



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 166 396**

51 Int. Cl.:
C08B 31/12 (2006.01)
A21D 6/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 96 Número de solicitud europea: **95908555 .6**
96 Fecha de presentación : **18.01.1995**
97 Número de publicación de la solicitud: **0721471**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.07.1996**

54 Título: **Harinas y almidones inhibidos térmicamente, y procedimiento para su producción.**

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: **16.04.2002**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.05.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.05.2009**

73 Titular/es: **National Starch and Chemical Investment Holding Corporation**
501 Silverside Road, Suite 27
Wilmington, Delaware 19809, US

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

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

ES 2 166 396 T5

DESCRIPCIÓN

Harinas y almidones inhibidos térmicamente, y procedimiento para su producción.

5 Esta invención se refiere a harinas y almidones céreos térmicamente inhibidos, granulares, no pre-gelatinizados, de acuerdo con la reivindicación 1, y a un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, para la preparación de harinas o almidones térmicamente inhibidos, granulares, no pre-gelatinizados. Las harinas y almidones inhibidos térmicamente pueden ser utilizados en lugar de las harinas y almidones de enlace cruzado químicamente, utilizados en productos comestibles 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 El documento US-A-3 977 897, describe un almidón inhibido de forma no química, que se prepara mediante calentamiento controlado a un pH específico de una suspensión acuosa de un almidón que contiene amilosa en forma de gránulo intacto, y una sal inorgánica efectiva en la elevación de la temperatura de gelatinización del almidón.

20 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 ocurre de forma natural, para eliminar el sabor a madera, y para modificar la textura en la pre-gelatinización.

25 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 arábiga. En este proceso, el almidón se calienta en presencia de humedad, con preferencia bajo condiciones ácidas de pH 4,0-5,0, para hidrolizar el almidón hasta obtener las propiedades de emulsificación.

30 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 sabor de 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 del 10-20%.

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 esté 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 muchas aplicaciones industriales, y resulta de la fuerza física o fricción entre gránulos altamente hinchados. Los gránulos de almidón hidratados, hinchados, son sin embargo totalmente 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 alta viscosidad inicial.

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 inter-moleculares o enlaces cruzados entre las moléculas de almidón. Los enlaces cruzados refuerzan los vínculos de hidrógeno asociativo que mantienen los gránulos unidos, 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 de enlace cruzado químicamente son utilizados en muchas aplicaciones en las que se necesita pasta de almidón de viscosidad estable, sería ventajoso en cuanto a coste, tiempo y reducción del uso de productos químicos, si el almidón natural o modificado pudiera ser inhibido para hacer lo mismo que el almidón de enlace cruzado químicamente, sin el uso de sustancias químicas.

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, se gelatinizarán hasta una cantidad limitada, y muestran una elevación continua de 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 del pico de viscosidad, y un porcentaje más bajo de caída de viscosidad en comparación con el almidón de control.

ES 2 166 396 T5

El proceso de inhibición térmica comprende las etapas de deshidratar una harina o 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 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, en primer lugar, 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 variados 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 de un material vegetal.

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, el maíz céreo, el arroz céreo, la cebada cérea, la patata cérea, el sorgo céreo, los almidones con alto contenido de amilosa, y similares. Los almidones preferidos son los almidones céreos, incluyendo el maíz céreo, el arroz céreo, la patata cérea, el sorgo céreo y la cebada cérea. Otros almidones preferidos son las harinas o almidones cereales, de raíz, de tubérculo, de legumbres o de frutas. A menos que se especifique de forma distinta, las referencias al almidón hechas en esta descripción incluyen sus harinas correspondientes. Las referencias al almidón significa 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 planta, tal como la zeína, albúmina, y 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 una 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 la elevación del pH del almidón con anterioridad a la deshidratación. Las condiciones preferidas consisten en una combinación de temperatura baja y neutras a pH 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 la gama de 7,5 a 10,5, con preferencia de 8 a 9,5, y más preferiblemente mayor de 8. Aun 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 en 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 necesario. A continuación se extrae el agua a 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 una gas alcalino, tal como el N₃, puede ser instilado en el almidón.

