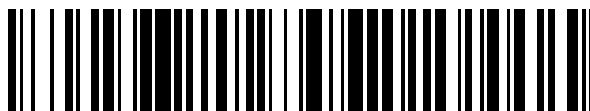


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 839**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

A23L 29/212 (2006.01)

C08B 30/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2005 PCT/AU2005/000586**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2005 WO05105851**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2005 E 05733434 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017 EP 1742970**

54 Título: **Proceso de tratamiento del almidón**

30 Prioridad:

28.04.2004 AU 2004902231

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

30.10.2017

73 Titular/es:

**COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL
RESEARCH ORGANISATION (100.0%)
LIMESTONE AVENUE
CAMPBELL, ACT 2601, AU**

72 Inventor/es:

**AUGUSTIN, MARY, ANN;
SANGUANSRI, PEERASAK y
HTOON, AUNG**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

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

ES 2 639 839 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

Proceso de tratamiento del almidón

5 Esta invención se refiere a la modificación funcional de almidón particularmente resistente para mejorar las propiedades de unión al agua, al mismo tiempo que se retiene la resistencia del almidón.

Antecedentes de la invención

10 El almidón tiene una gran influencia sobre las propiedades de los alimentos. Su capacidad para mantener la humedad, espesar y formar gel son propiedades deseables del almidón que contribuyen al desarrollo de la textura lo que le convierte en un ingrediente alimentario valorado. Algunas de sus otras funciones son la estabilización de emulsiones, el recubrimiento de productos alimenticios y la encapsulación de componentes alimenticios para la protección de componentes sensibles y la administración objetivo.

15 El almidón se compone de dos polímeros, amilosa, una estructura lineal de cadena larga y amilopectina, un polímero de alto peso molecular altamente ramificado. La proporción de amilosa a amilopectina varía con la fuente de almidón. Algunos almidones se han seleccionado genéticamente de manera que no contienen ninguna amilosa (por ejemplo, almidón de maíz ceroso). El almidón existe como gránulos y para que sean funcionales, necesitan hidratar, hincharse y ser expuestos al calor. La cocción sin agitación da como resultado gránulos hinchados y el desarrollo de la viscosidad. El cizallamiento o agitación generalmente provoca una rotura de los gránulos y una disminución de la viscosidad.

20 Los almidones nativos tienen un uso limitado en aplicaciones de alimentos ya que tienen baja tolerancia al proceso y producen pastas de cuerpo débil. Pueden derivatizarse (por ejemplo, mediante la reacción de los grupos hidroxilo con un agente químico) o modificarse (por ejemplo mediante tratamiento ácido o aplicación de calor) para hacerlos más útiles en aplicaciones alimentarias. Hay varios almidones modificados químicamente (por ejemplo, hidroxipropialmidón, ésteres de almidón tales como almidón acetilado y fosfatado, almidón hidrolizado y almidón tratado con enzima que han sido tratados con ácido o enzimas para reducir el tamaño molecular medio) que han encontrado uso en una amplia gama aplicaciones alimentarias. Aunque la modificación química puede impartir características deseables al almidón, existe un creciente interés en el uso de tratamientos físicos para modificar el almidón. En la actualidad, hay almidón pregelatinizado que ha sido pre-pegado y precocinado. Aunque tienen aplicaciones en comidas preparadas debido a su capacidad para hidratar y crear viscosidad a bajas temperaturas, son menos viscosos que los almidones originales.

25 Los biopolímeros alimentarios pueden modificarse físicamente mediante la aplicación de calor, cizallamiento y alta presión. El procesamiento a alta presión de almidón de trigo a 60 MPa a 25 °C durante 15 min dio como resultado propiedades de hinchamiento alteradas y liberación de amilosa de gránulos de almidón (Douzals, J.P., Perrier Cornet, J.M., Gervais P. y Coquille J.C., 1998. High pressure gelatinisation of wheat starch and pressure-induced gels. *J. Agric. Food Chem* 46, 4824 - 4829). La presión dinámica pulsada (414 o 620 MPa a 70 °C) del almidón de maíz y del almidón de maíz modificado disminuyó la temperatura de fusión pero no cambió la viscosidad de las suspensiones de almidón (Onwulata, C.I. y Elchediak, E., 2000. Starches and fibers treated by dynamic pulsed pressure. *Food Research International* 33, 367 - 374). El tratamiento de dispersiones de almidón de maíz ceroso al 10 % a 450-600 MPa aumentó generalmente la viscosidad aparente (Stolt, M., Stoforos, N.G., Taoukis, P.S. u Autio, K., 1999. Evaluation and modeling of rheological properties of high pressure treated waxy maize starch dispersions. *Journal of Food Engineering* 40, 293 - 298).

