

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 909 774**

51 Int. Cl.:

C08B 31/18 (2006.01)

A23L 5/20 (2006.01)

A23L 29/219 (2006.01)

C08B 30/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2018 PCT/SE2018/050759**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.02.2019 WO19032011**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2018 E 18845258 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.01.2022 EP 3665204**

54 Título: **Método para preparar un almidón inhibido**

30 Prioridad:

11.08.2017 SE 1750986

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.05.2022

73 Titular/es:

**SVERIGES STÄRKELSEPRODUCENTER,
FÖRENING U.P.A. (100.0%)**

**Box 45
291 07 Fjälkinge, SE**

72 Inventor/es:

**BRYNOLF, MIKAEL;
STÅHL, ÅKE y
SAMUELSSON, MATHIAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 909 774 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para preparar un almidón inhibido

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un método para preparar almidón inhibido con estabilidad de almacenamiento de bodega mejorada, a un almidón que tiene viscosidad incrementada cuando se cuece en agua dura comparado cuando se cuece en agua destilada, a un almidón inhibido preparado con el método de acuerdo con la presente invención, al uso del almidón inhibido a un producto alimenticio, y a un producto alimenticio que contiene el almidón inhibido.

Técnica antecedente

15 El almidón es un ingrediente importante para la industria alimenticia y se usa comúnmente en una multiplicidad de aplicaciones alimenticias y proceso de producción alimenticios. El almidón no modificado, natural, conocido por las personas expertas en la técnica como "almidón nativo", algunas veces se usa como tal, pero tiene varias desventajas en términos de mantener textura corta en los productos alimenticios industrialmente procesados. Para superar la cohesividad negativa y texturas fibrosas largas después de estos procesos es común inhibir los gránulos de almidón para que mantengan la estructura granular cuando estos se hinchan durante una cocción, después de que han alcanzado el punto de gelatinización, hasta que se alcance el calentamiento completo en el proceso. Esto se hace en la actualidad mediante el uso de agentes de reticulación químicos reaccionados en el almidón antes de ser usados por la industria alimenticia, haciendo de esta manera al almidón un aditivo y haciendo que se declare como tal bajo el término "Almidón modificado" o "Modificado con almidón alimenticio", eventualmente con su número E.

25 En años recientes, la actitud del consumidor hacia aditivos y el número E han sido más y más negativa y la industria alimenticia desea pasar a usar ingredientes que no necesitan ser declarados como un aditivo en el paquete del producto de consumo final, en lugar de solo ingredientes.

30 La función técnica primaria del almidón en las aplicaciones alimenticias es un agente espesante con una visión de proporcionar la viscosidad solicitada, textura y sensación a la boca para los productos alimenticios. La textura y propiedad de viscosidad se construyen mediante hidratación del almidón granular lograda cuando el almidón granular se calienta en una suspensión acuosa. El almidón granular absorbe agua cuando la temperatura se incrementa arriba de la temperatura de gelatinización, es decir, el granulo de almidón está siendo hidratado e hinchado, y su viscosidad se incrementa considerablemente. En caso de usar almidón nativo los gránulos de almidón hidratados e hinchados son frágiles y, en consecuencia, si la temperatura se mantiene por un tiempo más prolongado o se incrementa a temperaturas más altas, la viscosidad alcanzará su así llamada "viscosidad pico". Por consiguiente, la forma granular se alterará y se desintegrará. La viscosidad se reducirá significativamente. además de la viscosidad reducida, otro resultado indeseado será una textura larga y cohesiva desagradable. Cuando la cocción se lleva a cabo en un entorno ácido y/o junto con acciones mecánicas de esfuerzo cortante se acelera adicionalmente el proceso de descomposición de la estructura granular.

40 Como resultado del problema mencionado en lo anterior, los parámetros más importantes para controlar o evitar son altas temperaturas, fuerzas cortantes, y particularmente, condiciones ácidas. Es deseable cambiar la propiedad del almidón de modo que la viscosidad sea estable o aún se incrementa durante el tiempo de cocción, evitando de esta manera la disminución de la viscosidad y descomposición del gránulo cuando se trata bajo bastante calor, alta fuerza cortante, y/o condiciones ácidas para mantener el gránulo de almidón en un estado intacto, hidratado y altamente hinchado.

50 El efecto solicitado es frecuentemente referido como resistencia incrementada del almidón. De esta manera, este almidón granular es más resistente a altas temperaturas, a tiempos de calentamiento más prolongados, a fuertes fuerzas cortantes, y a condiciones ácidas o combinaciones de estos parámetros.

El método más comúnmente usado para dar al almidón tolerancia incrementada de proceso es usar la técnica conocida como reticulación química, un proceso de modificación del almidón. La reticulación química inhibe el gránulo de almidón de modo que cuando se calienta en agua se inhibe el hinchamiento del gránulo, después de alcanzar el punto de gelatinización. Si el nivel de reticulación es muy bajo, un calentamiento continuado combinado con fuerza física potente terminará en una solución de almidón total o parcial. La reticulación química previene la descomposición granular bajo estos tratamientos. La reticulación química se logra al sustituir el almidón con reactivos bifuncionales, dando por resultado una unión covalente entre las moléculas de almidón. Esto se puede hacer con ciertos métodos aprobados y químicos para aditivos alimenticios, por ejemplo, oxiclورو de fósforo, STMP (trimetafosfato de sodio), anhídrido mezclado adípico-acético, y epiclorhidrina (hoy en día ya no se usa para propósitos alimenticios, pero se ha usado en el pasado). Los diferentes métodos aprobados para la reticulación química se describen bien en la literatura y se usan comúnmente en la industria de almidón para inhibir el almidón. En la práctica, esto significa que mediante la reticulación del gránulo de almidón será capaz de mantener su integridad granular cuando se exponga a temperaturas y alta fuerza cortante o altas temperaturas sin o junto con un grado de esfuerzo cortante. Cuando más alto sea el grado de reticulación, será más resistente al almidón contra alta temperatura, fuerzas cortantes y condiciones ácidas o combinaciones de estos parámetros.

En la práctica, estas técnicas de reticulación para modificación del hinchamiento de los gránulos de almidón se pueden adaptar a la aplicación y el proceso con el almidón que se usa, de modo que las propiedades óptimas en la forma de viscosidad y textura se obtienen debido al almidón como tal.

5 En la industria alimenticia, existe un gran deseo de reemplazar almidones químicamente modificados con almidones que no estén químicamente modificados, debido a la tendencia a volverse "naturales" entre los ingredientes alimenticios. El almidón aún tendrá propiedades iguales como los químicamente modificados, es decir, haciendo que las propiedades del almidón nativo se vuelvan como las mismas propiedades obtenidas con los almidones modificados químicamente.

10 La inhibición de gránulos de almidón sin reactivos químicos se conoce antes y se puede llevar a cabo con la inhibición con calor seco en la condición alcalina, también llamada tostado seco alcalino, similar a la fabricación de las llamadas Gomas British. En este método, el almidón se somete a altas temperaturas en casi una condición sin humedad en combinación con un pH alcalino, que es alcanzado por la adición de por ejemplo hidróxido de sodio o soda. Las temperaturas de 120-160°C en un pH de 8-11 y un tiempo de reacción de 2-120 horas dan diferentes niveles de inhibición.
15 Esta técnica es bien conocida y se describe en la literatura (Cross-linking of starch by Alkali Roasting, Journal of Applied Polymer Science Vol. 11 PP 1283-1288 (1967); IRVIN MARTIN, National Starch & Chemical Corporation), y también en varias patentes (US 8.268.989 B2; EP 0 721 471; EP 1 0382 882; US-A-3 977 897; US 4.303.451; Patentes Japonesas No. 61-254602; US 4.303.452; y US-A 3 490 917).

20 El problema con la inhibición con calor seco del almidón es que se llevan a cabo reacciones secundarias y da un sabor y color indeseable al almidón. La decoloración del almidón seco en pH alcalino se presenta en temperaturas arriba de aproximadamente 130°C. Para evitar problemas con las reacciones secundarias la temperatura se puede reducir, pero esto provoca que el tiempo de reacción se prolongue y de esta manera incrementa el costo de producción significativamente. Además, la tecnología de inhibición con calor requiere costos de alta energía ya que casi toda la
25 humedad tiene que ser conducida lejos y este paso absorbe una gran cantidad de energía. Además de esta alta inversión, los costos son necesarios ya que se necesita usar equipo especial.

Otra variante en la patente anterior se describe en WO 2013/173161 A1 que usa alcohol para deshidratar el almidón y calentar la suspensión de almidón/alcohol bajo alta presión y temperatura en un entorno alcalino. El color del almidón se
30 mejora conforme los compuestos coloreados formados se extraen con el uso de alcohol, pero como se usan solventes inflamables bajo alta presión y temperaturas es un peligro para crear una explosión durante el tratamiento. El proceso también necesita reactores de presión muy costosos para mantener el alcohol en un estado líquido a temperaturas muy altas usadas lo cual lo hace costoso.

35 Se sabe adicionalmente que la inhibición débil se puede lograr al someter el gránulo de almidón con bajas concentraciones de un agente de blanqueo, es decir un oxidante (agente de oxidación) en un pH alcalino junto con residuos de proteínas. En algunos casos, la proteína residual en el gránulo de almidón que permanece después de la extracción se puede usar, pero necesita en general almidones menos puros que los almidones comerciales de hoy en día tienen, es decir, arriba de 0,4% de contenido de proteína de materia seca de almidón. Esta tecnología de inhibición es conocida y se describe en la
40 patente de Estados Unidos No. 2.317.752 y en la solicitud de patente UK GB 2506695. Sin embargo, los últimos dos métodos para inhibir el almidón se pueden llevar a cabo solo a niveles limitados. Si se agregan niveles más altos de oxidantes, el almidón se oxidará en cambio, conduciendo a una despolimerización que da por resultado viscosidad reducida y una alteración más fácil de la estructura granular durante la cocción de él.

45 Es conocida la inhibición de almidón granular que se puede lograr al combinar un antioxidante y el aminoácido glicina. Este proceso se describe en la patente de Estados Unidos No. 3.463.668. Sin embargo, este método da por resultado una inhibición temporalmente inestable, y de esta manera no es capaz de reemplazar los almidones granulares químicamente reticulados como se usa en la industria alimenticia ya que se almacenará por un tiempo en la bodega antes de ser usado.

50 En WO 2016/133447 A1 se describe como estabilizar un almidón inhibido usando el procedimiento descrito en la patente 3.463.668 durante un tiempo de almacenamiento en bodega prolongado hasta que se use por la industria alimenticia, es decir, no cambiar su comportamiento de hinchamiento a través del tiempo cuando se almacene. En esta solicitud, el uso de las proteínas residuales en el almidón y/o aminoácidos agregados u otros péptidos de peso molecular bajo se usa para
55 hacer la inhibición junto con el bajo nivel de hipoclorito de sodio de modo que la inhibición obtenida se estabiliza durante el tiempo de almacenamiento en bodega al agregar antioxidantes al almidón y al cambiar de esta manera la inhibición temporal descrita en la patente de Estados Unidos No. 3.463.668 que se vuelve más estable.

