

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 009 598**

51 Int. Cl.:

A23L 7/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2018** **E 18158078 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2024** **EP 3372092**

54 Título: **Grano inhibido térmicamente**

30 Prioridad:

06.03.2017 US 201715451081

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

27.03.2025

73 Titular/es:

CORN PRODUCTS DEVELOPMENT INC.
(100.00%)

5 Westbrook Corporate Center
Westchester, IL 60154, US

72 Inventor/es:

JIANG, HONGXIN;
LANE, CHRISTOPHER y
SHAH, TARAK

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por la
Oficina Europea de Patentes

ES 3 009 598 T3

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

DESCRIPCIÓN

Grano inhibido térmicamente

5 La presente invención se refiere a harina mejorada inhibida térmicamente y a métodos para fabricarla. Más específicamente, el método deshidrata el grano integral y después calienta el grano a una temperatura suficiente y durante un tiempo suficiente para producir una harina inhibida térmicamente cuando se muele el grano.

10 Se conoce el almidón inhibido térmicamente, pero existe un mercado para la harina inhibida térmicamente. Sin embargo, el proceso para fabricar dichas harinas ha resultado problemático. La harina contiene proteínas y grasas, además del almidón. Se sabe que las grasas se oxidan con el tiempo produciendo como producto principal el hexanal, que produce sabores desagradables en la harina. Los solicitantes, además, descubrieron que las altas temperaturas y los largos tiempos de calentamiento necesarios para inhibir térmicamente la harina, por sí mismos, oxidan los lípidos. De manera que las harinas inhibidas térmicamente tienen un contenido de hexanal más alto que el de las harinas no inhibidas térmicamente, incluso inmediatamente después de la molienda.

15 En el presente documento se describe un método para inhibir térmicamente harina que tiene un contenido de hexanal reducido, tanto inicialmente como a lo largo del tiempo, en comparación con las harinas inhibidas térmicamente del estado de la técnica. El método aplica un tratamiento térmico al grano integral antes de la molienda. En algunas realizaciones, el método comprende deshidratar el grano de manera que el contenido de humedad del grano sea inferior a aproximadamente el 5 % del peso total del grano. La etapa de deshidratación se producirá a una temperatura de entre aproximadamente 80 °C y aproximadamente 100 °C durante entre aproximadamente 1 hora y aproximadamente 24 horas. Después, el grano se trata térmicamente a una segunda temperatura de entre aproximadamente 120 °C y aproximadamente 180 °C durante entre aproximadamente 1 hora y 20 horas. Después, el grano tratado térmicamente deshidratado se muele para fabricar harina de grano integral inhibida térmicamente. En el método, el pH del grano integral se ajusta antes de la deshidratación. Específicamente, el pH se ajusta remojando el grano en una solución ligeramente ácida (es decir, un pH de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 7) a una temperatura de entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 70 °C durante entre 1 y 24 horas. El grano con pH ajustado se seca después a un contenido de humedad inferior a aproximadamente el 12 % (p/p) a aproximadamente 25 55 °C durante entre aproximadamente 1 hora y 12 horas. Después, el grano seco se deshidrata, se trata térmicamente y se muele para fabricar harina de grano integral inhibida térmicamente.

35 La harina de grano integral fabricada según el método descrito se inhibe térmicamente y contiene menos hexanal después de cero días de almacenamiento que la harina que se inhibe térmicamente después de la molienda. En un ejemplo, la harina de grano inhibida térmicamente contiene al menos un 50 % menos de hexanal que la harina inhibida térmicamente después de la molienda después de cero días de almacenamiento. En otras realizaciones, la harina de grano inhibida térmicamente contiene al menos un 60 % menos de hexanal que la harina inhibida térmicamente después de la molienda después de cero días de almacenamiento. La harina fabricada a partir de grano inhibido térmicamente puede contener al menos un 80 % menos de hexanal después de la molienda que la harina inhibida térmicamente después de la molienda después de cero días de almacenamiento. La harina fabricada a partir de grano inhibido térmicamente puede contener aproximadamente un 85 % menos de hexanal después de la molienda que la harina inhibida térmicamente después de la molienda después de cero días de almacenamiento. Esta reducción del hexanal persiste, de manera que la harina de grano inhibida térmicamente puede tener un 50 %, un 60 %, un 80 % o incluso un 85 % menos de hexanal que la harina inhibida térmicamente después de 2 o cuatro semanas de almacenamiento.

45 La harina de grano inhibida térmicamente fabricada mediante el método reivindicado también tiene una vida útil mejorada en comparación con la harina no inhibida térmicamente. Por ejemplo, la harina de grano inhibida térmicamente puede contener al menos aproximadamente un 10 % menos de hexanal después de dos semanas de almacenamiento a temperatura ambiente que la harina de grano integral no inhibida, o al menos aproximadamente un 30 % menos, o aproximadamente un 40 % menos. Las harinas de grano integral inhibidas térmicamente fabricadas mediante los métodos descritos pueden contener al menos aproximadamente un 10 % menos de hexanal después de cuatro semanas de almacenamiento a temperatura ambiente que la harina de grano integral no inhibida, o al menos aproximadamente un 40 % menos, o al menos aproximadamente un 45 % menos, o aproximadamente un 50 % menos.

En el presente documento también se describen productos alimenticios fabricados usando la harina inhibida térmicamente fabricada mediante los métodos descritos.

60 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra los perfiles de viscosidad de la harina de grano inhibida térmicamente tratada térmicamente durante diferentes períodos de tiempo;

65 La Figura 2 ilustra los perfiles de viscosidad de la harina de arroz ceroso no inhibida, la harina de grano inhibida térmicamente fabricada a partir de arroz ceroso y la harina inhibida térmicamente fabricada a partir de arroz ceroso;

La Figura 3 ilustra los perfiles de viscosidad de la harina de maíz ceroso no inhibida y la harina de grano inhibida térmicamente fabricada a partir de maíz ceroso y la harina inhibida térmicamente fabricada a partir de maíz ceroso;

5 La Figura 4 ilustra los perfiles de viscosidad de la harina de maíz ceroso no inhibida con pH ajustado y la harina de grano inhibida térmicamente con pH ajustado fabricada a partir de maíz ceroso y la harina de maíz inhibida térmicamente fabricada a partir de maíz ceroso; y

10 La Figura 5 ilustra los perfiles de viscosidad de la harina de arroz ceroso no inhibida con pH ajustado y la harina de grano inhibida térmicamente con pH ajustado fabricada a partir de arroz ceroso y la harina inhibida térmicamente fabricada a partir de arroz ceroso.

