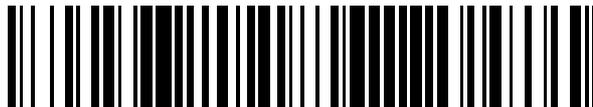


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 357**

51 Int. Cl.:

**A23L 29/256** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2013 PCT/IB2013/000893**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2014 WO14167373**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2013 E 13729063 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2986152**

54 Título: **Aditivo de alimentos y bebidas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.08.2017**

73 Titular/es:  
**KONINKLIJKE DOUWE EGBERTS B.V. (100.0%)**  
**Vleutensevaart 35**  
**3532 AD Utrecht, NL**

72 Inventor/es:  
**MELROSE, JOHN;**  
**NORTON, IAN;**  
**FARRES, ISABEL y**  
**MASSEY, TULAY**

74 Agente/Representante:  
**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 628 357 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**

Aditivo de alimentos y bebidas

5 La presente divulgación se refiere a un aditivo para su inclusión en composiciones de alimentos y bebidas. En particular, la divulgación se refiere a partículas de gel comestibles que pueden usarse para proporcionar una sensación en boca única o para actuar como un sustituto de grasa. Las partículas de gel que se describen en el presente documento son especialmente adecuadas para proporcionar bebidas de lujo con una textura espesa y cremosa, mientras que al mismo tiempo se evita la necesidad de incluir altos niveles de grasa en la composición de la bebida.

10 Existe un gran interés entre los consumidores en preparar bebidas en el ámbito doméstico que imiten aquellas que se elaboran en cafeterías y restaurantes. Sin embargo, en los últimos años el consumidor se ha vuelto más preocupado por su salud y existe, por tanto, el deseo de evitar ingredientes con gran cantidad de calorías y grasas en las que se basan las cafeterías para elaborar bebidas de lujo. Así ocurre especialmente cuando se consideran máquinas de preparación de bebidas caseras que pueden usarse a diario, en lugar de bebidas que se consumen de forma ocasional en cafeterías.

15 Pueden usarse sistemas de bebidas a petición para elaborar bebidas en el hogar. Estas se basan típicamente en el uso de cartuchos, que se pueden insertar en la máquina que incluyen los ingredientes para una única bebida. Se introduce agua caliente dentro del cartucho para reconstituir y descargar una bebida dentro de un recipiente. Las bebidas de lujo que pueden elaborarse en estas máquinas quedan limitadas típicamente a chocolate caliente, cappuccino y bebidas con leche, que pueden espesarse mediante la introducción de aire atrapado o el uso de ingredientes tales como sólidos lácteos.

25 También se conoce la introducción de espesantes en cartuchos adecuados para su uso en máquinas de preparación de bebidas. El documento EP2233051, por ejemplo, desvela el uso de espesantes, entre los que se incluyen espesantes gelificantes reversibles térmicamente, tal como la metilcelulosa. El documento EP2233051 también desvela el uso de alginatos en combinación con iones calcio que pueden incluirse en la composición de la bebida. El uso de espesantes de acuerdo con el documento EP2233051 es proporcionar una bebida final más espesa. Es decir, la adición de agua a los ingredientes en el cartucho de la bebida inicia una reacción que se completa en el recipiente de la bebida. Por consiguiente, la bebida final tiene una red de gel interna que proporciona una bebida espesada única. Sin embargo, el uso de estos espesantes puede dar lugar a una bebida excesivamente espesada y las composiciones que comprenden estos espesantes presentan dificultades para la pasteurización. Una restricción adicional es que es importante conseguir una textura mejorada en la taza, en lugar de en la cápsula, ya que el extremado espesor en la cápsula hará que la elaboración/fermentación de la bebida sea ineficaz, dando como resultado bebidas aguadas que les falta sólidos y sensación en boca.

30 El documento WO 89/12403 desvela un sustituto de nata a base de alginato para su adición a productos alimentarios, dicho sustituto comprende micropartículas de alginato de calcio obtenidas a partir de una solución de alginato de sodio y cloruro de calcio sometida a una operación de mezclado de alta cizalladura.

35 El documento WO 03/096976 desvela un aditivo de bebidas que comprende micropartículas de alginato de calcio MCC secadas por pulverización que se han obtenido a partir de una solución que comprende alginato de sodio y cloruro de calcio sometida a altas fuerzas de cizalladura.

40 En particular, cuando se usan ingredientes funcionales en cartuchos de bebidas, especialmente con ingredientes de bebida líquidos, a menudo solo cumplen su funcionalidad (tal como textura/gelificación aumentada o sensación en boca mejorada) una vez se han hidratado o calentado completamente. Esto restringe habitualmente el número y tipo de ingredientes funcionales que pueden incluirse dentro de la cápsula/cartucho debido a las limitaciones en el procesado (por ejemplo, en pasteurización encapsulada). Esto, combinado con la adición de agua durante la elaboración de bebidas, da como resultado en una falta de sensación en boca.

45 Por consiguiente, es deseable proporcionar un aditivo de alimento o bebida mejorado y/o solucionar al menos parte de los problemas asociados con la técnica anterior o, al menos, proporcionar una alternativa útil en el mercado a la misma.

50 Por consiguiente, en un primer aspecto de la presente divulgación se proporciona un método para la fabricación de partículas de gel comestibles que tienen un diámetro medio máximo de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$ , comprendiendo el método:

60 mezclar a alta cizalladura una solución que comprende un alginato, mientras se añade una fuente de iones calcio a la solución, en la que la fuente de iones calcio comprende carbonato de calcio, y en la que la solución y/o fuente de iones calcio comprende una fuente de protones liberados lentamente.

65 La presente invención se describirá a continuación en más detalle. En los siguientes pasajes se definen en más detalle distintos aspectos de la invención. Cada aspecto definido puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos a menos de que se indique lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferente o

ventajosa puede combinarse con cualquier otra característica o características indicada como preferente o ventajosa.

5 Los inventores han descubierto una alternativa a los espesantes elaborados in situ de la técnica anterior. En particular, los inventores han encontrado que es posible fabricar pequeñas partículas de gel (o "perlas") que pueden proporcionarse como un aditivo en alimentos o bebidas. Por comestible, por supuesto, se entiende que las partículas son aptas para ser comidas.

10 Los inventores han encontrado que estas partículas tienen un efecto sorprendente en la sensación en boca de composiciones de alimentos y bebidas. En entornos cambiantes, en particular, las partículas se comportan como geles fluidos y estos proporcionan propiedades organolépticas texturales mejoradas. Sin embargo, puesto que las partículas están pregelificadas, no forman la estructura gelatinosa prolongada que debería obtenerse con sistemas gelificantes in situ. En cambio, las partículas imitan mejor las partículas de grasa presentes en la mayoría de bebidas cremosas de lujo, sin aumentar el contenido calórico del mismo modo.

15 Es decir, los inventores han encontrado que se puede conseguir un efecto similar (pero sensación en boca distinta) usando agentes espesantes/gelificantes tradicionales en forma de estructuras pregelificadas que se comportan como fluidos. Esto evita una cantidad de desventajas asociadas con el uso de espesante tradicional.

20 Los inventores han encontrado adicionalmente que la clave para estas partículas radica en su estabilidad térmica. Esta estabilidad es producto de la fabricación de las partículas de acuerdo con el método desvelado en el presente documento. Se apreciará que las partículas finas de gel se pudieran simplemente producir dividiendo finamente una estructura de gel expandida. Sin embargo, los inventores encontraron que tales partículas no tienen la estabilidad térmica conseguida con el presente método. Sin desear quedar ligados a teoría alguna, se especula que la naturaleza instantánea del mezclado experimentado por los ingredientes causa la formación de partículas de gel más firmemente unidas que son menos propensas a descomponerse. Por el contrario, parece que los geles finamente cortados han roto cadenas y es más fácil que se descompongan con la calefacción.

25 Por consiguiente, el método proporciona la fabricación de partículas de gel. Los geles se conocen bien en la técnica y, en particular, los geles de alginato formados con iones calcio se conocen bien en la técnica para una amplia variedad de aplicaciones.

30 Las partículas de gel tienen un diámetro medio máximo de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$ . Este diámetro puede medirse fácilmente con métodos ópticos. No se pudieron usar técnicas de dispersión lumínica para medir el tamaño de las partículas de gel fluido debido a que su índice refractivo es muy similar al del medio de suspensión (agua). Por esta razón el tamaño de las partículas se determinó mediante examen microscópico usando un microscopio óptico (Brunel Microscopes Ltd SP300F, Reino Unido) equipado con una cámara (Canon EOS 1000D, Japón). Se empleó luz polarizada para aumentar el contraste, permitiendo que el diámetro promedio de los tamaños de partícula de microgel se midiera (sobre un total de 50) en píxeles usando software ImageJ. A continuación, los píxeles se convirtieron en mm usando un factor de conversión obtenido previamente mediante calibración usando un graticulo de longitud conocido.

35 Preferentemente las partículas de gel tienen un diámetro medio máximo de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 3 a 8  $\mu\text{m}$ . Se ha encontrado que estas pequeñas partículas proporcionan un equilibrio entre ser de un tamaño suficiente para que sean discernibles en una bebida final, al mismo tiempo que son lo suficientemente estables térmicamente. Partículas más grandes tienen una estabilidad reducida, mientras que partículas más pequeñas no contribuyen suficientemente a la sensación en boca del producto final.