ES 2 166 396 T5

Para aplicaciones alimenticias, las bases adecuadas de grado comestible para su uso en la etapa de ajuste de 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 otra base para uso comestible bajo las leyes de la Food and Drug Administration, u otras leyes reguladoras de productos comestibles. Se pueden utilizar también bases no aprobadas para su uso bajo estas regulaciones, siempre que las mismas puedan ser lavadas a partir del almidón, de modo que el producto final sea conforme con las buenas prácticas de fabricación para usos comestibles. La base de grado comestible que se prefiere, el carbonato de sodio. Se puede apreciar que los beneficios de viscosidad y de textura del proceso de inhibición térmica, tienden a aumentar según se incrementa el pH, aunque los pHs mayores tienden a incrementar el oscurecimiento del almidón durante la etapa de tratamiento con calor.

Si el almidón no va a ser utilizado en el producto comestible, cualquier base orgánica o inorgánica que sea 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 la 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, en la que se pueden obtener almidones altamente inhibidos con la temperatura. Típicamente, el tratamiento se lleva a cabo a 120°-180°C, con preferencia a 140°-160°, 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 de tratamiento final con calor. Normalmente, a estos niveles de inhibición iniciales, las viscosidades de pico son mayores que 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 se lleva 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 una examen de los ejemplos mostrará el efecto que tienen las diferentes variables en el control del nivel de inhibición, y en 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, o 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, formado 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 natural del almidón. 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 hornos convencionales, secadores y reactores de lecho fluidizado. La etapa de tratamiento con calor puede ser llevada a cabo en el mismo aparato en el que se produce la etapa de deshidratación, y lo más conveniente es que sea continua con la etapa de deshidratación. En un reactor de lecho fluidizado, la etapa de deshidratación se produce simultáneamente mientras se está llevando el equipo hasta la temperatura final de tratamiento con calor.

ES 2 166 396 T5

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 con el aire y el nitrógeno. Por motivos de seguridad, resulta preferible utilizar un gas que contenga menos del 12% de oxígeno.

Caracterización de la Inhibición por Textura

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

Caracterización de la Inhibición mediante Datos Brabender

La caracterización de un almidón inhibido térmicamente se realiza de forma más concluyente con referencia a una medición de su viscosidad después de ser dispersado en agua y gelatinizado. El instrumento utilizado para medir la viscosidad es un VISCO\Amilo\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 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).

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 incremento de viscosidad que sigue siendo bajo. A niveles muy altos de inhibición, los gránulos de almidón ya no gelatinizan, y la curva de Brabender se mantiene plana.

Preparación de Muestra

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.

Los controles para las muestras de prueba, fueron de las mismas fuentes naturales, eran modificados o no modificados según 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.

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.

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.

Las mediciones de pH, tanto en las muestras con anterioridad o 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.

Salvo en los casos en que se especifique un dextrinizador u horno convencional, las muestras de prueba fueron deshidratadas y tratadas con calor en un reactor de lecho fluidizado, modelo número FDR-100, fabricado por Proceadyne Corporation de New Brunswick, New Jersey. El área en sección transversal del reactor de lecho fluidizado, fue 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 mientras se estaba introduciendo el gas fluidizante. No se observó diferencia en las muestras con el orden de carga. Las muestras fueron llevadas desde la temperatura ambiente, hasta 125°C, hasta que las muestras resultaron anhidras, y fueron calentadas adicionalmente hasta las temperaturas de tratamiento especificadas. Cuando la temperatura de tratamiento con calor fue de 160°C, el tiempo para alcanzar esa temperatura fue inferior a tres horas.

ES 2 166 396 T5

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, para su inhibición a las temperaturas y los tiempos indicados en las tablas.

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

Procedimiento Brabender

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 de ácido cítrico, citrato de sodio, y la lechada fue introducida en la misma copa de un 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:

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

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.

Utilizando los datos de las curvas de Brabender, se determinó que la viscosidad 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 se resistía fuertemente a la gelatinización; (ii) una elevación continua de la viscosidad sin ningún pico de viscosidad, indicando que el almidón estaba fuertemente inhibido y que gelatinizó en una cantidad limitada; (iii) un 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.

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 más alta, los almidones resultaron anhidros o sustancialmente anhidros.

Ejemplo 1

(No conforme a la invención)

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

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. 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 calentó 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.

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 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 oxiclورو 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 hirviendo.

e. La evaluación en frío se llevó a cabo a 25°C.

ES 2 166 396 T5

TABLA II

Evaluación de Brabender del Almidón de Maíz Céreo Granular

	Variables de Proceso			Viscosidad ^b Brabender	
Muestra ^a	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 pueden ser procesados mediante el método de esta invención, para proporcionar un espesante no adhesivo con propiedades similares a los almidones de enlace cruzado químicamente.