En el presente documento se describen métodos para tratar térmicamente un grano integral que, tras la molienda, produce harina de grano inhibida térmicamente con menos contenido de hexanal que la harina que se inhibe térmicamente después de la molienda. Esta reducción del hexanal persiste en el tiempo y la harina de grano inhibida térmicamente tiene menos contenido de hexanal que la harina inhibida térmicamente después del almacenamiento a temperatura ambiente durante 2 y 4 semanas. La harina de grano inhibida térmicamente también tiene un contenido de hexanal más bajo que la harina de grano integral no inhibida térmicamente después de 0, 2 y 4 semanas después del almacenamiento.

20 Como se usa en el presente documento, la inhibición térmica es un proceso mediante el cual un almidón, o harina o grano de cereal que contiene ese almidón, se calienta a una temperatura por encima de la temperatura de gelatinización del almidón en un ambiente de baja humedad de manera que el almidón no se pregelatinice.

25 Se dice que un almidón o una harina están inhibidos si, cuando se dispersan y/o se cocinan en agua, presentan las propiedades de textura y viscosidad características de un almidón o una harina reticulados químicamente, por ejemplo, un alto grado de estabilidad incluso en condiciones excepcionalmente duras. En particular, las harinas inhibidas térmicamente fabricadas según los métodos descritos no presentan descomposición de la viscosidad de la solución que contiene un 5 % de sólidos después de mantenerse a 95 °C y pH 3 durante 15 minutos.

30 Como se usa en el presente documento, almidón inhibido térmicamente y harina inhibida térmicamente significan, respectivamente, un almidón o una harina que se han inhibido térmicamente después de la molienda.

35 Como se usa en el presente documento, un grano inhibido térmicamente es un grano integral que se inhibe térmicamente antes de la molienda. La harina hecha a partir de dicho grano es harina de grano inhibida térmicamente.

40 Como se usa en el presente documento, un grano nativo es aquel tal como se encuentra en la naturaleza. Los granos nativos adecuados para usar con los métodos descritos son cualquier grano de cereal, incluido, aunque no de forma limitativa, maíz, cebada, trigo, arroz, sorgo, maíz ceroso, arroz ceroso, cebada cerosa, sorgo ceroso, granos de cereales con alto contenido de amilosa y similares.

Como se usa en el presente documento, un grano deshidratado es un grano al que se le ha reducido su nivel de humedad para que sea sustancialmente anhidro o anhidro.

45 Como se usa en el presente documento, un grano integral que se ha deshidratado para que sea sustancialmente anhidro tiene un nivel de humedad inferior al 5 % (p/p).

50 Como se usa en el presente documento, un grano integral que se ha deshidratado para ser anhidro tiene un nivel de humedad inferior al 2 % (p/p).

Pueden fabricarse harinas de grano integral según los diversos métodos descritos en el presente documento. Estos métodos para preparar harina de grano inhibida térmicamente son los definidos en la reivindicación 1 y en las reivindicaciones dependientes de la misma. En consecuencia, en el método, los granos nativos se tratan térmicamente deshidratando primero el grano a una primera temperatura durante un tiempo que sea suficiente para deshidratar el grano. Después, el grano se trata térmicamente a una segunda temperatura durante un tiempo suficiente para que la harina obtenida a partir del grano se inhiba térmicamente. Después, el grano inhibido térmicamente se muele para fabricar harina de grano inhibida térmicamente. En los métodos, el pH del grano se ajusta remojando el grano en una solución tamponada ligeramente ácida, que tiene un pH de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 7, antes de la etapa de deshidratación. Después del remojo, el grano se seca y después se deshidrata y se trata térmicamente para obtener un grano inhibido térmicamente. Después, el grano se muele para fabricar harina inhibida térmicamente.

En general, los tiempos y temperaturas utilizados para inhibir térmicamente el grano dependerán de la cantidad deseada de inhibición del grano. A continuación se describen realizaciones y principios específicos para realizar la invención que describen específicamente la etapa de deshidratación, la etapa de tratamiento térmico y la etapa de remojo opcional.

La etapa de deshidratación reduce el contenido de humedad del grano deshidratado a menos del 5 % (p/p). En una realización, el grano se deshidrata a menos de aproximadamente el 2 %. La deshidratación puede realizarse mediante cualquier método adecuado para deshidratar el grano, por ejemplo, mediante liofilización, secado con disolvente o secado por calor.

En algunas realizaciones, el grano se deshidrata a temperaturas de aproximadamente 100 °C o menos, y más preferiblemente a una temperatura o rango de temperaturas de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 100 °C. La duración de la etapa de deshidratación depende de la cantidad de deshidratación deseada y variará en gran medida en función de la cantidad de secado deseada y la temperatura de la etapa. En algunas realizaciones del método descrito, la etapa de deshidratación puede realizarse durante hasta aproximadamente 24 horas, pero de forma más típica se realizará durante aproximadamente entre 0,5 horas y 1 hora.

En la etapa de tratamiento térmico, el grano deshidratado se calienta para inhibirlo térmicamente. La etapa de tratamiento térmico se realiza a una segunda temperatura durante un tiempo suficiente para que la harina obtenida a partir del grano se inhiba térmicamente. La segunda temperatura es más alta que la primera temperatura. En particular, la segunda temperatura está entre 120 °C y 180 °C, más preferiblemente entre aproximadamente 130 °C y aproximadamente 165 °C. La etapa de calentamiento se realizará durante diversos períodos de tiempo dependiendo de la cantidad de inhibición térmica deseada. En algunas realizaciones, la etapa de calentamiento se realizará durante hasta 20 horas. En algunas realizaciones del método descrito, la etapa de calentamiento se realizará durante entre aproximadamente 1,0 hora y 20 horas. De forma más típica, no más de 6,0 horas. En otras realizaciones, la etapa de calentamiento es de 1, 1,5 o 2,0 horas.

