido de sodio, el carbonato de sodio, el pirofosfato de tetrasodio, el ortofosfato de amonio, el ortofosfato de disodio, el fosfato de trisodio, el carbonato de calcio, el hidróxido de calcio, el carbonato potásico, y el hidróxido potásico, y pueden incluir cualquier otra base para uso alimenticio bajo las leyes de la Food and Drug Administration, u otras leyes reguladoras de productos alimenticios. Se pueden utilizar también bases no aprobadas para su uso alimenticio bajo estas regulaciones, siempre que las mismas puedan ser lavadas respecto al almidón, de modo que el producto final sea conforme con las buenas prácticas de fabricación para uso alimenticio. La base de grado alimenticio que se prefiere es el carbonato de sodio. Se puede apreciar que los beneficios de la textura y la viscosidad del proceso de inhibición térmica, tienden a verse aumentados según se incrementa el pH, aunque los pHs más elevados tienden a incrementar el oscurecimiento del almidón durante la etapa de tratamiento con calor.

Si el almidón no va a ser utilizado en un producto alimenticio, cualquier base orgánica o inorgánica elaborable o adecuada, que pueda elevar el pH del almidón, puede ser utilizada.

Una vez que se ha deshidratado, el almidón se trata con calor durante un tiempo y a una temperatura, o una gama de temperaturas, efectivos para inhibir el almidón. Las gamas de calentamiento son las temperaturas, o una gama de temperaturas, mayores de 100°C . A efectos prácticos, el límite superior de la temperatura de tratamiento con calor está comprendido normalmente en la gama de 200°C , a cuya temperatura se pueden obtener almidones altamente inhibidos. Típicamente, el tratamiento con calor se lleva a cabo a $120^\circ\text{-}180^\circ\text{C}$, con preferencia a $140^\circ\text{-}160^\circ$, más preferiblemente a 160°C . El perfil de tiempo y de temperatura, dependerá del nivel de inhibición deseado.

Para la mayor parte de las aplicaciones industriales, las etapas de deshidratación y de tratamiento con calor serán continuas, y se realizarán mediante la aplicación de calor al almidón empezando a partir de la temperatura ambiente. En la mayor parte de los casos, la humedad será eliminada y el almidón será anhidro, o sustancialmente anhidro, con anterioridad a que la temperatura alcance alrededor de 125°C . Una vez que el almidón alcanza un estado anhidro o sustancialmente anhidro, y el calentamiento continúa, se alcanzará simultáneamente algún nivel de inhibición, o incluso antes, se alcanza la temperatura final de tratamiento con calor. Normalmente, a estos niveles de inhibición iniciales, las viscosidades de pico son mayores que a los niveles de inhibición alcanzados con tiempos de tratamiento con calor más largos, aunque existirá una mayor caída de la viscosidad respecto a la viscosidad de pico. Con un tratamiento continuado con calor, las viscosidades de pico son más bajas, pero las caídas de las viscosidades son menores.

Si hay humedad presente durante la etapa de tratamiento con calor, y en particular si la etapa de tratamiento con calor debe llevarse a cabo a temperaturas elevadas, el pH se ajusta a un pH mayor de 8 para conseguir la inhibición.

La fuente de almidón, las condiciones de deshidratación, el tiempo y la temperatura de calentamiento, el pH inicial, y si existe o no humedad durante las etapas del proceso, son todas ellas variables que afectan a la cantidad de inhibición que se puede obtener. Todos estos factores están inter-relacionados, y un examen de los ejemplos mostrará el efecto que tienen las diferentes variables sobre el control del nivel de inhibición, y sobre las características de textura y de viscosidad de los productos inhibidos.

Los almidones pueden ser inhibidos individualmente, o pueden ser inhibidos, más de uno, al mismo tiempo. Los almidones pueden ser inhibidos en presencia de otros materiales o ingredientes que no interfieran con el proceso de inhibición térmica, ni alteren las propiedades del producto de almidón.

Las etapas de proceso pueden realizarse a presiones normales, bajo vacío o bajo presión, y pueden ser realizadas con la utilización de cualesquiera medios conocidos por los expertos, aunque el método preferido consiste en la aplicación de calor seco, en el aire o en un ambiente gaseoso inerte.

A continuación de la etapa de tratamiento con calor, el almidón puede ser tamizado para seleccionar un tamaño de partícula deseado, dispuesto en lechada en agua y lavado, filtrado, y secado, o refinado de cualquier otra forma. El pH puede ser ajustado según se desee. En particular, el pH puede ser re-ajustado al pH del almidón que se produce de forma natural. Los almidones inhibidos térmicamente pueden ser también pre-gelatinizados para romper los gránulos tras las etapas de inhibición térmica.

Se puede emplear el proceso de inhibición térmica junto con otras reacciones de almidón utilizadas para modificar el almidón para aplicaciones comerciales, tales como conversión ácida o con calor, oxidación, fosforilación, eterificación (en particular, hidroxialquilación), esterificación, y enlace químico cruzado. Normalmente, estas modificaciones se realizan antes de que el almidón sea inhibido térmicamente, pero las mismas se pueden realizar después.

Los aparatos de deshidratación y de tratamiento con calor son los secadores y reactores de lecho fluidizado. La etapa de tratamiento con calor puede llevarse a cabo en el mismo aparato en el que se produce la etapa de deshidra-

ES 2 211 393 T5

tación, y lo más conveniente es que sea continua con la etapa de deshidratación. En un secador o un reactor de lecho fluidizado, la etapa de deshidratación puede producirse de forma simultánea mientras se está llevando el equipo hasta la temperatura final de tratamiento con calor.

- 5 Los almidones superiores inhibidos térmicamente, que tienen altas viscosidades con o sin un bajo porcentaje de caída de viscosidad, se obtienen en tiempos más cortos en el reactor de lecho fluidizado de lo que se pueden conseguir con la utilización de otros hornos de calentamiento convencionales. Los gases de fluidización adecuados son el aire y el nitrógeno. Por motivos de seguridad, resulta preferible utilizar un gas que contenga menos del 12% de oxígeno.

10 *Caracterización de la Inhibición por Textura*

- 15 Los almidones o las harinas con un grado de inhibición entre bajo y moderado, presentarán unas determinadas características de textura cuando se dispersan en un medio acuoso y se calientan hasta su gelatinización. En los ejemplos que siguen, se determinó que las muestras eran inhibidas si una lechada gelatinizada caliente de la muestra presentaba una textura suave, no cohesiva.

Caracterización de la Inhibición mediante Datos Brabender

- 20 La caracterización de un almidón inhibido térmicamente se realiza de forma más concluyente por referencia a una medición de su viscosidad después de que haya sido dispersado en agua y gelatinizado. El instrumento utilizado para medir la viscosidad es un VISCO\Amylo\GRAPH Brabender (fabricado por C. W. Brabender Instruments, Inc., Hackensack, NJ). El VISCO\Amylo\GRAPH registra el par torsor requerido para equilibrar la viscosidad que se desarrolla cuando se somete una lechada de almidón a un ciclo de calentamiento programado. Para almidones no inhibidos, el ciclo pasa por la iniciación de la viscosidad, normalmente a alrededor de 60°-70°C, el desarrollo de un pico de viscosidad en la gama de 65°-95°C, y alguna caída de viscosidad cuando el almidón se mantiene a una temperatura elevada, normalmente de 92°-95°C. El registro consiste en una curva que traza la viscosidad a través del ciclo de calentamiento en unidades arbitrarias de medición denominadas Unidades Brabender (BU).