30 Se ha demostrado que el tratamiento con ultrasonido reduce el peso molecular del almidón de trigo (Seguchi, M., Higasa, T. y Mori, T., 1994. Study of wheat starch structures by sonication treatment. *Cereal Chemistry* 71(6) 636 - 639). La degradación del almidón de maíz ceroso se observó después de la aplicación de ultrasonidos. La degradación se aceleró a o por encima de la temperatura de gelatinización del almidón (Isono, Y., Kumagai, T. y Watanabe, T., 1994. Ultrasonic degradation of waxy rice starch. (*Biosci. Biotech. Biochem* 58(10) 1799-1802). El tratamiento con ultrasonido de almidones de frijol mungo, patata y arroz no cambió el grado de polimerización, pero sus propiedades funcionales se modificaron por sus efectos que alteraron los gránulos hinchados en lugar de romper enlaces dentro de la molécula de almidón (Chung, K.M., Moon, T.W., Kim, H. y Chun, J.K., 2002. Physicochemical properties of sonicated mung bean, potato and rice starches. *Cereal Chemistry*, 79 (5)631-633).

35 Se han propuesto métodos físicos para modificar las propiedades del almidón. La patente US-5455342 divulga el tratamiento a presión del almidón y la goma de guar. La patente US-5945528 divulga la producción de productos de descomposición del almidón que tienen una distribución de peso molecular estrecha utilizando un homogeneizador de alta presión. La patente US-6048563 divulga la preparación de productos de guar funcionalmente modificados que tienen baja viscosidad y un alto contenido de fibra usando alto cizallamiento en condiciones ácidas.

40 La patente US-6689389 divulga un tratamiento de lavado y cizallamiento para purificar almidón y eliminar proteínas y reducir la distribución de peso molecular.

Otros métodos descritos en la bibliografía incluyen procesamiento a alta presión o tratamiento con ultrasonido.

El almidón resistente es el almidón que no se absorbe en el intestino delgado. Llega al intestino grueso donde es fermentado por la microflora del colon. Tiene un papel importante en la salud humana como ingredientes nutricionales.

Los almidones resistentes son difíciles de procesar y los ingredientes tienen propiedades funcionales deficientes principalmente porque tienen malas propiedades fijadoras de agua en comparación con los almidones no resistentes.

Es un objeto de esta descripción divulgar proporcionar un nuevo método físico para variar las propiedades funcionales del almidón resistente de una manera controlada y predecible.

Breve descripción de la invención

La presente invención, tal como se define en las reivindicaciones, proporciona un método para obtener un almidón resistente con propiedades mejoradas de unión al agua en las que se trata un almidón con alto contenido de amilosa a una temperatura por encima de la temperatura de gelatinización del almidón a una presión superior a 400 bares durante un tiempo suficiente para producir propiedades de unión al agua mejoradas mientras se mantiene la resistencia.

Los parámetros del proceso se controlan para producir propiedades funcionales deseables, tales como propiedades mejoradas de gelificación, espesamiento y solubilización. Las condiciones de procesamiento pueden afectar al contenido resistente de almidón a través de su influencia en la gelatinización y retrogradación.

Esta divulgación se basa en parte en el descubrimiento de que la aplicación de calentamiento y microfluidización modifica propiedades seleccionadas tales como viscosidad, tamaño de partícula, peso molecular, características térmicas del almidón resistente. El tratamiento de presión de la invención tal como se define en las reivindicaciones permite la producción de propiedades deseables del almidón cuando se usa en una gama de aplicaciones alimentarias y farmacéuticas mientras que mantiene un contenido de almidón resistente significativo; por ejemplo, una viscosidad a 50 °C por encima de 10 cPs y un contenido de almidón resistente por encima del 30 % en peso en base seca.