60 La adición de recursos de proteínas extrañas al almidón depende de su propio contenido de proteína residual que es un peligro para obtener un almidón que necesita ser llamado como un alérgeno en la etiqueta de los productos alimenticios ya que es difícil de ser completamente capaz de lavarse. Esto muestra que existe la necesidad aún de desarrollar un método para inhibir almidones a niveles más altos sin ninguna necesidad de agregar materiales proteínicos o derivados de proteínas, es decir, un método que da por resultado almidón inhibido con propiedades mejoradas similar a sabor, olor y color, y al mismo tiempo son más económicos que las técnicas tradicionales para producir y superar las desventajas con las técnicas descritas en lo anterior. Las proteínas, péptidos, y aminoácidos también son materiales costosos de modo
65 que la eliminación de estos reducirá automáticamente los costos de producción.

Se necesita el uso de hipoclorito o ácido hipocloroso para oxidar o blanquear un almidón en la solución de agua en pH alcalino, es decir, un $\text{pH} > 7$, a fin de controlar el peligro de formar gas de cloro tóxico, que de otra manera se formará en un entorno ácido. El agente de alquilación usado es en general alguna clase de solución de hidróxido, aunque las soluciones de sal de hipoclorito son alcalinas en sí mismas. Esto es debido a que el pH cae después de la adición cuando se usa solo hipoclorito como un agente alcalino. La razón es que los ácidos carboxílicos producidos en el almidón que se forma de la oxidación por el hipoclorito usado y esto da ácidos con pH más bajo durante la reacción.

Sumario de la invención

El objeto con la presente invención es cumplir con las necesidades mencionadas en lo anterior, para eliminar los problemas descritos, y proporcionar un almidón inhibido que tenga las propiedades ventajosas deseadas descritas. Este objeto se logra con el método de acuerdo con la presente invención como se define en la reivindicación 1. Este objeto también se logra con el almidón inhibido que se estabiliza para condiciones de almacenamiento prolongadas, con el uso del mismo como un ingrediente en los productos alimenticios y con un producto alimenticio que contiene almidón inhibido como se define en las reivindicaciones independientes subsecuentes. Las realizaciones específicas y preferidas se describen en la reivindicación dependiente.

En un aspecto, la presente invención se refiere a un método para preparación de almidón inhibido, en donde este comprende los pasos de

- a) proporcionar una suspensión espesa que contenga un almidón granular nativo obtenido de una materia prima que contiene almidón,
- b) alcalinizar la suspensión espesa al agregar amoníaco o al agregar uno o más compuestos que tengan la capacidad de liberar o producir amoníaco en la suspensión espesa,
- c) ajustar el pH de la suspensión espesa a un valor entre 7 y 10,
- d) agregar al menos un oxidante a la suspensión espesa para una reacción con el amoníaco,
- e) agregar al menos un ácido orgánico o un bisulfito a la suspensión espesa con una probabilidad de eliminación cualquier oxidante residual, sabor posterior y olor indeseable, y
- f) agregar al menos un antioxidante a la suspensión espesa con vistas a estabilizar la inhibición lograda del almidón durante el almacenamiento en bodega prolongado.

También se describe en la presente un almidón preparado con el método de acuerdo con la presente invención, en donde se distingue por tener una viscosidad incrementada cuando se cuece en agua dura comparado cuando se cuece en agua destilada.

También se describe en la presente un almidón inhibido con estabilidad en bodega mejorada preparado con el método de acuerdo con la presente invención.

También se describe en la presente el uso del almidón inhibido como un ingrediente en los productos alimenticios.

También se describe en la presente un producto alimenticio que contiene el almidón inhibido.

De esta manera, con la presente invención se ha descubierto sorprendentemente que la inhibición de almidón granular se puede lograr por un tratamiento alcalino, usando pequeñas cantidades de amoníaco agregado a la suspensión espesa de almidón como un agente de alcalización en combinación con un oxidante, tal como hipoclorito o ácido hipocloroso. Al mismo tiempo se reduce la formación de ácidos carboxílicos en el almidón. Un producto que cumple con las necesidades mencionadas en lo anterior no se ha descrito en lo anterior.

El uso de pequeños niveles de químicos de bajo costo inorgánicos que son aceptados para tratamiento suave de los ingredientes de almidón que se usa en la fabricación alimenticia es altamente ventajoso. La inhibición del almidón se obtiene sin el uso de reticuladores químicos reactivos conocidos aprobados para reticulación de almidón es usado como aditivos alimenticios.

De esta manera, la presente invención proporciona un método para inhibir almidón granular con el amoníaco inorgánico de bajo costo o con uno o más compuestos que tienen la capacidad de, a través de un paso de alcalinización, liberar amoníaco unido (similar a una sal de amonio de un ácido) o producir amoníaco, alternativamente o en combinación, a través de la desamidación de un aminoácido usando enzimas o a través de la desamidación de una amida con un álcali o ácido fuerte.

De manera más precisa, el uno o más compuestos que tienen la capacidad de liberar o producir amoníaco en la suspensión espesa son

- a) un compuesto de amonio, de manera preferente una sal de amonio de un ácido, de manera preferente un acetato de amonio, cloruro, o citrato, y un compuesto de hidróxido, de manera preferente un hidróxido de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, que se hace reaccionar para liberar amoníaco del compuesto de amonio,

- b) una enzima para liberar amoniaco de aminoácidos ya presentes en la suspensión espesa en proteínas en reposo del almidón usado,
c) un oxidante para liberar amoniaco de alfa-aminoácidos ya presentes en la suspensión espesa en proteínas en reposo del almidón usado, o
5 d) una amida, y opcionalmente un álcali o un ácido, para liberar amoniaco de la amida en la suspensión espesa.

De esta manera, el amoniaco requerido como reactivo en la suspensión espesa de almidón se puede proporcionar en varias formas diferentes, como se describe bajo a) - d) en lo anterior. Además, los aminoácidos se pueden agregar separadamente a través de proteínas a la suspensión espesa con el fin de servir como fuente para amoniaco para la
10 reacción con enzima bajo b) en lo anterior y el oxidante bajo c) en lo anterior.

El almidón granular producido con el método de acuerdo con la presente invención también tiene varias otras propiedades benéficas, tal como estabilidad de viscosidad contra el incremento de temperatura, fuerza cortante y condiciones de cocción ácidas. Esto significa que el almidón inhibido tendrá resistencia al proceso incrementada, es decir, se vuelve más
15 resistente en los procesos alimenticios industriales.

Una ventaja adicional que acompaña a la presente invención es que el sabor posterior desagradable encontrado normalmente en los almidones tratados con hipoclorito se neutraliza o se elimina.

20 Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra el grado de disociación de las formas ácidas/base de los reactivos, es decir, ácido hipocloroso y amoniaco versus el pH durante la reacción.

25 La figura 2 muestra los resultados obtenidos en el Ejemplo 1 en vista de la inhibición del almidón usando cloro activo y amoniaco (a)), y cloro activo sin amoniaco (b)), respectivamente, en donde la evaluación se hizo en un pH neutro pH.

La figura 3 muestra los resultados obtenidos en el Ejemplo 1 en vista de la inhibición del almidón usando cloro activo y amoniaco (a)), y solo cloro activo (b)), respectivamente, en donde la evaluación se hizo en un valor de pH de 3.

30

La figura 4 muestra los resultados obtenidos en el Ejemplo 2 para la reacción entre el amoniaco e hipoclorito de sodio en vista de la influencia del nivel de inhibición y la viscosidad por la adición de un antioxidante y usando agua dura.

35 La figura 5 muestra los resultados obtenidos en el Ejemplo 3 en vista de la inhibición del almidón al hacer reaccionar hipoclorito de sodio con amoniaco obtenido en la suspensión espesa mediante la adición de tres sales de amonio diferentes a) - c) y uso de una etapa de alcalización.

La figura 6 muestra los resultados obtenidos en el Ejemplo 4 en vista de la inhibición del almidón por la reacción entre cloro activo y amoniaco usando 4 relaciones molares diferentes a) - d) entre hipoclorito de sodio agregado y amoniaco.

40

La figura 7 y figura 8 muestran los resultados obtenidos en el Ejemplo 5 en vista de la inhibición del almidón, en donde los resultados obtenidos en el Ejemplo 2 se comparan con los resultados obtenidos cuando el pH de la suspensión espesa se ajusta a 10,0 en lugar de 9,0 (como en el Ejemplo 2) después del paso de agregar amoniaco.

45 Descripción detallada de la invención y realización preferidas de la misma

Primero, se definirán algunas expresiones presentes en el texto de la solicitud.

50 La expresión "inhibición de almidón" usada por todo el texto de la solicitud pretende proponer la inhibición del hinchamiento de un grano de almidón cuando se calienta en agua, después de alcanzar el punto de gelatinización.

La expresión "almidón nativo" usada por todo el texto de la solicitud pretende proponer un almidón extraído y purificado, es decir, que tiene un contenido de proteína residual de máximo de 0,4% de almidón DM, de manera preferente menor de este valor, por el que las propiedades de origen natural no se han cambiado, ya sea química o físicamente. De esta
55 manera, el almidón está aún en su estado nativo y tiene propiedades sin cambio. El término almidón nativo es bien conocido por un experto en la técnica.

La expresión "estabilidad de almacenamiento en bodega" usada por toda el texto de la solicitud pretende proponer que este almidón inhibido mantenga su nivel de inhibición durante el almacenamiento en condiciones típicas en bodegas y
60 transportes.

La expresión "calculado como cloro activo" usada por todo el texto de la solicitud pretende proponer la cantidad de cloro unido en su estado de oxidación activo, por ejemplo la cantidad de cloro unido y agregado de ClO^- en el hipoclorito de sodio.

65

La expresión "DM" usada por todo el texto de la solicitud pretender proponer "Materia Seca", que es una medida de sólidos

totales obtenidos de la evaporación de una solución bajo vacío a sequedad. La DM también puede ser referida como “sólidos totales mediante secado” o “sólidos secos”. Las expresiones alternas con un significado equivalente son “sustancia seca” y “peso seco”.

5 Las expresiones “que contiene cloro activo (x g/l)” y “% p/p de cloro activo de almidón DM” usadas por todo el texto de la solicitud pretenden proponer la cantidad de cloro activo agregado como NaClO en el óxido activo en gramo por litro y en porcentaje en peso por gramo de almidón DM.

10 La expresión “% p/p de almidón DM” usada por todo el texto de la solicitud pretende proponer el porcentaje de una sustancia definida calculada como gramo por gramo de almidón DM.

15 La expresión “muelle de torsión de 350 cmg” usada en los ejemplos del texto de la solicitud pretende proponer el ajuste del muelle de torsión Brabender Amylograph cuando se evalúa el perfil de viscosidad para esta pasta de almidón. Diferentes muelles de torsión dan diferentes respuestas debido a la sensibilidad del muelle y por lo tanto es necesario que se defina cuando el muelle de torsión que se ha usado entienda el nivel de respuesta de la viscosidad y sea capaz de comparar diferentes curvas de Brabender. La expresión y significado de “muelle de torsión cmg” es bien conocida por un experto en la técnica y se usa frecuentemente en la medición de pastas de almidón.