- 30 Los almidones inhibidos mostrarán una curva Brabender diferente de la curva del mismo almidón que no ha sido inhibido (en lo que sigue, el almidón de control). A niveles de inhibición bajos, un almidón inhibido alcanzará una viscosidad de pico algo mayor que la viscosidad de pico del control, y puede que no haya descenso en el porcentaje de caída de viscosidad en comparación con el control. Según se incrementa la cantidad de inhibición, la viscosidad de pico y la caída de viscosidad, disminuyen. A niveles altos de inhibición, la velocidad de gelatinización y de hinchado de los gránulos disminuye, desaparece la viscosidad de pico, y con una cocción prolongada, la traza de Brabender se transforma en una curva de subida que indica un bajo incremento de viscosidad continuado. A niveles muy altos de inhibición, los gránulos de almidón ya no gelatinizan, y la curva de Brabender se mantiene plana.

Preparación de Muestra

- 40 Todas las harinas y almidones utilizados eran granulares, y salvo cuando así se indique, fueron suministrados por National Starch and Chemical Company de Bridge-Water, New Jersey.

- 45 Los controles para las muestras de prueba, eran de las mismas fuentes naturales que las muestras de prueba, eran modificados o no modificados como las muestras de prueba, y eran del mismo pH, a menos que se indique otra cosa.

Todos los almidones y harinas, tanto las muestras de prueba como las de control, fueron preparadas y probadas individualmente.

- 50 El pH de las muestras se elevó con la preparación en lechada del almidón o la harina en agua, a un 30-40% de sólidos, y añadiendo una cantidad suficiente de una solución de carbonato de sodio al 5% hasta que se alcanzó el pH deseado.

- 55 Todas las muestras fueron secadas por pulverización, o secadas con calor, como es convencional en la técnica (sin gelatinización), hasta alrededor de un 2-15% de humedad.

Las muestras de control no fueron hidratadas adicionalmente o tratadas con calor.

- 60 Las mediciones de pH, tanto en las muestras con anterioridad como con posterioridad a las etapas de inhibición térmica, fueron realizadas sobre muestras consistentes en una parte de harina o almidón anhidro, respecto a cuatro partes de agua.

- 65 Salvo en los casos en que se especifique un dextrinizador o un horno convencional, las muestras de prueba fueron deshidratadas y tratadas con calor en un reactor de lecho fluidizado, modelo número FDR-100, fabricado por Procedyne Corporation de New Brunswick, New Jersey. El área en sección transversal del reactor de lecho fluidizado era de 0,05 metros cuadrados. La altura del lecho de partida era de 0,3 a 0,8 metros, pero normalmente de 0,77 metros. El gas fluidizante fue aire salvo que se indique otra cosa, y fue utilizado a una velocidad de 5-15 metros/minuto. Las paredes laterales del reactor fueron calentadas con aceite caliente, y el gas fluidizante fue calentado con un calentador ecléctico. Las muestras fueron cargadas en el reactor, y a continuación se introdujo el gas fluidizante, o fueron cargadas

ES 2 211 393 T5

mientras se estaba introduciendo el gas fluidizante. No se observó ninguna diferencia en las muestras en el orden de carga. Las muestras fueron llevadas desde la temperatura ambiente, hasta 125°C, hasta que las muestras se volvieron anhidras, y fueron calentadas adicionalmente hasta las temperaturas de tratamiento con calor especificadas. Cuando la temperatura de tratamiento con calor fue de 160°C, el tiempo para alcanzar esa temperatura fue inferior a tres horas.

5

El nivel de humedad de las muestras, a la temperatura de calentamiento final, fue del 0%, salvo cuando se indique otra cosa. Se extrajeron y se probaron porciones de las muestras, en cuanto a inhibición a las temperaturas y los tiempos indicados en las tablas.

10 Estas muestras fueron probadas, en cuanto a su inhibición, con la utilización del Procedimiento Brabender que sigue.

Procedimiento Brabender

15 A menos que se indique otra cosa, se utilizó el procedimiento Brabender que sigue. Todas las muestras, excepto en el caso del maíz, la tapioca y la harina de arroz céreo, fueron dispuestas en lechada en una cantidad suficiente de agua destilada como para dar una lechada de almidón con un 5% de sólidos anhidros. El maíz, la tapioca, y la harina de arroz céreo, fueron dispuestos en lechada a un 6,3% de sólidos anhidros. El pH fue ajustado a pH 3,0 con un amortiguador ácido cítrico añadido, de citrato de sodio, y la lechada fue introducida en la copa de muestra de un
20 VISCO\Amilo\GRAPH Brabender dotado de un cartucho de 350 cm/gramo. La lechada de almidón fue calentada rápidamente a 92°C, y se mantuvo durante 10 minutos. La viscosidad de pico y la viscosidad diez minutos después de la viscosidad de pico, fueron registradas en Unidades Brabender (BU). El porcentaje de caída de la viscosidad fue calculado de acuerdo con la siguiente fórmula:

25

$$\% \text{ de Caída} = \frac{\text{pico} - (\text{pico} + 10')}{\text{pico}} \times 100$$

30 donde "pico" es la viscosidad de pico en Unidades Brabender, y "(pico + 10)" es la viscosidad en Unidades Brabender diez minutos después de la viscosidad de pico.

Si no se alcanzó ninguna viscosidad de pico, es decir, los datos indican una curva de subida o una curva plana, se registró la viscosidad a 92°C y la viscosidad 30 minutos después de alcanzar los 92°C.

35 Utilizando los datos de las curvas de Brabender, se determinó que la inhibición estuviera presente si cuando se dispersó al 5-6,3% de sólidos en agua, a 92°-95°C y pH 3, durante el ciclo de calentamiento de Brabender, los datos de Brabender mostraban (i) ninguna o casi ninguna viscosidad, indicando que el almidón estaba así inhibido, no gelatinizaba o resistía fuertemente la gelatinización; (ii) una elevación continua de la viscosidad sin ningún pico de viscosidad, indicando que el almidón estaba fuertemente inhibido y gelatinizado en una cantidad limitada; (iii) un
40 pico de viscosidad más bajo y un porcentaje de caída de viscosidad más bajo respecto a la viscosidad de pico en comparación con el control, indicando un nivel de inhibición moderado; o (iv) un ligero incremento de la viscosidad de pico y un porcentaje de caída más bajo en comparación con el control, indicando un nivel de inhibición bajo.

45 En los tres primeros ejemplos que siguen, la humedad indicada es la humedad del almidón con anterioridad a las etapas de deshidratación y de tratamiento con calor. Según se ha indicado anteriormente, según fueron llevados los almidones desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de calentamiento, los almidones se volvieron anhidros o sustancialmente anhidros.