La etapa de remojo se usa para ajustar el pH del grano para que sea ligeramente ácido. La etapa de remojo se realiza a un pH ligeramente ácido, preferiblemente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,5. Pueden usarse ácidos convencionales, tales como ácido clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, carbónico y acético. La solución normalmente se tampona para mantener el pH durante el proceso de remojo. El grano se añade a la solución tamponada, en una relación de aproximadamente 3,0 partes de solución a aproximadamente 1,0 partes de grano.

El grano se remoja durante entre aproximadamente 1 hora y aproximadamente 24 horas a una temperatura de entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 70 °C. Se retira el exceso de solución tampón y el grano se seca hasta un contenido de humedad de aproximadamente el 12 % o menos a una temperatura de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 70 °C durante un período de entre 1 hora y 12 horas. Esta etapa de secado es distinta de las etapas de deshidratación y tratamiento térmico. Después, el grano seco con pH ajustado se deshidrata y se trata térmicamente según los métodos descritos.

Las realizaciones descritas usan, unas con respecto a otras, una temperatura baja para el secado, una temperatura intermedia para la deshidratación y una temperatura alta para el tratamiento térmico. Sin embargo, nótese que, aunque las etapas se denominan secado, deshidratación y tratamiento térmico, y que las etapas se producen a diferentes temperaturas, los resultados de las etapas pueden solaparse.

En algunas realizaciones, las etapas de secado, deshidratación y tratamiento térmico son parte de un proceso continuo. En algunas realizaciones, el grano se mantiene a una primera temperatura dentro del rango para secado durante un período suficiente para secar el grano, después la temperatura se eleva a una segunda temperatura dentro del rango de deshidratación durante un período suficiente para deshidratar el grano, y después la temperatura se eleva a una tercera temperatura dentro del rango de tratamiento térmico durante un tiempo suficiente para inhibir térmicamente el grano. El tiempo de rampa generalmente será de entre 5 y 30 minutos. En algunos casos, la rampa se realiza durante 15 minutos. En otras realizaciones, la rampa se realiza durante 10 minutos. En otras realizaciones, las etapas de secado, deshidratación y tratamiento térmico son parte de una rampa continua que comienza a temperatura ambiente. En dichas realizaciones, la temperatura pasa a través del rango de temperatura para la etapa de secado durante un período suficiente para secar el grano, a través del intervalo de deshidratación durante un período de tiempo suficiente para deshidratar el grano. La temperatura continúa aumentando hasta que alcanza la temperatura final deseada dentro del rango para el tratamiento térmico del grano. Después, el grano se somete a un tratamiento térmico durante un tiempo suficiente para inhibir térmicamente el grano. Las variaciones de estos procesos están dentro de la experiencia en la técnica y pueden usarse según sea apropiado.

El equipo útil para la deshidratación y el tratamiento térmico (es decir, la inhibición térmica) incluye cualquier horno industrial (p. ej., hornos convencionales, hornos microondas, dextrinizadores, reactores de lecho fluido y secadores, mezcladores y batidoras equipados con dispositivos de calentamiento y otros tipos de calentadores), siempre que el equipo esté equipado con un dispositivo de ventilación a la atmósfera o algún otro mecanismo de deshumidificación para que la humedad no se acumule y precipite sobre el grano. Preferiblemente, el equipo se modifica para retirar el vapor de agua del mismo (p. ej., mediante una aspiradora o un soplador para barrer el aire del espacio superior del aparato, mediante el uso de un gas fluidizante o con un dispositivo deshumidificador). El tratamiento térmico puede realizarse en el mismo equipo en el que se produce la deshidratación y, mucho más conveniente, es continuo con la etapa de deshidratación. Cuando la deshidratación es continua con el tratamiento térmico (p. ej., cuando el aparato de deshidratación y tratamiento térmico es un reactor de lecho fluidizado o un secador), la deshidratación se produce simultáneamente mientras el equipo alcanza la temperatura final del tratamiento térmico.

Una vez que se completa la inhibición térmica del grano, el grano inhibido puede molerse en seco o templarse y molerse en húmedo. La harina puede conservarse como harina de grano integral, o los componentes del germen pueden retirarse de la harina según métodos estándar. De forma adicional, el almidón puede retirarse de la harina según métodos estándar. Como se describe en el presente documento, las harinas y los almidones obtenidos mediante el tratamiento de granos según los métodos descritos presentan perfiles de viscosidad similares a los de las harinas y almidones que se inhiben térmicamente después de la molienda y/o separación. En consecuencia, los métodos descritos producen almidón y/o harina inhibidos térmicamente. Los almidones y las harinas de grano inhibidos térmicamente fabricados según los métodos descritos pueden modificarse posteriormente mediante enzimas, conversión térmica o ácida, oxidación, fosforilación, eterificación (particularmente, hidroxialquilación), esterificación y/o reticulación química, según sea necesario para la aplicación de uso final. En algunas realizaciones, la harina de grano inhibida térmicamente no se modifica adicionalmente.

El nivel de inhibición térmica de la harina hecha a partir de los métodos descritos puede determinarse mediante el perfil de viscosidad de las pastas creadas a partir del almidón. En las Figuras 1 a 6 se proporcionan ejemplos de perfiles que representan diversos perfiles de pasta de Brabender de soluciones de almidón (5 % de sólidos en agua, de 92 °C a 95 °C, pH 3).

La Figura 1 compara la harina de grano de arroz ceroso tratada según el método descrito (tratamiento térmico para obtener grano anhidro a 140 °C durante 120 minutos) y la harina de grano de arroz ceroso no inhibida. Como se observa, la harina de arroz ceroso no inhibida tiene una viscosidad máxima más alta y una viscosidad final más baja que la harina a partir de grano inhibido térmicamente, que no tiene una viscosidad máxima. Esto indica un grano inhibido térmicamente porque 1) la viscosidad más baja en comparación con la viscosidad máxima del grano no inhibido sugiere que los gránulos de la harina de grano inhibida térmicamente resistieron la expansión durante el calentamiento en solución, y 2) la mayor viscosidad en comparación con la viscosidad final de la harina no inhibida sugiere que los gránulos de la harina de grano inhibida térmicamente resistieron la descomposición durante un calentamiento prolongado.

