



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 249**

51 Int. Cl.:
C08B 31/18 (2006.01)
A23L 1/0522 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04765178 .1**
96 Fecha de presentación : **14.09.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1664126**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Almidón estabilizado de etiquetado limpio con propiedades organolépticas mejoradas.**

30 Prioridad: **15.09.2003 EP 03255749**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.05.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.05.2010

73 Titular/es: **Cargill, Incorporated**
15407 McGinty Road West
Wayzata, Minnesota 55391, US

72 Inventor/es: **Veelaert, Sarah;**
Vanhemelrijck, Jozef, Guido, Roza;
Fonteyn, Dirk;
Veesaert, Roger, Kamiel, Casimir y
Walhout, Elizabeth, Adriana

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 339 249 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).

ES 2 339 249 T3

DESCRIPCIÓN

Almidón estabilizado de etiquetado limpio con propiedades organolépticas mejoradas.

5 La actual invención se refiere a almidones estabilizados desprovistos de impurezas organolépticas, a un procedimiento para prepararlos y a su uso en comestibles, alimentación, productos farmacéuticos y cosméticos.

El almidón se usa en comestibles para contribuir a las propiedades físicas, tales como textura, viscosidad, formación de gel, adhesión, ligazón, retención de humedad, formación de películas y homogeneidad.

10 Es indeseable que el almidón afecte negativamente al sabor, olor o color de los comestibles en los que se usa.

15 El documento EP 0499306 describe el tratamiento con una proteasa con el fin de mejorar las propiedades organolépticas por la eliminación de las proteínas inherentes al gránulo de almidón nativo y/o a los compuestos olorosos que residen en la matriz de proteína del gránulo de almidón nativo. El documento WO 99/00425 describe la eliminación de proteínas ligadas a la superficie e internas con una proteasa.

20 Para aplicaciones a comestibles, especialmente cuando se desean perfiles de viscosidad específicos, los almidones se estabilizan muy frecuentemente por tratamiento con reactivos químicos, dando como resultado almidones modificados como almidones esterificados, eterificados y reticulados.

25 De hecho, el tratamiento del almidón y/o la modificación química del almidón pueden afectar todos a las cualidades sensoriales del almidón, y finalmente, durante tal tratamiento, los productos nuevamente formados pueden afectar a las propiedades organolépticas.

Durante algunos años, ha habido una tendencia a hacer almidones estabilizados sin el uso de reticuladores convencionales.

30 El documento WO 95 04082 se refiere a un almidón estabilizado preparado por deshidratación y calentamiento de un almidón nativo a pH neutro o alcalino. Los almidones obtenidos por tal procedimiento tienen un olor desagradable, típicamente relacionado con el tostado.

35 El documento US 3.607.393 se refiere a un método para preparar almidón útil como una mezcla para albardilla y dicho método comprende el tratamiento con un hipohalito seguido por oxidación con peróxido de hidrógeno.

El documento EP 0 811 633 se refiere a un almidón estabilizado preparado sin el uso de reactivos de reticulación convencionales pero en presencia de cloro activo.

40 El documento US 5.385.608 se refiere a polvos para espolvoreo absorbibles apropiados para aplicaciones médicas y obtenidos tratando almidón con un hipoclorito para eliminar proteína y para oxidar alguno de los grupos hidroxilo. El almidón modificado así obtenido tiene un contenido de proteína menor que alrededor de 0,15% en peso y los grupos hidroxilo se oxidan hasta un nivel desde alrededor de 0,03 hasta alrededor de 0,5% en peso.

45 Actualmente hay necesidad de un procedimiento mejorado en el que se obtenga un almidón más estabilizado desprovisto de impurezas organolépticas.

La actual invención crea tal procedimiento, producto y uso.

50 La actual invención se refiere a un procedimiento para preparar almidones estabilizados y dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a. Tratar almidón con una cantidad eficaz de reactante como el definido en la reivindicación 1, por lo que las impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas se convierten en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente, y
- 55 b. Blanquear dicho almidón e impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente,
- 60 c. Recuperar almidón estabilizado.

La actual invención se refiere a un procedimiento en el que la etapa b) se lleva a cabo con 100-8000 ppm de cloro activo, basadas en sustancia seca de almidón. Además, la actual invención se refiere a un procedimiento en el que la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura desde 5°C-60°C, preferentemente desde 10-55°C. La actual invención se refiere además a un procedimiento en el que la etapa b) se lleva a cabo a pH desde 3 hasta 12, preferiblemente desde 7,5 hasta 11,5, más preferiblemente desde 8,5 hasta 11. Finalmente, el procedimiento se caracteriza porque el blanqueo en la etapa b) se lleva a cabo durante un tiempo de reacción hasta 24 horas.

ES 2 339 249 T3

La actual invención se refiere además a un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:

- 5 a. Tratar almidón que contiene desde 0,2 hasta 0,4% p/p de proteína con una cantidad eficaz de reactante por lo que las impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas se convierten en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente, y
- 10 b. Blanquear dicho almidón e impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente en presencia de desde 500 hasta 4000 ppm de cloro activo, basadas en sustancia seca de almidón, a pH de 8,5 hasta 11, preferiblemente pH de 8,5 hasta 10,5, a una temperatura desde 5 hasta 60°C, preferiblemente desde 10 hasta 55°C, durante un tiempo entre el tiempo de dosificación del cloro activo hasta 24 horas,
- 15 c. Recuperar el almidón estabilizado.

La actual invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:

- 20 a. Tratar almidón que contiene desde 0,25 hasta 0,30% p/p de proteína con una cantidad eficaz de reactante por lo que las impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas se convierten en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente, y
- 25 b. Blanquear dicho almidón e impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente en presencia de desde 1000 hasta 4000 ppm de cloro activo, basadas en sustancia seca de almidón, a pH de 3,0 hasta 11,5, preferiblemente pH desde 9,0 hasta 10,0, a una temperatura desde 10 hasta 55°C, durante un tiempo entre el tiempo de dosificación del cloro activo hasta 24 horas,
- 30 c. Recuperar el almidón estabilizado.

La actual invención se refiere a un procedimiento en el que el tratamiento de la etapa a) se lleva a cabo con un reactante seleccionado del grupo que consiste en proteasas, lipasas, oxidantes libres de cloro, solución alcalina, solución acuosa alcalina, y sus mezclas, preferiblemente proteasa, más preferiblemente una endoproteasa.

35 La actual invención se refiere a un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- 40 a) tratar almidón con una proteasa o una mezcla de proteasas que contiene al menos una endoproteasa, y dicha proteasa o mezcla de proteasas se añade en una cantidad eficaz para convertir las impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente,
- b) blanquear dicho almidón e impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente con cloro activo,
- 45 c) lavar, y
- d) opcionalmente, secar.

50 Además, la actual invención se refiere a almidón estabilizado con estabilidad de la viscosidad mejorada y/o propiedades de fraguado al enfriar mejoradas en comparación con el almidón únicamente tratado con cloro activo. Estos almidones son obtenibles según el procedimiento de la actual invención.

55 La actual invención se refiere a almidón ceroso estabilizado obtenible según el procedimiento de la actual invención con estabilidad de la viscosidad mejorada en comparación con el almidón ceroso blanqueado con cloro activo.