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

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 166 396 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

ES 2 166 396 T5

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					
Control de arroz céreo			0	muy denso	cohesivo
1	9,1	9,0	2	muy denso	cohesivo
2	9,1	9,0	3	Denso	lig.-moderadamente cohesivo
3	9,1	9,0	4	Denso	ligeramente cohesivo
4	9,1	9,0	5	mod. 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

	Calentamiento (160 °C)			Evaluación en Frío de Muestra ^b Gelatinizada	
Muestra ^a	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	mod. 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, híbrido V.O., tapioca y arroz céreo, mediante el procedimiento de esta invención. La cantidad de inhibición (carácter espesante, no cohesivo, en dispersión acuosa cocida), se incrementó con el 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 por cocción del Ejemplo 1, Tabla I. Los resultados se muestran en la Tabla V que sigue:

TABLA V

Efecto de la Humedad del Proceso

	Variables de Proceso ^b	Evaluación en Frío de Almidón ^c Gelatinizado	
Muestra ^a Almidón de Maíz Céreo	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.

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.

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.

ES 2 166 396 T5

TABLA VI

Efecto de pH de Proceso Acídico

	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

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.

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.

Ejemplo 4

Harina de Tapioca, Maíz Céreo y Arroz Céreo: Caracterización de Inhibición mediante el Procedimiento de Brabender (no conforme a la invención)

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.

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.

ES 2 166 396 T5

Almidón a un pH inicial de 9,4 – 9,6		Viscosidad de Pico BU	Pico + 10' BU	% de Caída ± 2%
Tapioca	Control	1300	385	70,4
	Inhibido	340	295	13,2
Maíz Céreo	Control	1135	405	94,3
	Inhibido	580	560	3,5
Harina de Arroz Céreo	Control	1140	307	73,1
	Inhibido	500	590	1,7

20 Ejemplo 5

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 min.	Viscosidad Pico (BU)	Pico a 10' (BU)	% de Caída ± 2%
6,0	Control	1135	405	64,3
	0	1058	463	58,4
	30	710	460	35,2
	80	645	445	31
	90	570	440	22,8
	120	560	440	21,4
7,3	150	485	395	18,6
	90	645	500	22,5
	120	580	450	22,4
	150	572	445	22,2
	180	522	427	18,1
8,5	0	980	630	35,7
	30	770	655	14,9
	60	665	615	8,0
	90	625	600	4,0
	120	585	580	0,9
9,5	0	1055	880	16,6

ES 2 166 396 T5

	30	825	800	3,0
	60	705	700	0,7
	90	690	690	0
	120	685	660	0,7

Ejemplo 6

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

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).

Maíz Céreo, pH 9,5 Efectos del Tiempo y de la Temperatura de Calentamiento				
Temperatura de Calentamiento	Tiempo a la Temperatura de Calentamiento	Viscosidad de Pico (BU)	Pico a 10' (BU)	% de Caída ± 2%
Control	Control	1135	405	64,3
110 °C	22 horas	1185	215	18,1
160 °C	0	1055	175	16,6
160 °C	120 min	665	5	0,7
175 °C	0	650	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 min	Curva plana		

Ejemplo 7

Maíz Céreo: Efecto de la Humedad y del pH

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).

ES 2 166 396 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

ES 2 166 396 T5

Ejemplo 8

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

- 5 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.

		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.

Ejemplo 9

Almidón de Patata: Efecto del pH

- 60 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.

- 65 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.

ES 2 166 396 T5

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

		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

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 y 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.

ES 2 166 396 T5

		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%
Control		1030	300			71
Temp. °C	Tiempo min					

ES 2 166 396 T5

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.

Ejemplo 11

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.

ES 2 166 396 T5

		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
	30	1010	950	-	-	6
	60	1030	930	-	-	10
	90	910	890	-	-	2
	120	843	830	-	-	2
	180	800	792	-	-	1

ES 2 166 396 T5

		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

Maíz Céreo Sustituido con Grupos Acetil: Efecto de Esterificación y 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.

ES 2 166 396 T5

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, oxiclорuro de fósforo, una combinación de oxiclорuro 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.

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

Ejemplo 13

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 2 166 396 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.