Las Figuras 2 y 3 proporcionan los perfiles de viscosidad de harina de grano inhibida térmicamente (es decir, molida después de la inhibición térmica) fabricada a partir de arroz ceroso y maíz ceroso. Como se muestra, aunque generalmente se trata térmicamente durante más tiempo, la harina de grano inhibida térmicamente tiene perfiles de viscosidad que imitan a la harina inhibida térmicamente (es decir, molida antes de la inhibición térmica) fabricada a partir de arroz ceroso y maíz ceroso. Similarmente, como se muestra en las Figuras 4 y 5, la harina de grano inhibida térmicamente con pH ajustado presenta perfiles de viscosidad similares a los de la harina inhibida térmicamente con pH ajustado.

La harina de grano inhibida térmicamente producida en el método tiene menos hexanal que la harina de grano integral no inhibida después de 0, 2 y 4 semanas de almacenamiento. El hexanal es un producto de la oxidación de ácidos grasos, que le da a la harina un sabor desagradable, es decir, indica el nivel de rancidez oxidativa de la harina. Los niveles de hexanal pueden medirse mediante un cromatógrafo de gases de espacio superior acoplado a detección de ionización por llama (FID, por sus siglas en inglés). La harina de grano integral inhibida térmicamente fabricada mediante los métodos descritos puede contener al menos aproximadamente un 10 % menos de hexanal después de dos semanas de almacenamiento a temperatura ambiente que la harina de grano integral no inhibida, o al menos aproximadamente un 30 % menos, o aproximadamente un 40 % menos. Las harinas de grano integral inhibidas térmicamente fabricadas mediante los métodos descritos pueden contener al menos aproximadamente un 10 % menos de hexanal después de cuatro semanas de almacenamiento a temperatura ambiente que la harina de grano integral no inhibida, o al menos aproximadamente un 40 % menos, o al menos aproximadamente un 45 % menos, o incluso aproximadamente un 50 % menos. La harina de maíz ceroso fabricada según los métodos descritos puede tener valores de hexanal inferiores a aproximadamente 1,8 ppm después de entre dos y cuatro semanas de almacenamiento, o inferiores a aproximadamente 1,0 ppm, o incluso inferiores a aproximadamente 0,9 ppm. La harina de arroz ceroso fabricada según los métodos descritos puede tener valores de hexanal inferiores a aproximadamente 3,0 ppm después de entre dos y cuatro semanas de almacenamiento, o inferiores a aproximadamente 2,0 ppm, o incluso inferiores a aproximadamente 1,5 ppm.

La harina de grano inhibida térmicamente contiene menos hexanal después de cero días de almacenamiento que la harina que se inhibe térmicamente después de la molienda. La harina de grano inhibida térmicamente puede contener al menos un 50 % menos de hexanal que la harina inhibida térmicamente después de la molienda después de cero días de almacenamiento. La harina de grano inhibida térmicamente puede contener al menos un 60 % menos de hexanal que la harina inhibida térmicamente después de la molienda después de cero días de almacenamiento. La harina fabricada a partir de grano inhibido térmicamente puede contener al menos un 80 % menos de hexanal después de la molienda que la harina inhibida térmicamente después de la molienda después de cero días de almacenamiento. La harina fabricada a partir de grano inhibido térmicamente puede contener aproximadamente un 85 % menos de hexanal después de la molienda que la harina inhibida térmicamente después de la molienda después de cero días de almacenamiento. Esta reducción del hexanal persiste, de manera que la harina de grano inhibida térmicamente tiene un 50 %, un 60 % o un 80 %, o incluso aproximadamente un 85 % menos de hexanal que la harina inhibida térmicamente después de 2 o 4 semanas de almacenamiento.

Las harinas y los almidones fabricados según los métodos descritos, ya sean modificados adicionalmente o no, pueden usarse en productos alimenticios de la misma manera que otras harinas y almidones, por ejemplo, en productos horneados, como recubrimientos alimenticios, como espesantes y similares. La cantidad de harina utilizada es según las necesidades del uso.

La fuente del grano, las condiciones de deshidratación, el tiempo y la temperatura de calentamiento, el pH inicial y la presencia o no de humedad durante las etapas del proceso son variables que afectan al grado de inhibición que puede obtenerse. Todos estos factores están interrelacionados y un examen de los Ejemplos mostrará el efecto que estas diferentes variables tienen sobre el control del grado de inhibición, así como las características de textura y viscosidad de los productos inhibidos.

Los siguientes ejemplos se proporcionan como ilustraciones y no deben interpretarse como limitativos del alcance de la invención de ninguna manera.

Procedimientos

Caracterización de la inhibición mediante datos de viscosidad de Brabender

La medición de la viscosidad después de dispersarse en agua y gelatinizarse se realiza mediante Micro Visco-Amylo-Graph® Brabender® (fabricado por Brabender® GmbH & Co. KG, Duisburgo, Alemania). El Micro Visco-Amylo-Graph® registra el par requerido para equilibrar la viscosidad que se desarrolla cuando la suspensión acuosa de almidón o harina se somete a un ciclo de calentamiento programado. El registro consiste en una curva o perfil de pasta que traza la viscosidad a través del ciclo de calentamiento en unidades arbitrarias de medición denominadas unidades de Brabender (UB).

Salvo que se indique lo contrario, se usó el siguiente procedimiento de viscosidad de pasta para todas las muestras. Las muestras se suspendieron en una cantidad suficiente de agua destilada para proporcionar suspensión de harina o almidón con un 5 % de sólidos anhidros (es decir, un 5 % de sólidos que tienen un contenido de humedad inferior al 2 %). El pH se ajustó a pH 3,0 con un tampón de fosfato de sodio y ácido cítrico y la suspensión se introdujo en el vaso de muestra de un Micro Visco-Amylo-Graph® Brabender® equipado con un cartucho de 350 cm/gramo. La suspensión de almidón se calentó rápidamente a 95 °C y se mantuvo durante 15 minutos. La viscosidad máxima y la viscosidad diez minutos después de la viscosidad máxima se registraron en unidades de Micro Visco Brabender (UMV). El porcentaje de descomposición de la viscosidad se calculó según la fórmula:

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

donde "máxima" es la viscosidad máxima en UMV y "(máxima + 10')" es la viscosidad en UMV diez minutos después de la viscosidad máxima.

Si no se alcanza ninguna viscosidad máxima (es decir, los datos indican una curva ascendente o una curva plana), se registraron la viscosidad a 95 °C y la viscosidad a 65 minutos después de alcanzar los 95 °C.