La actual invención se refiere a almidón de maíz regular estabilizado obtenible según el procedimiento de la actual invención con propiedades de fraguado al enfriar mejoradas en comparación con almidón de maíz regular nativo.

60 Adicionalmente, la actual invención se refiere al uso de dicho almidón estabilizado en alimentación, comestibles, productos farmacéuticos y productos cosméticos. Los comestibles se seleccionan del grupo que consiste en salsas, pastas para extender, aderezos, sopas, comestibles preparados, estabilizadores para productos cárnicos, productos de panadería, rellenos y cremas. Los productos farmacéuticos se seleccionan del grupo que consiste en comprimidos y polvos para espolvoreo.

65 Además, la actual invención se refiere a una salsa que contiene desde 1,5% hasta 4% de dicho almidón estabilizado.

La actual invención se refiere además a comprimidos que contienen desde 3% hasta 80% de dicho almidón estabilizado.

Descripción de las figuras

Figura 1: Viscógrafo Brabender (a pH=3) de producto (almidón de maíz ceroso) tratado con proteasa seguido por tratamiento con cloro activo. El producto (A1) tiene estabilidad de la viscosidad mejorada comparada con el almidón tratado con cloro activo (A0=blanqueado).

Figura 2: Viscógrafo Brabender (a pH tal cual) de producto (almidón de maíz regular) tratado con proteasa, lavado, seguido por tratamiento con cloro activo. El producto (D2) tiene propiedades de fraguado mejoradas (es decir, una rápida elevación en la viscosidad cuando se enfría la pasta de almidón).

Descripción detallada

La actual invención se refiere a un procedimiento para preparar almidones estabilizados y dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a. Tratar almidón con una cantidad eficaz de reactante, por lo que las impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas se convierten en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente, y
- b. Blanquear almidón e impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente,
- c. Recuperar almidón estabilizado.

Todos los almidones se pueden usar para preparar los almidones estabilizados. Los almidones se pueden usar como tales (nativos o regulares) o se pueden modificar químicamente antes o después del tratamiento con cloro activo. La fuente nativa puede ser plátano, maíz, guisante, patata, batata, cebada, trigo, arroz, sagú, amaranto, tapioca, sorgo, maíz ceroso, arroz ceroso, cebada cerosa, patata cerosa, sorgo ceroso, almidones que contienen alto contenido de amilosa y los similares.

Preferiblemente, los almidones se seleccionan del grupo que consiste en almidón ceroso, de raíz, de tubérculo y de maíz regular. Los almidones cerosos incluyen, pero no se limitan a, maíz ceroso, arroz ceroso, trigo ceroso, sorgo ceroso, cebada cerosa, patata libre de amilosa y los similares. Además, las referencias a almidón también quieren decir que incluyen almidones que contienen proteína, sea la proteína proteína endógena o proteína añadida de una fuente animal y/o planta, tal como zeína, albúmina, proteína de soja y las similares.

Se sabe que los almidones cerosos, los almidones de raíz o de tubérculo adolecen normalmente de una caída de la viscosidad pronunciada durante un calentamiento prolongado. Por lo tanto, el efecto de la estabilización debido al tratamiento de la presente invención es el más beneficioso en estos casos. El tratamiento con cloro activo tiene ya como resultado una estabilización, como se menciona en el documento EP 0 811 633, pero sorprendentemente el efecto de estabilización es más pronunciado con el tratamiento de la actual invención. Por otra parte, los almidones de cereal, tales como maíz, trigo, sorgo o almidones de leguminosas, tales como guisante liso, judía y los similares, y los almidones con alto contenido de amilosa no muestran caída de la viscosidad cuando se calientan a pH neutro bajo condiciones atmosféricas. No obstante, estos almidones se estabilizan adicionalmente por el tratamiento de la presente invención.

A pesar del hecho de que la intención es sustituir la, a veces difícil de controlar, reacción de reticulación química (por ejemplo, mediante oxiclورو de fósforo, trimetafosfato sódico, anhídrido adípico y los similares) y preparar esencialmente almidones de etiquetado limpio, una combinación con esta clase de modificación puede ser beneficiosa también para la estabilización de la viscosidad mejorada adicional. Cuando la reacción se lleva a cabo en combinación con una modificación química tal como acetilación, hidroxipropilación o n-octenilsuccinilación y las similares, el blanqueo se puede producir antes, durante o después de la reacción de modificación química.

La estabilización adicional es debida al tratamiento con una cantidad eficaz de un reactante, que convierte las impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente. La conversión puede implicar una completa conversión en impurezas no organolépticas. Por otra parte, puede implicar la conversión parcial de impurezas organolépticas y/o precursores en impurezas no organolépticas y la posterior conversión completa de las impurezas organolépticas residuales en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente, por lo cual dichos precursores también se hidrolizan y/o degradan oxidativamente. O puede ser una conversión parcial a impurezas no organolépticas y eliminación parcial de estas impurezas no organolépticas y posterior conversión completa de las impurezas organolépticas y/o precursores residuales a impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente. Cualquier tratamiento alternativo es parte de la actual invención mientras el almidón se libere de las impurezas organolépticas y/o precursores originalmente presentes y las impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente sean al menos parcialmente retenidas con el almidón. Sin entrar en detalles y sin limitarnos nosotros mismos, las impurezas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente residuales contribuyen adicionalmente a la estabilización de los almidones. La conversión de impurezas organolépticas y/o precursores

ES 2 339 249 T3

en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente tiene como resultado un almidón estabilizado con estabilidad de la viscosidad mejorada y/o propiedades de fraguado al enfriar mejoradas. Las impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente residuales no afectan negativamente más a la percepción organoléptica y además la conversión

5 en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente tiene un efecto positivo sobre la estabilidad de la viscosidad y/o las propiedades de fraguado al enfriar del producto de almidón.

Las propiedades organolépticas de estos productos están extremadamente mejoradas en comparación con los almidones estabilizados preparados según el método del documento EP 0 811 633, especialmente está mejorado el olor. La mejora del sabor es menos significativa que la mejora del olor. También se mejora la estabilidad de la viscosidad de estos almidones comparados con los almidones del documento EP 0 811 633.

Mediante la conversión de las impurezas organolépticas y/o sus precursores en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente, el producto de almidón final no afectará negativamente al sabor, olor y/o color del producto comestible, alimentación, producto farmacéutico y/o cosmético terminado.

El procedimiento de la actual invención comprende además la recuperación del almidón estabilizado por lo cual esta etapa de recuperación es una etapa de lavado y/o etapa de secado del almidón estabilizado. Podría incluir además la desactivación del reactante y/o neutralización del cloro activo.

Es esencial para obtener los almidones estabilizados de la actual invención que la etapa a) se produzca antes que la etapa b). Opcionalmente, una etapa de lavado, etapa de neutralización del reactante y/o de secado se lleva a cabo entre la etapa a) y la etapa b). Preferiblemente, la etapa b) es inmediatamente a continuación de la etapa a) sin etapa de lavado intermedia y entonces en efecto de estabilización es el más pronunciado. En la etapa b), el almidón es blanqueado o también tiene lugar el blanqueo de impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente residuales.

La actual invención se refiere a un procedimiento en el que la etapa de blanqueo b) se lleva a cabo con 100-8000 ppm de cloro activo, basadas en sustancia seca de almidón, preferiblemente entre 500-5000 ppm.