ES 2 166 396 T5

Ejemplo 14

Maíz Céreo: Ajuste del pH del Almidón en Lecho Fluido mediante rociado de NH_3 en el Gas N_2 Fluidizante

- 5 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
10 de la hidrólisis y promoción de la inhibición.

		Viscosidad en Unidades Brabender			
Maíz Céreo 0,1% de NH_3 en N_2		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 NH_3 en N_2		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

ES 2 166 396 T5

		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

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.

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

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		
160 °C Tiempo (min)	Pico	Pico + 10'	% Caída ± 2%	Pico	Pico + 10'	% Caída ± 2%
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.

	pH natural			pH 9,5		
Maíz Alto en Amilosa	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

Maíz Céreo y Tapioca: Convertido Ácido (no conforme a la invención)

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. Las muestras se les permitió convertirse 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.

	Maíz Céreo			Tapioca		
Almidones Convertidos de Ácido	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

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

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-I). Los ingredientes, en porcentaje en peso, son como siguen:

35	almidón T-I	2,5%
	azúcar	3,0
	sal	0,3
	pimentón	0,2
40	polvo de guindilla	0,2
	canela	0,2
	clavo	0,2
45	puré de tomate	47,4
	cebolla picada	5,3
	salsa inglesa	6,6
	agua	26,2
50	vinagre	7,9
	TOTAL	100

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

Los almidones granulares inhibidos térmicamente, preparados mediante este procedimiento, pueden ser utilizados en productos comestibles 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.

REIVINDICACIONES

1. Una harina o un almidón céreo granular no pre-gelatinizado, inhibido térmicamente, que se prepara mediante:

- (a) deshidratación de una harina o un almidón granular no pre-gelatinizado, hasta un contenido de humedad de menos del 1% en peso, para hacer que el almidón sea anhidro o sustancialmente anhidro, y
- (b) tratamiento con calor de la harina o el almidón anhidro o sustancialmente anhidro, 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 de tratamiento con calor se realizan en un secador o un reactor de lecho fluidizado.

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

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

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

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

6. La harina o el almidón céreo de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 5, en el que la harina o el almidón céreo se eligen en el grupo consistente en maíz céreo híbrido V.O., maíz céreo, arroz céreo, cebada cérea, patata cérea, o sorgo céreo.

7. La harina o el almidón céreo de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, en el que el almidón céreo es un almidón céreo modificado, elegido en el grupo consistente en un almidón céreo convertido, un almidón céreo derivatizado, y un almidón céreo de enlace cruzado químicamente.

8. Un procedimiento para fabricar una harina o almidón granular no pre-gelatinizado, inhibido térmicamente, que comprende las etapas de:

- (a) deshidratar la harina o el almidón granular no pre-gelatinizado, hasta un contenido de humedad menor del 1% en peso, para transformar el almidón en anhidro o sustancialmente anhidro, y
- (b) tratar con calor la harina o el almidón anhidro o sustancialmente anhidro, a una temperatura de 100°C o mayor, durante un período de tiempo suficiente para inhibir la harina o almidón,

en el que las etapas de deshidratación y de tratamiento con calor se realiza en un secador o un reactor de lecho fluidizado.

9. El procedimiento de la reivindicación 8, que comprende además la etapa de elevar el pH de la harina o del almidón granular no gelatinizado hasta un valor neutro o mayor, con anterioridad a las etapas de deshidratación y tratamiento con calor.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el pH es de 7,5-10,5.

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el pH es de 8-9,5.

12. El procedimiento de las reivindicaciones 8, 9, 10 u 11, en el que las etapas de deshidratación y de tratamiento con calor se producen simultáneamente.

13. El procedimiento de las reivindicaciones 8, 9, 10 u 11, en el que la harina o almidón es una harina o un almidón de cereal, raíz, tubérculo, legumbre o fruta.

14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que el almidón se elige en el grupo consistente en plátano, maíz, guisante, patata, boniato, cebada, trigo, arroz, sagú, amaranto, tapioca, sorgo, un almidón céreo, y un almidón que contiene más del 40% de amilosa.

15. El almidón de la reivindicación 14, en el que el almidón céreo es maíz céreo, maíz céreo híbrido V.O., arroz céreo, cebada cérea, patata cérea, o sorgo céreo.

16. El procedimiento de las reivindicaciones 8, 9, 10 u 11, en el que el almidón es un almidón modificado, elegido en el grupo consistente en un almidón convertido, un almidón derivatizado, y un almidón de enlace cruzado químicamente.