Ejemplo 1

50

(No conforme a la invención)

Este ejemplo ilustra la preparación de los almidones a partir de un almidón con base de maíz céreo granular comercial mediante el procedimiento de tratamiento con calor.

55

Las condiciones de procesamiento y sus efectos sobre la viscosidad y la textura del almidón de maíz céreo, se han expuesto en las Tablas I y II que siguen. Para obtener un espesante no cohesivo, estable con el calor, las muestras de almidón granular fueron dispuestas en lechada en 1,5 partes de agua, el pH de la lechada fue ajustado con la adición de una solución de Na₂CO al 5%, y la lechada fue agitada durante 1 hora, y a continuación filtrada, secada y molida.
60 Las muestras de almidón seco (150 g) fueron colocadas en un recipiente de hoja de aluminio de 10,16 x 12,7 x 3,81 cm (4" x 5" x 1-1/2"), y se calentaron en un horno convencional bajo las condiciones descritas en las Tablas I y II. Las mediciones de la viscosidad Brabender demostraron que la mayor parte de los almidones estables con el calor fueron obtenidos mediante calentamiento a 160°C, y a un pH de al menos 8,0 durante alrededor de 3,5 a 6,0 horas.

65

ES 2 211 393 T5

TABLA I

Variables de Proceso - Almidón de Maíz Céreo Granular					
Calentamiento (160 °C)				Evaluación en Frío de Muestras Gelatinizadas ^{d,e}	
Muestra ^a	pH	Humedad %	Tiempo (hrs)	Viscosidad	Textura
1	6,0	10,9	2	densa a muy densa	cohesiva
2	6,0	10,9	4	fluida a moderada	
3	8,2	10,6	3,5	densa a muy densa	cohesiva, menos que el control no modificado
4	8,2	10,6	4	densa a muy densa	ligera a moderadamente cohesiva
5	8,2	10,6	4,5	densa	no cohesiva
6	8,2	10,6	5,5	densa, más fluida	no cohesiva
7	8,2	10,6	6	moderadamente densa	no cohesiva
control ^b no modificado	-		-	muy densa	cohesiva
control ^c modificado	-		-	muy densa	no cohesiva

- a. Todas las muestras eran muestras comerciales de almidón de maíz céreo granular obtenidas en National Starch and Chemical Company, Bridgewater, New Jersey.
- b. El control no modificado era un almidón de maíz céreo granular comercial, obtenido en National Starch and Chemical Company, Bridgewater, New Jersey.
- c. El control modificado era un almidón de maíz céreo granular comercial (tratado con oxiclóruo de fósforo), de enlace cruzado, obtenido en National Starch and Chemical Company, Bridgewater, New Jersey.
- d. Las muestras fueron cocidas mediante formación de lechada con 7,0 g de almidón (al 12% de humedad), en 91 ml de agua, a pHs neutros, y con calentamiento de la lechada de almidón durante 20 minutos en un baño de agua hirviente.
- e. La evaluación en frío se llevó a cabo a 25 °C.

ES 2 211 393 T5

TABLA II

Evaluación de Brabender del Almidón de Maíz Céreo Granular

Muestra ^a	Variables de Proceso			Viscosidad ^b Brabender	
	pH	Calentamiento Temp. (°C)	Tiempo (Horas)	Viscosidad de Pico (B.U.)	Viscosidad a 95 °C/20 Min. (B.U.)
3	8,2	160	3,5	985	830
4	8,2	160	4,0	805	685
5	8,2	160	4,5	640	635
6	8,2	160	5,5	575	570
Control no modificado	-	ninguno	ninguno	1640	630
1	6,0	160	2,0	1055	560
2	6,0	160	4,0	140	80

- a. Véase la Tabla I para una descripción de las muestras
- b. En el procedimiento de Brabender, una muestra que contenía el 5,4% de sólidos de almidón anhidro dispersados en agua, fue calentada rápidamente a 50 °C, a continuación se incrementó el calentamiento a razón de 1,5 °C por minuto, hasta 95 °C, y se mantuvo durante 20 minutos.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el hecho de que una variedad de almidones puedan ser procesados mediante el método de esta invención, para proporcionar un espesante no cohesivo con propiedades similares a los almidones de enlace cruzado químicamente. Las porciones de este Ejemplo que utilizan almidones céreos, no son conforme a la invención.

Las condiciones de procesamiento y sus efectos sobre la viscosidad y la textura de los almidones de cebada cérea, tapioca, arroz híbrido V.O. y céreo, se exponen en las Tablas III y IV que siguen.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 211 393 T5

TABLA III

Variables de Proceso - Almidones Granulares

Muestra ^a	Calentamiento (160 °C)			Evaluación en Frío de Muestra ^b Gelatinizada	
	pH	Humedad (%)	tiempo (hrs)	Viscosidad/textura	
Almidón de Cebada Cérea					
1	8,7	8,5	1,5	denso	Cohesivo
2	8,7	8,5	2,5	denso	ligero-mod. Cohesivo
3	8,7	8,5	3,5	mod. denso a denso	no cohesivo
4	5,2	10,8	1,5	fluido	
5	5,2	10,8	2,5	fluido/más fluido	
Control de Cebada Cérea			0	denso	Cohesivo
Almidón de tapioca					
6	8,8	10,3	2	denso a muy denso	Cohesivo
7	8,8	10,3	3	denso a muy denso	cohesivo/menos que la Muestra 6
8	8,8	10,3	4	denso a muy denso	lig.-moderadamente cohesivo lig.-abultado
9	8,8	10,3	5	denso	no cohesivo abultado
Tapioca-control			0	muy denso	Cohesivo
10	5,5	10,9	3	Moderadamente Denso	-
Almidón de arroz céreo					

ES 2 211 393 T5

Control de arroz céreo			0	muy denso	Cohesivo
1	9,1	9,0	2	muy denso	Cohesivo
2	9,1	9,0	3	Denso	ligera - moderadamente cohesivo
3	9,1	9,0	4	Denso	ligeramente cohesivo
4	9,1	9,0	5	moderadamente denso a denso	no cohesivo

- a. Las muestras de almidón de tapioca eran muestras de almidón comercial granular obtenidas en National Starch and Chemical Company, Bridgewater, New Jersey. Las muestras de almidón de cebada cérea eran almidón granular comercial obtenido en Alko, Finlandia. Las muestras de almidón de arroz céreo eran almidón granular comercial obtenido en Mitsubishi Corporation, Japón.
- b. Las muestras fueron cocidas con formación de lechada con 7,5 g de almidón, con una humedad del 12%, en 100 ml de agua, y calentando la lechada de almidón durante 20 minutos en un baño de agua hirviendo.