40 Preferentemente, la distribución de tamaño de partícula de las partículas de gel es estrecha. La distribución de tamaño de partícula puede caracterizarse por los valores del D50, el D10 y el D90. Estos parámetros se conocen bien en la técnica y especialmente para tamaños de molido de café. El D90 es el valor para el cual solo el 10 % por volumen de las partículas tienen un mayor tamaño. Preferentemente, las partículas de gel tienen un D90 de como máximo 50  $\mu\text{m}$ , más preferentemente como máximo 20  $\mu\text{m}$  y más preferentemente como máximo 15  $\mu\text{m}$ . Preferentemente, las partículas de gel tienen un D10 de al menos 0,1  $\mu\text{m}$ , más preferentemente al menos 0,5  $\mu\text{m}$ .

45 A pesar del pequeño tamaño de partícula de las partículas de gel, hay un efecto significativo en la sensación en boca cuando se consumen en una bebida se especula que la textura o percepción oral de hidrocoloides para alimentos está relacionada con su comportamiento reológico de capa fina así como a sus propiedades en masa.

50 El método comprende la etapa de mezclado de alta cizalladura. El mezclado de alta cizalladura es un término en la técnica y habitualmente se encuentran disponibles mezcladoras de alta cizalladura ilustrativas. Tales mezcladoras están indicadas para asegurar que hay al menos regiones dentro de la mezcladora en las que la fuerza de cizalladura ejercida sobre la composición a mezclar es extremadamente alta. La mezcladora de alta cizalladura preferente es un agitador de varilla, que se analiza en más detalle a continuación.

65 Los ingredientes para formar las partículas son una solución que comprende un alginato y una fuente de iones calcio a la solución. Los iones calcio se añaden dentro de la mezcladora de alta cizalladura. Los inventores encontraron

que sin esto, la mezcladora no conseguía un producto con la misma estabilidad térmica. Es decir, parecía que sin la adición de alta cizalladura del calcio, la mezcladora estaba simplemente rompiendo el material pregelificado y el producto era propenso a la descomposición térmica.

- 5 Preferentemente la solución es una solución acuosa y comprende un alginato en una cantidad del 0,1 al 10 % p/p, más preferentemente en el intervalo de desde el 0,2-5 % y más preferentemente desde el 0,5 al 3 %. Los inventores han encontrado que la concentración de alginato puede tener un efecto sobre el tamaño de partícula de las partículas de gel finales. Se especula que concentraciones más altas dan lugar a la producción de partículas más pequeñas con las condiciones de alta cizalladura, ya que estas pueden formarse más rápidamente con el contenido de alginato mayor. A modo de ejemplo, los tamaños de partícula que pueden obtenerse se exponen en la tabla a continuación.

**Tabla 1**

Concentración de alginato [p/p %]	Diámetro de partícula ( $D_{1,0}$ ) [ $\mu\text{m}$ ]
1	$9,5 \pm 2$
2	$8,7 \pm 3$
3	$3,8 \pm 4$
4	$3,4 \pm 4$

- 15 Preferentemente el alginato comprende alginato extraído a partir de un alga parda. El término "alginato" se conoce muy bien en la técnica. Los alginatos comerciales suelen derivarse de una variedad de fuentes de algas ya que estas son las fuentes más rentables. Distintas algas producen alginatos de distinta composición monomérica y estructura de bloque y, por tanto, la reactividad cálcica de un alginato puede depender de su fuente. En particular, los alginatos pueden comprender un copolímero lineal que comprende unidades monoméricas de ácido D-manurónico y ácido L-gulurónico. Estos monómeros pueden producirse en la molécula de alginato como bloques de unidades de monómero individuales (bloques M o bloques G), o como regiones en las que los monómeros se aproximan a una secuencia alternada. Los alginatos pueden denominarse como "M alto" o "G alto", dependiendo de las proporciones de ácido manurónico y ácido gulurónico que contengan. Un ejemplo de alginato M alto es el obtenido a partir de sargazo gigante, *Macrocystis pyrifera*, proveniente de la costa de California. Se piensa que un mecanismo para espesar los alginatos es el alineamiento de dos regiones de bloques G deformadas que dan como resultado un agujero con forma de diamante que tiene unas dimensiones ideales para el anclaje cooperativo de iones divalentes, tales como iones calcio. En la presente invención, pueden usarse alginatos de M alto (por ejemplo, los que tienen un contenido de M como proporción del número total de unidades M y G de más del 50 %) debido a sus características de espesado controlables.

- 30 El alginato puede ser un alginato soluble y, como tal, es preferentemente soluble en agua a 20 °C. Como tal, el alginato preferentemente se disuelve completamente en agua a 20 °C. Se conocen muy bien en la técnica ejemplos de alginatos solubles. Entre los que se incluye sodio; potasio y alginato de amoniaco. En teoría, puede usarse cualquier ion monovalente para proporcionar el alginato, tal como cualquier grupo de un metal. Un alginato particularmente preferente es el alginato de sodio, el cual los inventores han encontrado particularmente versátil en sus propiedades y en su fiabilidad de espesado.

- 35 La fuente de ion de calcio preferente tiene una concentración de ion de calcio del 0,1 al 2 % p/p, más preferentemente sobre el 0,5 %.

- 40 La fuente de iones calcio comprende carbonato de calcio. Mientras que este es menos soluble que, por ejemplo, el cloruro de calcio, el uso de carbonato de calcio permite adicionalmente una liberación lenta del calcio dentro del sistema de mezclado. Esto significa que hay una mayor probabilidad de que las partículas de gel se formen en las regiones de alta cizalladura de la mezcladora. Como resultado, las partículas se han formado más firmemente y tienen una mayor estabilidad térmica.

- 45 La solución y/o fuente de iones calcio comprende una fuente de protones liberados lentamente, preferentemente glucono- $\delta$ -lactona. Esta fuente de liberación lenta de protones provoca la descomposición del carbonato de calcio in situ, liberando los iones calcio para la reacción con el alginato.

- 50 Preferentemente, el mezclado de alta cizalladura se lleva a cabo en un agitador de varilla. Los agitadores de varilla son muy eficaces en mezclar y asegurar las regiones de la alta cizalladura. Preferentemente el mezclado de alta cizalladura se lleva a cabo por un tiempo de residencia promedio de 5 a 15 minutos y/o a una velocidad de mezclado rotacional de 1000 a 2000 RPM. Estas condiciones son adecuadas para la formación de las partículas de gel pequeñas requeridas. Velocidades más lentas o tiempos de residencia más cortos tienden a promover la formación de partículas más grandes.

- 55 Preferentemente la velocidad de cizalladura aplicada sobre la solución que comprende un alginato es de  $100\text{s}^{-1}$  o más. Preferentemente la velocidad de cizalladura aplicada sobre la solución que comprende un alginato es de  $200\text{s}^{-1}$

a  $800\text{s}^{-1}$ . La cizalladura puede medirse con un reómetro con geometría de álabe, como se analiza a continuación.

Preferentemente, el método comprende adicionalmente una etapa de tratamiento térmico de las partículas a una temperatura de 80-130 °C. Es decir, las partículas pueden someterse a tratamiento térmico, por ejemplo; 5 pasteurización, para garantizar que son seguras en los alimentos. Este tratamiento térmico puede llevarse a cabo en presencia de otros ingredientes alimenticios e incluso en un envase sellado, tal como un cartucho de bebida. Se conocen muy bien en la técnica las técnicas de pasteurización y dependerá del producto final deseado y el envase empleado.

10 Preferentemente la fuente de iones calcio se añade mediante inyección dentro de la región de alta cizalladura de la solución mezclada con alta cizalladura. La inyección de los iones permite un control más preciso de la cantidad de calcio añadido y puede controlarse la relación relativa del calcio y el alginato. Preferentemente los iones calcio se añaden en una relación en peso al alginato de 1:20 a 1:1, más preferentemente desde 1:10 a 1:2 y más preferentemente desde 1:3 a 1:6. Además, la inyección dentro de una región de alta cizalladura asegura que el 15 alginato y los iones calcio están sometidos al mezclado de alta cizalladura cuando se añaden.

Preferentemente, el método comprende adicionalmente el secado por pulverización de las partículas de gel. La acción de secar por pulverización las partículas de gel permite el uso de las partículas en formulaciones secas y composiciones alimentarias. De forma sorprendente, y posiblemente como resultado de la estabilidad general de las 20 partículas, se ha encontrado que el gel retiene sus propiedades cuando se reconstituye bien en agua u otro consumo.

Como se ha analizado anteriormente, las partículas de gel son generalmente estables, incluso a temperaturas elevadas. Preferentemente, las partículas de gel son estables durante al menos 1 minuto a una temperatura de 80 25 °C. Es decir, no pierden su forma o propiedades de flujo de fluido. Preferentemente, las partículas de gel son estables durante al menos 1 minuto, preferentemente 5 minutos y más preferentemente al menos 10 minutos, especialmente en un entorno acuoso, a una temperatura de 80 °C, preferentemente 90 °C y más preferentemente, incluso a 100 °C.

30 Un método alternativo para medir la estabilidad de las partículas es medir la viscosidad de cizalladura de las partículas antes y después del tratamiento térmico. Es preferente que tras menos de 1 minuto a una temperatura de 80 °C la viscosidad de cizalladura de las partículas de gel (medidas entre  $0,1\text{s}^{-1}$  y  $50\text{s}^{-1}$ ) no cambie por más de un 20 %.