Las tecnologías de procesamiento de los alimentos tales como la homogeneización a alta presión, la microfluidización, el procesado a alta presión y la aplicación de ultrasonidos son de interés debido a su potencial para alterar las características de rendimiento de biopolímeros sin recurrir al uso de productos químicos. La capacidad de utilizar procedimientos físicos en lugar de otros tratamientos para modificar las propiedades de rendimiento del almidón para crear nuevos ingredientes alimenticios con propiedades diferenciadas tiene varias ventajas. En cuanto a los procesos físicos, no hay necesidad de usar muchos de los productos químicos usados en muchos procesos de la técnica anterior. El proceso de modificación física es un proceso más limpio y más ecológico.

Esta es una ventaja en una sociedad en la que se hace cada vez más hincapié en mantener el medio ambiente limpio y reducir los aditivos que se utilizan en la elaboración de alimentos.

No se ha propuesto previamente el uso de microfluidización para la modificación del almidón con un alto contenido de amilosa en combinación con calentamiento para precocinar gránulos de almidón.

En comparación con los tratamientos de presión de la técnica anterior, el proceso de microfluidización utiliza cámaras de interacción y auxiliares diseñadas con microcanales de geometría fija definidos para conseguir una reducción uniforme del tamaño de las partículas y de las gotitas. Implica dividir un líquido en dos microcanales y recombinarlos en una cámara de reacción donde los dos chorros de líquido chocan, causando cavitación. El tamaño de partícula del producto resultante producido por microfluidización bajo la misma presión que la homogeneización es ligeramente menor que la del el producto homogeneizado y con una distribución de tamaño de partícula más estrecha.

Otro aspecto de la presente divulgación se basa en el descubrimiento de que la aplicación del procesamiento estático de alta presión o tratamiento con ultrasonido también modifica las propiedades físicas del almidón resistente a la humedad manteniendo al mismo tiempo un contenido de almidón resistente importante después del procesamiento.

El método de esta invención usa temperaturas elevadas por encima de la temperatura de gelatinización del almidón y estas temperaturas oscilan generalmente entre 60 °C y 160 °C. El tiempo necesario para llevar a cabo el tratamiento se determina por el cambio de propiedades deseado, pero generalmente es de 30 a 90 minutos.

Las propiedades modificadas dependen del tipo de almidón y de los parámetros de calentamiento y microfluidización. La microfluidización es la presión reivindicada. Produce mayores cambios de peso molecular que los obtenidos mediante el procesamiento a alta presión o tratamiento con ultrasonido. El intervalo de presión es preferiblemente de 400 a 1.000 bares.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un almidón resistente con propiedades de unión al agua mejoradas obtenidas tratando un almidón con un alto contenido de amilosa a una temperatura por encima de la temperatura de gelatinización del almidón y a una presión superior a 400 bares durante un tiempo suficiente para producir propiedades de unión al agua mejoradas manteniendo la resistencia. Este almidón tratado puede utilizarse como un ingrediente en el estado húmedo o puede secarse mediante cualquier método de secado convencional que incluya secado por pulverización para formar un polvo. En ambas formas, el almidón tratado es útil como ingrediente alimenticio con valor nutricional como sustituto de grasa en una variedad de alimentos.

Descripción detallada de la invención

Dibujos

Figura 1: Viscosidad a 50 °C de suspensiones de almidón resistentes crudas, calentadas o calentadas y microfluidizadas al 10 %;

Figura 2: Viscosidad a 98 °C de suspensiones de almidón resistentes crudas, calentadas o calentadas y microfluidizadas al 10 %;

Figura 3: Viscosidad a 50 °C de suspensiones de almidón resistentes crudas, calentadas o calentadas y microfluidizadas al 10 % (después del ciclo de temperatura - enfriamiento a 50 °C, calentado a 98 °C y luego enfriado a 50 °C);

Figura 4: Reducción de la longitud de cadena de Hi Maize 1043 por microfluidización;

Figura 5: Reducción de la longitud de cadena de Hylon VII por microfluidización;

Figura 6: Reducción de longitud de cadena de Novelose 260 por microfluidización;

Figura 7: Reducción de la longitud de cadena del almidón de patata mediante microfluidización;

Figura 8: Reducción de la longitud de cadena de Novelose 330 por microfluidización;

Figura 9: Reducción de la longitud de la cadena de Hylon VII por diversos métodos de procesamiento;

Figura 10: Reducción de la longitud de cadena del almidón de trigo por microfluidización.

Figura 11: Espectros de RMN de ¹³C CPMAS (polarización cruzada con giro de ángulo mágico).