TABLA IV

Variables de Proceso - Almidones Granulares

Muestra ^a	Calentamiento (160 °C)			Evaluación en Frío de Muestra ^b Gelatinizada	
	pH	Humedad (%)	Tiempo (hrs)	viscosidad/textura	
Almidón Híbrido V.O.					
1	8,7	10,5	2,0	denso	cohesivo muy poco menos que el control
2	8,7	10,5	3,0	denso	lig.-mod. Cohesivo
3	8,7	10,5	4,0	moderadamente denso a denso	suave, muy lig. Cohesivo
4	8,7	10,5	5,0	moderadamente denso	suave, poco, no cohesivo
5	8,7	10,5	6,0	moderado	suave, poco, no cohesivo
Control Híbrido V.O.	5,9	11,4	0	denso	cohesivo

- a. Las muestras de almidón híbrido V.O. eran almidones granulares obtenidos en National Starch and Chemical Company,

Bridgewater, New Jersey.

- b. Las muestras fueron cocidas con formación de lechada con 7,5 g de almidón con el 12% de humedad en 100 ml de agua, y calentando la lechada de almidón durante 20 minutos en un baño de agua hirviendo.

Los resultados de la evaluación de viscosidad y textura, muestran que se puede preparar un espesante de almidón no cohesivo, estable con el calor, a partir de almidones de cebada cérea, de híbrido V.O., de tapioca y de arroz céreo, mediante el procedimiento de esta invención. La cantidad de inhibición (carácter espesante, no cohesivo, en dispersión acuosa cocida), se incrementó con el aumento del tiempo de tratamiento con calor.

Ejemplo 3

(No conforme a la invención)

Este ejemplo ilustra los efectos de la temperatura y el pH, y el contenido de humedad del almidón sobre la viscosidad y la textura del almidón tratado.

Parte A

Se calentó una muestra de almidón de maíz céreo (100 g) que contenía un 20,4% de humedad, en un horno a 100°C durante 16 horas, en un tarro de vidrio sellado. Una segunda muestra fue calentada durante 4 horas, y una tercera muestra fue calentada durante 7 horas bajo las mismas condiciones. La viscosidad y la textura de producto, fueron comparadas con un control de almidón de maíz céreo granular con una humedad del 12,1%, utilizando el método de evaluación de cocción del Ejemplo 1, Tabla I. Los resultados se muestran en la Tabla V que sigue:

TABLA V

Efecto de la Humedad del Proceso

Muestra ^a Almidón de Maíz Céreo	Variables de Proceso ^b		Evaluación en Frío de Almidón ^c Gelatinizado	
	Tiempo de Calentamiento (horas)	Viscosidad	Textura	
1. Prueba (20,4% de H ₂ O)	16	denso, ligeramente más fluido que el control	cohesivo	
2. Control (12,1% de H ₂ O)	0	denso	cohesivo	
3. Prueba (20,4% de H ₂ O)	4	denso	cohesivo	
4. Control (12,1% de H ₂ O)	0	denso	cohesivo	
5. Prueba (20,4 de H ₂ O)	7	denso	cohesivo	
6. Control (12,1% de H ₂ O)	0	denso	cohesivo	

a. Las muestras fueron obtenidas en National Starch and Chemical Company, Bridgewater, New Jersey.

b. El proceso se realizó a un pH de 5,2.

c. Véase la Tabla III para condiciones de cocción

ES 2 211 393 T5

Los resultados demuestran que la humedad añadida durante el proceso, dio lugar a un producto que es tan cohesivo e indeseado como un almidón de control que no lo había sido.

5 Parte B

Se dispusieron muestras (900 g) de un almidón de maíz céreo granular comercial (obtenido en National Starch and Chemical Company, Bridgewater, New Jersey), en una bandeja de aluminio de 25,4 x 38,1 x 1,91 cm (10" x 15" x 0,75"), y se calentaron en un horno a 180°C durante 15, 30, 45 y 60 minutos. No se ajustó el pH del almidón, y se mantuvo en 5,2 durante el proceso de calentamiento. Se evaluaron la viscosidad y la textura de las muestras, mediante el método del Ejemplo 1.

Según se muestra en la Tabla VI que sigue, las muestras de pH 5,2, estuvieron caracterizadas por una textura cohesiva, indeseada, similar a la del control de almidón de maíz céreo que no había sido tratado con calor.

15

TABLA VI

Efecto de pH de Proceso Ácido

20

	Variables ^a de Proceso	Evaluación en Frío de Almidón ^b Gelatinizado	
Muestra	Tiempo de Calentamiento (minutos)	Viscosidad	Textura
1	15	muy denso	cohesivo
2	30	muy denso	cohesivo
3	45	muy denso	cohesivo
4	60	denso a muy denso	cohesivo
control	0	muy denso	cohesivo

25

30

35

40

a. El pH no fue ajustado a partir del correspondiente al almidón de maíz céreo natural (un pH = 5,2), y las Muestras 1-4 corresponden con el almidón tratado mediante el procedimiento de la Patente U.S. núm. 4.303.451 (sin ajuste de pH).

b. Véase la Tabla III para las condiciones de cocción

De este modo, una combinación de factores que incluyen el pH, el contenido de humedad, y el tipo de almidón natural, determinan si se produce un espesante de almidón deseable, estable con el calor, no cohesivo, mediante el procedimiento de esta invención.

45

Los controles y los almidones inhibidos térmicamente en los ejemplos que siguen, fueron preparados según se ha descrito en lo que antecede, y están definidos por las características de textura o en relación con datos tomados a partir de curvas de Brabender con la utilización del procedimiento descrito anteriormente.

50

Ejemplo 4

(No conforme a la invención)

55

Harina de Tapioca, Maíz Céreo y Arroz Céreo: Caracterización de Inhibición mediante el Procedimiento de Brabender

Las muestras de almidón de tapioca, almidón de maíz céreo, y harina de arroz céreo, a un pH de 9,4 a 9,6, fueron deshidratadas hasta una humedad de menos del 1%, a una temperatura por debajo de 125°C, equilibrada a 160°C, y a continuación calentadas a 160°C en un reactor térmico (un recipiente horizontal encamisado con doble cinta). El tiempo de tratamiento con calor para las muestras, estuvo en la gama de tres a seis horas.

60

Las muestras fueron evaluadas en cuanto a inhibición de acuerdo con el procedimiento de Brabender que antecede, y los resultados se proporcionan en la tabla que sigue. La harina y los almidones deshidratados y calentados, presentaron una viscosidad inhibida frente a la caída relativa a los controles que no fueron deshidratados y calentados. Esta inhibición se correlacionó con una textura corta, no cohesiva, del producto enfriado.