El cloro activo se puede obtener se hipoclorito, que se puede usar como hipoclorito sódico, hipoclorito potásico, hipoclorito cálcico o magnésico. El hipoclorito también puede ser sustituido por una combinación de reactantes que sea capaz de formar cloro activo *in situ*, por ejemplo, ácido peracético y/o peróxido de hidrógeno en presencia de exceso (es exceso molar comparado con peróxido de hidrógeno) de iones cloruro.

Además, la actual invención se refiere a un procedimiento en el que la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura desde 5°C-60°C, preferiblemente desde 10-55°C, más preferiblemente desde 20 hasta 55°C. La actual invención se refiere además a un procedimiento en el que la etapa b) se lleva a cabo a pH desde 3 hasta 12, preferiblemente desde 7,5 hasta 11,5, más preferiblemente desde 8,5 hasta 11. Se ve que el tratamiento con cloro activo se puede producir en condiciones ligeramente ácidas, neutras y alcalinas. A un pH mayor que 11,5, la gelatinización se produce más fácilmente y, por lo tanto, las reacciones de blanqueo a pH hasta 11,5 son más eficaces.

Finalmente, el procedimiento se caracteriza porque el blanqueo de la etapa b) se lleva a cabo durante un tiempo entre el tiempo de dosificación del cloro activo hasta 24 horas. El blanqueo se puede finalizar realmente después de la adición completa del cloro activo, de forma que el tiempo de dosificación del cloro activo sea el tiempo de reacción efectivo de la etapa de blanqueo. El tiempo de dosificación puede depender de otros factores, tal como, por ejemplo, la exotermicidad de la reacción, etc. El tiempo de reacción máximo para la etapa de blanqueo es 24 horas. Es obvio que otros parámetros, tal como el contenido de cloro activo (en ppm), la temperatura y el pH de reacción y su combinación tendrán un efecto sobre la duración del tiempo de reacción. Además, la materia prima, tal como el tipo de almidón y/o el contenido de proteína, pueden tener un efecto adicional sobre la selección de la combinación apropiada de los parámetros de reacción de la etapa de blanqueo.

La actual invención se refiere además a un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- a. Tratar almidón que contiene desde 0,2 hasta 0,4% p/p de proteína con una cantidad eficaz de reactante por lo que las impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas se convierten en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente, y
- b. Blanquear dicho almidón e impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente en presencia de desde 500 hasta 4000 ppm de cloro activo, basadas en sustancia seca de almidón, a pH de 8,5 hasta 11, preferiblemente pH de 8,5 hasta 10,5, a una temperatura desde 5 hasta 60°C, preferiblemente desde 10 hasta 55°C, durante un tiempo entre el tiempo de dosificación del cloro activo hasta 24 horas,
- c. Recuperar almidón estabilizado.

ES 2 339 249 T3

El almidón que contiene desde 0,2 hasta 0,4% p/p de proteína es un ejemplo típico de los almidones de cereal. En una realización típica para obtener almidones de cereal estabilizados, se aplican los siguientes parámetros de procedimiento para la etapa de blanqueo: 500-4000 ppm de cloro activo, a pH 3,0-11,5, preferiblemente 8,5-10,5, a una temperatura desde 5-60°C, preferiblemente desde 10-55°C, y el tiempo de reacción se finaliza instantáneamente, es decir, es posible un tiempo de reacción tan corto como el tiempo de dosificación del cloro activo. El tiempo de reacción no debería ser más largo que 24 horas. A un pH de 11,5 se podría producir hinchamiento de los gránulos de almidón, y en definitiva tienen que añadirse sales que inhiben el hinchamiento.

En una realización más típica con almidón de trigo o de maíz regular, se deja que el pH de la etapa de blanqueo esté entre 4 y 10,5, y aún se obtienen almidones estabilizados mientras se apliquen los parámetros de procedimiento previamente mencionados respecto de la temperatura de reacción, contenido de cloro activo y tiempo de reacción.

Lo más preferiblemente, el efecto estabilizador es el más pronunciado cuando la etapa de blanqueo se lleva a cabo en presencia de 4000 ppm de Cl a pH 11.

La actual invención se refiere además a un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- a. Tratar almidón que contiene desde 0,25 hasta 0,30% p/p de proteína con una cantidad eficaz de reactante por lo que las impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas se convierten en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente, y
- b. Blanquear dicho almidón e impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente en presencia de desde 1000 hasta 4000 ppm de cloro activo, basadas en sustancia seca de almidón, a pH de 8,5 hasta 11, preferiblemente pH desde 9,0 hasta 10,0, a una temperatura desde 10 hasta 55°C, durante un tiempo entre el tiempo de adición del cloro activo hasta 24 horas,
- c. Recuperar almidón estabilizado.

El almidón ceroso es un ejemplo típico de un almidón que contiene desde 0,25 hasta 0,30% p/p de proteína. En una realización preferida que usa como materia prima almidón ceroso que contiene desde 0,25 hasta 0,30% p/p de proteína, los almidones estabilizados se obtienen aplicando en la etapa de blanqueo 2000 ppm de cloro activo a pH 10, o con 3000-4000 ppm de cloro activo a pH 9.

En ejemplos donde el contenido de proteína de los almidones es menor que 0,2% p/p, tal como para los almidones de tubérculo, puede ser necesario reducir en la etapa de blanqueo del procedimiento la cantidad de cloro activo hasta valores tan bajos como 100 ppm de cloro activo y aún se observa el efecto de estabilización como el descrito en la actual invención.

En ejemplos en los que el contenido de proteína del almidón sea mayor que 0,4% p/p, es posible aumentar en la etapa de blanqueo la concentración de cloro activo hasta 8000 ppm de cloro activo, preferiblemente 6000 ppm de cloro activo y aún no se observa pérdida hidrolítica del almidón.

Los almidones que contienen estos altos niveles de proteínas se pueden obtener por lavado menos extenso de la suspensión de almidón durante el procesamiento del almidón o se pueden añadir proteínas a la suspensión de almidón y dichos productos se pueden usar como materia prima (material de partida) del procedimiento actualmente descrito. Usando almidones con estos altos niveles de proteínas, se obtienen almidones estabilizados mediante el procedimiento de la actual invención. Este efecto es incluso más pronunciado cuando se añaden proteínas no solubles en agua (=proteínas insolubles).

La actual invención también implica la adaptación de la concentración de cloro activo (contenido en ppm sobre sustancia seca de almidón) en la etapa de blanqueo según la presencia de otros compuestos no almidonados que sean capaces de reaccionar con cloro activo. Ejemplos de estos compuestos no almidonados son lípidos, pentosanos, polisacáridos sin almidón, agentes reductores como SO₂, y los similares.

La actual invención se refiere a un procedimiento en el que el tratamiento de la etapa a) se lleva a cabo con un reactante seleccionado del grupo que consiste en proteasas, lipasas, oxidantes libres de cloro, solución alcalina, solución acuosa alcalina, y sus mezclas, preferiblemente proteasa, lo más preferiblemente endoproteasa.

Ejemplos típicos de oxidantes libres de cloro son peróxido de hidrógeno, ácido peracético, persulfato amónico, permanganato potásico, y los similares.