20 La expresión “alcalizar ligeramente” significa un pH en el intervalo de 7-10, es decir, solo ligeramente arriba del punto de pH neutro que es 7.

25 El almidón nativo que se inhibe en el método inventivo se puede extraer de una gran variedad de materia prima, tal como almidón de papa, almidón de mazorca (maíz) almidón de tapioca, almidón de cebada, almidón de arroz, almidón de trigo, almidón de centeno, almidón de avena, almidón de amaranto, almidón de quínoa, almidón de sagú, almidones de frijol, almidón de guisante, almidón de Floridian y diferentes variedades de los mismos, almidón de papa ceroso, almidón de mazorca ceroso (maíz), almidón de tapioca ceroso, almidón de cebada ceroso, almidón de arroz ceroso, almidón de sorgo ceroso, almidón de trigo ceroso, almidón de guisante ceroso y almidones con alto contenido de amilosa, etc. En el proceso de producción de almidón, el almidón se extrae en la materia prima, se purifica, y se seca en un polvo, denominado almidón nativo. El almidón de todas las clases de origen, tal como las materias primas listadas en lo anterior, se puede usar en aplicaciones alimenticia, ya sea en su estado nativo o se modifica adicionalmente con diferentes tecnologías, para dar propiedades deseables. La producción del almidón nativo de diferentes fuentes, los métodos de modificación del almidón nativo, y sus propiedades acompañantes sin bien conocidas en la técnica.

35 En una realización del método de acuerdo con la presente invención está el uso de un almidón ceroso, es decir un almidón rico en amilopectina con un contenido de amilopectina del almidón DM de más de 90%. Los almidones ricos en amilopectina se consideran que son más estables y no tienen la necesidad de estabilización por monosustitución química tal como acetilación e hidroxipropilación para impedir la retrogradación. Es bien sabido que los denominados almidones cerosos tienen mejores propiedades de estabilidad comparados con los almidones con mayores cantidades de amilosa (almidones no cerosos), cuando se trata de la estabilidad de las pastas de almidón hidratadas después de la gelatinización en agua. La propiedad de estabilidad también es mejor para los almidones cerosos cuando se trata de la estabilidad en congelación y descongelación. Por lo tanto, al combinar la presente invención con un almidón ceroso, es decir una mazorca cerosa (maíz), tapioca cerosa, cebada cerosa, etc., es posible lograr un producto de almidón con propiedades que son comparables con los almidones basados no cerosos químicamente modificados. En esta perspectiva es posible crear un producto de almidón que pueda competir con almidones estabilizados químicamente modificados, es decir almidones acetilados y/o hidroxipropilados. Esta estabilización de monosustitución del almidón es algo más que la estabilización obtenida con la presente invención durante el tiempo de almacenamiento en las bodegas. La estabilización por monosustitución del almidón se hace a fin de mejorar la estabilidad de la solución contra la retrogradación y no estabilizar la inhibición.

50 En el método de acuerdo con la presente invención, las propiedades de un almidón nativo, o eventualmente un almidón monosustituido estabilizado químicamente modificado, se cargan al inhibir el gránulo de almidón al alcalizar el almidón con amoniaco o al agregar un compuesto de amonio, por ejemplo una sal de un ácido, y luego alcalizar la suspensión espesa o suspensión con una base, tal como un hidróxido, como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio similar, a fin de liberar el amoniaco unido. Cuando un pH en el intervalo de 7 a 10, de manera preferente 8-9, se alcanza, una sal de hipoclorito en solución o como un polvo o ácido hipocloroso se agrega y el pH se mantiene durante la adición ya sea por un álcali o un ácido.

60 El almidón inhibido se logra al usar un almidón nativo extraído y al purificarlo a un nivel donde la cantidad de proteína residual está abajo de 0,3% p/p, en donde el almidón se considera como un almidón sin proteínas. El almidón nativo se mezcla adicionalmente con agua dando por resultado una suspensión espesa de almidón que tiene una concentración de 5-45% p/p, de manera más preferente 20-35% p/p, de manera aún más preferente 25-30% p/p. La suspensión espesa de almidón luego se calienta a 5-70°C, es decir abajo de la temperatura de gelatinización para el almidón particular usado en la condición de pH circundante, de manera preferente 15-40°C, de manera más preferente 25-35°C, durante agitación continua con el fin de evitar la sedimentación. El valor de pH se ajusta para estar dentro del intervalo 7-10, de manera preferente 8-9, al agregar un ácido o álcali para controlar la reacción. El pH ácido se va a evitar ya que el cloro activo del hipoclorito usado en el proceso de otra manera formará gas de cloro, que es indeseado debido a riesgos de salud personal.

El amoníaco, o una fuente de la cual se puede emitir o liberar, primero se agrega a la suspensión espesa. Un oxidante, que también puede ser un agente de blanqueo, entonces se agrega a la suspensión espesa de almidón y luego se mantiene bajo agitación. El oxidante es una fuente de cloro activo y es en una realización hipoclorito o ácido hipocloroso.

5 En una realización particularmente útil, el oxidante es hipoclorito de sodio u otra clase de metal alcalino o hipoclorito de metal alcalinotérreo, tal como hipoclorito de potasio, hipoclorito de calcio o hipoclorito de magnesio. Aunque diferentes clases de hipoclorito se pueden usar, la presente invención no se limita a estos oxidantes. De esta manera, otras fuentes de cloro activo se pueden usar separadamente o como una mezcla de estas diferentes clases de oxidantes que proporcionan cloro activo. De esta manera, se pueden agregar uno o más oxidantes diferentes a la suspensión espesa

10 de almidón. Ejemplos de estos compuestos son ácido hipocloroso o gas de cloro disueltos en agua dando ácido hipocloroso y luego siendo alcalizados por la adición de una base. El efecto del oxidante no se entiende completamente pero es claro que se requiere el oxidante, y se asume que este de alguna manera reacciona con la fuente de amoníaco de modo que cataliza las uniones cruzadas internas dentro del gránulo de almidón. La tarea asumida es que el oxidante en combinación con amoníaco está funcionando como un catalizador de modo que las moléculas de almidón pueden interactuar directamente entre sí para reaccionar y formar uniones cruzadas. La cantidad de oxidante agregada es en el caso de hipoclorito de sodio como oxidante, calculada como la cantidad agregada como cloro activo, 0,03-30% p/p, de manera preferente 0,1-10% p/p, de manera más preferente 0,15-4% p/p. La suspensión espesa luego se deja bajo agitación de modo que se puede presentar la reacción de inhibición. Esta reacción es casi instantánea, pero por razones prácticas es más conveniente dejar la reacción que proceda por un tiempo más prolongado con el fin de evitar que los

20 residuos de cloro activo se quede en el recipiente de reacción. El tiempo de reacción por lo tanto es de 1-1200 minutos, de manera preferente 30-240 minutos, de manera más preferente 30-180 minutos. Las condiciones de reacción del pH 7-10 para la reacción es tal que es la cantidad de ácido hipocloroso libre y amoníaco en su forma de base libre que está reaccionando. Debido a los valores de pKa diferentes de estos, es decir 7,5 para ácido hipocloroso y 9,3 para ion de amonio, son disponibles diferentes cantidades de los químicos agregados para reacción debido a su disociación en agua a las formas de sal/ácido/base correspondientes. Esto significa que arriba de pH 10 casi no existe ácido hipocloroso libre disponible dejado, solo hipoclorito. Abajo de pH 7 casi todo el amoníaco agregado está en su forma de ion de amonio por lo tanto no hay amoníaco libre para la reacción. Al mantener el intervalo de pH 7-10 es posible obtener los dos reactivos que sean en forma reactiva y capaces de reaccionar. La Figura 1 muestra una gráfica para el sistema usado y el área usada para la presente invención.

30 Es bien sabido por un experto en la técnica que el tratamiento de almidón con hipoclorito oxidará el almidón y de esta manera dará por resultado la descomposición de la molécula de almidón. Esto reduce el peso molecular del almidón con una reducción consecuente de su viscosidad. La oxidación con hipoclorito estabiliza el almidón ligeramente contra la retrodegradación. Por lo tanto, es de importancia poner en claro que de acuerdo con el método inventivo la incorporación de grupos carboxílicos mediante la oxidación se evita y, por lo tanto, nada de oxidación con la descomposición de la estructura de almidón que de otra manera se presentará. Cuando la oxidación se hace con un agente de oxidación, por ejemplo, hipoclorito, crea grupos carboxilo, -COOH, en las moléculas de almidón. Esto es bien sabido por un experto en la técnica, y la información específica adicional se puede encontrar en la literatura acerca de la oxidación del almidón. El análisis del nivel de grupos carboxilo por lo tanto se puede usar como un método para determinar si un producto de almidón se ha oxidado o no, y también como un método para definir el nivel de oxidación.

40 El método de análisis del contenido del grupo carboxilo se lleva a cabo de acuerdo con el método oficial como se describe en el "Purity criteria for modified food starches" y encontrado en los documentos FAO/WHO o en la legislación de Estados Unidos, con la adopción del método para llevarlo a cabo por titulación en una solución a temperatura ambiente en lugar de una solución caliente y una solución de NaOH 0,01 M en lugar de NaOH 0,1 M, a fin de obtener una mayor precisión.

45 De acuerdo con la legislación Internacional, JECFA y también con la legislación de Estados Unidos, el nivel máximo de grupos carboxilo que se pueden agregar al almidón y aun ser clasificado como un almidón blanqueado, de esta manera aún no se considera estar oxidado, es 0,1% p/p de DM de almidón. Como una consecuencia de esto, de esta manera es posible determinar si un producto de almidón ha sido tratado por un agente de oxidación y de esta manera se ha oxidado o solo se ha blanqueado. Se ha puesto en claro que de acuerdo con la presente invención los grupos carboxilo se forman en el almidón a un menor grado cuando el oxidante se combina con amoníaco de acuerdo con el método inventivo, comparado cuando se oxida con el oxidante solo. De esta manera, es claro que no se ha presentado oxidación de la molécula de almidón, es decir, abajo de 0,1% de grupos carboxilo agregados del almidón DM, en lugar de un blanqueado.

50 La cantidad de grupos carboxílicos se muestra en la Tabla 1 para el producto de acuerdo con el Ejemplo 1, es decir un almidón de mazorca ceroso (maíz) tratado con 0,33% p/p de cloro activo, 0,13% p/p de amoníaco en una relación 1/1 en mol entre el amoníaco y el cloro activo. Este producto de almidón se compara con un almidón de mazorca ceroso nativo (maíz) ya que el nivel de los grupos carboxílicos tiene que ser ajustado para el nivel que se presenta naturalmente en el almidón de mazorca ceroso nativo (maíz). Se puede observar que la cantidad de grupos carboxílicos agregados en el almidón que se trata de acuerdo con el Ejemplo 1, es decir 0,33% p/p de cloro activo es ligeramente más bajo que cuando se usa hipoclorito solamente (0,066% en lugar de 0,071% p/p). De esta manera, el incremento de grupos carboxílicos es menor que el obtenido con solo usar la misma cantidad de hipocloritos sin ningún amoníaco agregado. De esta manera, es claro que al combinar el cloro activo con amoníaco, se evita una oxidación de la molécula de almidón y se obtiene en

60 cambio una inhibición del gránulo de almidón.