TRATAMIENTOS DE PROCESAMIENTO PARA LA MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE ALMIDÓN

Aplicación de la microfluidización

En un ensayo preliminar de microfluidización en el que se demostró que el tratamiento térmico de las suspensiones de almidón a 90 °C durante 30-60 minutos antes de la microfluidización causaba pocos cambios en la viscosidad en todos los almidones resistentes usados excepto en el almidón de patata, los almidones se calentaron a temperaturas más altas (121 °C durante 60 minutos) en experimentos posteriores previos a la microfluidización. Esto era para asegurar que había gelatinización del almidón antes de la microfluidización.

A menos que se indique lo contrario, se preparó una suspensión al 20 % (peso de ingrediente/peso total) de cada almidón con agua desionizada a 70 °C, se envasó en latas de 73 x 82 mm y se procesó térmicamente a 121 °C durante 60 minutos para asegurar que se producía la gelatinización completa. El almidón de patata se preparó hasta una suspensión al 10 % (peso de ingrediente/peso total) antes del procesamiento térmico. Esto se debió a que la temperatura de inicio de la gelatinización del almidón de patata se producía a 62,64 °C y los productos comienzan a espesar cuando se añade agua a 70 °C. El trigo, el maíz y el almidón de maíz ceroso también se espesaron de forma similar al almidón de patata y se prepararon hasta un 10 % (peso de ingrediente/peso total).

Las muestras se calentaron a 60 °C y se diluyeron hasta 10 % (con la excepción de los almidones de patata, trigo, sémola y maíz que ya eran un 10 % en peso de ingrediente/peso total) antes de la microfluidización a 400 u 800 bares utilizando el microfluidificador a escala piloto M210-EH-B (MFIC, Newton MA, EE. UU.) con una combinación del módulo de procesamiento auxiliar Q50Z de 425 µm y cámara de interacción E230Z de 200 µm (para dispersión y disrupción celular). Se utilizaron 1 o 3 pases a través del microfluidificador.

Aplicación de ultrasonidos o procesamiento estático de alta presión

Se preparó Hylon VII con un contenido de hasta un 20 % de sólidos (peso de ingrediente de almidón/peso total de la suspensión) por dispersión directa en agua a 70 °C y se procesó en latas de 73 x 82 mm a 121 °C durante 60 minutos. A continuación, las muestras se completan con hasta un 10 % de sólidos a 60 °C y se procesan como sigue:

Tratamiento con ultrasonidos a 50 ml/min a 380 vatios utilizando el procesador ultrasónico de laboratorio - Hielscher UP400S (Innovative Ultrasonics, Australia).

Procesado de alta presión a 6.000 bares durante 15 minutos utilizando la unidad de procesamiento de alta presión - QFP 35L (Avure, EE.UU.).

5

CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL ALMIDÓN

Viscosidad

10 La viscosidad del almidón se midió usando un reómetro Paar Physica MCR300 (Paar Scientific) equipado con una placa C-CC 27/T200 y un adaptador Bob B-CC 27/Q1. El instrumento se programó para funcionar a 100 rpm, calentar el producto a 98 °C en 10 minutos, mantener a 98 °C durante 30 minutos y enfriar hasta 50 °C en 10 minutos y mantener a esta temperatura durante 3 min. El cambio en la fuerza de cizallamiento que actúa sobre la fijación del adaptador se midió como una unidad de viscosidad (cP).

15

Para facilitar la comparación entre los diversos almidones y los efectos del procesamiento, se utilizó la viscosidad a 50 y 98 °C como indicadores de cambios en las propiedades reológicas ya que proporcionan información sobre el comportamiento de los almidones a temperaturas bajas y de cocción. Las soluciones de almidón utilizadas fueron almidón líquido crudo y suspensiones de almidón húmedo pre-procesadas.

20

Análisis del tamaño de partícula

25 Para determinar la distribución del tamaño de partícula de las muestras reconstituidas de almidón Hylon VII, de trigo, de maíz y de almidón ceroso se utilizó el aparato Galai CIS-1 (Particle and Surface Sciences Pty Ltd), donde la medición se basa en el tiempo de la teoría de la transición. Las muestras se dispersaron en agua y se transfirieron a una cubeta de muestra con un agitador magnético en miniatura y luego se cargaron en el Galai CIS-1 para la medición del tamaño de partícula.