Análisis de hexanal

La formación de hexanal se midió usando una muestra de harina homogénea (con respecto al tamaño del gránulo) mezclada con agua que contenía un patrón definido para medir el hexanal. Esta mezcla se calentó en un bloque de calentamiento durante un período de tiempo específico, después del cual se tomó una muestra del espacio superior sobre la mezcla y se inyectó en un cromatógrafo de gases acoplado con detección de ionización por llama (FID). El hexanal liberado en el espacio superior se cuantificó comparando la respuesta cromatográfica del gas hexanal con la del patrón definido. Los niveles de hexanal se obtuvieron a partir de harinas inhibidas térmicamente almacenadas a temperatura ambiente después de 0, 2 y 4 semanas.

Resultados

Ejemplo 1 - Efecto del remojo sobre la inhibición térmica del grano

Los granos de arroz ceroso (descascarado y desbranurado) y de maíz ceroso se inhibieron térmicamente sin tamponarlos calentando los granos a 100 °C durante 1 hora para deshidratar el grano hasta que sea al menos sustancialmente anhidro, seguido de un tratamiento térmico a 130 °C durante 2 horas. Después, los granos cerosos tratados térmicamente se trituraron (molieron) en harinas. A partir de granos sin tratar se prepararon harinas con tamaños de partículas similares a los de harinas fabricadas a partir de los granos tratados térmicamente, y después se trataron térmicamente en las mismas condiciones. Se proporcionan perfiles de viscosidad de las harinas y el almidón no tamponados anteriores en las Figuras 2.

Para los granos y las harinas tamponados, el arroz ceroso (descascarado y desbranurado) y los granos de maíz ceroso se remojaron en una solución de citrato de potasio (1,2 %, p/p) a 50 °C durante 24 horas. Después de drenar y eliminar el agua de la superficie, los granos se secaron a 50 °C a un contenido de humedad inferior al 12 %. Los granos secos se inhibieron térmicamente calentando los granos a 100 °C durante 1 hora para hacerlos al menos sustancialmente anhidros, y después a 140 °C durante 2 horas. Después, estos granos cerosos tratados térmicamente se trituraron (molieron) en harinas. A partir de granos sin tratar se prepararon harinas con tamaños de partículas similares a los de harinas fabricadas a partir de los granos tratados térmicamente, se pulverizaron con la misma cantidad de citrato de potasio que quedaba en el grano, se secaron a 50 °C hasta un contenido de humedad inferior al 12 % y después se trataron térmicamente en las mismas condiciones que para los granos. Se proporcionan perfiles de viscosidad de las harinas y el almidón tamponados anteriores en las Figuras 4 y 5. A partir de esas Figuras, se observa que las harinas fabricadas a partir de granos inhibidos térmicamente requerían un tiempo similar de tratamiento térmico para tener los mismos niveles de inhibición que los de la inhibición térmica directa de las harinas.

Ejemplo 2 - Efecto de la inhibición térmica del grano sobre la rancidez de la harina

Se trataron térmicamente muestras de trescientos (300) gramos de grano de arroz ceroso, harina de arroz ceroso, grano de maíz ceroso integral y harina de maíz ceroso a diversas temperaturas durante diversos períodos de tiempo. Los granos y harinas de muestra se deshidrataron hasta ser sustancialmente anhidros y se trataron térmicamente en un horno de laboratorio. Las muestras se cargaron en el horno y se llevaron de la temperatura ambiente a 100 °C hasta que las muestras se volvieron al menos sustancialmente anhidras, y después se calentaron adicionalmente a las temperaturas de tratamiento térmico especificadas (por ejemplo, 130 °C o 140 °C), aumentando la temperatura durante un tiempo de aproximadamente 5 a 15 minutos y manteniéndose a esas temperaturas de tratamiento térmico durante un período de tiempo especificado.

Al grano de maíz ceroso y a la harina de maíz ceroso no se les ajustó al pH. Se ajustó el pH del grano de arroz ceroso y la harina de arroz ceroso de la siguiente manera. Para el grano, se usó una mezcla 1:3 de grano y una solución de citrato de potasio al 1,2 %, y se precalentó en un baño de agua a 50 °C. El grano se dejó en remojo en el tampón durante 24 horas. Después de 24 horas, se retiró el vaso de precipitados del baño y se drenó la solución de remojo. Después, el grano se colocó en una bandeja y se secó en un horno a 50 °C durante la noche hasta un contenido de humedad inferior al 12 %, basado en el peso total del grano. Para la harina, se pulverizó con la solución de citrato de potasio al 1,2 % en la misma cantidad que quedaba en el grano remojado, y después se secó en un horno a 50 °C durante la noche hasta un contenido de humedad inferior al 12 %, basado en el peso total de la harina. El grano seco y la harina se trataron térmicamente como se ha descrito anteriormente para el grano de maíz ceroso y la harina de maíz ceroso.

Las condiciones de procesamiento y la estabilidad en el almacenamiento se exponen en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 1 - Condiciones de procesamiento de las muestras y estabilidad resultante

Muestra	Variables de proceso			Hexanal (ppm)		
	pH	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	0 semanas de almacenamiento	2 semanas de almacenamiento	4 semanas de almacenamiento
Harina de MC 1*	-	-	-	1,5	1,5	1,8
Harina de MC-1*	-	130	60	3,6	3,5	2,9
Grano de MC-1*	-	130	60	1,1	1,0	1,0
Harina de MC-2*	-	140	30	3,2	3,0	2,8
Grano de MC-2*	-	140	60	1,0	0,9	0,8
Harina de MC-3*	-	140	60	6,8	7,0	5,1
Grano de MC-3*	-	140	120	1,0	1,0	0,9
Harina de AC*	-	-	-	3,6	2,9	2,6
Harina de AC-1*	8,32	140	30	11,9	8,6	6,9
Grano de AC-1	8,32	140	30	2,2	1,6	1,4
Harina de AC-2*	8,32	140	120	7,5	6,5	6,0
Grano de AC-2	8,32	140	120	3,0	2,3	1,5
Harina de AC-2*	8,32	165	30	10,2	8,8	7,0
Grano de AC-2	8,32	165	30	3,2	2,6	1,6

Muestra	Variables de proceso			Hexanal (ppm)		
	pH	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	0 semanas de almacenamiento	2 semanas de almacenamiento	4 semanas de almacenamiento