65

Tabla 1

Muestra	DM (% p/p)	Peso de la muestra de almidón (g)	NaOH 0,00917 M utilizado en la titulación (ml)	grupos carboxílicos (% p/p)	Grupos carboxílicos añadidos recalculados en (% p/p)
Ejemplo 1a) 0,33% de cloro activo	87,83%	5,6925 g	11,05 ml	0,091%	0,066%
Ejemplo 1b) 0,33% de cloro activo	88,32%	5,6599 g	11,7 ml	0,096%	0,071%
Almidón nativo de maíz ceroso (maíz)	87,69%	5,7019 g	2,85 ml	0,025%	0%

5 Cuando la reacción de inhibición se ha completado, se agrega un ácido orgánico antes del lavado y deshidratación con el fin de eliminar los residuos químicos que dan al producto de almidón un sabor posterior desagradable u olor de agua de piscina, es decir, agua clorado, que es común para los almidones que se han tratado con hipoclorito. La clase de ácido orgánico se puede elegir de cualquiera de los ácidos orgánicos que se usan normalmente en productos alimenticios pero se prefieren ácidos que tienen la capacidad de actuar como un agente reductor, como ácido ascórbico, que en el pasado se ha usado para reducir la formación de cloraminas en el agua potable después del tratamiento del agua con hipoclorito de sodio o gas de cloro. Ejemplos de ácidos orgánicos son ácido cítrico, ácido adípico, ácido eritórbito, ácido láctico, ácido ascórbico, o sales de los mismos o ácido fosfórico, y ácido succínico. El ácido orgánico se puede agregar separadamente o en combinación de dos o más de estos. En una realización, el ácido ascórbico se usa como ácido orgánico, ya que ha resultado ser particularmente eficaz en reducir el reactivo residual indeseado. La cantidad agregada de ácido orgánico es 0,001-5% p/p de almidón DM, de manera preferente 0,01-3% p/p de almidón DM, de manera más preferente 0,05-1% p/p de almidón DM. La suspensión espesa se deja bajo agitación, por ejemplo durante 15-60 minutos.

15 De manera alternativa, se puede usar un ácido inorgánico, tal como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, o ácido clorhídrico, pero se ha encontrado que la eficiencia es mucho menor.

20 Un método alternativo para eliminar el problema de sabor y olor implica agregar bisulfito. Esto es un procedimiento bien conocido por aquellos expertos en la técnica de usar, con el fin de destruir el exceso de ion de hipoclorito o gas de cloro, de modo que no posee ninguna capacidad de oxidación. Sin embargo, no se prefiere usar bisulfito, ya que la legislación alimenticia Internacional se considera que es un alérgeno potente, y si hay más de 10 ppm de niveles residuales en el almidón se debe etiquetar como un alérgeno que se usa en los productos alimenticios. El almidón inhibido producido hasta ahora de acuerdo con el método inventivo es inestable y solo temporalmente. Esto significa que pierde su inhibición cuando se almacena a través del tiempo. Cuando el almidón inhibido está presente en una suspensión espesa o después de secarlo, la inhibición se descompondrá durante el almacenamiento y perderá su efecto en regular el hinchamiento del gránulo de almidón, terminando en un producto de almidón comparable con un almidón no inhibido nativo. Se ha encontrado que la inhibición se descompondrá rápidamente, y después de solo un tiempo de almacenamiento de pocas semanas de almacenamiento en bodega en condiciones normales, la inhibición se pierde más o menos por completo. Se presenta algo similar para el almidón inhibido producido hasta ahora de acuerdo con el método de la invención, así como cuando se usa el método descrito en la patente de Estados Unidos No. 3.463.668.

35 Un antioxidante se agrega al almidón a fin de estabilizar la inhibición de la degradación durante el almacenamiento en bodega. El antioxidante se puede seleccionar de todos los antioxidantes disponibles usados en los productos alimenticios. La cantidad agregada de antioxidante es 0,001-10% p/p de almidón DM, de manera preferente 0,01-5% p/p de almidón DM, de manera más preferente 0,1-3% p/p de almidón DM. La suspensión espesa luego se dejó bajo agitación, por ejemplo durante 15-60 minutos.

40 Los ejemplos de antioxidantes son ácido ascórbico, ascorbato de sodio, ascorbato de calcio, ácido eritórbito, eritorbato de sodio, lactato de sodio, lactato de potasio, lactato de calcio, ácido cítrico, citrato de mono-sodio, citrato de di-sodio, citrato de tri-sodio, citrato de mono-potasio, citrato de tri-potasio, citrato de mono-calcio, citrato de di-calcio, citrato de tri-calcio, ácido L-tartárico, L-tartrato de mono-sodio, L-tartrato de di-sodio, L-tartrato de mono-potasio, L-tartrato de di-potasio, L-tartrato de potasio de sodio, ácido fosfórico, fosfato de mono-sodio, fosfato de di-sodio, fosfato de tri-sodio, fosfato de mono-potasio, fosfato de di-potasio, fosfato de tri-potasio, fosfato de mono-calcio, fosfato de di-calcio, fosfato de tri-calcio, fosfato de mono-magnesio, fosfato de di-magnesio, malato de sodio, malato de hidrógeno de sodio, malato de potasio, malato de calcio, malato de hidrógeno de calcio, ácido meso-tartárico, L-tartrato de calcio, ácido adípico, adipato de sodio, adipato de potasio, ácido succínico, citrato de tri-amonio. El antioxidante usado para estabilizar la inhibición del almidón se puede agregar separadamente o en cualquier combinación de dos o más de los mismos después de que se ha llevado a cabo la reacción para obtener la inhibición.

50 Se ha encontrado sorprendentemente que el almidón hecho con la presente invención que cuando el almidón se cuece en combinación con iones de dos o tres valencias en el agua, la viscosidad da origen a una viscosidad incrementada, un fenómeno opuesto de lo que se encuentra cuando se cuece el almidón de papa en agua dura, es decir, agua que tiene un alto contenido mineral. El almidón de papa dará viscosidades más bajas cuando se cuece en agua dura, mientras que otros tipos de materias primas de almidón nativo como el almidón de mazorca/maíz o tapioca se afecta más o menos cuando se cuece en una condición de agua dura. La invención actual por lo tanto se puede distinguir de otros tipos de

inhibición al comparar el comportamiento del cambio de viscosidad de una cocción en agua destilada con una cocción en condición de agua dura.

5 La temperatura en la que la reacción de inhibición se lleva a cabo es no térmica, es decir, se puede llevar a cabo en una temperatura abajo de 100°C, por ejemplo entre 5 y 70°C. Esta inhibición es posible para la suspensión espesa, en contraste con el proceso de inhibición de calor seco en el que se lleva a cabo la inhibición en una condición casi sin humedad del almidón junto con una sustancia alcalina como en la solicitud de patente WO 2013/173161 A1 y las patentes US 8.268.989 B2; EP 0 721 471; EP 1 0382 882; US-A-3 977 897; US 4.303.451; Patente Japonesa No 61-254602; US 4.303.452; y US-A 3 490 917. El almidón inhibido estabilizado en la suspensión espesa se puede modificar adicionalmente mediante el uso de cualquiera de los métodos de modificación conocidos usado en la producción de almidón, por ejemplo aprobados para modificaciones químicas del aditivo alimenticio, tal como acetilación, hidroxipropilación, reticulación química, modificación de OSA, y/o modificaciones físicas como tratamiento enzimático, dextrinización, gelatinización con el fin de hacer que el almidón se vuelve soluble en agua fría, y pre-gelatinización antes de la inhibición con el fin de hacer que el almidón sea capaz de hincharse en agua fría, y/o combinaciones de dos o más de los mismos. Después, se puede recuperar y agregar como un ingrediente en la producción alimenticia. De manera alternativa, el almidón inhibido estabilizado se puede recuperar de la suspensión espesa justo después del lavar y secarlo y luego se puede agregar como un ingrediente a un producto alimenticio.

20 Ejemplos de productos alimenticios en los que el almidón inhibido se puede usar son diferentes clases de salsas, sopas, productos lácteos, por ejemplo Creme Fraiche fermentado y yogur; batidos y empanados; preparaciones de frutas para productos lácteos y/o productos horneados, por ejemplo preparaciones de frutas estables en el horno; y postres basados en leche, por ejemplo diferentes pudines, salsas de vainilla, helado y crema batida, etc.

25 Ejemplos

Se describen a continuación algunos ejemplos del método de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 1

30 El Ejemplo 1a) y 1b) describe un método para la inhibición de almidón granular con amoníaco en combinación con hipoclorito de sodio que tiene un cierto contenido de cloro activo, y también el nivel de inhibición que es alcanzado en comparación con la inhibición del mismo almidón granular nativo sin la adición de amoníaco pero la misma cantidad agregada de cloro activo. La materia prima de almidón granular es almidón de mazorca ceroso (maíz) con un contenido de proteína residual de menos de 0,4% como es analizado por el método Kjeldahl y calculado con un factor de conversión de proteína de 6,25.

35 1a) 0,33% de cloro activo + amoníaco (0,13% de nitrógeno/almidón DM) en relación de 1/1 en mol entre cloro activo y amoníaco

40 869,1 g de almidón de maíz ceroso DM se mezclaron con 1600 g de agua del grifo fría en un recipiente de reacción. 5,6 g de solución NH₃ al 25% en agua se agregó durante la agitación. El pH se ajustó a 9,0 con una solución de ácido sulfúrico. La temperatura se ajustó a 30°C. 56,9 g de hipoclorito de sodio con 107 g/l de cloro activo (densidad: 1,19 g/cm³) se agregaron durante agitación, es decir la solución de hipoclorito contuvo una actividad de 107 g de cloro activo y tuvo una densidad de 1,19 g/cm³. Esto corresponde a una adición de 0,33% p/p de cloro activo de almidón DM. El recipiente se dejó bajo agitación durante 180 min, y la temperatura se mantuvo a 30°C. El almidón se neutralizó a un pH de 6 con ácido sulfúrico y se deshidrató adicionalmente y se secó a un polvo seco con un contenido de humedad de aproximadamente 15%.

50 Este ejemplo ejemplifica lo que una inhibición con amoníaco se logra con la condición de reacción en el lado de pH alcalino ligero.