30

Análisis del almidón resistente

35 El contenido de almidón resistente de almidón en polvo se midió usando el Megazyme Resistant Starch Assay Procedure (RSTAR 11/02, Método AOAC 2002.02; Método AACC 32-40). Se realizaron análisis duplicados en cada muestra. Las muestras se incuban en un baño de agua en agitación con α -amilasa pancreática y amiloglucosidasa (AMG) durante 16 horas a 37 °C, tiempo durante el cual el almidón no resistente se solubiliza e hidroliza en glucosa mediante la acción combinada de las dos enzimas. La reacción se termina por la adición de un volumen igual de etanol o de alcoholes metilados industriales (IMS, etanol desnaturalizado), y el almidón resistente se recupera en forma de pellet por centrifugación. Este se lava dos veces por suspensión en IMS acuoso o etanol (50 %, v/v), seguido por centrifugación.

40

45 El líquido libre se elimina por decantación. El almidón resistente en el gránulo se disuelve en KOH 2M mediante agitación vigorosa en un baño de agua con hielo sobre un agitador magnético. Esta solución se neutraliza con tampón acetato y el almidón se hidroliza cuantitativamente a glucosa con AMG. La glucosa se mide con reactivo de glucosa oxidasa/peroxidasa (GOPOD), que da una medida del contenido de almidón resistente de la muestra. El almidón no resistente (almidón solubilizado) se puede determinar agrupando el sobrenadante original y los lavados, ajustando el volumen a 100 ml y midiendo el contenido de glucosa con GOPOD.

Transformada de Fourier infrarroja (FTIR)

50 En este estudio se utilizó la técnica FTIR para caracterizar los cambios en los polvos de almidón. La información estructural identificada a partir de la FTIR se utilizó para estimar los grupos aldehídos reactivo de los ingredientes de almidón. Los pesos moleculares de almidones preprocesados se estimaron a partir de las absorbancias de FTIR recogidas de las muestras microfluidizadas dispersadas en una matriz de KBr y para los almidones crudos se usaron lecturas de absorbancia de reflectancia difusa.

55

Los patrones de dextrano (Dextrano 10, 40, 150 y 500) eran de Pharmacia, Uppsala, Suecia. Se dispersaron 4 mg de patrón o muestra en 315 mg de KBr y se trituraron en un mortero de ágata con un mazo. Todos los polvos se secaron en un desecador sobre gel de sílice en vacío durante la noche antes del análisis. El disco de KBr se preparó usando una presión de 8 toneladas cm^2 durante 2 minutos. Se prepararon discos duplicados para cada muestra y patrón.

60

Los espectros FTIR se registraron usando un espectrofotómetro Nicolet modelo 360 (Madison, WI) equipado con un software OMNIC EPS. Se utilizó el soporte de muestra para los espectros de fondo sin KBr y se tomaron 32 exploraciones de cada muestra de 4000-500 cm^{-1} a una resolución de 4 cm^{-1} .

Se obtuvieron espectros de haz único de las muestras, y se corrigieron frente al espectro de fondo respecto al soporte de muestras, para presentar los espectros en unidades de absorbancia. Las mediciones de absorbancia de altura de pico corregida se obtuvieron mediante el método tangente disponible para el software OMNIC EPS.

- 5 El espectro infrarrojo de los almidones se investigó en dos regiones principales. El hidrógeno solitario unido directamente al grupo aldehído-carbonilo estaba a 2929 cm^{-1} y la absorción de aldehído carbonilo estaba a 1647 cm^{-1} . Se prevé que las absorbancias de altura de pico de las vibraciones de estiramiento C-H y C=O aumentan con el peso molecular decreciente de los almidones. Las absorbancias de altura de pico corregidas se representaron frente al peso molecular de los patrones de dextrano.

10 Ejemplo 1: Características de los almidones resistentes microfluidificados

Viscosidad

- 15 Las Figuras 1 y 2 ilustran el efecto de la microfluidización sobre la viscosidad de las propiedades del almidón húmedo.

20 Como era de esperar, las viscosidades de todos los almidones resistentes crudos eran bajas (1,3-2,3 cP). El tratamiento térmico ($121\text{ °C}/60\text{ min}$) aumentó la viscosidad de las suspensiones de almidón según se esperaba ya que a medida que se eleva la temperatura, hay hinchamiento y gelatinización de los gránulos de almidón con un aumento concomitante de la viscosidad. El uso combinado de tratamiento térmico y microfluidización alteró notablemente la viscosidad de todas las suspensiones de almidón resistentes procesadas.