35 De acuerdo con un segundo aspecto se proporciona una composición que comprende partículas de gel que tienen un diámetro medio máximo de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$ , que se puede obtener mediante el método que se desvela en el presente documento. Como se apreciará, los parámetros y características desvelados en relación con el método se aplicarán por igual al producto del segundo aspecto.

40 En particular, se proporciona una composición de alimento, preferentemente que comprende bizcocho y/o chocolate. Las partículas de gel pueden incluirse en estas composiciones como sustituto de grasa. Otras posibles aplicaciones incluyen margarina para untar, quesos para untar, mayonesas y similares. Los inventores han encontrado 45 adicionalmente que las partículas de gel sirven para aumentar una sensación de saciedad y suprimir el apetito. Por tanto, resultan un suplemento dietético excelente ya que evitan grasas, proporcionan un alimento de lujo y evitan que vuelva el hambre pronto.

Como alternativa, se proporciona una composición de bebida y que comprende adicionalmente un componente aromatizante. Entre las bebidas que se elaboran de este modo se incluyen, aunque no de forma limitativa, café, té y 50 chocolate caliente. Debe destacarse que los términos "fermentado" y "diluido" se usan indistintamente en el presente documento para referirse ambos a la fermentación de, por ejemplo, café y té y a la dilución de, por ejemplo, un concentrado de chocolate.

La composición de bebida es preferentemente para una bebida de café, leche o chocolate.

55 Los inventores han reconocido que algunas bebidas pueden beneficiarse de tener un espesor unido a ellas. Por ejemplo, algunos cafés aromatizados pueden beneficiarse de la adición de espesantes a la bebida. Entre los ejemplos de aromas añadidos al café se incluyen, aunque no de forma limitativa, cacao (incluyendo chocolate), vainilla, alcohol (incluyendo aroma a licor), caramelo, menta, leche, hierbas, especias (incluyendo canela), frutos secos y/o frutas del bosque.

60 La composición de bebida está preferentemente en forma líquida. "Forma líquida" se refiere a una composición que contiene uno o más ingredientes que es líquido a temperatura ambiente (por ejemplo, temperatura ambiente, tal como 20 °C). El ingrediente líquido contenido en el concentrado de bebida puede, por ejemplo, comprender agua, de forma alterna o adicional, el ingrediente líquido puede, por ejemplo, comprender jarabe de maíz (por ejemplo, jarabe 65 de glucosa y/o otros jarabes que contienen mono- o di- polisacáridos). Un ejemplo de un ingrediente líquido que se usa para la elaboración de una bebida a base de chocolate es chocolate líquido, tal como el chocolate líquido

descrito en el documento EP 1440910, que se ha incorporado por referencia en su totalidad en el presente documento.

5 Las partículas de gel se incluyen preferentemente en la composición de alimentos o bebidas en una cantidad del 0,1 al 50 %, preferentemente, desde del 5 al 25 % en peso de la composición. Las partículas mismas tienen muy poca contribución aromática a la composición. Por consiguiente, preferentemente no forman el grueso de la composición. Sin embargo, deben incluirse las suficientes partículas para tener un efecto discernible en la sensación en boca. Estos porcentajes de peso se facilitan como un porcentaje del peso total de, por ejemplo, el concentrado de bebida, es decir, como porcentaje del peso combinado de los ingredientes líquidos y sólidos, no la bebida final.

10 De acuerdo con un tercer aspecto, se proporciona el uso de la composición desvelada en el presente documento en un alimento o bebida, o un ingrediente alimenticio o un ingrediente de bebidas, como un sustituto de grasa, un potenciador de sensación en boca y/o un supresor del apetito. Estos beneficios técnicos se analizan anteriormente para las diversas aplicaciones.

15 En particular, el uso es para un alimento o bebida, ingrediente alimenticio o un ingrediente de bebidas, a pasteurizar. Este uso tiene particular importancia, ya que otras aplicaciones de espesantes no han producido formulaciones espesantes pasteurizables.

20 De acuerdo con un cuarto aspecto se proporciona un cartucho de bebida sellado que se puede insertar en una máquina que contiene la composición que se describe en el presente documento, en particular, una composición de bebida, y en particular una composición de bebida líquida:

25 los cartuchos para su uso en sistemas dispensadores de bebidas comprenden habitualmente una o más cámaras que contienen concentrado de bebida. Los cartuchos son preferentemente cartuchos individuales. Se entenderá que por el término "cartucho" como se usa en el presente documento se refiere a cualquier embalaje, envase, sobrecito, recipiente o dispositivo de fermentación o dilución que contiene un concentrado de bebida como se describe en el presente documento. El cartucho puede ser rígido, semirrígido o flexible. Los cartuchos pueden estar formados de materiales sustancialmente herméticos al aire y al agua. Para permitir que la bebida fermenta y/o diluya dentro de los  
30 cartuchos, los cartuchos pueden comprender una entrada para la introducción de un medio acuoso dentro del cartucho, una salida aguas abajo de la entrada para la descarga de una bebida a partir del cartucho y una trayectoria de flujo que conecta la entrada a la salida. Proporcionando el concentrado de bebida dentro de la trayectoria de flujo que conecta la entrada y la salida del cartucho, por ejemplo, dentro de una cámara, los cartuchos proporcionan convenientemente un medio integrado para mezclar el concentrado de bebida con un fluido acuoso.

35 De acuerdo con un quinto aspecto se proporciona un sistema de preparación de bebidas que comprende el cartucho de bebida desvelado en el presente documento y medios para pasar un medio acuoso a través del cartucho para elaborar una bebida.

40 El dispensador de bebidas usado en este aspecto de la presente invención puede comprender un alojamiento que contiene un calentador de agua, una bomba de agua, opcionalmente un compresor de aire, un procesador de control, una interfaz de usuario y un cabezal. El cabezal puede comprender un soporte para sostener, en uso, el cartucho. La máquina de preparación de bebidas también puede estar provista de un depósito de agua. El alojamiento del dispensador de bebidas puede comprender una estación de dispensación en la que la tiene lugar la  
45 dispensación de la bebida. La estación de dispensación puede comprender un soporte de recipiente que tiene un interior hueco que forma una bandeja de goteo.

50 El cabezal del dispensador de bebidas puede ubicarse hacia la parte superior del alojamiento encima del soporte del recipiente. El soporte del cabezal puede estar moldeado para recibir el cartucho del primer aspecto y para sostener el cartucho en la orientación correcta de forma que el agua puede pasar a través del cartucho. El soporte y cabezal pueden estar provistos de medios de sellado para sellar alrededor de una periferia del cartucho para evitar la derivación del flujo de agua en uso. El cabezal puede estar diseñado para dirigir el flujo de agua de forma descendiente a través del cartucho de forma que la bebida sale del cartucho a través de la superficie inferior del cartucho. Como alternativa, el cabezal puede estar diseñado para dirigir el flujo de agua de forma ascendiente a  
55 través del cartucho de forma que la bebida sale inicialmente del cartucho a través de la superficie superior del cartucho antes de dirigirse por último aguas abajo del recipiente.

60 El sistema puede estar provisto adicionalmente de medios para mezclar el concentrado de bebida con un medio acuoso para formar la bebida bien en el cartucho mismo o bien en cualquier otro lugar en el sistema de preparación de bebidas. El medio acuoso puede ser habitualmente un fluido o líquido tal como agua o leche.

Un ejemplo de dispensador de bebidas que puede usarse en la presente invención es el descrito en el documento PCT/GB2005/004113.

65 El cartucho y el sistema dispensador de bebidas pueden configurarse de tal modo que el concentrado de bebida se mezcla con el medio acuoso dentro del cartucho; de forma alterna (o adicional), el mezclado con un medio acuoso

puede tener lugar fuera del cartucho dentro del dispensador de bebida mismo. En cualquier caso, el sistema dispensador de bebidas comprende una salida aguas abajo de la(s) cámara(s) que contiene el concentrado de bebida para la descarga de una bebida y una trayectoria de flujo que conecta la(s) cámara(s) de concentrado a la salida.

5 De acuerdo con un sexto aspecto se proporciona un método para la preparación de una bebida, comprendiendo el método mezclar la composición de bebida desvelada en el presente documento con un medio acuoso.

10 Como se apreciará, el método del sexto aspecto puede aplicarse al sistema de preparación de bebidas del quinto aspecto para preparar una bebida.

15 El medio acuoso es generalmente agua, pero puede ser otro medio acuoso tal como leche. El medio acuoso se añade preferentemente a la composición caliente. Es decir, a una temperatura de 50 °C a aproximadamente 100 °C, por ejemplo desde aproximadamente 70 °C a aproximadamente 95 °C, tal como aproximadamente 85 °C.

15 Preferentemente, cuando se prepara una bebida de acuerdo con el método del sexto aspecto, la relación de dilución para los ingredientes y el medio de bebida acuoso se encuentra preferentemente en el intervalo de 1:1 a 1:10, más preferentemente de 1:2 a 1:5.

20 Ahora se describirá la invención en relación con las siguientes figuras no limitativas, en las que:

La figura 1 muestra un esquema y una sección transversal de un agitador de varilla adaptado para su uso en el método desvelado en el presente documento:

25 La figura 2 muestra los diversos componentes de aparato para emplear el método desvelado en el presente documento.

30 La figura 3A muestra un envase típico 21 para sostener una composición como se describe en el presente documento, tal como podría usarse la distribución de un producto de bebida de chocolate. La figura 3B muestra un cartucho 22 adecuado para sostener una composición de bebida y para su uso en una máquina de producción de bebidas 23. La figura 3C muestra una máquina de producción de bebidas 23 adecuada para su uso con el cartucho 22 que se muestra en la figura 3B.