1b) 0,33% de cloro activo en almidón DM

55 869,1 g de almidón de mazorca ceroso DM (maíz) se mezclaron con 1600 g de agua del grifo fría en un recipiente de reacción. El pH se ajustó a 9,0 con una solución de hidróxido de sodio. La temperatura se ajustó a 30°C. 56,9 g de hipoclorito de sodio con 107 g/l de cloro activo (densidad: 1,19 g/cm³) se agregaron durante la agitación. Esto corresponde a una adición de 0,33% p/p de cloro activo de almidón DM. El recipiente se dejó bajo agitación durante 180 min, y la temperatura se mantuvo a 30°C. El almidón se neutralizó a pH 6 con ácido sulfúrico y se deshidrató adicionalmente y se secó a un polvo seco con un contenido de humedad de aproximadamente 15%.

60 Este ejemplo ejemplifica que no se logra inhibición con solo hidróxido e hipoclorito como el agente alcalino.

65 Los productos logrados en los ejemplos 1a) y 1b) se evaluaron usando un Brabender Amyloviscograph modelo E en un nivel de sólidos secos de 5% p/p usando agua destilada y un muelle de torsión de 350 cmg. La evaluación se hizo en un pH neutro, en donde los resultados se muestran en la figura 2, y en un pH de 3, en donde los resultados se muestran en la figura 3.

Los resultados en las figuras 2 y 3 ilustran que se logra una inhibición al agregar amoniaco a la reacción comparada con solo agregar hipoclorito de sodio e hidróxido al almidón. Esto muestra que la inhibición se alcanza al combinar amoniaco con cloro activo en comparación con la inhibición nula alcanzada con el cloro activo solo.

5

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 describe un método para la inhibición de almidón granular usando una alcalización ligera con amoniaco combinada con hipoclorito de sodio. Ilustra además como el nivel de inhibición se mejora adicionalmente al agregar ácido cítrico como antioxidante, ilustrado en el Ejemplo 4. También muestra que mediante la cocción del almidón junto con agua dura, la viscosidad se incrementa. El almidón granular nativo usado en el Ejemplo 2 es almidón de mazorca ceroso (maíz) con un contenido de proteína residual de menos de 0,4% analizado con el método Kjeldahl y calculado con un factor de conversión de proteína de 6,25.

10

15 2) 0,33% de cloro activo + amoniaco (0,13% de nitrógeno/almidón DM) en una relación de 1/1 en mol entre cloro activo y amoniaco con la adición de ácido cítrico como antioxidante

15

869,1 g de almidón de maíz ceroso DM se mezcló con 1600 g de agua del grifo fría en un recipiente de reacción. 5,6 g de solución NH₃ al 25% en agua se agregaron durante la agitación. El pH se ajustó a 9,0 con una solución de ácido sulfúrico. La temperatura se ajustó a 30°C. 56,9 g de hipoclorito de sodio con de cloro activo 107 g/l (densidad: 1,19 g/cm³) se agregaron durante la agitación. Esto corresponde a una adición de 0,33% p/p de cloro activo de almidón DM. El recipiente se dejó bajo agitación durante 180 min, y la temperatura se mantuvo a 30°C. La suspensión espesa de almidón se deshidrató a 55% DM y se mezcló adicionalmente con 890 g de agua del grifo fría. 2,6 g del antioxidante, ácido ascórbico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos. La suspensión espesa de almidón se ajustó a un pH de 6 con ácido sulfúrico. 10,4 gramos del ácido orgánico, ácido cítrico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos y se ajustó adicionalmente a pH 6 con hidróxido de sodio. El producto de almidón se deshidrató adicionalmente y se secó a un polvo seco con un contenido de humedad de aproximadamente 15%.

20

25

El producto logrado en el Ejemplo 2 se almacenó en condiciones ambientales en contacto con oxígeno del aire circundante y se evaluó con un Brabender Amyloviscograph modelo E en un nivel de sólidos de 5% usando agua destilada. Se usó un muelle de torsión de 350 cmg. La evaluación se hizo en pH neutro. Los perfiles también se compararon con el producto inhibido de acuerdo con el Ejemplo 1 en la misma gráfica cocidos ambos con agua destilada como cuando se cocinaba en condiciones de agua dura recién hecha.

30

35

Los resultados del Ejemplo 2, ilustrados en la figura 4, muestran que la inhibición lograda por una combinación entre amoniaco y un agente de oxidación y el tratamiento con un antioxidante después de que se ha llevado a cabo la reacción, en este ácido cítrico ejemplar, para hacerlo estable durante el tiempo de almacenamiento en las bodegas y también que la viscosidad se incrementa cuando se cuece en condición de agua dura.

40

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 describe un método para la inhibición de almidón granular mediante una alcalización ligera usando una sal de amonio con el amoniaco unida a ella, es decir una forma de sal no volátil de amoniaco, combinada con hipoclorito de sodio después de una alcalización al valor de pH de reacción antes de la adición del hipoclorito. Ilustra la ruta de reacción completa que es estable también a través del tiempo de almacenamiento en bodega como al agregar el ácido cítrico como antioxidante como se hace en el Ejemplo 2. El almidón granular nativo usado en el Ejemplo 3 es mazorca ceroso (maíz) con un contenido de proteína residual de menos de 0,4% analizado con el método Kjeldahl y calculado con un factor de conversión de proteína de 6,25.

45

50

3a) 0,33% de cloro activo + acetato de amonio (0,13% de nitrógeno/almidón DM) en una relación de 1/1 en mol entre de cloro activo y amoniaco con la adición de ácido cítrico como antioxidante

869,1 g de almidón de maíz ceroso DM se mezclaron con 1600 g de agua del grifo fría en un recipiente de reacción. 6.2 g de acetato de amonio se agregó y se disolvió en la suspensión espesa durante la agitación. El pH se ajustó a 9,0 con una solución de hidróxido de sodio. La temperatura se ajustó a 30°C. 56,9 g de hipoclorito de sodio con 107 g/l de cloro activo (densidad: 1,19 g/cm³) se agregaron durante la agitación. Esto corresponde a una adición de 0,33% p/p de cloro activo de almidón DM. El recipiente se dejó bajo agitación durante 180 min, y la temperatura se mantuvo a 30°C. La suspensión espesa de almidón se deshidrató a 55% DM y se mezcló adicionalmente con 890- gramos de agua del grifo fría.

55

60

2,6 g del antioxidante, ácido ascórbico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos. La suspensión espesa de almidón se ajustó a un pH de 6 con ácido sulfúrico. 10,4 gramos del ácido orgánico, ácido cítrico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos y se ajustó adicionalmente a pH 6 con hidróxido de sodio. El producto de almidón se deshidrató adicionalmente y se secó a un polvo seco con un contenido de humedad de aproximadamente 15%.

65

3b) 0,33% de cloro activo + cloruro de amonio (0,13% de nitrógeno/almidón DM) en una relación de 1/1 en mol entre de cloro activo y amoniaco con la adición de ácido cítrico como antioxidante

5 869,1 g de almidón de maíz ceroso DM se mezcló con 1600 g de agua del grifo fría en un recipiente de reacción. 4,3 g de cloruro de amoniaco se agregó y se disolvió en la suspensión espesa durante la agitación. El pH se ajustó a 9,0 con una solución de hidróxido de sodio. La temperatura se ajustó a 30°C. 56,9 g de hipoclorito de sodio con 107 g/l de cloro activo (densidad: 1,19 g/cm³) se agregaron durante la agitación. Esto corresponde a una adición de 0,33% p/p de cloro activo de almidón DM. El recipiente se dejó bajo agitación durante 180 min, y la temperatura se mantuvo a 30°C. La suspensión espesa de almidón se deshidrató a 55% DM y se mezcló adicionalmente con 890 g de agua del grifo fría. 2,6 g del antioxidante, ácido ascórbico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos. La suspensión espesa de almidón se ajustó a un pH de 6 con ácido sulfúrico. 10,4 gramos del ácido orgánico, ácido cítrico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos y se ajustó adicionalmente a pH 6 con hidróxido de sodio. El producto de almidón se deshidrató adicionalmente y se secó a un polvo seco con un contenido de humedad de aproximadamente 15%.

3 c) 0,33% de cloro activo + citrato de amonio tribásico (0,13% de nitrógeno/almidón DM) en una relación de 1/1 en mol entre de cloro activo y amoniaco con la adición de ácido cítrico como antioxidante

20 869,1 g de almidón de maíz ceroso DM se mezcló con 1600 g de agua del grifo fría en un recipiente de reacción. 6,5 g de citrato de amonio tribásico se agregaron y se disolvieron en la suspensión espesa durante la agitación. El pH se ajustó a 9,0 con una solución de hidróxido de sodio. La temperatura se ajustó a 30°C. 56,9 g de hipoclorito de sodio con 107 g/l de cloro activo (densidad: 1,19 g/cm³) se agregaron durante la agitación. Esto corresponde a una adición de 0,33% p/p de cloro activo de almidón DM. El recipiente se dejó bajo agitación durante 180 min, y la temperatura se mantuvo a 30°C. La suspensión espesa de almidón se deshidrató a 55% DM y se mezcló adicionalmente con 890-gram de agua del grifo fría. 2,6 g del antioxidante, ácido ascórbico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos. La suspensión espesa de almidón se ajustó a un pH de 6 con ácido sulfúrico. 10,4 gramos del ácido orgánico, ácido cítrico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos y se ajustó adicionalmente a pH 6 con hidróxido de sodio. El producto de almidón se deshidrató adicionalmente y se secó a un polvo seco con un contenido de humedad de aproximadamente 15%.

Los resultaos del Ejemplo 3, ilustrados en la figura 5, muestran que la inhibición se logra al usar una sal de amonio con amoniaco que se une a ella y luego se libera a través de un paso de alcalización y adicionalmente un agente de oxidación que después de la reacción se trata con un antioxidante, en este ejemplo ácido cítrico, para hacerlo estable durante el tiempo de almacenamiento usado en las bodegas. Estos se comparan con la materia prima de almidón nativo en condición de pH neutro.

Ejemplo 4

40 El Ejemplo 4 describe la inhibición de almidón granular usando un pH alcalino ligero usando una diferente relación molar entre amoniaco agregado y el oxidante hipoclorito de sodio.

4a) 0,41% de cloro activo + amoniaco (0,07% de nitrógeno/almidón DM) en una relación de 2,3/1 en mol entre de cloro activo y amoniaco con la adición de ácido cítrico como antioxidante

45 869,1 g de almidón de maíz ceroso DM se mezcló con 1600 g de agua del grifo fría en un recipiente de reacción. 3,0 g de solución de NH₃ al 25% en agua se agregaron durante la agitación. El pH se ajustó a 9,0 con una solución de ácido sulfúrico. La temperatura se ajustó a 30°C. 33,3 g de hipoclorito de sodio con 107 g/l de cloro activo (densidad: 1,19 g/cm³) se agregaron durante la agitación. Esto corresponde a una adición de 0,41% p/p de cloro activo de almidón DM. El recipiente se dejó bajo agitación durante 180 min, y la temperatura se mantuvo a 30°C. La suspensión espesa de almidón se deshidrató a 55% DM y se mezcló adicionalmente con 890 gramos de agua del grifo fría. 2,6 g del antioxidante, ácido ascórbico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos. La suspensión espesa de almidón se ajustó a un pH de 6 con ácido sulfúrico. 10,4 gramos del ácido orgánico, ácido cítrico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos y se ajustó adicionalmente a pH 6 con hidróxido de sodio. El producto de almidón se deshidrató adicionalmente y se secó a un polvo seco con un contenido de humedad de aproximadamente 15%.