Suspensión de almidón procesado

- 25 Las viscosidades de estas suspensiones se dan en las Figuras 1 y 2. En este caso, los almidones resistentes se ensayaron después de haber sido pre-procesados (es decir, calentados a $121\text{ °C}/\text{microfluidificados}$) y todavía están en estado líquido (10 % en peso de ingrediente/peso de suspensión total).

Viscosidad a 50 °C después del proceso de tratamiento

- 30 La viscosidad a 50 °C de todos los almidones resistentes pre-procesados se incrementó tras el calentamiento en comparación con la del almidón crudo inicial (Figura 1). De todos los almidones examinados, el almidón de patata era el que tenía la viscosidad más alta por calentamiento (511 cPs) mientras que la viscosidad de los otros almidones resistentes oscilaba entre 4 y 72 cPs. La viscosidad a 50 °C del almidón calentado y microfluidificado dependía del tipo de almidón, el número de pases y la presión. Se observó que la viscosidad del almidón calentado microfluidificado a 800 bares con 1 pase era generalmente similar o menor que la de los almidones calentados correspondientes microfluidificados a 400 bares con 3 pases. Desde un punto de vista práctico, la microfluidización a 800 bares con 1 paso se prefiere a la microfluidización a 400 bares con 3 pases si se desea una viscosidad similar.
- 35 La aplicación de microfluidización a los almidones resistentes calentados (Hylon VII, Hi-Maize, Novelose 260, Novelose 330) aumentó la viscosidad a 50 °C (Inicio) y la viscosidad aumentó a medida que aumentaba la presión de microfluidización. La viscosidad de los almidones microfluidificados calentados estaba entre 88-717 cPs para Hylon VII, 14-226 cPs para Hi-Maize, 73-1160 cPs para Novelose 260 y 19-561 cPs para Novelose 330). El aumento de la viscosidad obtenido en la microfluidización del almidón calentado osciló entre 10 y 1088 cPs. Estos aumentos en la viscosidad representan cambios significativos en las propiedades del almidón. El efecto de la microfluidización sobre la viscosidad del almidón de patata fue complejo.

Viscosidad a 98 °C (después de enfriar a 50 °C tras el proceso de tratamiento y calentamiento posterior a 98 °C)

- 50 A 98 °C , la viscosidad de los almidones crudos y procesados osciló entre 12 - 49 cP para Hylon VII, 2-12 cPs para Hi Maize 1043, 40 - 274 cPs para el almidón de patata 2-85 para Novelose 260 y 5-85 para Novelose 330 (Figura 2). Los resultados mostraron que Novelose 260 y Hi-Maize 1043 eran termoestables y resistentes a la cizalladura a por lo menos 98 °C y 100 rpm en el reómetro, mientras que otros almidones no lo eran.

- 55 Se observó una tendencia a la disminución de la viscosidad a 98 °C (Figura 2) obtenida por microfluidización del almidón de patata en comparación con la del almidón crudo o calentado. Para todos los almidones RS2 (es decir, Hylon VII, Hi-Maize 1043 y Novelose 260) se observó una tendencia a la disminución de la viscosidad a 98 °C para el almidón microfluidificado (400 bares/3 pases en comparación con 400 bar/1 paso). Sin embargo, la tendencia a disminuir la viscosidad a 98 °C (Figura 2) para Novelose 260 o Hylon VII calentado microfluidificado fue opuesta a la observada para la viscosidad a 50 °C (Figura 1) donde la microfluidización causó un aumento de la viscosidad.

Viscosidad a 50 °C (después del proceso de tratamiento y ciclo de temperatura - enfriamiento a 50 °C , calentamiento a 98 °C y enfriamiento a 50 °C)

- 65 Al enfriar las suspensiones de almidón de 98 °C a 50 °C , se produjo el aumento esperado de la viscosidad a 50 °C (Final) debido a la disminución de la temperatura de medición. Se observó que había diferencias significativas en la

viscosidad a 50 °C al enfriar directamente después del proceso de tratamiento del almidón (Figura 1) y la viscosidad a 50 °C (Figura 3 - después del ciclo de temperatura) debido a la retención de 30 minutos de la suspensión de almidón a 98 °C durante la medición de la viscosidad (comparar las figuras 1 y 3).