65

ES 2 211 393 T5

Almidón a un PH inicial de 9,4-9,6		Viscosidad de Pico BU	<u>Pico + 10'</u> BU	% de Caída ± 2%
Tapioca	Control	1300	385	70,4
	Inhibido	340	295	13,2
Maíz Céreo	Control	1135	405	64,3
	Inhibido	580	560	3,5
Harina de Arroz Céreo	Control	1140	307	73,1
	Inhibido	600	590	1,7

15 Ejemplo 5

(No conforme a la invención)

20 *Maíz Céreo: Efectos del pH inicial y del Tiempo de Calentamiento*

Los efectos del pH inicial y del tiempo de calentamiento sobre el nivel de inhibición en las muestras de almidón de maíz céreo al pH que se produce de forma natural (alrededor de 6,0), y a un pH de 7,5, pH 8,5 y pH 9,5, fueron evaluados, y los datos se exponen en la tabla que sigue. Los datos muestran que los almidones con niveles de inhibición variables, según se refleja mediante la variación en el porcentaje de caída de viscosidad, pueden ser obtenidos con diferentes tiempos de calentamiento y pHs iniciales, y que se puede alcanzar un grado de inhibición más alto con valores de pH más altos y tiempos de calentamiento más largos. Además, comparando los tiempos de tratamiento acortados de este Ejemplo, en los que se utilizó un reactor de lecho fluidizado, con los tiempos de tratamiento con calor en horas en los Ejemplos 4 y 5, se puede apreciar que los almidones inhibidos con viscosidades de pico más altas, pueden ser obtenidos en tiempos muchos más cortos con la utilización del lecho fluidizado, de los que son posibles con los hornos o reactores térmicos estándar.

Maíz Céreo Tratado con Calor a 160 °C				
Efectos del pH inicial y del Tiempo de Calentamiento				
pH Inicial	Tiempo de Calentamiento	Viscosidad de Pico (BU)	Pico a 10' (BU)	% Caída ± 2%
6,0	control	1135	405	64,3
	0	1058	463	56,4
	30	710	460	35,3
	60	645	445	31
	90	570	440	22,8
	120	560	440	21,4
	150	485	395	18,6
7,3	90	845	500	22,5
	120	580	450	22,4
	150	572	445	22,2
8,5	180	522	427	18,1
	0	980	630	35,7
	30	770	655	14,9
	60	665	615	6,0
	90	625	600	4,0
	120	585	580	0,9

ES 2 211 393 T5

5	9,5	0	1055	880	16,6
		30	825	800	3,0
		60	705	700	0,7
		90	690	690	0
		120	665	680	0,7

10

Ejemplo 6

(No conforme a la invención)

15

Maíz Céreo: Efectos de la Temperatura y de Calentamiento y del Tiempo

20 Los efectos de las temperaturas de tratamiento con calor y de los tiempos sobre el nivel de inhibición del almidón de maíz céreo a pH 9,5, fueron evaluados, y los resultados se exponen en la tabla que sigue. La tabla muestra que las muestras inhibidas pueden ser obtenidas a temperaturas de tratamiento con calor comprendidas entre 100°-200°C, siendo la mayor inhibición obtenidas a las temperaturas más altas, o con tiempos más largos a temperaturas más bajas. Las muestras de almidón calentadas a 200°C, fueron altamente inhibidas (curvas de subida) o completamente inhibidas (ninguna gelatinización).

25

<u>Maíz Céreo, pH 9,5. Efectos del Tiempo y la Temperatura de Calentamiento</u>				
Temperatura de Calentamiento	Tiempo a la Temperatura de Calentamiento	Viscosidad de pico (BU)	Pico a 10' (BU)	% Caída ± 2%
	control	1135	405	64,3
110 °C	22 horas	1185	215	18,1
160 °C	0	1055	175	16,6
180 °C	120 minutos	665	5	0,7
175 °C	0	850	95	11,2
180 °C	0	715	35	4,9
190 °C	0	555	5	0,9
200 °C	0	curva creciente		
200 °C	120 minutos	curva plana		

45

Ejemplo 7

(No conforme a la invención)

50

Maíz Céreo: Efecto de la Humedad y del pH

55 El almidón de maíz céreo con un pH inicial de 9,5, fue evaluado en cuanto a inhibición en presencia de el 1-2% de humedad, en peso, de la muestra, mediante inyección saturada de aire en las cámaras del reactor de lecho fluidizado. Los resultados se exponen en las tablas que siguen, y muestran que se puede obtener mayor inhibición cuando el almidón se trata con calor en condiciones anhidras o sustancialmente anhidras, que si se trata con calor en presencia de humedad (obsérvese el porcentaje de caída de viscosidad para las muestras anhidras).

60

65

ES 2 211 393 T5

		Viscosidad en Unidades Brabender				
Maíz Céreo pH 9,4 0% de Humedad		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%
Control		1140	410			64
Temp. °C	Tiempo min.					
140	0	1260	500	-	-	60
150	0	1160	540	-	-	45
155	0	1100	720	-	-	35
160	0	1080	840	-	-	22
160	0	930	825	-	-	11
160	15	760	740	-	-	3
160	30	700	690	-	-	1
160	45	695	690	-	-	1
160	60	-	-	490	690	visc.crec.*
160	90	605	590	414	590	visc. crec.
160	120	-	-	320	580	visc. crec.
160	150	-	-	200	480	visc. crec.

* Viscosidad creciente

		Viscosidad en Unidades Brabender				
Maíz Céreo pH 9,4 1 - 2% de Humedad		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%
control		1140	410			64
Temp. °C	Tiempo min.					
155	0	1215	465	-	-	62
160	0	1090	530	-	-	51
160	15	985	740	-	-	25
160	30	885	700	-	-	21
160	45	750	530	-	-	29
160	60	700	480	-	-	31
160	90	685	505	-	-	26
160	120	610	450	-	-	26
160	150	580	430	-	-	26
160	180	530	400	-	-	25

Ejemplo 8

Almidón de Maíz: Efecto del pH y del Tiempo de Calentamiento a 160°C

Los efectos del pH inicial y de los tiempos de tratamiento con calor, a 160°C, sobre el nivel de inhibición en muestras de almidón de maíz, a su pH que se produce de forma natural, y a un pH inicial de 9,5, fueron evaluados, y los resultados se exponen en las tablas que siguen. Los datos muestran que se pueden alcanzar niveles muy altos de inhibición a pH básico (nótese la viscosidad creciente), en comparación con el pH natural, y que se obtiene mayor inhibición con tiempos más largos de tratamiento con calor.

ES 2 211 393 T5

		Viscosidad en Unidades Brabender				
Maíz pH natural		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% Caída ± 2%
control		640	420			34
Temp. 160 °C	Tiempo min.					
	0	560	370	-	-	34
	30	510	330	-	-	35
	60	500	400	-	-	20
	90	450	360	-	-	20
	120	410	335	-	-	18

		Viscosidad en Unidades Brabender				
Maíz pH 9,5		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% Caída ± 2%
control		660	550			17
Temp. 160 °C	Tiempo min.					
	0	990	900	-	-	9
	30	940	910	-	-	33
	60	-	-	20	910	visc. crec.
	90	-	-	20	690	visc. crec.
	120	-	-	20	510	visc. crec.

35 Ejemplo 9

Almidón de Patata: Efecto del pH

40 El efecto del pH inicial sobre el nivel de inhibición en muestras de almidón de patata, al pH que se produce de forma natural, y a un pH inicial de 9,5, fue evaluado, y los resultados se exponen en las tablas que siguen.

45 Los datos Brabender al pH que se produce de manera natural, indican que se produjo la degradación del almidón, en vez de la inhibición, según avanzaba el tratamiento con calor. Este ejemplo ilustra que la inhibición térmica puede ser una función tanto del pH como del almidón de partida. En este caso, la inhibición térmica del almidón de patata parece ser más dependiente del pH en comparación con otros almidones (por ejemplo, el maíz céreo). Por lo tanto, las condiciones requeridas para la deshidratación y el éxito de la inhibición térmica del almidón de patata, son más estrictas con el fin de evitar la hidrólisis y la degradación.