4b) 0,82% de cloro activo + amoniaco (0,07% de nitrógeno/almidón DM) en una relación de 4,7/1 en mol entre de cloro activo y amoniaco con la adición de ácido cítrico como antioxidante

60 869,1 g de almidón de maíz ceroso DM se mezcló con 1600 g de agua del grifo fría en un recipiente de reacción. 3,0 g de solución NH₃ al 25% en agua se agregaron durante la agitación. El pH se ajustó a 9,0 con una solución de ácido sulfúrico. La temperatura se ajustó a 30°C. 66,6 g de hipoclorito de sodio con 107 g/l de cloro activo (densidad: 1,19 g/cm³) se agregaron durante la agitación. Esto corresponde a una adición de 0,82% p/p de cloro activo de almidón DM. El recipiente se dejó bajo agitación durante 180 min, y la temperatura se mantuvo a 30°C. La suspensión espesa de almidón se deshidrató a 55% DM y se mezcló adicionalmente con 890 gramos de agua del grifo fría. 2,6 g del antioxidante, ácido

ascórbico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos. La suspensión espesa de almidón se ajustó a un pH de 6 con ácido sulfúrico. 10,4 gramos del ácido orgánico, ácido cítrico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos y se ajustó adicionalmente a pH 6 con hidróxido de sodio. El producto de almidón se deshidrató adicionalmente y se secó a un polvo seco con un contenido de humedad de aproximadamente 15%.

5

4c) 0,82% de cloro activo + amoníaco (0,14% de nitrógeno/almidón DM) en una relación de 2,3/1 en mol entre de cloro activo y amoníaco con la adición de ácido cítrico como antioxidante

869,1 g de almidón de maíz ceroso DM se mezcló con 1600 g de agua del grifo fría en un recipiente de reacción. 6,0 g de solución NH₃ al 25% en agua se agregaron durante la agitación. El pH se ajustó a 9,0 con una solución de ácido sulfúrico. La temperatura se ajustó a 30°C. 66,6 g de hipoclorito de sodio con 107 g/l de cloro activo (densidad: 1,19 g/cm³) se agregaron durante la agitación. Esto corresponde a una adición de 0,82% p/p de cloro activo de almidón DM. El recipiente se dejó bajo agitación durante 180 min, y la temperatura se mantuvo a 30°C. La suspensión espesa de almidón se deshidrató a 55% DM y se mezcló adicionalmente con 890 g de agua del grifo fría. 2,6 g del antioxidante, ácido ascórbico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos. La suspensión espesa de almidón se ajustó a un pH de 6 con ácido sulfúrico. 10,4 gramos del ácido orgánico, ácido cítrico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos y se ajustó adicionalmente a pH 6 con hidróxido de sodio. El producto de almidón se deshidrató adicionalmente y se secó a un polvo seco con un contenido de humedad de aproximadamente 15%.

10

15

20

4d) 0,82% de cloro activo + amoníaco (0,34% de nitrógeno/almidón DM) en una solución 1,2/1 en mol entre de cloro activo y amoníaco con la adición de ácido cítrico como antioxidante

869,1 g de almidón de maíz ceroso DM se mezcló con 1600 g de agua del grifo fría en un recipiente de reacción. 14,4 g de solución NH₃ al 25% en agua se agregaron durante la agitación. El pH se ajustó a 9,0 con una solución de ácido sulfúrico. La temperatura se ajustó a 30°C. 66,6 g de hipoclorito de sodio con 107 g/l de cloro activo (densidad: 1,19 g/cm³) se agregaron durante la agitación. Esto corresponde a una adición de 0,82% p/p de cloro activo de almidón DM. El recipiente se dejó bajo agitación durante 180 min, y la temperatura se mantuvo a 30°C. La suspensión espesa de almidón se deshidrató a 55% DM y se mezcló adicionalmente con 890-gram de agua del grifo fría. 2,6 g del antioxidante, ácido ascórbico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos. La suspensión espesa de almidón se ajustó a un pH de 6 con ácido sulfúrico. 10,4 gramos del ácido orgánico, ácido cítrico, se agregaron durante la agitación. La suspensión espesa de almidón se dejó bajo agitación durante 30 minutos y se ajustó adicionalmente a pH 6 con hidróxido de sodio. El producto de almidón se deshidrató adicionalmente y se secó a un polvo seco con un contenido de humedad de aproximadamente 15%.

25

30

35

Los productos logrados en el Ejemplo 4 se evaluaron con Brabender Amyloviscograph modelo E en un nivel de sólidos de 5% usando agua destilada. Se usó un muelle de torsión de 350 cmg. La evaluación se hizo en pH neutro. Se observa que cuando la relación de cloro activo se incrementa si el contenido de nitrógeno que se agrega a través de la descomposición por oxidación de amoníaco del almidón se inicia con una reducción de la viscosidad y una caída en la viscosidad cuando se mantiene en la temperatura caliente. Si la dosificación del nitrógeno agregado se incrementa y se mantiene el nivel de adición de cloro activo se incrementa el nivel de la inhibición. Los resultados se ejemplifican en la Figura 6.

40

45

Ejemplo 5

Este ejemplo describe el método de inhibición del almidón granular con amoníaco en combinación con hipoclorito de sodio en pH 10 que da una inhibición similar a la obtenida en el Ejemplo 2. La materia prima del almidón granular es almidón de mazorca ceroso (maíz) con un contenido de proteína residual de menos de 0,4% analizado con el método Kjeldahl y calculado con un factor de conversión de proteína de 6,25.

50

1a) 0,33% de cloro activo + amoníaco (0,13% de nitrógeno/almidón DM) en una relación de 1/1 en mol entre de cloro activo y amoníaco

869,1 g de almidón de maíz ceroso DM se mezcló con 1600 g de agua del grifo fría en un recipiente de reacción. 5,6 g de solución NH₃ al 25% en agua se agregaron durante la agitación. El pH se ajustó a 10,0. La temperatura se ajustó a 30°C. 56,9 g de hipoclorito de sodio con 107 g/l de cloro activo (densidad: 1,19 g/cm³) se agregaron durante la agitación. Esto corresponde a una adición de 0,33% p/p de cloro activo de almidón DM. El recipiente se dejó bajo agitación durante 180 min, y la temperatura se mantuvo a 30°C. El almidón se neutralizó a pH de 6 con ácido sulfúrico y se deshidrató adicionalmente y se secó a un polvo seco con un contenido de humedad de aproximadamente 15%.

55

60

Este ejemplo ejemplifica que una inhibición con amoníaco en pH=10,0 logra resultados similares como los obtenidos en pH=9,0, es decir Ejemplo 2. El producto logrado en el Ejemplo 5 se evaluó con un Brabender Amyloviscograph modelo E en un nivel de sólidos de 5% usando agua destilada. Se usó un muelle de torsión de 350 cmg. La evaluación se hizo en pH neutro así como en pH=3,0 conjuntamente con el material producido en el Ejemplo 2, que tiene una relación de 1/1 en mol entre el hipoclorito y amoníaco. El resultado se ejemplifica en la Figura 7 (neutral pH) y Figura 8 (pH=3,0).

65

Ejemplo 6

5 El almidón fabricado de acuerdo con el Ejemplo 2 se suspendió en agua destilada en 5% de DM y se coció. Las pastas de almidón se ofrecieron a un panel entrenado que incluye 10 personas y las pastas de almidón se probaron para sabores posteriores y olor. 2 personas de prueba comentaron en el sabor de la mazorca/maíz en el almidón. 8 personas no pudieron detectar ningún sabor desagradable en el almidón hecho de acuerdo con el Ejemplo 2.

Ejemplo 7

10 Se hicieron preparaciones de frutas con el almidón producido de acuerdo con el Ejemplo 2 cuando la siguiente formulación básica:

- 15
- Frambuesa 30%
 - Azúcar 30%
 - Almidón 5%
 - Agua 35%

20 El almidón se suspendió en el agua y las frambuesas se mezclaron. La mezcla se calentó a ebullición bajo agitación en una estufa. Cuando la mezcla comenzó a hervir se agregó azúcar y se disolvió. La preparación de frutas se enfrió y se dio al mismo panel entrenado como en el Ejemplo 4 para evaluación de gusto y sabor.

25 Las mismas dos personas de prueba comentaron del sabor de la mazorca/maíz en el Ejemplo 4 también hecho con el mismo contenido en la preparación de frutas preparada en este Ejemplo. 8 personas no comentaron en lo absoluto de gusto desagradable o sabor desagradable en la preparación de frutas. 4 personas de prueba dieron sus comentarios en el sabor de la fruta enmascarado, que es inestable ya que se hace de un almidón de mazorca que es conocido que interactúa con la liberación de sabor en las preparaciones alimenticias delicadamente saborizadas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un almidón inhibido, en donde comprende los pasos de
- 5 a) proporcionar una suspensión espesa que contenga un almidón granular nativo obtenido de una materia prima que contiene almidón,
b) alcalinizar la suspensión espesa al agregar amoniaco o al agregar uno o más compuestos que tengan la capacidad de liberar o producir amoniaco en la suspensión espesa,
c) ajustar el pH de la suspensión espesa a un valor entre 7 y 10,
10 d) agregar al menos un oxidante es una fuente de cloruro activo a la suspensión espesa para una reacción con el amoniaco,
e) agregar al menos un ácido orgánico o un bisulfito a la suspensión espesa con el fin de eliminar cualquier oxidante residual, sabor desagradable y olor indeseable, y
15 f) agregar al menos un antioxidante a la suspensión espesa con el fin de estabilizar la inhibición lograda del almidón durante el almacenamiento en bodega prolongado.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el amoniaco agregado a la suspensión espesa o el amoniaco liberado o producido en la suspensión espesa está presente en una cantidad de la suspensión espesa de almidón de 0,01-10% p/p de almidón DM, de manera preferente 0,03-5% p/p de almidón DM, de manera más preferente 0,05-3,0% p/p de almidón DM.
- 20 3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el almidón que se inhibe es almidón de papa, almidón de mazorca (maíz), almidón de tapioca, almidón de cebada, almidón de arroz, almidón de trigo, almidón de centeno, almidón de avena, almidón de amaranto, almidón de quinoa, almidón de sagú, almidón de frijol, almidón de guisante, almidón de Floridian, almidón de papa ceroso, almidón de maíz ceroso, almidón de tapioca ceroso, almidón de cebada ceroso, almidón de arroz cerosos, sorgo ceroso, almidón de trigo ceroso, almidón de guisante ceroso, y almidones con alto contenido de amilosa, o una combinación de dos o más de estos.
- 25 4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el uno o más compuestos que tienen la capacidad de liberar o producir amoniaco en la suspensión espesa son
- 30 a) un compuesto de amonio, de manera preferente una sal de amonio de un ácido, de manera preferente un acetato de amonio, cloruro, o citrato, y un compuesto de hidróxido, de manera preferente un hidróxido de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, que se hace reaccionar para liberar amoniaco del compuesto de amonio,
35 b) una enzima para liberar amoniaco de aminoácidos ya presentes en la suspensión espesa en proteínas en reposo del almidón usado,
c) un oxidante para liberar amoniaco de alfa-aminoácidos ya presentes en la suspensión espesa en proteínas en reposo del almidón usado, o
40 d) una amida, y opcionalmente un álcali o un ácido, para liberar amoniaco de la amida en la suspensión espesa.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el oxidante es una fuente de cloro activo, de manera preferente un hipoclorito o ácido hipocloroso.
- 45 6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el pH se ajusta a un valor de 8-9 en el paso c) de la reivindicación 1.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la temperatura de reacción durante el paso d) en la reivindicación 1 es 5-70°C.
- 50 8. El método de acuerdo con la reivindicación 5, donde el hipoclorito es hipoclorito de sodio, calcio, magnesio o potasio.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el oxidante se agrega en una cantidad de 0,03-30% p/p de almidón DM, de manera preferente 0,05-10% p/p de almidón DM, de manera más preferente 0,1 - 4% p/p de almidón DM.
- 55 10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el al menos un ácido orgánico es un ácido cítrico, ácido adípico, ácido láctico, ácido ascórbico y ácido succínico y formas de sal de estos ácidos.
11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el al menos un ácido orgánico o bisulfito se agrega como un antioxidante en una cantidad de 0,001-5% p/p de almidón DM, de manera preferente 0,01-3% p/p de almidón DM, de manera más preferente 0,05-1% p/p de almidón DM
- 60 12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el al menos un antioxidante es ácido ascórbico, ascorbato de sodio, ascorbato de calcio, ácido eritórbico, eritorbato de sodio, lactato de sodio, lactato de potasio, lactato de calcio, ácido cítrico, citrato de mono-sódico, citrato di-sódico, citrato tri-sódico, citrato mono-potásico, citrato de tri-potasio, citrato mono-cálcico, citrato di-cálcico, citrato tri-cálcico, ácido L-tartárico, L-tartrato de monosodio,
- 65