35 La figura 4 muestra un diagrama de flujo de las etapas del método desvelado en el presente documento. En particular, el diagrama muestra el mezclado (M) del alginato 75 y los iones calcio 95 para producir partículas de gel 115.

40 La figura 5 muestra un gráfico de tensión de cizalladura (Pa) sobre el eje contra la velocidad de cizalladura ( $s^{-1}$ ) sobre el eje x. Esto demuestra la persistencia del límite elástico del gel fluido después de un ciclo de descanso de cizalladura. Estos resultados indican que una reactividad entre partículas significativa, probablemente mediada por interacciones de  $Ca^{+2}$ , persistió después del procesamiento y después de que se hubiese establecido el gel.

45 La figura 6 muestra un gráfico de  $G'$ ,  $G''$  (Pa) sobre el eje contra la frecuencia ( $Hz^1$ ) sobre el eje x. Esto muestra la dependencia de frecuencia de  $G'$  (abierto) y  $G''$  (cerrado) de alginato FG para concentraciones de polímero del 1 % p/p (círculo), 2 % p/p (pirámide), 3 % p/p (pirámide inversa), 4 % p/p (cuadrado). El límite elástico aparente ( $\sigma_y$ ) aumentó al aumentar tanto el volumen de partículas como la rigidez de partículas y disminuyendo el tamaño de partícula, de forma similar al aumento de  $G'$  con las mismas condiciones.

50 El dispositivo de mezclado preferente es un agitador de varilla. Se muestra un esquema de un agitador de varilla ilustrativo 1 en la figura 1. El agitador de varilla 1 incluye una cámara de procesamiento 5 para sostener el líquido o materiales a mezclar. La cámara de procesamiento 5 tiene una forma cilíndrica alargada (por ejemplo, 172 mm) que tiene una entrada 10 y una salida 15.

55 Se proporciona un árbol central rotatorio 20 a lo largo del eje central de la cámara de procesamiento cilíndrica 5. El árbol 20 está provisto de una cantidad de varillas 25 que se extienden perpendicularmente al eje del árbol. Estas varillas 25 se extienden hacia la pared externa 30 de la cámara de procesamiento 5. La pared externa 30 de la cámara de procesamiento 5 también está provista de un número de protuberancias complementarias o contra-varillas 35. Las varillas 25 y las contra-varillas 35 habitualmente son cilíndricas en sección transversal y tienen un diámetro de 5 mm.

60 La cámara de procesamiento 5 está provista de una camisa de refrigeración 40. Esta está configurada con una salida refrigerante 45 y una entrada refrigerante 50 para circular un fluido refrigerante 55, tal como agua fría, alrededor de la parte exterior de la cámara de procesamiento 5, para enfriar los contenidos de la misma.

65 La entrada 10 está dispuesta de tal modo que los componentes insertados dentro de la cámara de procesamiento 5

se suministran en estrecha proximidad a las varillas 25. Esto garantiza un mezclado inmediato y exhaustivo. La entrada 10 está conectada a un sistema de entrada que comprende: una fuente de alginato 60, una bomba de alginato 65 y un conducto de alginato 70 para suministrar el alginato 75 a la cámara de procesamiento 5. El sistema de entrada incluye adicionalmente: una fuente de iones calcio 60, tales como una solución de cloruro de calcio, una bomba de jeringa 85 y un conducto "de calcio" 90 para suministrar iones calcio 95 a la cámara de procesamiento 5. El conducto de calcio 90 se ubica preferentemente coaxialmente dentro del conducto de alginato 70, mediante el cual el mezclado de iones calcio 95 y el alginato 75 únicamente tendrá lugar en la región de mezclado de alta cizalladura en el extremo de la entrada 10. A modo de ejemplo, el conducto de alginato 70 puede tener un diámetro de 9,5 mm, mientras que el conducto de calcio puede tener un diámetro de 0,75 mm.

Un agitador de varilla a escala de laboratorio ilustrativo 1 puede funcionar de forma continuada. El árbol rotatorio posee 18 varillas 25 consistentemente distribuidas y se inserta dentro de un recipiente revestido con 18 varillas fijas 35. Estas contra-varillas 35 se posicionan entre los del árbol 20 de una forma que el flujo contra las varillas rotatorias 25 se interrumpe, aumentando el grado de anisotropía del campo de flujo.

El sistema más amplio para preparar las partículas desveladas en el presente documento se muestra en la figura 2. Esta figura muestra el aparato analizado anteriormente, incluyendo el sistema de regeneración refrigerante 100, dispositivos de medición de temperatura 105 y un depósito 110 para recoger las partículas de producto.

En uso, las soluciones de alginato se preparan añadiendo lentamente la cantidad requerida del polvo de biopolímero para enfriar agua desionizada. Las dispersiones obtenidas se calientan a continuación y se agitan en un agitador magnético de placa caliente durante 45 minutos a aproximadamente  $95 \pm 5$  °C para asegurar la completa solubilización.

Los reactantes se inyectan de forma separada en el agitador de varilla 1 con la ayuda de una bomba peristáltica para la solución de alginato y una bomba de jeringa (tal como se ha fabricado por Cole-Parmer Instruments, Londres, Reino Unido) para la solución de cloruro de calcio. De este modo, los chorros de alginato y de calcio se fusionan al mismo tiempo que entran al canal principal, dentro del recipiente de agitación.

El tubo de silicona conecta todas las unidades dentro del proceso y se usa una tapa para evitar la evaporación de agua de la jarra que contiene la solución de alginato caliente durante el experimento.

Para inducir la creación de micropartículas en las etapas tempranas del proceso de agregación, el punto de inyección de la solución de cloruro de calcio se ubica lo más cerca posible del pitón, en la zona con alta disipación de energía, para garantizar el mezclado rápido de los dos chorros.

En un ejemplo, se usa una velocidad de enfriamiento constante para enfriar las muestras desde 56 °C en la entrada a 12 °C en la salida del recipiente de agitación revestido para garantizar la reproducibilidad. La temperatura del fluido que entra ( $T_{\text{entrada}}$ ) y sale ( $T_{\text{salida}}$ ) del agitador de varilla se registra usando termopares, y el  $T_{\text{revestimiento}}$  se controla a través de un baño de agua recalculante que se lleva a cabo a través del revestimiento del recipiente. Se proporcionan escenarios a modo de ejemplo en la tabla a continuación:

**Tabla 2**

	<i>Composición</i>	<i>Caudal [ml/min]</i>	<i>media Tamaño de partícula [µm]</i>
<i>Bomba peristáltica</i>	<i>Alginato 2,0 %<sub>p/p</sub></i>	25	>10
<i>Bomba de jeringa</i>	<i>CaCl<sub>2</sub> 10 %<sub>p/p</sub></i>	1	

	<i>T<sub>entrada</sub> [°C]</i>	<i>T<sub>revestimiento</sub> [°C]</i>	<i>T<sub>salida</sub> [°C]</i>	<i>Velocidad de rotación [rpm]</i>
<i>Unidad C</i>	56	5	12	1550

Ahora se proporcionarán más detalles sobre la teoría que hay detrás de la invención.

Se ha desarrollado un nuevo método para la producción de geles fluidos de alginato. Mediante el uso del campo de flujo turbulento generado, especialmente dentro de un agitador de varilla, las partículas de gel fluido pueden producirse de un modo reproducible y controlado. Usando este planteamiento se produjo un diámetro de partícula promedio inferior a 10 micrómetros para todos los geles fluidos de alginato producidos. Se informa sobre un comportamiento gelatinoso débil de los materiales producidos, que mostraron un aumento gradual de  $G'$  al aumentar la concentración de polímero. Los resultados de cizalladura fija revelaron la existencia de un límite elástico aparente, indicando que un potencial entre partículas significativo persistió una vez el proceso de producción había finalizado. Se usó tribología blanda para evaluar las propiedades de lubricación de geles fluidos de Ca-alginato. El arrastre de partículas en el contacto de bala en el disco dio lugar a un aumento localizado de fricción en el régimen mezclado, que se encontró que era dependiente de las propiedades intrínsecas de las partículas y la rugosidad de la

superficie del disco. Un aumento de concentración de polímeros dio como resultado una menor fricción general para sistemas con dimensiones de partícula similares. Estas respuestas diferentes pero complementarias de geles fluidos, que derivan de una concentración de alginato aumentado, ofrecen posibilidades reales hacia la construcción de microestructuras con atributos sensoriales mejorados.

5 Ahora se ha encontrado posible la producción de geles fluidos térmicamente preparados en procesos que permiten en control de tanto la velocidad de enfriamiento como del campo de flujo, tal como un agitador de varilla revestido. Mediante la modificación de los parámetros de proceso (es decir, velocidad de enfriamiento, campo de flujo), es posible emparejar cinética de orden conformacional (escala de tiempo característica de reacción) y escala de tiempo de la cizalladura aplicada. En términos prácticos, la razón de por qué no ha sido posible anteriormente producir geles fluidos a partir de alginatos surge de la transición sol-gel casi instantánea y temperatura independiente del polímero.