50 La deshidratación y el tratamiento con calor en la gama de pH básica, sin embargo, proporcionaron almidones inhibidos que mantuvieron altas viscosidades, y los tiempos de tratamiento con calor por encima de 90 minutos, proporcionaron almidones altamente inhibidos como se indica mediante una viscosidad creciente continua.

		Viscosidad en Unidades Brabender				
Patata pH natural		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%
control		785	310			61
Temp. °C	Tiempo min.					
125	0	560	360	-	-	36
160	0	240	140	-	-	42
160	90	22	15	-	-	32
160	100	20	18	-	-	10

ES 2 211 393 T5

		Viscosidad en Unidades Brabender				
Patata pH 9,5		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%
Control		690	390			43
Temp. 160 °C	Tiempo min.					
	0	640	480	-	-	25
	30	940	795	-	-	15
	60	1020	900	-	-	12
	90	995	945	-	-	5
	120	-	-	800	980	visc. crec.
	150	-	-	650	870	visc. crec.
	180	-	-	350	680	visc. crec.

Ejemplo 10

(No conforme a la invención)

Maíz Céreo con Proteína Endógena: Efecto de Proteína, Tiempo y Temperatura

Los efectos de la presencia de proteína, y de los tiempos y temperaturas de tratamiento con calor sobre las muestras de maíz céreo que contienen el 3,95% de proteína endógena, ajustadas a un pH de 8,5 y de 9,5, y sobre muestras que contienen el 1,52% de proteína endógena, ajustadas a un pH de 7,5 y de 9,5, fueron evaluados, y los resultados se exponen en las tablas que siguen. Los datos muestran que la presencia de proteína conduce a niveles de inhibición más altos que los alcanzados en las muestras sin proteína. Los resultados muestran también que el nivel de proteína, el pH y el tiempo y la temperatura de tratamiento con calor, tienen todos un efecto independiente y acumulativo sobre el nivel de inhibición, de modo que la inhibición se incrementa según se incrementa la proteína, el pH, el tiempo, y la temperatura.

		Viscosidad en Unidades Brabender				
Maíz Céreo 3,95% de proteína endógena pH 9,5		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%
Control		940	400			57
Temp. °C	Tiempo min					
125	0	-	-	660	680	visc. crec.
125	30	-	-	710	750	visc. crec.
140	0	-	-	540	600	visc. crec.
160	0	-	-	350	375	visc. crec.
160	30	-	-	260	295	visc. crec.
160	60	-	-	220	275	visc. crec.
160	90	-	-	180	255	visc. crec.
160	100	-	-	130	200	visc. crec.
160	120	-	-	150	210	visc. crec.
160	150	-	-	150	190	visc. crec.
160	180	-	-	130	180	visc. crec.
		Viscosidad en Unidades Brabender				
Maíz Céreo 1,52% de proteína endógena pH 9,5		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%

ES 2 211 393 T5

Control		1030	300			71
Temp. °C	Tiempo min					
125	0	1090	540	-	-	50
125	15	1080	650	-	-	40
140	0	1010	840	-	-	17
160	30	-	-	480	575	visc. crec.
160	60	-	-	340	610	visc. crec.
160	90	-	-	255	540	visc. crec.
160	120	-	-	120	340	visc. crec.
160	150	-	-	120	330	visc. crec.

Viscosidad en Unidades Brabender						
Maíz Céreo 3,95% de proteína endógena pH 8,5		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%
Control		740	235			68
Temp. °C	Tiempo min					
125	0	1005	550	-	-	45
125	15	935	700	-	-	25
140	0	705	610	-	-	13
160	0	-	-	470	480	visc. crec.
160	30	-	-	380	455	visc. crec.
160	60	-	-	290	430	visc. crec.
160	90	-	-	235	410	visc. crec.
160	120	-	-	210	380	visc. crec.
Viscosidad en Unidades Brabender						
Maíz Céreo 1,52% de proteína endógena pH 7,8		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%
Control		1100	240			78
Temp. °C	Tiempo min					
125	0	1230	480	-	-	-
140	0	950	730	-	-	23
140	0	660	570	-	-	14
160	30	535	505	-	-	6
160	60	-	-	480	415	visc. crec.
160	90	-	-	490	430	visc. crec.
160	120	-	-	465	435	visc. crec.
160	150	-	-	435	420	visc. crec.

ES 2 211 393 T5

Ejemplo 11

(No conforme a la invención)

5 *Maíz Céreo Sustituido con Óxido de Propileno: Efecto de la Eterificación y del pH*

Las muestras de maíz céreo, reaccionaron con el 7% y el 3% en peso de óxido de propileno, al pH que se produce de forma natural, y a un pH de 9,5, se evaluaron respecto a la inhibición, y los resultados se exponen en las tablas que siguen.

Los datos muestran que los almidones sustituidos, en este caso almidones eterificados, pueden ser inhibidos térmicamente por medio de este proceso, y que se puede conseguir una inhibición más alta con un pH más elevado.

Además del óxido de propileno, se pueden utilizar otros agentes de eterificación adecuados, conocidos y utilizados en la técnica, para eterificar almidones antes o después de la inhibición térmica. Ejemplos de agentes de eterificación, son la acroleína, epícloridrina y combinaciones de epícloridrina y óxido de propileno.

		Viscosidad en Unidades Brabender				
Maíz Céreo 7% de OP pH natural		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%
Control		1420	395			72
Temp. 160 °C	Tiempo min.					
	0	1030	380	-	-	63
	30	800	530	-	-	34
	60	685	430	-	-	37
	90	635	340	-	-	46
	120	620	340	-	-	45
	150	565	300	-	-	47
	180	540	280	-	-	48
		Viscosidad en Unidades Brabender				
Maíz Céreo 7% de OP pH 9,5		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%
Control		1420	395			72
Temp. 160 °C	Tiempo min					
	0	1360	960	-	-	29

ES 2 211 393 T5

	30	1010	950	-	-	6
	60	1030	930	-	-	10
	90	910	890	-	-	2
	120	843	830	-	-	2
	180	800	792	-	-	1
Viscosidad en Unidades Brabender						
Maíz Céreo 3% de OP pH natural		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%
Control		1155	280			76
Temp. 160 °C	Tiempo min.					
	0	900	360	-	-	60
	30	570	370	-	-	35
	60	480	350	-	-	27
	90	440	300	-	-	32
	120	375	235	-	-	37
	150	310	185	-	-	40
	180	300	180	-	-	40
Viscosidad en Unidades Brabender						
Maíz Céreo 3% de OP pH 9,5		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%
Control		1155	280			76
Temp. 160 °C	Tiempo min.					
	0	1220	960	-	-	21
	30	1020	950	-	-	7
	60	880	865	-	-	2
	90	-	-	750	790	visc. crec.
	120	-	-	620	780	visc. crec.
	150	-	-	510	750	visc. crec.
	180	-	-	400	700	visc. crec.