Cuando se hace referencia a mezclas de estos tipos de reactantes, se quiere decir que estos reactantes se hacen reaccionar o en una sola etapa o en etapas sucesivas, que implican opcionalmente etapas de lavado, neutralización y/o secado entre medio.

ES 2 339 249 T3

Sin limitarnos nosotros mismos a una explicación de los resultados observados, es posible que las proteínas residuales puedan reaccionar con el cloro activo y opcionalmente se formen cloraminas orgánicas. La proteasa puede reducir el peso molecular de las proteínas y se forman oligopéptidos. Opcionalmente, estos oligopéptidos reaccionan adicionalmente con cloro activo.

Teniendo antes del tratamiento con cloro activo un tratamiento con proteasa o una mezcla de proteasas, estas cloraminas opcionalmente formadas se pueden convertir en moléculas más pequeñas, que se pueden eliminar por lavado más fácilmente y no contribuyen más al mal olor (piscina) e impurezas organolépticas, y/o se puede producir la reticulación con almidón.

La actual invención se refiere a un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- a) tratar almidón con una proteasa o una mezcla de proteasas que contenga al menos una endoproteasa, y dicha proteasa se añade en una cantidad eficaz para convertir las impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente,
- b) hacer reaccionar almidón e impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente con cloro activo,
- c) lavar, y
- d) opcionalmente, secar.

La proteasa o mezcla de proteasas se añade en una cantidad eficaz para convertir las impurezas organolépticas y/o sus precursores en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente.

La cantidad eficaz del reactante, tal como proteasa o mezcla de proteasas, depende de factores tales como el contenido original de proteínas en el almidón aplicado como material de partida, la adición opcional de proteínas, el efecto esperado de porcentaje de estabilización en el producto final del procedimiento actualmente descrito. Además, la cantidad eficaz también depende del tiempo de reacción aplicado durante el tratamiento de la etapa a). La cantidad eficaz aumenta cuando se reduce el tiempo de reacción, por ejemplo, 0,1% de solución comercial de proteasa se añade sobre sustancia seca de almidón cuando reaccionan durante 1 hora, mientras que la cantidad se aumenta hasta 0,15% cuando el tiempo de reacción es sólo de 30 minutos.

Los parámetros de reacción tales como el pH y la temperatura dependen del tipo de proteasa. Preferiblemente, la proteasa o la mezcla de proteasas se selecciona de forma que los parámetros de reacción sean similares a los parámetros de reacción del blanqueo de la etapa b). La ventaja de esta selección tiene como resultado un procedimiento menos caro y menos consumidor de tiempo. Realmente, la temperatura del tratamiento en la etapa a) debería estar siempre por debajo de la temperatura de gelatinización del almidón aplicado como material de partida.

La desactivación del reactante, preferiblemente la proteasa y/o la mezcla de proteasas, se puede conseguir reduciendo el pH, preferiblemente por debajo de 4, y/o aumentando la temperatura, o por la adición de compuestos tales como los necesarios para la neutralización del cloro activo. El aumento de la temperatura tiene que ser controlado con el fin de evitar la gelatinización del almidón. La desactivación de la proteasa se puede llevar a cabo directamente después de la etapa a) o después del blanqueo de la etapa b). Se prefiere la última opción puesto que este procedimiento evita demasiados cambios de pH. Puede incluir además el ajuste del pH del producto final. Preferiblemente, el pH se ajusta hasta 5,5.

El lavado se puede hacer usando equipamiento convencional como hidrociclones, centrifugas o filtros de presión.

Opcionalmente, el producto se seca en un secador "flash", secador de anillo, secador por pulverización, secador de cinta o los similares.

La neutralización del cloro activo, si se necesita, se puede llevar a cabo mezclando un compuesto de neutralización apropiado, tal como, por ejemplo, metabisulfito sódico, bisulfito sódico, sulfito sódico, bisulfito potásico, sulfito potásico, dióxido de azufre gas, o los similares, en cantidad suficiente para alcanzar un valor de cloro no detectable.

El efecto de tratamiento con proteasa antes del blanqueo es una reducida caída de la viscosidad del almidón cuando se calienta en agua a 95°C.

Se sabe que el blanqueo a ciertas concentraciones de hipoclorito y niveles de pH mejora la estabilidad de la viscosidad a 95°C, como se describe en el documento EP 0 811 633. Sorprendentemente, el efecto de estabilización es más pronunciado cuando el blanqueo está precedido por un tratamiento con proteasa, preferiblemente endoproteasa. El beneficio adicional de este tratamiento con proteasa es una mejora de las propiedades organolépticas, tal como el perfil de olor.

ES 2 339 249 T3

Mejorar el perfil de sabor es un prerrequisito para elegir una proteasa que no tenga como resultado la formación de péptidos amargos. Se han diseñado varias mezclas de proteasas por lo productores de enzimas para reducir el amargor de los hidrolizados de proteína (por ejemplo, Protamex y Flavourzyme de Novozymes). La mayoría de estas mezclas de proteasas son mezclas de endoproteasas y exopeptidasas.

5

Además, la actual invención se refiere a almidón estabilizado obtenible según el procedimiento de la actual invención con estabilidad de la viscosidad mejorada y/o propiedades de fraguado al enfriar mejoradas en comparación con el almidón únicamente tratado con cloro activo.

10 La actual invención se refiere preferiblemente a almidón ceroso estabilizado obtenible según el procedimiento de la actual invención con estabilidad de la viscosidad mejorada en comparación con almidón ceroso blanqueado con cloro activo, mientras se aplica almidón ceroso como material de partida.

15 La actual invención se refiere además a almidón de maíz regular estabilizado obtenible según el procedimiento de la actual invención con propiedades de fraguado al enfriar mejoradas en comparación con almidón de maíz regular nativo.

20 Sorprendentemente, se observa que teniendo estas impurezas organolépticas y/o sus precursores alteradas y/o convertidas antes del tratamiento con cloro activo, e incluyendo opcionalmente una etapa de lavado intermedia, se mejoran la estabilidad de la viscosidad de estos almidones y/o las propiedades de fraguado al enfriar. En particular, la estabilidad de la viscosidad se mejora a alta temperatura y/o en condiciones ácidas y/o en condiciones de cizallamiento.

25 Estos productos se pueden caracterizar adicionalmente por su caída de la viscosidad, según la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de caída de la viscosidad} = 100 * (\text{UB } 95^{\circ}\text{C} - \text{UB } 30' \text{ } 95^{\circ}\text{C}) / \text{UB } 95^{\circ}\text{C}$$

25

en la que:

30

UB 95°C = la viscosidad medida en unidades Brabender al comienzo del periodo de mantenimiento a 95°C, y UB 30' 95°C = la viscosidad en unidades Brabender medida al final del periodo de mantenimiento a 95°C (=30 minutos más tarde).

35 Como se mencionó anteriormente, el conjunto de condiciones de reacción, específicamente de la etapa de blanqueo, y consecuentemente la reducción resultante en la caída de la viscosidad depende del tipo y la pureza del almidón. Si para cierto tipo de almidón se observa una reducida caída de la viscosidad aplicando ciertos parámetros de la reacción de blanqueo, se encuentra que aplicando el procedimiento de la actual invención (=incluyendo la etapa a)), tal tratamiento con una proteasa o una mezcla de proteasas, preferiblemente una endoproteasa o una mezcla de proteasas que contenga una proteasa, se mejora el olor del almidón blanqueado y se aumenta adicionalmente la estabilización de la viscosidad. Esto se observa i.a. durante el periodo de mantenimiento de 30' a 95°C mediante una curva de viscosidad ascendente en el gráfico de Brabender.