15 De acuerdo con el "modelo caja de huevos", los residuos de guluronato adoptan una simetría doble produciendo una cadena deformada. La asociación entre cadenas se produce mediante la dimerización de secuencias de cadena con el  $\text{Ca}^{2+}$  intercalada dentro del dímero en sitios específicos a lo largo de cada una de las superficies interiores y tiene lugar en la escala de tiempo de milisegundo o microsegundo. Una liberación de sal de calcio apropiada es, por tanto, crucial para asegurar el control de la velocidad de gelificación y la microestructura de gel fluido resultante. Un método de configuración que usa una liberación in situ de sal de calcio interna (es decir,  $\text{Ca-EDTA}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) mediante cambio de pH podría representar una opción para obtener el control sobre la cinética de gelificación.

20 La técnica desarrollada implica un bombeo continuo del polímero y las soluciones de iones dentro del dispositivo de agitador de varilla revestido. La inyección de calcio cerca del impulsor del agitador de varilla permitió la producción de partículas con un diámetro medio inferior a 10  $\mu\text{m}$ . Se consiguió la reproducibilidad y control sobre la concentración de iones reticulantes usando una bomba de jeringa. En su conjunto, se consiguieron microestructuras de polímero estable, que se derivan de un tipo de anclaje de quelato fuerte, con condiciones específicas (es decir, concentración de polímero y campo de cizalladura aplicada). Al contrario que los geles fluidos termorreversibles, las estructuras gelificadas de alginato resultante ofrecen la ventaja de estabilidad hacia procesos de tratamiento térmico. Se han investigado los efectos de cizalladura durante la gelificación de alginatos sobre las microestructuras resultantes. Estos cambios en morfología y entidades estructurales parecían tener consecuencias favorables y determinables sobre las propiedades viscoelásticas de las suspensiones de partículas finales. También se llevó a cabo una caracterización tribológica, la cual destacó algunas características comunes que existen entre la respuesta de lubricación de los alginatos inducidos con Ca y los geles fluidos termorreversibles. Más específicamente, se examinó el efecto de propiedades de partícula (tamaño, elasticidad) sobre las propiedades de lubricación de geles fluidos.

35 Ahora se describirá la invención en relación con los siguientes ejemplos no limitativos.

### Ejemplos

#### 40 Materiales

Se compró alginato de sodio (W201502) de Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Company Ltd., Dorset, Reino Unido) y se usó sin purificación adicional. Las soluciones de alginato se prepararon añadiendo lentamente la cantidad requerida del polvo de biopolímero para enfriar agua destilada. Las dispersiones obtenidas se calentaron y agitaron a continuación durante 45 min. a 95 °C para asegurar la completa solubilización. Se prepararon solución de cloruro de calcio disolviendo la cantidad requerida de  $\text{CaCl}_2$  (C1016, Sigma-Aldrich Company Ltd., Dorset, Reino Unido) en agua destilada.

50 Se inyectaron reactantes de forma separada en el dispositivo agitador de varilla con la ayuda de una bomba peristáltica para la solución de alginato y una bomba de jeringa (Cole-Parmer Instruments, Londres, Reino Unido) para la solución de cloruro de calcio. De este modo, los chorros de alginato y de calcio se fusionan al mismo tiempo que entran al canal principal, dentro del recipiente de agitación.

55 Para inducir la creación de micropartículas en las etapas tempranas del proceso de agregación, el punto de inyección de la solución de cloruro de calcio se ubicó lo más cerca posible del pitón, en la zona con alta disipación de energía, para garantizar el mezclado rápido de los dos chorros. Un tiempo de residencia promedio de 8 minutos y una velocidad de árbol de 1550 RPM resultó suficiente para crear micropartículas con un tamaño de partícula medio inferior a 10  $\mu\text{m}$ . Independientemente de las propiedades de configuración frías de los geles de alginato, las propiedades físicas del gel final pueden modificarse en gran medida mediante un cambio en la temperatura durante la transición sol-gel. Para garantizar la reproducibilidad de la preparación de la muestra, se usó una velocidad de enfriamiento constante para enfriar las muestras desde 55 °C en la entrada a 10 °C en la salida del recipiente de agitación revestido.

#### 65 Parámetros de medición

Mediciones reológicas: Se llevaron a cabo experimentos de cizalladura fija y de cizalladura oscilatoria de cepa

pequeña en un nano-reómetro de tensión controlada Bohlin Gemini HR (Malvern Instruments Ltd., Reino Unido) con un diámetro de 40 mm, una geometría de placa paralela truncada de 4° y un hueco de 1 mm. Las muestras se mantuvieron isotérmicamente a 20 °C durante todas las mediciones reológicas.

- 5 Se realizaron ensayos de barrido a una tensión dentro de la región viscoelástica lineal, mientras se variaba la frecuencia de 0,01 Hz a 1 Hz. La región viscoelástica lineal se determinó en una caracterización reológica previa mediante mediciones de barrido de amplitud a una frecuencia de 1 Hz.

- 10 Se obtuvieron inicialmente valores de límite elástico aparente a partir de experimentos de rampa de esfuerzo. La tensión de cizalladura aplicada se aumentó linealmente a una velocidad constante durante un periodo de tiempo y el límite elástico se calculó mediante la extrapolación de los gráficos de velocidad de cizalladura de tensión de cizalladura a una velocidad de cizalladura cero. En los ensayos de rampa de esfuerzo, el proceso de deformación está afectado por el porcentaje de rampa de esfuerzo aplicada, es decir, cuanto menos porcentaje de rampa de esfuerzo se aplica, se observa menos tensión crítica. Por lo tanto, los resultados de rampa de esfuerzo se usaron para estimar un valor de límite elástico aparente antes de los experimentos de deformación permanente por fatiga.

- 15 Se llevaron a cabo experimentos de tensión constante (deformación permanente por fatiga) para identificar el límite elástico "verdadero". Los geles fluidos se sometieron a una tensión constante [Pa] durante 30 segundos y la deformación o deformación relativa se registró en función del tiempo. El ensayo anterior se repitió aumentando la tensión en intervalos de 1 Pa desde 5 Pa a 30 Pa para los sistemas del 1 % (p/p) y del 2 % (p/p) y desde 20 Pa a 40 Pa para los sistemas con el 3 % (p/p) y el 4 % (p/p) de concentración. Se generaron un conjunto de curvas de fluencia con un periodo de descanso de 30 segundos entre cada prueba de fluencia a diversas tensiones de cizalladura aplicadas y la deformación se representó en tiempo. El material se comporta como un sólido si la tensión aplicada es inferior al límite elástico y la deformación relativa medida es poca e independiente del tiempo tras una respuesta elástica inmediata. Cuando la tensión aplicada excede el límite elástico del material, la deformación relativa tiende al infinito hasta que se logra la deformación relativa que corresponde a una condición de flujo en el material. El valor de límite elástico se identificó como la tensión crítica que produce un gran aumento de porcentaje de fluencia.

- 20 Se produce un proceso de ajuste de difusión con una reacción de anclaje casi instantánea entre los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y grupos COO de la cadena de alginato disponibles cuando se mezcla directamente una forma activa de calcio con la solución de polímero. Las propiedades de partícula parecen ser el resultado de una competición entre cizalladura y la formación de clústeres gelificados a través de reticulación de iones (mezclado y difusión). La distorsión de la microestructura se produce cuando la escala de tiempo asociada con el flujo es menor que la escala de tiempo asociada con la difusión a escala local (es decir, la recíproca de la velocidad de cizalladura es menor que el tiempo para la difusión).

- 25 Se empleó una velocidad de rotación del agitador de varilla de 1550 RPM con un tiempo de residencia de 8 minutos para producir todos los sistemas de gel fluido. Esta velocidad de cizalladura, junto con el relativamente pequeño diámetro de partícula medio (<10 mm), supone que el principal conductor para la formación de partículas de gel fluido de alginato dentro de este proceso es a través de fractura mecánica de una matriz gelificante. Controlar la introducción de iones reticulantes evita la reordenación molecular de postproducción y de este modo mantiene geles fluidos de alginato estables.

- 30 La velocidad de cizalladura aplicada produjo una partícula significativamente más grande para el 1 % (p/p) de alginato (diámetro medio calculado de 9,5 micrómetros) que para los geles fluidos más concentrados (3 % y 4 % (p/p)) lo cuales, a partir de un examen microscópico, se encontró que eran de dimensiones similares a aproximadamente 3 micrómetros. Los geles quiescentes en masa de concentraciones de alginato aumentadas se conocen por resistir deformaciones relativas de deformación mayores antes de romperse en partículas más pequeñas en comparación con geles quiescentes de alginato con concentración de polímero inferior. De este modo, Solo se esperan partículas más grandes en el caso de un gel que se forme de forma quiescente y que se fractura posteriormente mediante fuerzas mecánicas. Del mismo modo, someter a cizalladura un gel quiescente ocasiona habitualmente partículas con contornos dentados.

- 35 A la inversa, se encontró un tamaño de partícula aumentado para geles fluidos producidos con concentración de polímero inferior y las partículas no mostraban bordes afilados o contornos dentados. Por lo tanto, la hipótesis del autor es que mezclando calcio y la formación de red participa en la rotura inducida por cizalladura de la red que se está formando. En tales procesos, las tensiones de cizalladura local experimentadas por las partículas crecientes controlan su tamaño de equilibrio. Al reducir la concentración, menores tensiones de cizalladura actuarán sobre los núcleos de gel iniciales debido a una viscosidad general disminuida. Esto se refiere a la concentración de cadenas de polímero desordenadas en la matriz que, como las partículas están formadas, es menor para al sistema menos concentrado. Por lo tanto, el total aumenta en el tamaño de partículas como resultado de reducir la concentración de polímero:

- 40 Además, esta matriz menos densa da como resultado unas tasas de difusión más rápidas de calcio a través de la matriz gelificada. En estas condiciones, el tiempo característico para mezclar las dos fases líquidas a un nivel

molecular (micromezclado) también aumentaría, debido tanto a la baja viscosidad como al aumento en el coeficiente de difusión. Estos mecanismos, por lo tanto, dan ventaja a la formación de gel sobre el proceso de rotura.