5 L-tartrato disodio, L-tartrato monopotasio, L-tartrato dipotasio, L-tartrato de potasio de sodio, ácido fosfórico, fosfato mono-sódico, fosfato di-sodio, fosfato tri-sodio, fosfato mono-potasio, fosfato di-potasio, fosfato tri-potasio, fosfato mono-calcio, fosfato de di-calcio, fosfato tri-calcio, fosfato de mono-magnesio, fosfato di-magnesio, malato de sodio, malato de hidrógeno de sodio, malato de potasio, malato de calcio, malato de hidrógeno de calcio, ácido meso-tartárico, L-tartrato de calcio, ácido adípico, adipato de sodio, adipato de potasio, ácido succínico, citrato de triamonio o una combinación de dos o más de los mismos.

10 13. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el antioxidante se agrega en una cantidad de 0,001-10% p/p de almidón DM, de manera preferente 0,01-5% p/p de almidón DM, de manera más preferente 0,1-3% p/p de almidón DM.

15 14. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el almidón también se modifica por acetilación, hidroxipropilación, reticulación química, modificación OSA, tratamiento enzimático, dextrinización, gelatinización con el fin de hacer almidón soluble en agua fría, pre-gelatinización antes de la inhibición a fin de hacer el almidón que se hinche en agua fría, y una combinación de dos o más de los mismos.