1 “MC” y “AC” son abreviaturas de maíz ceroso y arroz ceroso. La harina de MC y la harina de AC son controles y no se inhibieron térmicamente. * no según la invención

Se analizó la rancidez de las muestras mediante análisis de hexanal, proporcionándose los resultados en la Tabla 1 anterior. Se observa que la harina fabricada a partir de grano inhibido térmicamente (tanto maíz como arroz) tenía un nivel muy reducido de oxidación lipídica en comparación con las harinas inhibidas térmicamente, a las cero, dos y cuatro semanas. Esto ilustra que la harina de grano inhibida térmicamente tenía menos hexanal y, por lo tanto, cabría esperar que se percibiera que sabía mejor que la harina que se inhibió térmicamente después de la molienda. También se observa que la harina de grano inhibida térmicamente tenía niveles de hexanal más bajos a las cero, dos y cuatro semanas que la harina de control (es decir, harinas no inhibidas térmicamente). Esto ilustra que las harinas inhibidas térmicamente obtenidas a partir de granos inhibidos térmicamente tienen una mayor vida útil en comparación con las harinas inhibidas térmicamente.

Ejemplo 3 - Efecto del remojo sobre la inhibición térmica

Nueve muestras de grano de arroz ceroso (descascarado y desbranurado) se remojaron en un tampón a diversas temperaturas y después se inhibieron térmicamente durante diversos períodos de tiempo. El pH de las muestras de granos de arroz ceroso se ajustó de la siguiente manera. El pH del grano de arroz ceroso se ajustó añadiendo 300 gramos del grano en una mezcla 1:3 de grano a tampón a una solución de citrato de potasio al 1,2 %, y la mezcla se precalentó en un baño de agua a 50 °C, 60 °C o 70 °C y se cubrió. El grano se dejó en remojo en el tampón durante 24 horas. Después de 24 horas, se retiró el vaso de precipitados del baño y se drenó la solución de remojo. Después, el grano se colocó en una bandeja y se secó en un horno a 50 °C durante la noche hasta un contenido de humedad inferior al 12 % (p/p). Después, las muestras de grano seco se deshidrataron (100 °C) hasta ser anhidras o sustancialmente anhidras y después se trataron térmicamente a la temperatura indicada y durante el tiempo indicado.

Tabla 2 - Remojo antes de la inhibición térmica

Muestra	Variables de proceso				
	Temperatura del tampón (°C) ²	pH después de 24 h de remojo	Humedad (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Grano de AC ¹	-	-	12,33	-	-
Grano de AC-1	50	5,82	6,53	-	-
Grano de AC-2	60	5,82	7,07	-	-
Grano de AC-3	70	5,82	7,45	-	-
Grano de AC-4	50	5,82	4,50	140	60
Grano de AC-5	60	5,82	3,38	140	60
Grano de AC-6	70	5,82	3,89	140	60
Grano de AC-7	50	5,82	3,30	140	120
Grano de AC-8	60	5,82	3,47	140	120
Grano de AC-9	70	5,82	2,85	140	120

¹ El grano de arroz ceroso (AC) es un control y no se inhibió térmicamente ni se tamponó.

² Además del control, todas las muestras de grano se remojaron en tampón (citrato de potasio al 1,2 %) durante 24 horas a las temperaturas enumeradas anteriormente. Grano de AC-1, Grano de AC-2 y Grano de AC-3 se tamponaron, pero no se trataron térmicamente.

Después de tamponar e inhibir las muestras de grano, cada muestra se molió para pasar a través de un tamiz de malla 80. Las viscosidades de las muestras se determinaron según el procedimiento de ensayo de viscosidad de la pasta descrito anteriormente. Los resultados se proporcionan en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3 - Viscosidades de pasta

Muestra	Viscosidad máxima (UMV)	Viscosidad final (UMV)
Grano de AC	286	146
Grano de AC-1 ¹	-	-
Grano de AC-2	-	-
Grano de AC-3	-	-
Grano de AC-4	219	219
Grano de AC-5	155	155
Grano de AC-6	238	238
Grano de AC-7	173	173
Grano de AC-8	102	102
Grano de AC-9	202	202
¹ Las viscosidades de las harinas fabricadas a partir de los granos de arroz ceroso no tratados térmicamente, tamponados, fueron sustancialmente las mismas que las del control.		

Los Ejemplos anteriores y sus resultados ilustran que pueden producirse harinas y almidones inhibidos térmicamente inhibiendo térmicamente el grano antes de la molienda. Además, los granos pueden tamponarse para modificar adicionalmente el grado de inhibición. Las harinas inhibidas térmicamente producidas mediante este método tienen un color mejorado frente a las harinas que se inhiben térmicamente después de la molienda. Además, la harina de maíz inhibida térmicamente, producida mediante este método, presentó un olor agradable en comparación con la harina de maíz que se inhibe térmicamente después de la molienda. Por último, al inhibir térmicamente el grano antes de la molienda, la harina inhibida térmicamente resultante tiene una vida útil mejorada frente a la harina que se inhibe térmicamente después de la molienda.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar harina de grano inhibida térmicamente que comprende:

5 remojar en solución ácida antes de la etapa de deshidratación para ajustar el pH del grano, en donde
 el pH se ajusta remojando el grano en una solución ligeramente ácida que tiene un pH de entre
 aproximadamente 5 y aproximadamente 7 a una temperatura de entre 50 °C y 70 °C durante entre
 1 y 24 horas;
10 deshidratar el grano hasta que sea anhidro o sustancialmente anhidro a una primera temperatura;
 tratar térmicamente el grano deshidratado a una temperatura de 120 °C a 180 °C, o de 130 °C a
 aproximadamente 165 °C, que es superior a la primera temperatura durante un período de tiempo
 suficiente para obtener, después de la molienda, una harina de grano inhibida térmicamente;
15 moler el grano deshidratado tratado térmicamente para obtener una harina de grano inhibida
 térmicamente, en donde la harina inhibida térmicamente no presenta descomposición de la
 viscosidad de una solución que contiene un 5 % de sólidos que se mantiene a 95 °C y pH 3 durante
 15 minutos.

2. El método según la reivindicación 1, en donde el pH se ajusta a entre pH 5,5 y pH 6,5.

20 3. El método según la reivindicación 1, en donde el grano se seca después de remojarlo a una tercera
 temperatura que es inferior a dichas primera y segunda temperaturas.