Ejemplo 12

(No conforme a la invención)

Maíz Céreo Sustituido con Grupos Acetil: Efecto de la Esterificación y del pH

Muestras de maíz céreo, al pH que se produce de forma natural y a pH 8,5, hechas reaccionar con el 1% en peso de anhídrido acético, fueron evaluadas en cuanto a inhibición, y los resultados se exponen en las tablas que siguen.

Los datos muestran que los almidones sustituidos, en este caso almidones esterificados, pueden ser inhibidos hasta grados variables, y que se puede obtener una inhibición más alta con un pH más alto.

Además del anhídrido acético, se pueden utilizar otros agentes de esterificación comunes, conocidos y usados en la técnica, para esterificar almidones antes o después de la inhibición térmica. Ejemplos de agentes de esterificación son el anhídrido acético, una combinación de anhídrido acético y de anhídrido adípico, ortofosfato de monosodio, anhídrido de 1-octil succínico, una combinación de anhídrido de 1-octil succínico, y sulfato de aluminio, oxocloruro de fósforo, una combinación de oxocloruro de fósforo y de anhídrido acético o de acetato de vinilo, trimetafosfato de sodio, una combinación de trimetafosfato de sodio y de tripolifosfato de sodio, anhídrido succínico, y acetato de vinilo.

ES 2 211 393 T5

		Viscosidad en Unidades Brabender					
5		Maíz Céreo 1% de anhídrido acético pH natural	Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%
		Control	1480	490			67
10	Temp. 160 °C	Tiempo min.					
		0	1030	570	-	-	45
		30	880	650	-	-	26
15		60	720	510	-	-	29
		120	605	490	-	-	19
		180	545	480	-	-	16
20							
		Viscosidad en Unidades Brabender					
25		Maíz Céreo 1% de anhídrido acético pH 8,5	Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%
		Control	1480	490			67
30	Temp. 160 °C	Tiempo min.					
		0	1170	560	-	-	52
		30	970	725	-	-	25
35		60	875	600	-	-	31
		120	690	490	-	-	29
		180	585	545	-	-	7

Ejemplo 13

(No conforme a la invención)

Maíz Céreo de Enlace Cruzado con POCl₃: Efecto del Enlace Cruzado y del pH

Muestras de maíz céreo, de enlace cruzado con POCl₃ al 0,02% en peso, al pH que se produce de forma natural y a un pH de 9,5, fueron evaluadas en cuanto a inhibición, y los resultados se exponen en las tablas que siguen. Los datos muestran viscosidad decreciente, y casi no hay caída de viscosidad con tiempos de tratamiento con calor más largos, indicando que los almidones de enlace cruzado pueden realizarse incluso más inhibidos mediante este procedimiento. Los datos muestran también que la disminución del pH incrementa más la inhibición.

ES 2 211 393 T5

		Viscosidad en Unidades Brabender				
Maíz Céreo POCl₃ pH natural		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%
Control		830	820			1
Temp. 160 °C	Tiempo min.					
	0	750	742	730	720	1
	30	635	522	630	580	2
	60	550	525	550	465	5
	90	425	415	420	360	2
	120	335	315	6330	280	6
	150	280	260	280	210	7
	180	205	200	200	180	2
		Viscosidad en Unidades Brabender				
Maíz Céreo POCl₃ pH 9,5		Pico	Pico + 10'	92 °C	92 °C + 30'	% de Caída ± 2%
Control		830	820			1
Temp. 160 °C	Tiempo min.					
	0	750	720	-	-	4
	30	-	-	630	660	visc. crec.
	60	-	-	400	635	visc. crec.
	90	-	-	330	520	visc. crec.
	120	-	-	180	530	visc. crec.
	150	-	-	110	470	visc. crec.
	180	-	-	100	470	visc. crec.

45 Ejemplo 14

(No conforme a la invención)

Maíz Céreo: Ajuste del pH del Almidón en Lecho Fluido mediante rociado de NH₃ en el Gas N₂ Fluidizante

50 Muestras de maíz céreo, con un contenido inicial de humedad del 10,9%, fueron introducidas en un reactor de lecho fluidizado, con un gas fluidizante de nitrógeno que contenía amonio en las concentraciones especificadas en las tablas. Las muestras fueron evaluadas respecto al efecto del gas amonio sobre el nivel de inhibición. Comparando los resultados con los obtenidos en el Ejemplo 5 a pH 9,5, se puede ver que el gas amonio resulta efectivo para elevar el pH del almidón y evitar la hidrólisis, pero no resulta tan efectivo como ajuste directo del pH del almidón en evitación de la hidrólisis y promoción de la inhibición.

55

60

65

ES 2 211 393 T5

		Viscosidad en Unidades Brabender			
Maíz Céreo 0,1% de NH₃ en N₂		Pico	Pico +10'	% de Caída ± 2%	pH Final
Control		1040	200	81	
Temp. 160 °C	Tiempo min.				
	0	965	450	53	8,7
	60	625	420	33	8,6
	120	440	325	26	8,9
	180	340	290	15	8,8
	240	300	250	17	8,4
		Viscosidad en Unidades Brabender			
Maíz Céreo 1% de NH₃ en N₂		Pico	Pico +10'	% de Caída ± 2%	pH Final
Control		1040	200	81	
Temp. 160 °C	Tiempo min.				
	0	1100	460	58	8,9
	60	670	470	30	8,8
	120	505	405	20	8,9
	180	4100	345	16	8,9
	210	380	320	16	9,8

		Viscosidad en Unidades Brabender			
Maíz Céreo 1% de NH₃ en N₂		Pico	Pico +10'	% de Caída ± 2%	pH Final
Control		1040	200	81	
Temp. 160 °C	Tiempo min.				
	0	1020	390	62	9,7
	60	730	410	44	9,6
	120	540	360	33	9,6
	180	415	310	25	10,2
	240	330	270	18	10,4

Ejemplo 15

(No conforme a la invención)

Maíz Céreo: Ajuste de pH en Lecho Fluido mediante Rociado de Na₂CO₃

Se introdujeron muestras de maíz céreo en un reactor de lecho fluidizado, y se pulverizaron con una solución al 25% de carbonato de sodio, mientras se estaba introduciendo el gas fluidizante, con el fin de elevar el pH. Las muestras fueron llevadas a continuación desde la temperatura ambiente hasta 160°C en menos de tres horas, y se mantuvieron a 160°C durante los tiempos especificados en las tablas.

ES 2 211 393 T5

Las muestras fueron evaluadas en cuanto a inhibición. Los datos muestran que esta técnica tuvo éxito para la elevación del pH de las muestras, con el fin de evitar la hidrólisis ácida y promover la inhibición.