40

45 Blanqueando almidones de maíz ceroso la caída de la viscosidad a pH de 5,5 se puede reducir típicamente hasta valores de 0-5%. Sorprendentemente, se encuentra que aplicando el procedimiento de la actual invención, tal como teniendo en la etapa a) el tratamiento con una proteasa o una mezcla de proteasas, preferiblemente una endoproteasa o una mezcla de proteasas que contenga una endoproteasa, se observa una curva de viscosidad ascendente con un aumento de viscosidad desde 0-25%, preferiblemente 6-20%, más preferiblemente 8-20%, durante el tiempo de mantenimiento a 95°C (valor de la caída de la viscosidad negativo).

50

55 En una realización típica, las impurezas organolépticas y/o los precursores se convierten en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente usando como reactante una proteasa, preferiblemente una endoproteasa, seguida inmediatamente por el tratamiento con cloro activo, sin una etapa de lavado intermedia. Este procedimiento permite la conversión de impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente y la estabilización de la viscosidad es extremadamente pronunciada. Una etapa de lavado intermedia mejora adicionalmente la eliminación de impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas.

60 En una realización más típica, el efecto de la estabilización se observa usando en la etapa a) del actual procedimiento los siguientes parámetros de reacción: pH es 8, temperatura es 50°C y la proteasa se añade en una cantidad de 0,5 g (que contiene 2,4 unidades proteolíticas AU/g) a 500 g de sustancia seca de almidón y el tiempo de reacción es 1 hora. Se añade hipoclorito y el pH se ajusta hasta 9 a 30°C. La etapa de blanqueo continúa durante 1 hora y el cloro activo se neutraliza con piro sulfito sódico. Más adelante, la proteasa se desactiva reduciendo el pH hasta 3. La suspensión se neutraliza hasta pH 5,5 después de 30 minutos y el producto se filtra, se lava y se seca en un lecho fluido. El producto resultante tiene una cantidad considerablemente menor de ácidos y aldehídos orgánicos lo cual mejora las propiedades organolépticas.

65

ES 2 339 249 T3

El contenido de proteína residual también es considerablemente menor y la estabilización mejorada se demuestra por una curva de viscosidad ascendente en el perfil de Brabender.

Adicionalmente, la actual invención se refiere al uso de dicho almidón estabilizado en alimentación, comestibles, productos farmacéuticos y productos cosméticos.

El almidón estabilizado que no adolece de ninguna percepción organoléptica negativa tal como mal olor, por ejemplo, olor a piscina, y caracterizado además por estabilizada de la viscosidad mejorada y/o propiedades de fraguado al enfriar mejoradas, es particularmente apropiado para uso en salsas, pastas para extender, aderezos, sopas, comida preparada, estabilizador para productos cárnicos, productos de panadería, rellenos y cremas.

Dicho producto se usa además en productos farmacéuticos, entre los cuales están los comprimidos y los polvos para espolvoreo.

Además, la actual invención se refiere a una salsa que contiene desde 1,5% hasta 4% de dicho almidón estabilizado o almidón ceroso estabilizado.

Una salsa que contiene el almidón estabilizado de la actual invención, preferiblemente almidón ceroso estabilizado, tiene un aspecto de textura buena y espesa, brillante y suave. Su sabor está sin ningún sabor desagradable y la sensación en boca es buena. Además, muestra excelente estabilidad a la congelación/descongelación y no se observa pérdida de estructura de sinéresis.

La actual invención se refiere además a comprimidos que contienen desde 3% hasta 80% de dicho almidón estabilizado o almidón ceroso estabilizado.

La actual invención tiene las siguientes ventajas:

- el producto de almidón no afecta negativamente al sabor, olor y/o color
- proporciona almidón estabilizado con alta estabilidad de la viscosidad y/o altas y rápidas propiedades de fraguado al enfriar, preferiblemente almidones cerosos estabilizados con alta estabilidad de la viscosidad y almidones regulares con propiedades de fraguado al enfriar mejoradas,
- permite el uso universal en alimentación, comestibles y productos farmacéuticos y cosméticos,
- permite el etiquetado limpio, sin uso de reactivos químicos que se usan convencionalmente para la modificación del almidón.

La actual invención se ilustra adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos:

Métodos analíticos

Evaluación sensorial - Evaluación del olor

Se pesaron almidones (4 g) y se añadió agua Evian™ hasta que se alcanzó un peso total de 100 g en botellas Duran de 250 ml. Los almidones se convirtieron en pasta calentando las botellas cerradas en un baño de agua a 95°C bajo una agitación suave. Después de 30 minutos, se enfriaron las botellas hasta 50°C. La evaluación sensorial de series de cuatro muestras máximo se hizo mediante un panel de degustación oliendo las pastas a 50°C.

GC-MS

El objetivo de este método fue hacer comparaciones relativas de ácidos, aldehídos y cetonas basadas en áreas de pico relativas, comparando muestras bajo condiciones exactamente iguales.

Se pesaron 2 gramos de muestra de almidón en el contenedor de muestras y se añadieron 10 ml de agua Evans™. La inyección se hizo mediante purga y trampa con criocentración a 130°C. Los compuestos se separaron en un cromatógrafo de gases y se detectaron mediante espectrometría de masas (GC-MS). El GC-MS se calibró con un gas de calibración (Heptacosano).

65

ES 2 339 249 T3

Condiciones de purga y trampa

5	Modelo de purga y trampa:	Tekmar 3000
	Trampa:	Vocarb 3000
	Tiempo de pre-purga:	3 minutos
10	Tiempo de precalentamiento:	5 minutos
	Tiempo de purga:	11 minutos
	Tiempo de secado de purga:	3 minutos
15	Precalentamiento de desorción:	250°C
	Tiempo de desorción.:	2 minutos
20	Temperatura de desorción:	260°C
	Tiempo de cocción:	10 minutos
	Temperatura de cocción:	280°C
25	Temperatura de tubería:	150°C
	Temperatura de válvula:	150°C
30	Temperatura "mount":	60°C
	Temperatura de MCS:	40°C
	Calentador de la muestra:	Desconectado
35	Modelo de trampa fría:	MFA 815
	Temp. de crioconcentración:	-130°C
40	Temperatura final:	190°C

45 *Condiciones del GC*

Modelo de GC: GC 8000 Interscience

50

Columna

55	Fase:	DB VRX
	Grosor de la película:	1,8 µm
	Longitud de la columna:	60 metros
60	Diámetro interno:	0,32 mm
	N° del suministrador:	123-1564

65

ES 2 339 249 T3

Programa de temperatura

5	Temperatura inicial:	40°C
	Tiempo inicial:	5 minutos
	Velocidad:	5°C/minuto
10	Temperatura final:	250°C
	Tiempo final:	2 minutos

15 *Condiciones del MS*

	Modelo de MS:	MD 800
20	Modo de ionización:	EI +
	Barrido completo:	masa 28 hasta 450
	Tiempo de barrido:	0,5 segundos
25	Retardos de interbarrido:	0,05 segundos
	Multiplicador:	350 V

30

Contenido de proteína

35 El contenido de proteína de las muestras de almidón se midió según el método de Kjeldahl en un sistema de Kjeltec Auto 1035 Analyser/1038 Sampler. Se pesaron 2,5 g de almidón sobre un papel de pesada y ambos, el papel y el almidón, se transfirieron al tubo de Kjeldahl. Al tubo se añadió un comprimido de catalizador (Kjeltabs CT/5, Foss Cat. N° 1527 0010) y 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Como testigo se usó un tubo que contenía un comprimido de catalizador, un papel de pesada y ácido sulfúrico.