5 El mecanismo propuesto es el siguiente. La gelificación se controla mezclando entre el alginato y el calcio en equilibrio con el proceso de rotura. Si el mezclado es rápido (alta cizalladura) se forman partículas más grandes y con forma irregular, como resultado de la rotura de partículas de rápido crecimiento. Si el mezclado es más lento, domina el proceso de rotura y se forman partículas más pequeñas y con forma regular (es decir, sistemas concentrados más altos).

10 Los resultados de límite elástico han mostrado que una reactividad entre partículas significativa, probablemente mediada por interacciones de  $\text{Ca}^{2+}$ , persistió después del procesamiento y después de que se estableciera el gel. Por lo tanto, desde una perspectiva reológica, los geles fluidos de alginato deben considerarse como una suspensión de partículas cargadas cuya reología está dominada por interacciones entre partículas sobre el movimiento browniano y las fuerzas hidrodinámicas. Como conclusión de este estudio reológico, los geles fluidos de alginato se han caracterizado como suspensiones que comprenden esencialmente partículas no agregadas que a pesar de no estar en una estructura reticular compacta, mostró un comportamiento notablemente gelatinoso y que únicamente puede fluir de una a otra de forma apreciable si se aplica una tensión lo suficientemente grande (mayor que el límite elástico aparente). Estas propiedades únicas pueden usarse de forma ventajosa para formar materiales con atributos sensoriales mejoradas en muchos procesos de ingeniería alimentaria. En concreto, puede utilizarse como la fase acuosa dispersa en grasas continuas para untar permitiendo la inclusión de ingredientes desestabilizantes ya que estos están "capturados" en los microgeles.

25 La viscosidad aumentada y la elasticidad de partículas, a través del aumento de concentración de alginato, mostró una menor fricción. Del mismo modo, condujeron partículas pequeñas al hueco entre la bala y el disco sin aumentar la fricción. Estos resultados sugieren el impacto ventajoso que la presencia de partículas gelificadas de alginato pequeñas (idealmente inferiores a 10  $\mu\text{m}$ ) tendrían sobre la lubricación y refuerzan la idea del uso de partículas de geles fluidos para reemplazar las gotas de aceite en una emulsión de aceite en agua.

30 Además, los mecanismos concurrentes responsables de la formación de partículas son la rotura de clústeres gelificados y la formación de esos clústeres a través de reticulación iónica. Cuando se aumenta la concentración de polímero, se produce una difusión de calcio más lenta a través de la matriz gelificada y la suspensión no gelificada debido a la mayor viscosidad. Como consecuencia, hay mayores roturas en las partículas que se forman y menor reticulación iónica, lo que explica las dimensiones de partícula reducidas al aumentar la concentración de alginato. Aplicar cizalladura durante la gelificación de sistema de Ca-alginato altera en gran medida la morfología resultante de las entidades estructurales, permitiendo que la microestructura sea manipulada a través de parámetros de procesamiento de control. De este modo, se obtuvieron estructuras de gel fluido similares que producían propiedades físicas comparables a partir de concentraciones de alginato distintas.

40 Desde una perspectiva reológica, los geles fluidos producidos se describieron como suspensiones de partículas gelificadas interactivas dispersadas en una matriz no gelificada, mostrando un comportamiento de flujo gelatinoso bajo y viscosidades limitantes de alta cizalladura. Un aumento en la concentración de polímero dio como resultado un límite elástico mayor y unas viscosidades mayores una vez los geles fluidos empezaron a fluir. También se examinó la respuesta de lubricación de los geles fluidos de alginatos. Se encontró un aumento localizado de fricción correspondiente a una velocidad de arrastre crítica al aumentar la velocidad de arrastre. Esta velocidad en la cual las partículas se arrastran por completo se encontró ser inversamente proporcional a la elasticidad de partícula y el tamaño de partícula.

50 Se realizaron estudios adicionales con liberación lenta de iones calcio. Se liberó calcio a partir de  $\text{CaCO}_3$  desencadenado por la reacción con protones a partir de la hidrólisis lenta de glucono- $\delta$ -lactona (GDL). Esto permitió a la cinética de ordenación conformacional emparejarse a la escala de tiempo de las fuerzas mecánicas aplicadas.

55 Geles fluidos con partículas más grandes, producidos a una velocidad de cizalladura inferior, mostraron viscosidades mejoradas en comparación con aquellos geles fluidos que contienen partículas más pequeñas. De este modo, queda demostrado que la velocidad de cizalladura aplicada determina el tamaño de partícula y consecuentemente su viscosidad. La dependencia de velocidad de cizalladura aplicada del aumento de viscosidad ( $\Delta\eta$ ) durante la transición de ordenación puede ajustarse usando una relación de ley de potencia. Además, se usó una ecuación cinética de primer orden para describir la cinética de la interacción entre partículas después del procesamiento. El porcentaje de reacción se ha mostrado independiente del porcentaje de cizalladura aplicada (tabla 1).

60 También se ha investigado la formación de gel fluido con una variedad de concentraciones de  $\text{CaCO}_3$ . Esto se llevó a cabo con dos muestras de alginato de distintos pesos moleculares pero con relaciones de Guleronato (G)/Manuronato (M) comparables. Geles fluidos formados a partir de polímeros con un peso molecular alto mostraron viscosidades mayores, transiciones sol-gel más rápidas, así como una mayor  $\Delta\eta$  durante la formación. Esto sugirió una densidad de cadena mayor entre los reticulantes. Los resultados revelaron que la  $\Delta\eta$  durante la producción aumentó de forma significativa con dosis mayores de  $\text{CaCO}_3$  hasta que se consiguió una concentración saturada, correspondiente a la relación de fracción molar crítica  $R[\text{Ca}]/[\text{G}]$ . Este valor crítico  $R[\text{Ca}]/[\text{G}]$  se encontró

ser 0,5 para ambas muestras de alginato y es necesario para que se produzca la interacción fuerte entre cadenas de alginato. Este trabajo ha mostrado que pueden lograrse propiedades deseables mediante la elección de peso molecular de alginato incluso en la misma composición en bloque de G/M.

## 5 Estabilidad Térmica

Se rellenó un disco T con 20 g de gel fluido y se selló herméticamente. El disco T con geles fluidos se coló a continuación en un conjunto de baño de agua a una temperatura definida. Las muestras se incubaron a 130°C durante 8 minutos.

10 Se llevaron a cabo experimentos de cizalladura fija y de cizalladura oscilatoria de cepa pequeña en un nano-reómetro de tensión controlada Bohlin Gemini HR (Malvern Instruments Ltd., Reino Unido) con un diámetro de 40 mm, una geometría de placa paralela truncada de 4° y un hueco de 1 mm. Las muestras se mantuvieron isotérmicamente a 20 °C durante todas las mediciones reológicas.

15 Se realizaron ensayos de barrido a una tensión dentro de la región viscoelástica lineal, mientras se variaba la frecuencia de 0,01 Hz a 1 Hz. La región viscoelástica lineal se determinó en una caracterización reológica previa mediante mediciones de barrido de amplitud a una frecuencia de 1 Hz.

20 Se usó un calorímetro de barrido dinámico Seteram µDSC3 evo (Instrumental SETERAM, Reino Unido) para medir posibles entalpías y temperaturas de transiciones térmicas. Se cargaron geles fluidos de alginato ( $0,7 \pm 0,05$  g) dentro del soporte de muestra a 20 °C. La célula de referencia se rellenó con una masa igual de agua desionizada para eliminar la dependencia de temperatura de la capacidad de calentamiento específica.

25 Los geles fluidos se evaluaron calentando inicialmente a partir desde 20 °C a 110 °C y después enfriando desde 110 °C a 20°C. Tanto el calentamiento como el enfriamiento se llevó a cabo a una velocidad de esfuerzo de rampa de 0,5 °C/min.

30 Al contrario que los geles fluidos termorreversibles, que se derriten cuando se calienta por encima de su temperatura de fusión de equilibrio  $T_{\text{fusión}}$  y se enfrían posteriormente de forma quiescente, la macroestructura de gel fluido de alginato permanece inalterable durante el tratamiento térmico. Los resultados de DSC revelaron que no se produjeron transiciones térmica desde 20 °C hasta 110 °C (fig. 1) lo que confirma que, a diferencia del agar, la goma gellan o la carragenina, los geles fluidos de alginato son termoestables en el sentido de que no se disuelven por encima de una temperatura crítica.

35 Para investigar los cambios inducidos térmicamente en la microestructura de geles fluidos de alginato, se realizaron mediciones viscosimétricas 48 horas antes y después de que los geles fluidos se sometieran a tratamiento térmico (proceso de retorta).