		Viscosidad en Unidades Brabender			
Maíz Céreo con Na₂CO₃		Pico	Pico +10'	% de Caída ± 2%	pH Final
Control		1040	200	81	
Temp. °C	Tiempo min.				
	0	1000	500	50	9,4
	30	750	530	29	9,2
	60	645	500	22	9,1
	180	465	400	14	9

Ejemplo 16

(No conforme a la invención)

Maíz Céreo: Efecto del Gas Fluidizante

El efecto del gas fluidizante sobre el nivel de inhibición, fue evaluado sobre muestras de maíz céreo a un pH de 9,5, fluidizado con gas nitrógeno y con aire. Las muestras fueron probadas en cuanto a inhibición, y los datos muestran que se alcanzó una velocidad de inhibición más alta cuando se utilizó gas fluidizante en comparación con el nitrógeno.

Maíz Céreo pH 9,5	Nitrógeno			Aire		
	Pico	Pico + 10'	% Caída ± 2%	Pico	Pico + 10'	% Caída ± 2%
160 °C Tiempo (min)						
0	1055	880	16,6	1055	880	16,6
30	1150	920	20	825	800	3
60	985	870	11,7	705	700	0,7
90	875	810	7,4	690	690	0
120	865	815	5,9	665	660	0,7
180	820	755	7,9	630	620	1,6

Ejemplo 17

Efecto de un Alto Contenido de Amilosa

Se evaluaron muestras de almidón con alto contenido de amilosa (Hylon) a pH natural y a pH de 9,5 en cuanto al efecto del alto contenido de amilosa sobre la inhibición. Debido a los altos niveles de amilosa, resultó necesario utilizar un Visco/Amylo/Graph presurizado (C.W. Brabender, Hackensack, NJ) para obtener curvas de Brabender. Las muestras se dispusieron en lechada al 10% de sólidos de almidón, se calentaron a 120°C y se mantuvieron durante 30 minutos. Los datos muestran que la inhibición se obtuvo solamente con la muestra de pH elevado.

ES 2 211 393 T5

Maíz Alto en Amilosa	pH natural			pH 9,5		
	pico	pico + 10'	% Caída	pico	pico + 10'	% Caída
Control	1180	525	55,5	1180	525	55,5
160 °C						
Tiempo (min)						
0	700	235	66			
120	282	25	91	290	225	22

Ejemplo 18

(No conforme a la invención)

Maíz Céreo y Tapioca: Convertido Ácido

Se dispusieron en lechada muestras de almidón de tapioca y de maíz céreo, en 1,5 partes de agua. Las lechadas fueron colocadas en un baño de agua a 52°C, con agitación, y se les permitió mantenerse en equilibrio durante una hora. Se permitió que las muestras se convirtieran a 52°C durante una hora. A continuación se ajustó el pH en 5,5 con carbonato de sodio, y después a 8,5 con hidróxido sódico. Las muestras fueron recuperadas mediante filtrado y secado con aire (aproximadamente al 11% de humedad). Los almidones se dispusieron, en cantidades de 50 g, en una bandeja de aluminio, se taparon y se colocaron en un horno de circulación forzada a 140°C durante 5,5 horas. Los almidones fueron evaluados en cuanto a inhibición, y los resultados se exponen en la tabla que sigue, y demuestran que los almidones convertidos pueden ser inhibidos térmicamente mediante este proceso.

Almidones Convertidos de Ácido	Maíz Céreo			Tapioca		
	pico	pico + 10'	% Caída	pico	pico + 10'	% Caída
no modificado	1380	250	81,9	810	225	72,2
convertido ácido	640	110	82,3	432	115	73,4
convertido ácido inhibido térmicamente	805	728	9,6	495	350	29,3

Ejemplo 19

(No conforme a la invención)

Uso de Maíz Céreo Inhibido Térmicamente, pH Natural, en Productos Alimenticios

Este ejemplo describe la preparación de una salsa de asar que contiene almidón de maíz céreo inhibido térmicamente en su valor de pH que se produce de forma natural (pH 6), tratado con calor a 160°C durante 150 minutos (almidón T-1). Los ingredientes, en porcentaje en peso, son como siguen:

ES 2 211 393 T5

5	Almidón T-I	2,5%
	azúcar	3,0
	sal	0,3
	pimentón	0,2
	polvo de guindilla	0,2
10	canela	0,2
	clavo	0,2
	puré de patata	47,4
15	cebolla picada	5,3
	salsa inglesa	6,6
	agua	26,2
20	vinagre	7,9
	TOTAL	100,0

25 La salsa se calentó a 85°C, se mantuvo durante 15 minutos, y se dejó enfriar durante la noche a temperatura ambiente. La salsa debe tener una textura suave, no cohesiva.

Declaración de Utilidad

30 Los almidones granulares inhibidos térmicamente, preparados mediante este procedimiento, pueden ser utilizados en productos alimenticios o en productos industriales en los que se utilizan almidones de enlace cruzado químicamente. La principal ventaja de estos almidones consiste en que tienen las características inhibidas de los almidones de enlace cruzado químicamente sin la utilización de reactivos químicos. Una ventaja adicional consiste en que estas harinas y almidones inhibidos térmicamente, son esterilizados sustancialmente mediante el proceso de inhibición térmica, y se mantienen estériles cuando se almacenan apropiadamente. También es una ventaja el hecho de que, cuando un almidón con estabilidad al licuado por congelación que se produce de forma natural, inhibido térmicamente mediante este procedimiento, el almidón inhibido térmicamente conserva su estabilidad a la licuación por congelación.

40

45

50

55

60

65

ES 2 211 393 T5

REIVINDICACIONES

5 1. Una harina o un almidón granular no-pregelatinizado, térmicamente inhibido, cuya harina o almidón no es una harina o un almidón céreos, y que se preparar mediante:

(a) deshidratación de una harina o un almidón granular no-pregelatinizado hasta un contenido de humedad menor del 1% en peso, para hacer que el almidón sea anhidro o sustancialmente anhidro, y

10 (b) tratamiento con calor de la harina o el almidón anhidros o sustancialmente anhidros a una temperatura de 100°C o mayor, durante un período de tiempo suficiente para inhibir la harina o el almidón,

en el que las etapas de deshidratación y calentamiento se realizan en un secador o reactor de lecho fluidizado.

15 2. La harina o el almidón de la reivindicación 1, en el que la harina o el almidón se ajustan a un pH neutro o alcalino con anterioridad a las etapas de deshidratación y tratamiento con calor.

3. La harina o el almidón de la reivindicación 2, en el que el pH es de 7,5-10,5.

20 4. La harina o el almidón de la reivindicación 3, en el que el pH es de 8-9,5.

5. La harina o el almidón de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en el que las etapas de deshidratación y calentamiento se llevan a cabo simultáneamente en lecho fluidizado.

25 6. La harina o el almidón de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 5, en el que la harina o el almidón consisten en una harina o almidón de cereal, raíz, tubérculo, legumbre o fruta.

30 7. El almidón de la reivindicación 6, en el que el almidón se elige en el grupo consiste en banana, maíz, guisante, patata, boniato, cebada, trigo, arroz, sagú, amaranto, tapioca, sorgo, y un almidón que contiene más de un 40% de amilosa.

8. El almidón de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 5, en el que el almidón es un almidón modificado elegido en el grupo consistente en un almidón convertido, un almidón derivatizado, y un almidón con enlace formado químicamente.

35

40

45

50

55

60

65