40 Los tubos se colocaron en el bloque digestor precalentado hasta 420°C. La digestión se dejó seguir durante 1 hora y 40 minutos. Después del enfriamiento, los tubos se colocaron en la unidad de destilación. A cada tubo se añadieron 65 ml de agua y 80 ml de NaOH (conc. min. 32%, Merck 1.05590.9025). Se inició la destilación de vapor y el amoníaco se recogió en 35 ml de solución de ácido bórico (1%). La solución de ácido bórico se preparó disolviendo 50 g de ácido bórico en 5 l de agua destilada, seguido por la adición de 50 ml de solución de verde de bromocresol (50 mg en 50 ml de metanol), 35 ml de solución de rojo de metilo (50 mg en 50 ml de metanol) y 1,5 ml de NaOH 1 N. El destilado recogido en la solución de ácido bórico se valoró con HCl 0,1 N hasta que cambió el color del indicador.

50 El contenido de nitrógeno se calculó como sigue:

$$\% \text{ de N es sólidos secos} = 0,14 (\text{ml de HCl de la muestra} - \text{ml de HCl del testigo}) / \text{gramos de muestra seca.}$$

55 Para calcular el contenido de proteína (% sobre sólidos secos) se multiplicó el contenido de nitrógeno por 6,25.

Viscosidades Brabender

60 Las viscosidades Brabender se midieron en un Brabender Viskograph-E a una concentración de 5,5% de sustancia seca tanto en agua desmineralizada para la medida del perfil de Brabender a pH tal cual como a pH 3 en un tampón de citrato/ácido clorhídrico (Merck 1.09883 Titrisol®) para la medida del perfil bajo condiciones ácidas. El programa de temperatura comenzó a 50°C, seguido por un aumento desde 50°C hasta 95°C a una velocidad de 1,5°C/minuto. Después de un tiempo de mantenimiento de 30 minutos a 95°C, se comenzó el enfriamiento a la misma velocidad hasta una temperatura de 50°C.

65

ES 2 339 249 T3

Ejemplo 1

500 g (calculados sobre base seca) de almidón de maíz ceroso se suspendieron en agua desmineralizada a una concentración de 21,5 Bé y la suspensión se calentó en un reactor de vidrio encamisado hasta 50°C. El pH de la suspensión se ajustó hasta 8 con NaOH 1 N.

Se añadieron 0,5 g de proteasa Alcalasa (2,4 L Food Grade) (2,4 unidades proteolíticas AU/g, Novozymes). El pH se mantuvo constante en 8 usando NaOH 1 N durante 1 hora a 50°C bajo agitación continua. Después de 1 hora, la temperatura se redujo hasta 30°C. Se añadió goteando una cantidad de 14,84 g de solución de hipoclorito con un contenido de cloro activo de 164,4 g/l. Esto produjo un aumento del pH hasta 9,3. El pH se ajustó hasta 9 por la adición de HCl 1 N. La reacción se dejó seguir durante 1 hora a pH 9 y 30°C bajo agitación continua y adición de NaOH 1 N.

Después, se neutralizaron los oxidantes residuales por adición de 7 g de una solución acuosa al 10% de piro-sulfito sódico recién preparada.

Después de 15 minutos, la suspensión se neutralizó con HCl 1 N hasta pH 3 para la desactivación de la Alcalasa residual. Después de 30 minutos a 30°C, la suspensión se neutralizó con NaOH 1 N hasta pH 5,5 y se filtró sobre un filtro de Büchner bajo vacío. La torta filtrada se resuspendió en 850 g de agua desmineralizada y se filtró sobre un filtro de Büchner bajo vacío. Esta etapa de lavado se repitió dos veces. La torta de filtro resultante, obtenida después de tres etapas de lavado, se secó en lecho fluido durante 10 minutos a 70°C.

El olor de este almidón se evaluó mediante un panel de degustación en comparación con un producto de control tratado con cloro activo bajo las mismas condiciones pero sin el pretratamiento con proteasa. En la Tabla 1 se presenta una síntesis de los resultados.

TABLA 1

Almidones de maíz ceroso blanqueados con 0,4% de Cl a pH 9					
Producto	Evaluación de olor	Resultados de GC-MS (expresados como área/1000)		Proteína (% sobre sustancia seca)	Caída de la viscosidad (pH tal cual)
		Ácidos totales	Aldehídos totales		
A0: Control (sin proteasa)	Olor a piscina	4111	34464	0,127	5%
A1: proteasa-blanqueo	Olor aceptable	731	11629	0,062	-8% (curva ascendente)

El tratamiento con Alcalasa antes del blanqueo mejora claramente el olor del almidón blanqueado como se evaluó mediante ensayo ciego. La eliminación de los compuestos del mal olor típicos también se demuestra por los análisis por GC-MS. La cantidad total de ácidos orgánicos y aldehídos orgánicos en las muestras es considerablemente más baja para la muestra tratada con Alcalasa. Esta reducción se observó, por ejemplo, para ácido acético, (iso)valeraldehído, 2-metilbutanal, pentanal, hexanal, 2-heptenal, 2,4-decadienal y 2-heptanona.

También el contenido de proteína fue significativamente menor, lo cual enfatiza más la mayor pureza de la muestra.

Además de la mejora del olor, la muestra preparada según este concepto (A1, tratamiento con proteasa seguido por blanqueo) tiene una viscosidad mucho mejor estabilizada en comparación con la muestra de control. La estabilización mejorada se demuestra por una curva de viscosidad ascendente en el perfil de Brabender registrado a pH tal cual (valor de caída de la viscosidad negativo en la Tabla 1) y la menor caída de viscosidad cuando se registra el perfil de Brabender bajo condiciones ácidas (véase la Figura 1).

ES 2 339 249 T3

Ejemplo 2

Una solución de almidón de maíz regular que contenía 1 kg de almidón de maíz regular (calculado sobre base seca) se calentó en un reactor de vidrio encamisado hasta 50°C y el pH se ajustó hasta 8 con NaOH 1 N. Se añadió Alcalasa (2,4 L Food Grade) (2,4 unidades proteolíticas AU/g) (Novozymes) en una concentración de solución de enzima comercial al 0,1% en base seca de almidón. La reacción con la enzima se dejó seguir durante 1 hora a pH constante. La suspensión se enfrió y se neutralizó hasta pH 5,5.

La suspensión se escurrió después sobre un filtro de Büchner, la torta del filtro se resuspendió en 3 l de agua y la suspensión se filtró una vez más sobre un filtro de Büchner. Después de la resuspensión, se añadió goteando solución de hipoclorito con un contenido de cloro activo de 160,0 g/l hasta que se alcanzó una concentración de cloro activo de 0,3% sobre base seca de almidón. La dosificación tardó 11 minutos y el pH no se elevó por encima de 8.