40 Parece que las muestras tratadas y no calentadas mostraron un comportamiento pseudoplástico similar, que se deriva de la rotura gradual de los puentes entre partículas inducidos mediante cizalladura. La rotura de puentes entre partículas durante la medición reológica implica que la viscosidad en masa es una función directa de la elasticidad intrínseca y relleno de las partículas. El hecho de que las muestras mostraran una viscosidad similar cuando se midieron a una cantidad de velocidades de cizalladura indica que el flujo relativo de partículas de unas a otras no se vio afectado por el proceso de retorta. Para ambos geles fluidos calentados y no calentados, la interacción entre partículas compactas permitió la formación de una red elástico en descanso mientras que el flujo se midió a una cizalladura aplicada.

50 Para obtener un mayor detalle dentro de los acontecimientos estructurales inducidos por tratamiento térmico, se llevaron a cabo pequeños experimentos de cizalladura oscilatoria. Las mediciones de barrido de frecuencia indicaron la respuesta gelificante casi uniforme sobre la frecuencia estudiada para ambas muestras. Las propiedades mecánicas de ambas muestras parecieron situarse en algún punto intermedio entre aquellos del gel "débil" y "fuerte", con  $G'$  significativamente mayor que  $G''$  pero más dependiente en frecuencia que en el caso del gel "fuerte" o quiescente. Los resultados junto con los datos de DSC confirmaron que no se produjo ninguna fusión (hidrólisis de la cadena de alginato) bajo calentamiento y de forma consecuente, no tuvo lugar ningún reordenamiento quiescente durante el enfriamiento.

60 Se encontró una pequeña reducción en el valor  $G'$  medido en las muestras de gel fluido calentadas. Se cree que se debe a la rotura y reorganización de las zonas de confluencia en lugar de a la hidrólisis del alginato en cadenas acortadas. La hidrólisis de alginato daría como resultado una debilitación de las interacciones globales entre los residuos de polisacáridos y el resto de la matriz gelificada porque la cantidad de cargas electrostáticas disminuye con la longitud de la cadena de alginato. Esto conduciría a un material líquido viscoso con un espectro mecánico en el que  $G'' > G'$ . Por el contrario, los geles fluidos mostraron un gel débil como respuesta.

65 Se podrían extraer una cantidad de conclusiones adicionales a partir de los datos experimentales anteriores. En particular, se encontró que propiedades mecánicas para las partículas se situaban en algún punto intermedio entre

5 aquellos del gel débil y fuerte, con  $G'$  significativamente mayor que  $G''$  pero más dependiente en frecuencia que en el caso del gel fuerte o quiescente. Pueden obtenerse volúmenes de fase de partícula equivalentes a través del procesamiento (es decir, velocidad de cizalladura aplicada), y de este modo, propiedades físicas similares. El arrastre de partículas en el contacto de bala en el disco dio lugar a un aumento localizado de fricción en el régimen mezclado, lo se encontró ser dependiente en las propiedades intrínsecas de partículas y en la rugosidad de la superficie del disco.

10 Aunque se han descrito en detalle realizaciones preferentes de la invención en el presente documento, se entenderá por los expertos en la materia entenderán que pueden realizarse variaciones a las mismas sin apartarse del ámbito de la invención de las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para la fabricación de partículas de gel comestibles que tienen un diámetro medio máximo de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$ , comprendiendo el método:
- 5           mezclar a alta cizalladura una solución que comprende un alginato, mientras se añade una fuente de iones calcio a la solución,  
          en el que la fuente de iones calcio comprende carbonato de calcio, y  
          en el que la solución y/o la fuente de iones calcio comprende una fuente de protones liberados lentamente.
- 10           2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas de gel tienen un diámetro medio máximo de 1 a 10  $\mu\text{m}$ .
- 15           3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución es una solución acuosa y comprende un alginato en una cantidad del 0,1 al 10 % p/p.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fuente de protones liberados lentamente es glucono- $\delta$ -lactona.
- 20           5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el mezclado de alta cizalladura se lleva a cabo en un agitador de varilla.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el mezclado de alta cizalladura se lleva a cabo por un tiempo de residencia promedio de 5 a 15 minutos y/o a una velocidad de mezclado rotacional de 1000 a 2000 RPM.
- 25           7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fuente de iones calcio se añade mediante inyección dentro de una región de alta cizalladura de la solución mezclada con alta cizalladura.
- 30           8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente el secado por pulverización de las partículas de gel.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, implicando adicionalmente el método una etapa de adición de las partículas de gel dentro de una composición de bebida o una composición de alimento.
- 35           10. Una composición que comprende partículas de gel comestibles que tienen un diámetro medio máximo de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$ , que se puede obtener mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. La composición de la reivindicación 10, que es una composición de bebida y que comprende adicionalmente un componente aromatizante, preferentemente para una bebida de café, leche o chocolate.
- 40           12. La composición de bebida de acuerdo con la reivindicación 11 en forma líquida.
13. Un cartucho de bebida sellado que se puede insertar en una máquina que contiene la composición de la reivindicación 10 o la composición de bebida de la reivindicación 11 o la reivindicación 12.
- 45           14. Un sistema de preparación de bebidas que comprende el cartucho de bebida de la reivindicación 13 y medios para hacer pasar un medio acuoso a través del cartucho para elaborar una bebida.
- 50           15. Un método para preparar una bebida, comprendiendo el método mezclar la composición de bebida de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12 con un medio acuoso.