4. El método según la reivindicación 1, en donde el grano se deshidrata hasta que es anhidro.

25 5. El método según la reivindicación 1, en donde la etapa de deshidratación térmica se realiza calentando el
 grano a una temperatura de entre 80 °C y 100 °C.

6. El método según la reivindicación 1, en donde el tratamiento térmico se realiza durante de aproximadamente
30 1 hora a aproximadamente 20 horas.

35

40

45

50

55

60

65

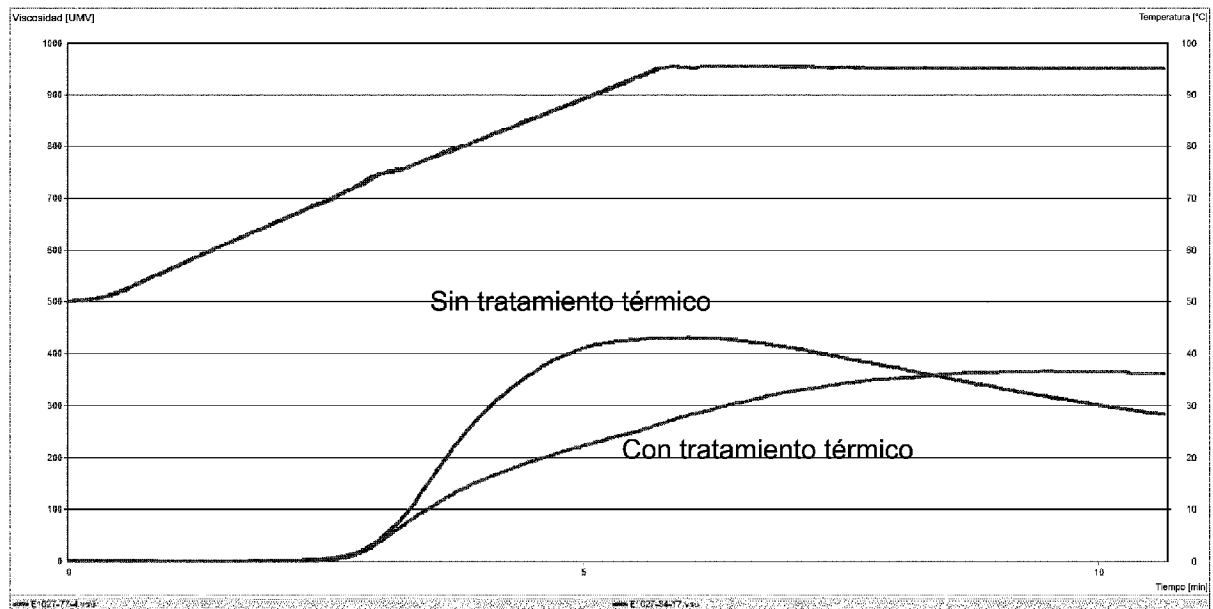


Figura 1

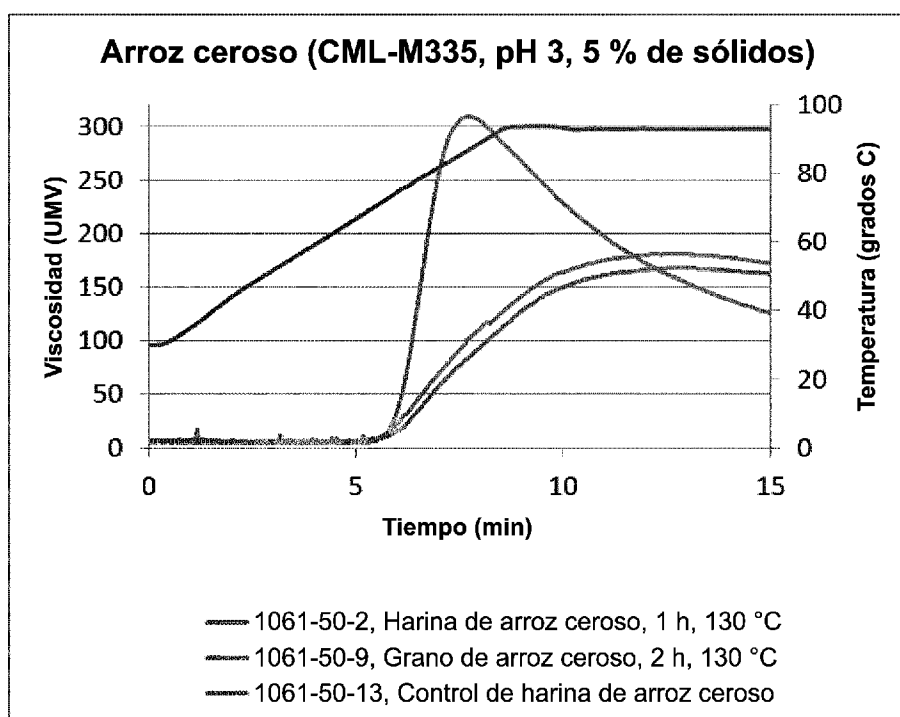


Figura 2

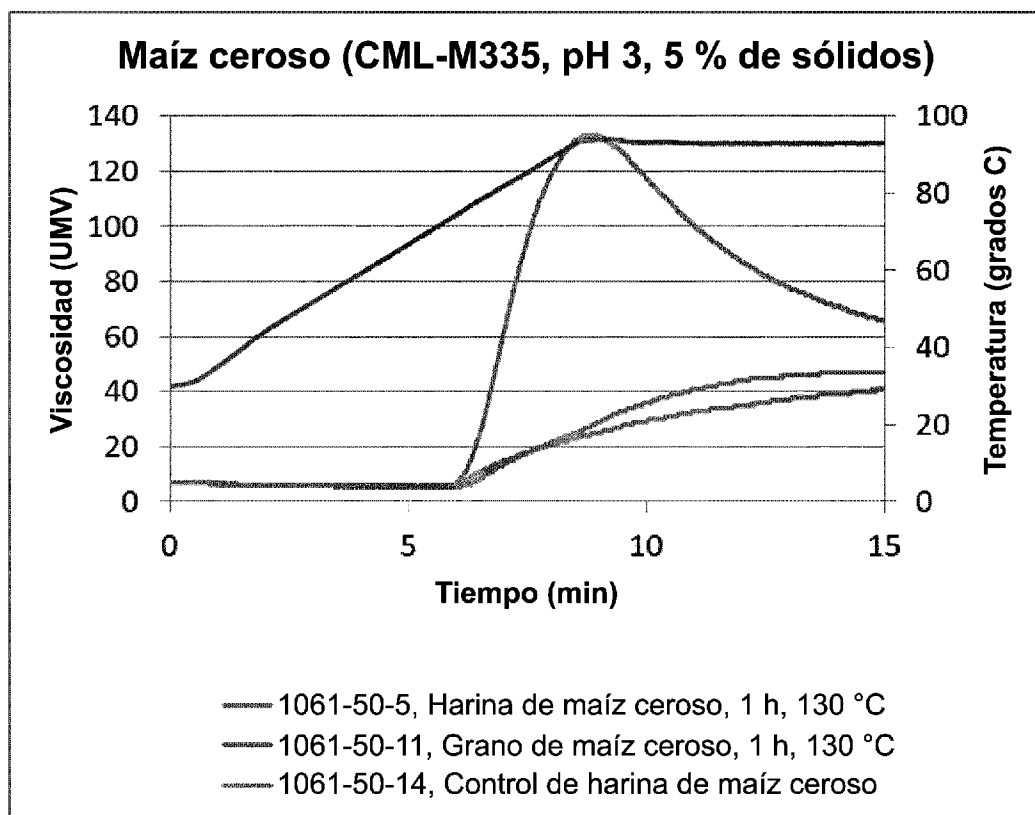


Figura 3

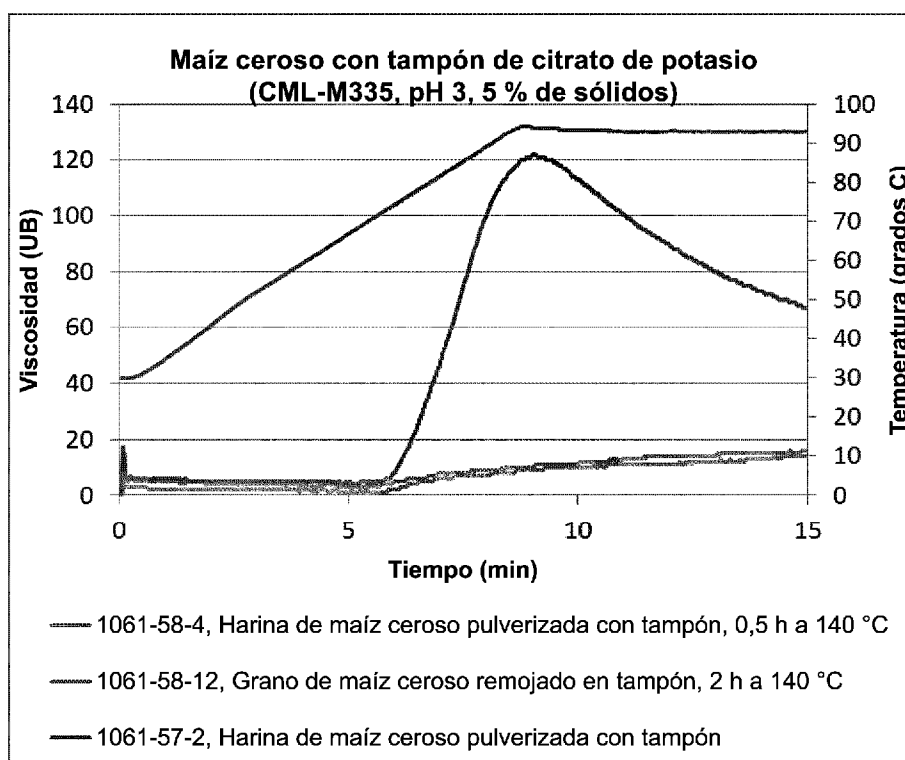


Figura 4

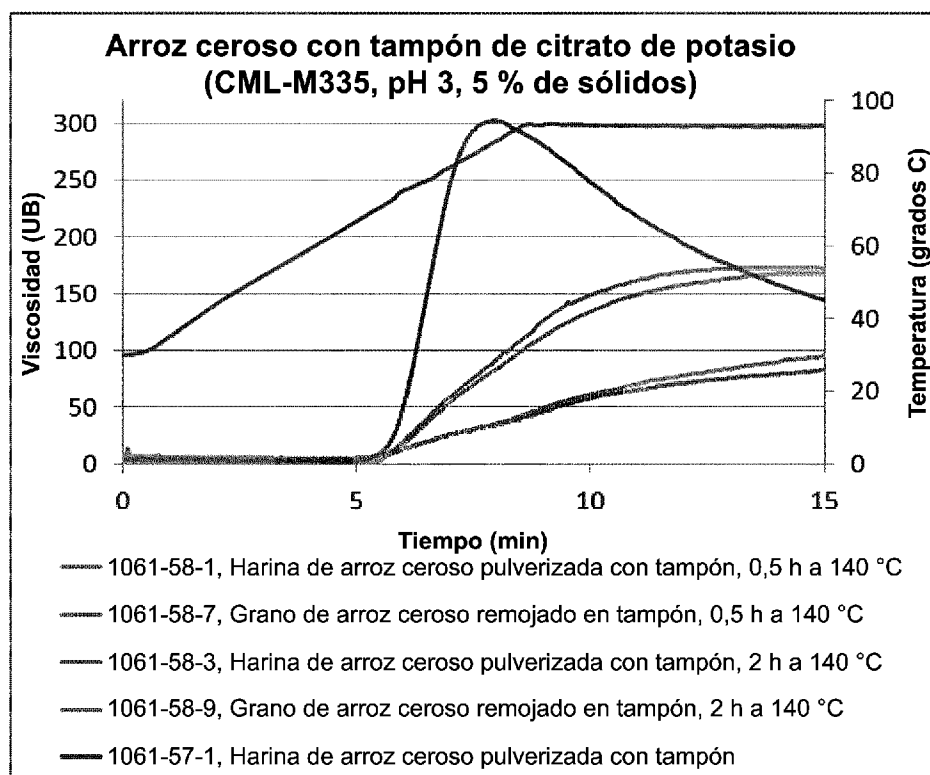


Figura 5