Después de un tiempo de reacción de 210 minutos, la suspensión se neutralizó con SO₂ y se añadió un exceso de 400 ppm de SO₂ como solución al 10% de piro sulfito sódico sobre base seca de almidón. Después de 1 hora, se neutralizó el SO₂ residual con peróxido de hidrógeno (30%) y el pH se ajustó hasta 5 por adición de HCl (4M). La suspensión se escurrió sobre un filtro de Büchner y se resuspendió en 3 l de agua desmineralizada. La suspensión se escurrió una vez más sobre un filtro de Büchner y se secó en lecho fluido a 70°C.

Los resultados se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

25

Producto	% total de proteínas	Proteína soluble (%)
Maíz nativo regular	0,42	0,045
Tratamiento con proteasa	0,25	0,040

30

Según la evaluación sensorial, el producto tiene una percepción organoléptica aceptable, especialmente el olor está significativamente mejorado.

35

La viscosidad Brabender se muestra en la Figura 2.

40 Ejemplo 3

Los siguientes ejemplos se prepararon según el siguiente procedimiento y aplicando las condiciones como las listadas en la Tabla 3.

500 g (calculados sobre base seca) de almidón de maíz ceroso con un contenido de proteína de 0,296% se suspendieron en agua desmineralizada a una concentración de 21,5 Bé y la suspensión se calentó en un reactor de vidrio encamisado hasta 30°C.

50 *Tratamiento con proteasa*

El pH de la suspensión se ajustó hasta 8 con NaOH 1 N y se añadieron 0,5 g de Alcalasa 2,4 L FG (Novozymes). El pH se mantuvo constante en 8 usando NaOH 1 N durante 1 hora a 50°C bajo agitación continua. La suspensión se enfrió hasta 30°C.

55

Lavados intermedios

El pH se redujo hasta 3 añadiendo HCl 1 N. Después de 30 minutos, la suspensión se neutralizó con NaOH 1 N hasta pH 5,5 y se filtró sobre un filtro de Büchner bajo vacío. La torta del filtro se resuspendió en 850 g de agua desmineralizada y se filtró sobre un filtro de Büchner bajo vacío. Esta etapa de lavado se repitió dos veces. La torta del filtro resultante, obtenida después de tres etapas de lavado, se secó en lecho fluido durante 10 minutos a 70°C.

El contenido de proteína de este material fue 0,082% sobre base seca de almidón.

65

450 g (calculados sobre base seca) del material secado se resuspendieron en agua desmineralizada a una concentración de 21,5 Bé y la suspensión se calentó en un reactor de vidrio encamisado hasta 30°C.

ES 2 339 249 T3

Blanqueo

Se añadió goteando una cantidad de solución de hipoclorito correspondiente al contenido de cloro activo listado en la Tabla 3. El pH se ajustó al pH de la reacción (listado en la Tabla 3) añadiendo NaOH 1 N. Para la preparación de la muestra C4 y la muestra C9 se añadió Na₂SO₄ al 10% (sobre base seca de almidón) antes de comenzar la adición de hipoclorito.

La reacción se dejó seguir durante 1 hora a 30°C bajo agitación continua y adición de NaOH 1 N.

Después, los oxidantes residuales se neutralizaron por adición de una solución acuosa de piro sulfito sódico al 10% recién preparada hasta un contenido de SO₂ final de 400 ppm después de la neutralización.

Después de 15 minutos, la suspensión se neutralizó con HCl 1 N hasta pH 5,5 y se filtró sobre un filtro de Büchner bajo vacío. La torta del filtro se resuspendió en 850 g de agua desmineralizada y se filtró sobre un filtro de Büchner bajo vacío. Esta etapa de lavado se repitió dos veces. La torta del filtro resultante, obtenida después de tres etapas de lavado, se secó en lecho fluido durante 10 minutos a 70°C.

TABLA 3

	Pretratamiento con proteasa	Condiciones de blanqueo		Caída de la viscosidad (%)
		% de Cl (sobre base seca de almidón)	pH	
C1	No	0,2	10	1
C2	Si	0,2	10	-7
C3	Si, seguido por lavado intermedio	0,2	10	13
C4	Si, seguido por lavado intermedio	0,1	12	8
C5	Si	0,1	9	24
C6	Si	0,2	9	5
C7	Si	0,3	9	-2
C8	Si	0,1	10	23
C9	Si	0,4	9	-20

Comparando C1, C2 y C3 se ve que el concepto de pretratamiento con proteasa seguido por blanqueo tiene como resultado la estabilización de la viscosidad significativamente mejorada. La evaluación del olor de estas muestras mostró un fuerte olor a piscina de C1 y un olor aceptable de C2 y C3, que incluso fue percibido como muy neutro para C3.

Un lavado intermedio por lo tanto tiene un efecto beneficioso adicional sobre el perfil de olor, pero la estabilidad que se puede alcanzar no es tan pronunciada. Este menor efecto estabilizador se puede atribuir al reducido contenido de proteína después de la etapa de lavado intermedia.

De los resultados de la Tabla 3, se ve que la estabilización de la viscosidad aumenta al aumentar la concentración de cloro desde 0,1 hasta 0,4%.

El olor de todas las muestras pretratadas con proteasa en la Tabla 2 fue aceptable y el olor a piscina se redujo significativamente comparado con la muestra C1.

ES 2 339 249 T3

Ejemplo 4

Preparación de salsa Bechamel

5 Se usó el producto del ejemplo 1 para preparar salsa Bechamel.

Receta

10	Leche entera	88,3%
	Mantequilla	7,0%
15	Sal	1,2%
	Caseinato sódico	0,5%
	Producto del ejemplo 1	2,5%
20	Satiaxane CX 90 (goma de xantano)	0,5%

25 La salsa se preparó en el reactor de Janke&Kunkle con agitación continua a 200 rpm. La mantequilla se fundió y se añadió caseinato sódico junto con la goma de xantano. El almidón estabilizado (ejemplo 1) se dispersó en la leche y el conjunto se añadió a la mezcla de mantequilla. Toda la salsa se calentó entre 85-95°C durante 5 minutos. Los recipientes se llenaron con la salsa preparada.

Evaluación

30 Después de 1 día de almacenamiento en el frigorífico, la salsa tenía una textura muy buena y espesa y un aspecto brillante y suave.

35 El sabor de la salsa es muy rico, sin ningún sabor desagradable y la sensación en boca es buena.

Estabilidad a congelación/descongelación

40 Se congela la salsa después de la preparación y al día siguiente se deja que la salsa descongele durante 1 día. El ciclo se repite 4 veces.

45 La salsa muestra excelente estabilidad a congelación/descongelación después de 5 ciclos. No se ve pérdida de estructura o sinéresis.

50

55

60

65

70

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar almidones estabilizados, el cual procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a. tratar almidón con una cantidad eficaz de un reactante seleccionado de proteasas, lipasas, peróxido de hidrógeno, oxidantes libres de cloro, solución alcalina, solución acuosa alcalina, y sus mezclas, por lo que las impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas se convierten en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente;
- b. blanquear dicho almidón e impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente; y
- c. recuperar almidón estabilizado.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el blanqueo en la etapa b) se lleva a cabo con 100-8000 ppm de cloro activo basadas en la sustancia seca del almidón.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el blanqueo en la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura desde 5°C hasta 60°C, preferiblemente desde 10°C hasta 55°C.