Figura 1

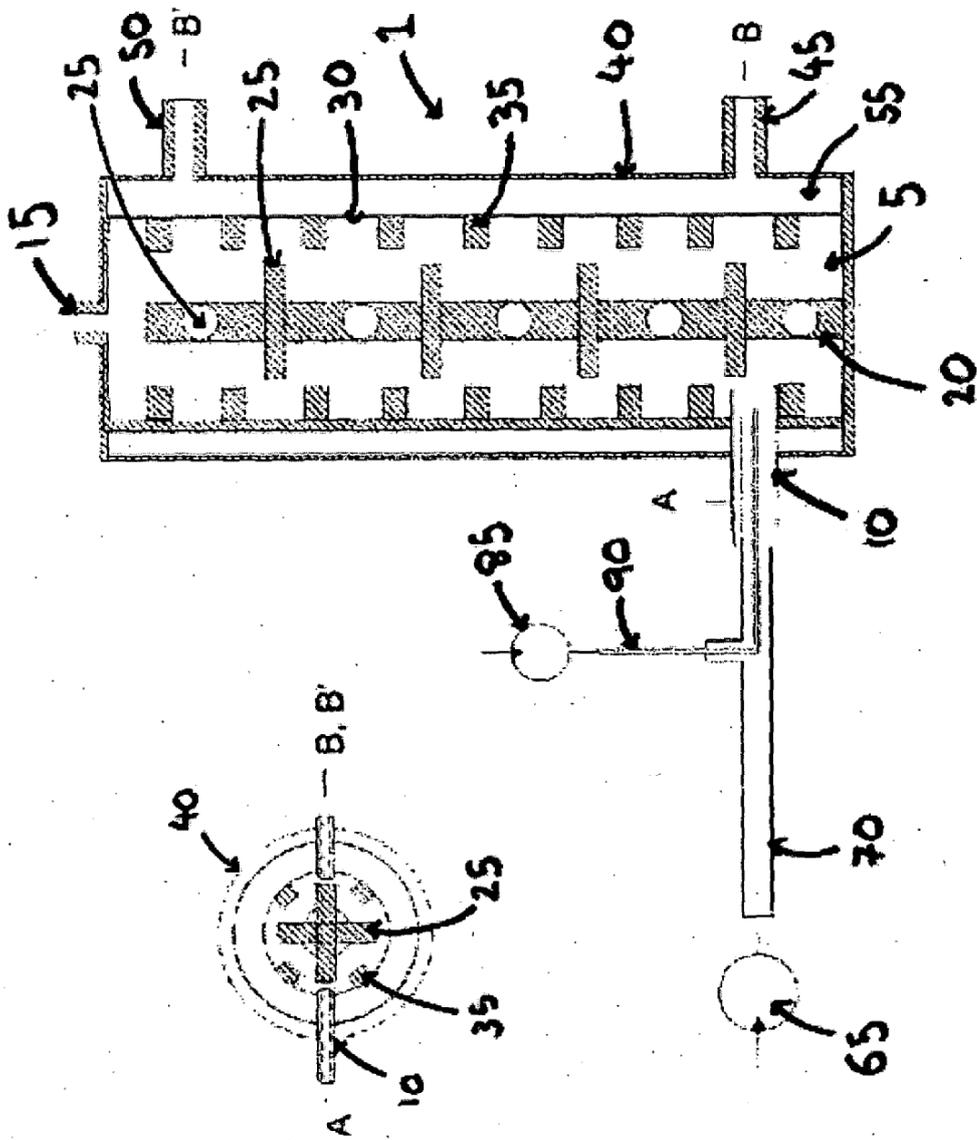


Figura 2

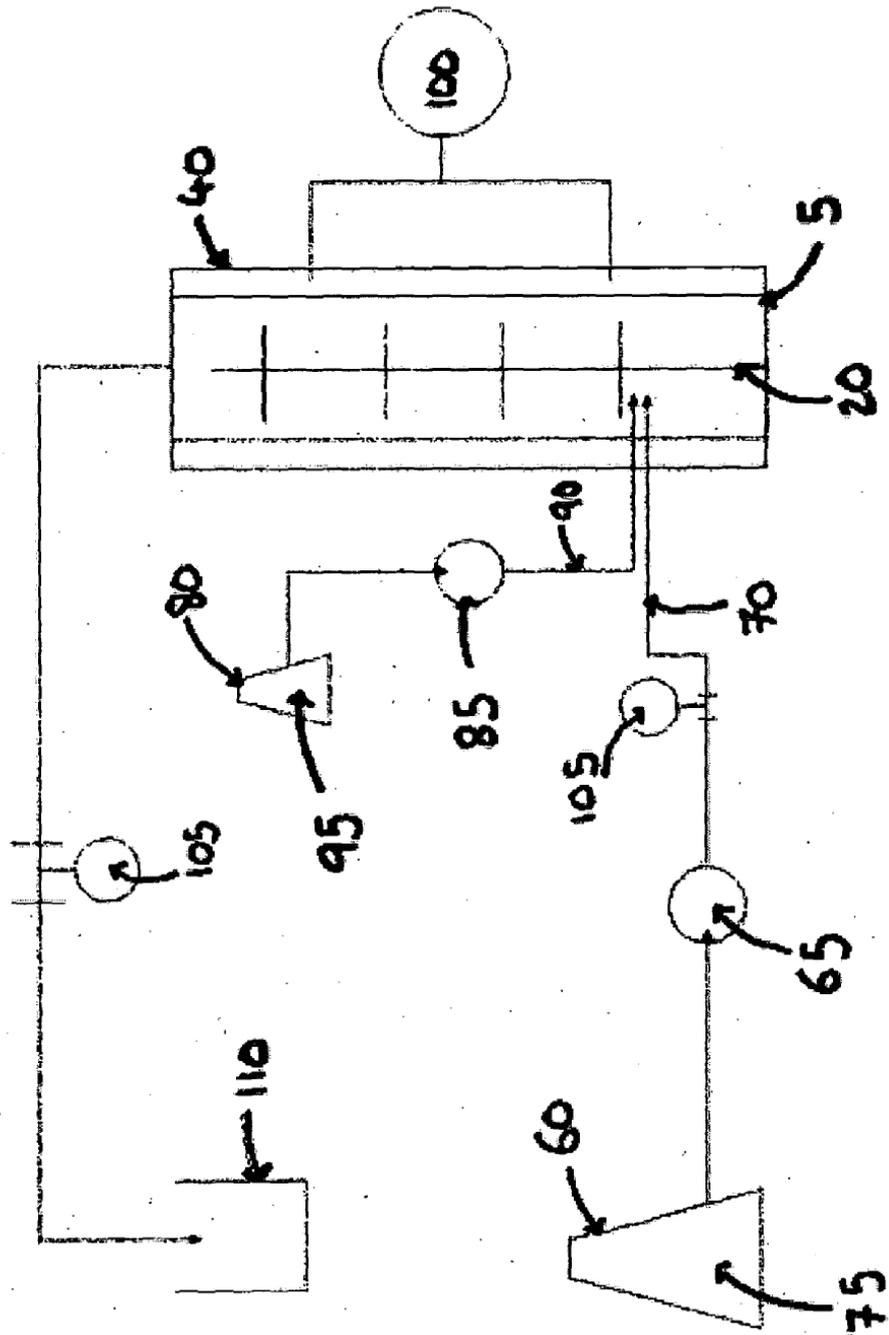


Figura 3A

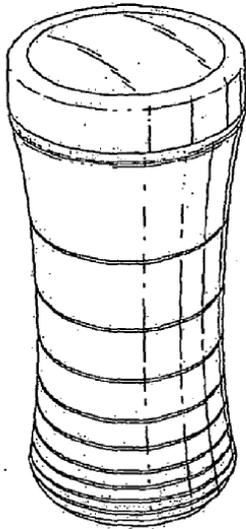


Figura 3B

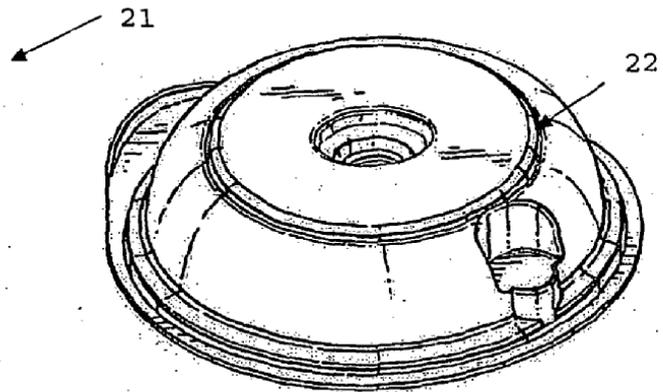


Figura 3C

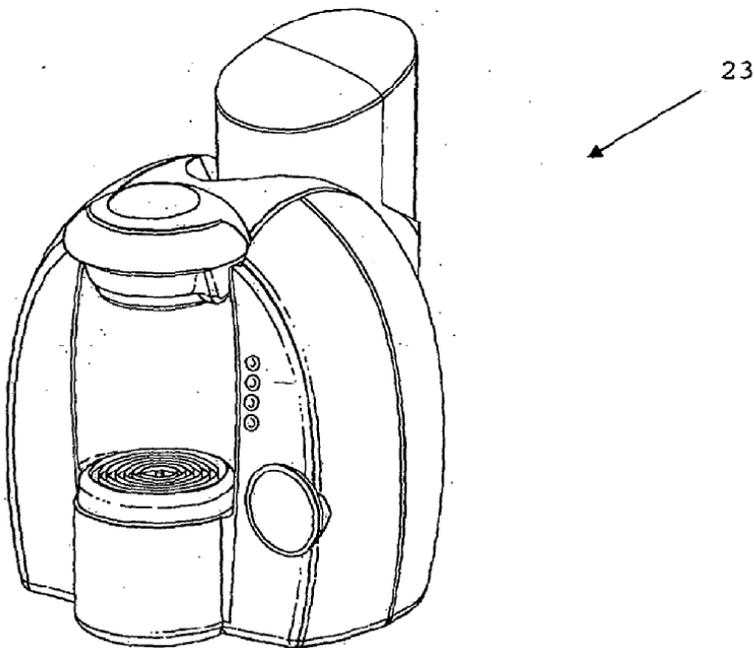


Figura 4

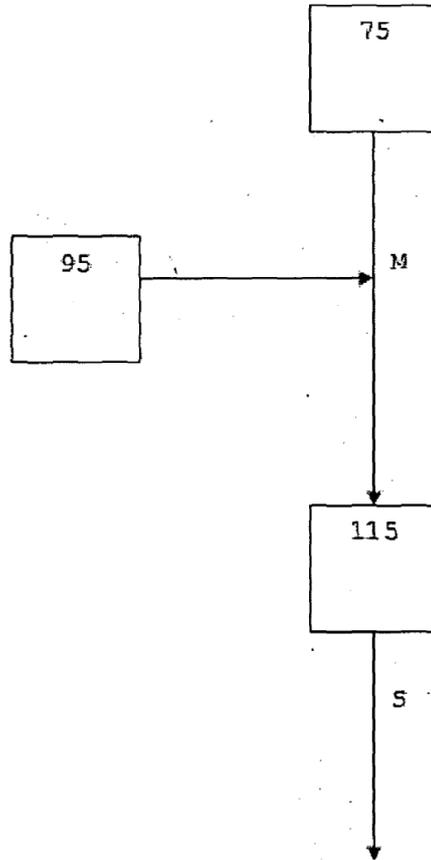


Figura 5

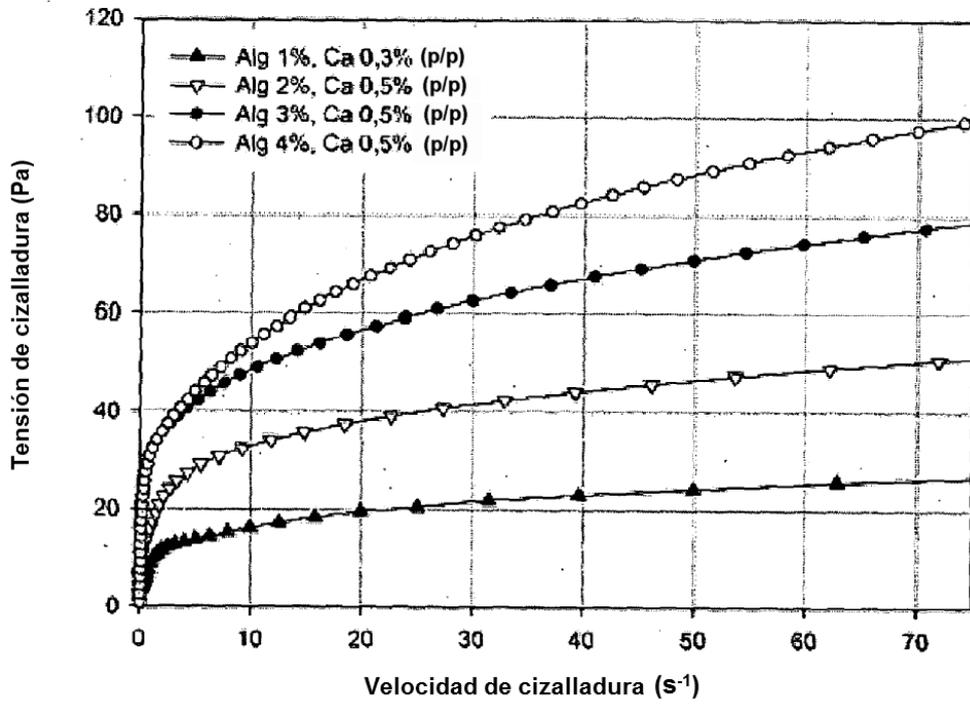


Figura 6