Fig 1

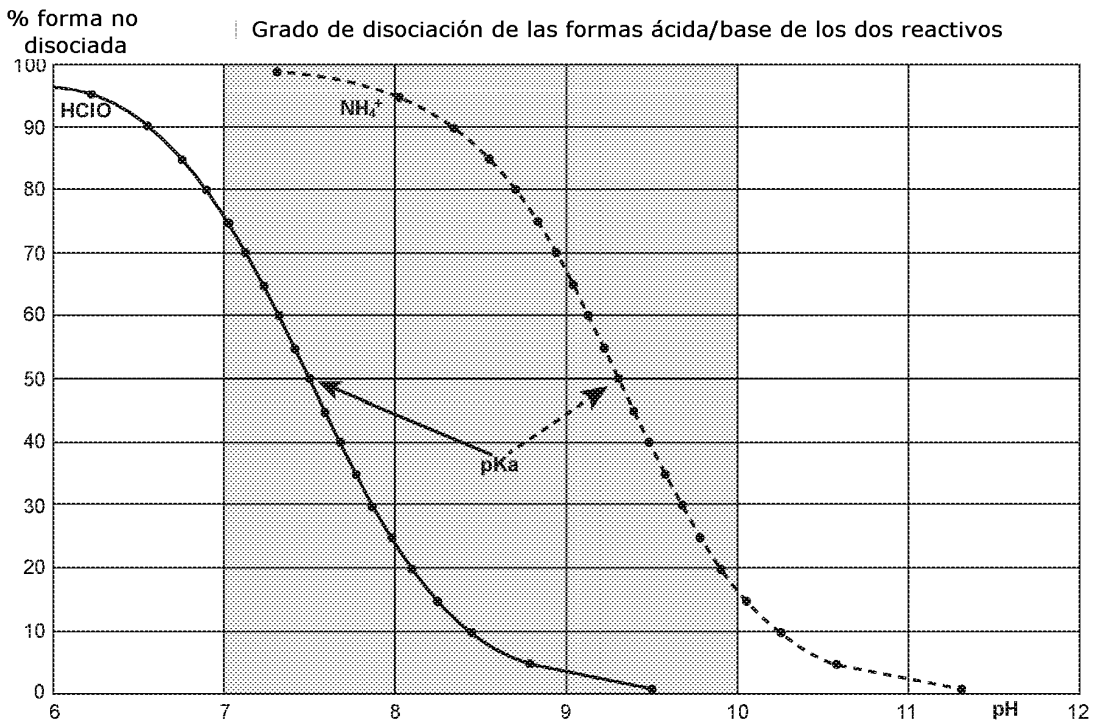


Fig 2

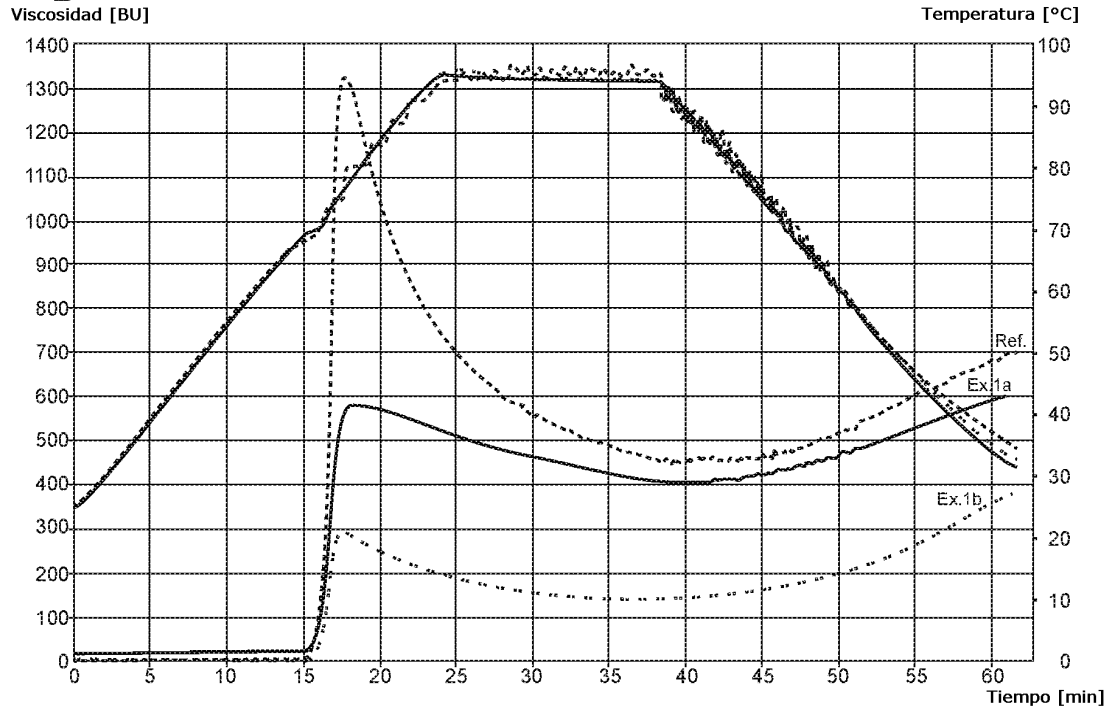


Fig 3

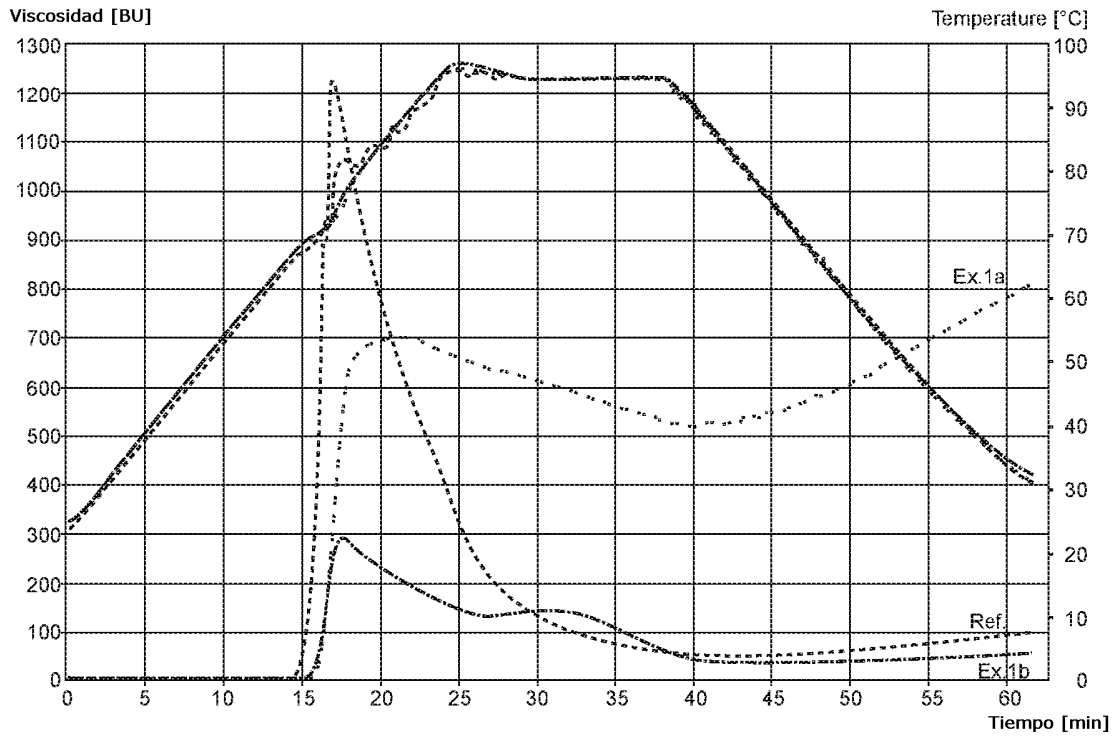


Fig 4

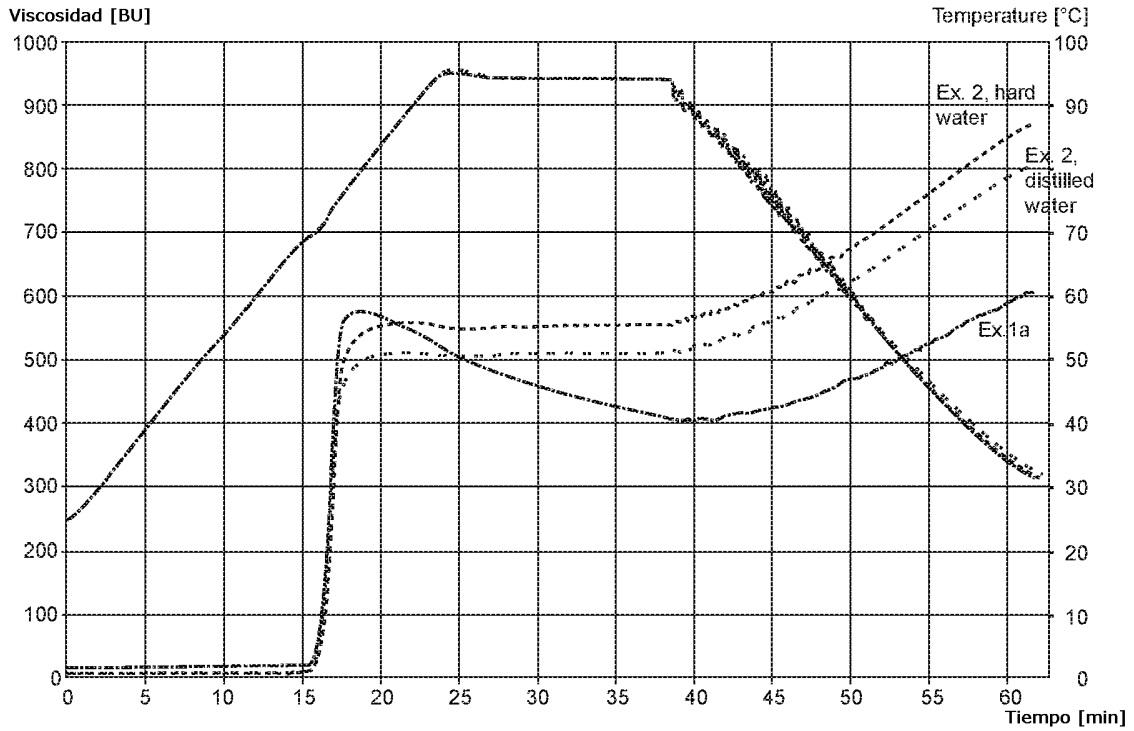


Fig 5

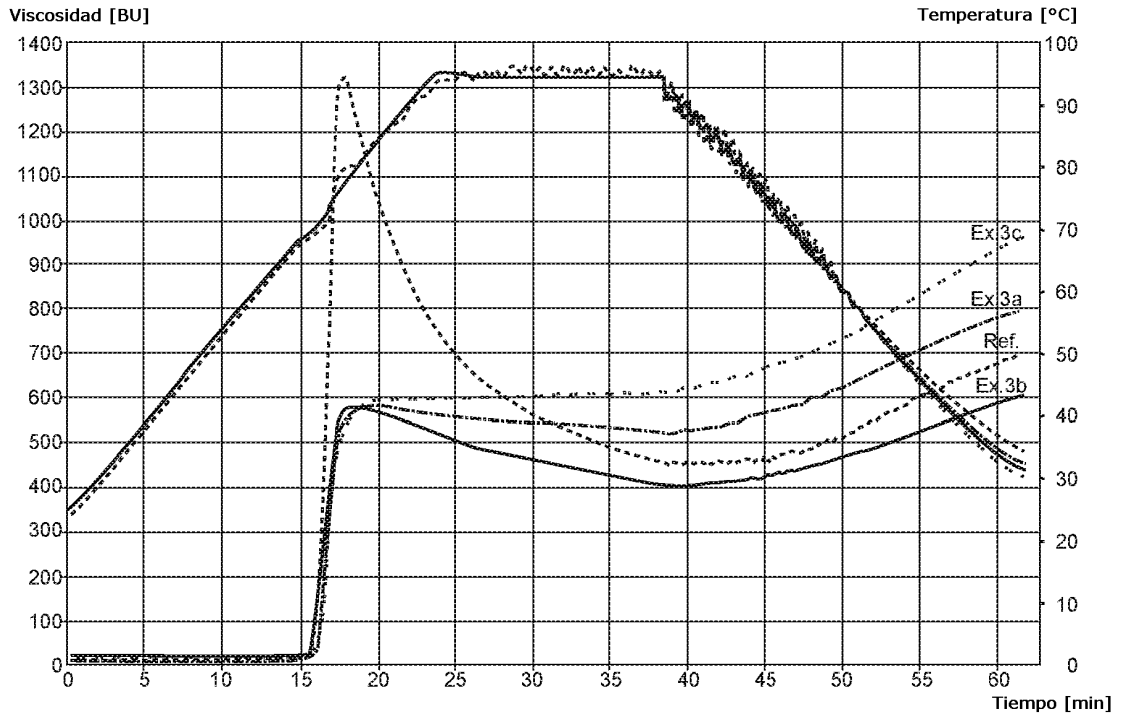


Fig 6

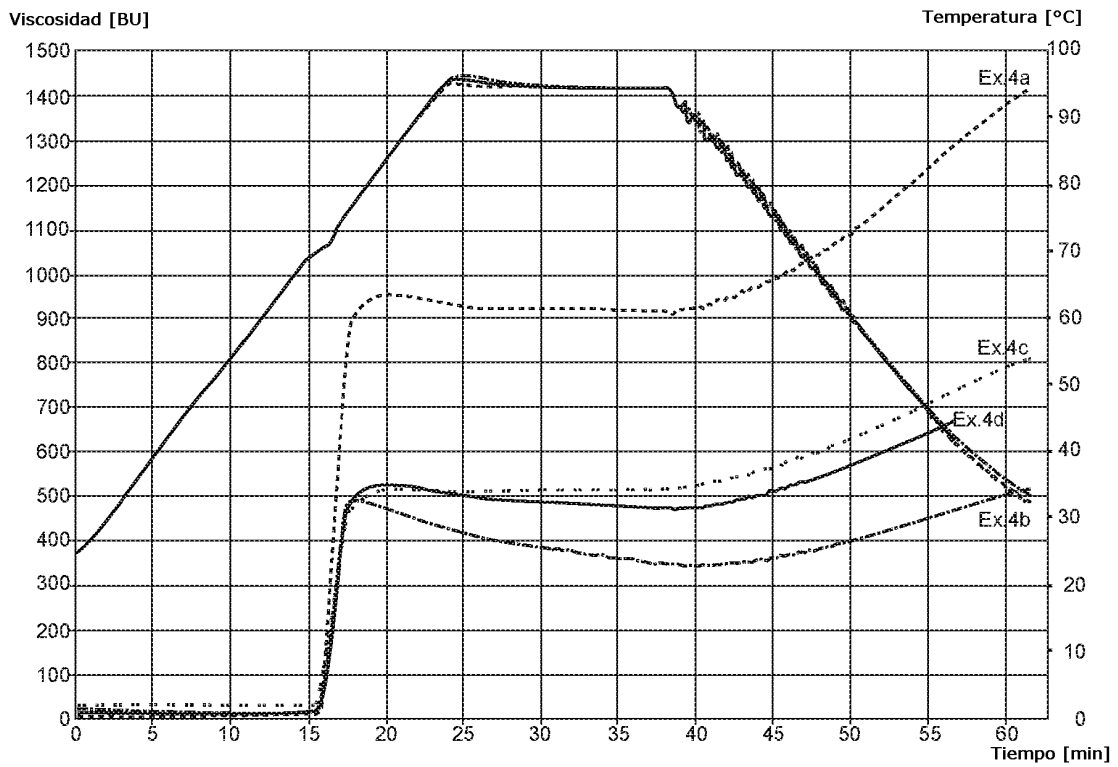


Fig 7

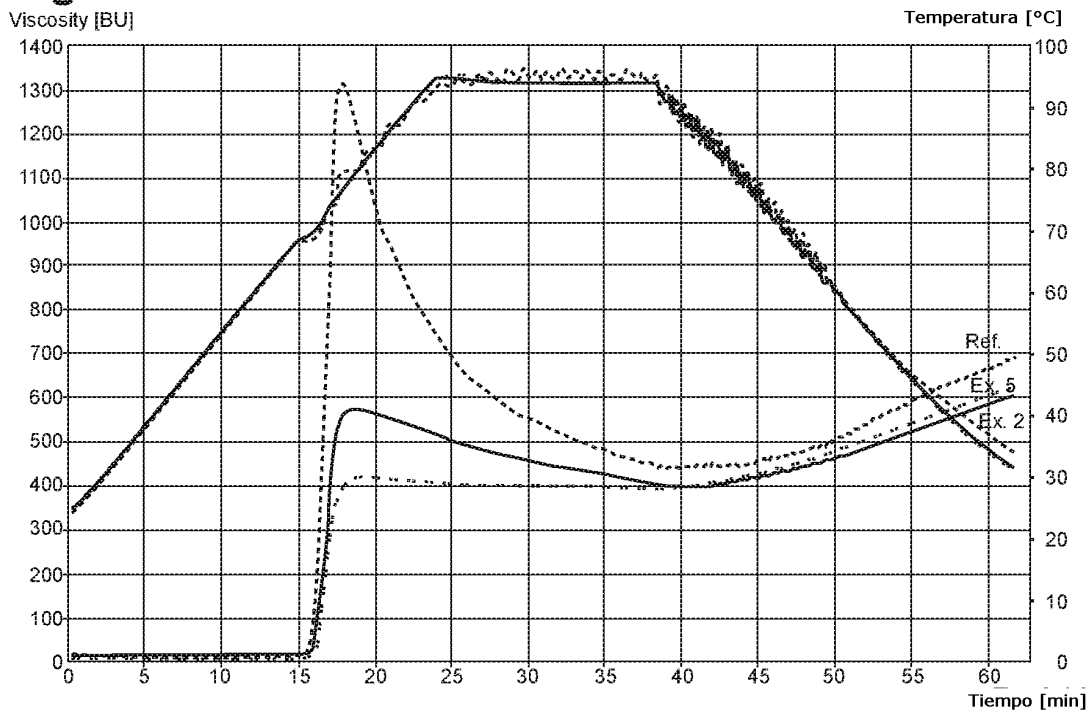


Fig 8