4. Un procedimiento según o la reivindicación 2 o la reivindicación 3, **caracterizado** porque el blanqueo en la etapa b) se lleva a cabo a pH desde 3 hasta 12, preferiblemente desde 7,5 hasta 11,5, más preferiblemente desde 8,5 hasta 11.

5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado** porque el blanqueo en la etapa b) se lleva a cabo durante un tiempo entre el tiempo de dosificación del cloro activo hasta 24 horas.

6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado** porque el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a. tratar almidón que contiene desde 0,2 hasta 0,4% p/p de proteína con una cantidad eficaz de reactante por lo que las impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas se convierten en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente;
- b. blanquear dicho almidón e impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente en presencia de desde 500 hasta 4000 ppm de cloro activo, basadas en sustancia seca de almidón, a pH de 3,0 hasta 11,5, preferiblemente pH de 8,5 hasta 10,5, a una temperatura desde 5 hasta 60°C, preferiblemente desde 10 hasta 55°C, durante un tiempo entre el tiempo de dosificación del cloro activo hasta 24 horas; y
- c. recuperar almidón estabilizado.

7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado** porque el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a. tratar almidón que contiene desde 0,25 hasta 0,30% p/p de proteína con una cantidad eficaz de reactante por lo que las impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas se convierten en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente;
- b. blanquear dicho almidón e impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente en presencia de desde 1000 hasta 4000 ppm de cloro activo, basadas en sustancia seca de almidón, a pH de 8,5 hasta 11, preferiblemente pH desde 9,0 hasta 10,0, a una temperatura desde 10 hasta 55°C, durante un tiempo entre el tiempo de dosificación del cloro activo hasta 24 horas; y
- c. recuperar almidón estabilizado.

8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a. tratar almidón con una proteasa o una mezcla de proteasas que contiene al menos una endoproteasa, y dicha proteasa o mezcla de proteasas se añade en una cantidad eficaz para convertir las impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas en impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente;

ES 2 339 249 T3

b. hacer reaccionar dicho almidón e impurezas organolépticas y/o precursores de impurezas organolépticas hidrolizadas y/o degradadas oxidativamente con cloro activo; y

c. recuperar almidón estabilizado.

5

9. Almidón estabilizado obtenible según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que tiene estabilidad de la viscosidad mejorada y/o propiedades de fraguado al enfriar mejoradas en comparación con almidón únicamente tratado con cloro activo.

10

10. Almidón ceroso estabilizado obtenible según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que tiene estabilidad de la viscosidad mejorada en comparación con almidón ceroso únicamente tratado con cloro activo.

15

11. Almidón de maíz regular estabilizado obtenible según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que tiene propiedades de fraguado al enfriar mejoradas en comparación con almidón de maíz nativo.

12. Uso de almidón estabilizado según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 en alimentación, comestibles, productos farmacéuticos y productos cosméticos.

20

13. Uso según la reivindicación 12, **caracterizado** porque los comestibles se seleccionan de salsas, pastas para extender, aderezos, sopas, comida preparada, estabilizadores para productos cárnicos, productos de panadería, rellenos y cremas.

25

14. Uso según la reivindicación 12, **caracterizado** porque los productos farmacéuticos se seleccionan de comprimidos y polvos para espolvoreo.

15. Una salsa que contiene desde 1,5% hasta 4% de almidón estabilizado según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11.

30

16. Comprimidos que contienen desde 3% hasta 80% de almidón estabilizado según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11.

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

Viscógrafo Brabender
5,5% ss, 350 cmg
pH 3

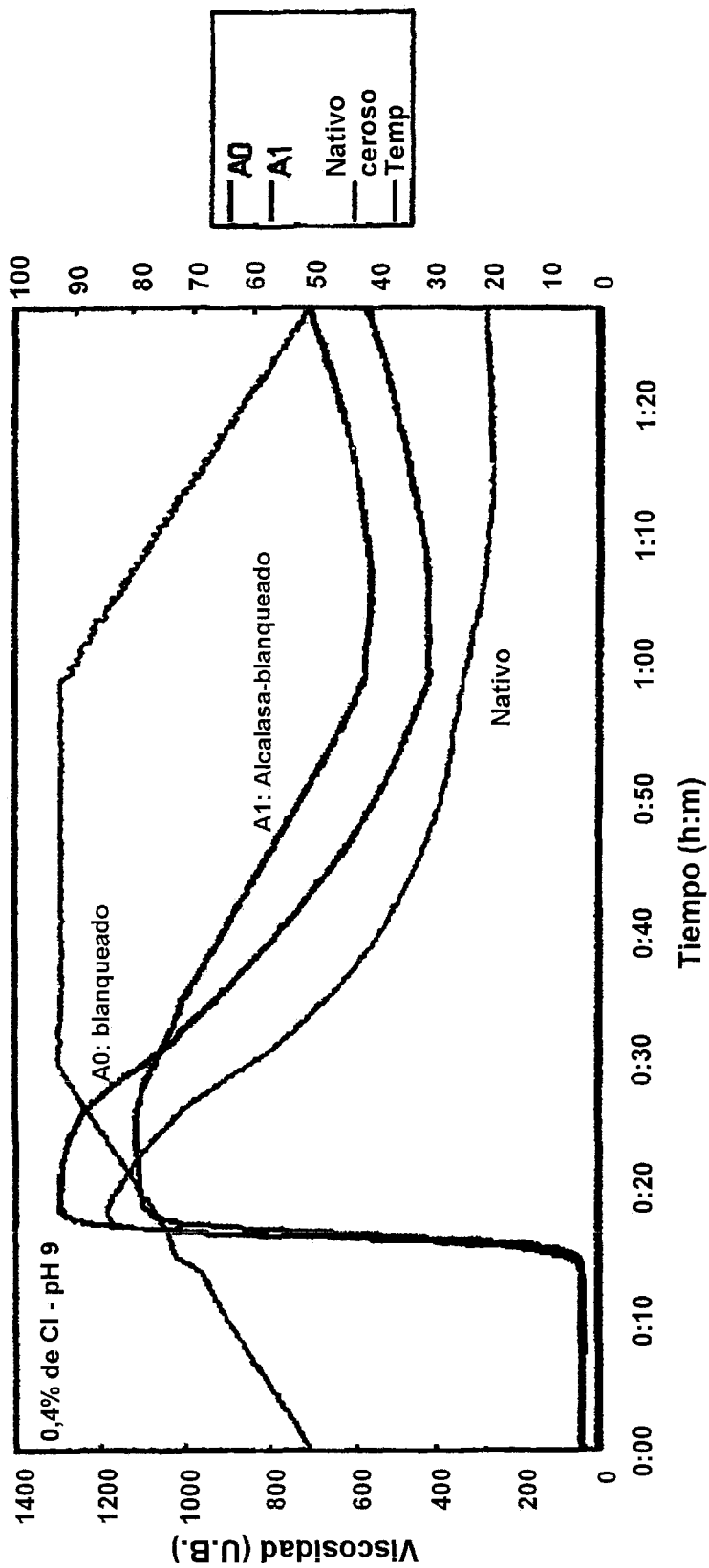


Figura 2

Viscógrafo Brabender
 5,5% de ss, 350 cmg
 pH 5,5