5 Los resultados presentados indicaron que la combinación de tratamiento térmico y microfluidización alteró eficazmente la viscosidad de almidones resistentes tanto a 50 °C como a 98 °C. Un hallazgo de interés práctico fue que la microfluidización aumenta significativamente la viscosidad a 50 °C de los almidones resistentes examinados (esperado para el almidón de patata). El uso de la microfluidización permite la modificación de la viscosidad del almidón mediante un tratamiento físico. Este aumento en la viscosidad es beneficioso si se utiliza el ingrediente de almidón para impartir textura a los productos alimenticios. Una ventaja adicional es que los almidones se pueden procesar fácilmente a temperaturas de cocción. Estos cambios se pueden utilizar para diseñar almidones para diferentes aplicaciones en la industria alimentaria tales como espesamiento a baja temperatura y efectos de dilución a alta temperatura. Se observaba un rendimiento mejorado de los almidones resistentes calentados y microfluidificados aunque el almidón procesado presentase un contenido de almidón resistente significativo después del proceso de tratamiento.

El desarrollo de la viscosidad en el estado líquido después del proceso de tratamiento del almidón puede perderse parcialmente en el secado si no hay control suficiente del proceso de secado. Sin embargo, un experto en la técnica de secado de almidón será capaz de limitar la pérdida de funcionalidad del almidón para producir un polvo de almidón tratado seco.

Contenido de almidón resistente de almidones microfluidificados

25 El contenido de almidón resistente de los almidones resistentes secados por pulverización se muestra en la Tabla 1. Los resultados muestran que los almidones tratados (Hi-Maize 1043, Hylon VII, Novelose 260 y Novelose 330) mantuvieron una cantidad significativa de almidón resistente. La mayoría de estos almidones eran almidones con alto contenido de amilosa. La excepción fue el almidón de patata (un almidón fosforilado que contiene solo el 20 % de amilosa), que perdió la mayor parte de su resistencia.

30 Tabla 1. Contenido de almidón resistente (AR) en el almidón procesado resistente después del secado por pulverización

Nombre del almidón	Tratamiento*	AR	No AR	Almidón total
		(% p/p seco)		
Hi-Maize 1043	Crudo (sin tratamiento)	54,1	42,5	96,7
	Calentado	37,4	60,9	98,3
	Calentado MF 400-1	37,8	56,9	94,7
	Calentado MF 400-3	34,2	58,4	92,7
	Calentado MF 800-1	34,6	62,8	97,5
	Calentado MF 800-3	33,1	65,8	99,0
Hylon VII	Crudo	57,7	38,7	96,4
	Calentado	32,9	63,9	96,8
	Calentado MF 400-1	32,5	61,2	93,8
	Calentado MF 400-3	31,1	68,6	99,7
	Calentado MF 800-1	30,0	68,4	98,4
	Calentado MF 800-3	30,5	68,9	99,3
Novelose 260	Crudo (sin tratamiento)	46,1	52,2	98,3
	Calentado	34,2	64,7	98,9
	Calentado MF 400-1	33,2	66,0	99,2
	Calentado MF 400-3	33,3	65,9	99,2
	Calentado MF 800-1	30,4	68,1	98,5
	Calentado MF 800-3	28,5	65,4	93,8
Novelose 330	Crudo (sin tratamiento)	48,3	48,0	96,3
	Calentado	45,3	49,7	95,0
	Calentado MF 400-1	48,9	43,9	92,8

Nombre del almidón	Tratamiento*	AR	No AR	Almidón total
		(% p/p seco)		
	Calentado MF 400-3	46,8	45,4	92,2
	Calentado MF 800-1	45,9	45,1	91,0
	Calentado MF 800-3	46,3	49,9	96,1
Patata	Crudo (sin tratamiento)	78,7	12,9	91,7
	Calentado	3,9	89,8	93,7
	Calentado MF 400-1	4,6	87,1	91,7
	Calentado MF 400-3	5,4	90,8	96,2
	Calentado MF 800-1	7,0	89,5	96,4
	Calentado MF 800-3	4,6	87,1	91,6

* Nota: MF 400-1 - Microfluidificado a 400 bares y 1 pase. El primer número es la presión de microfluidización y el segundo número es el número de pases: Secado por pulverización a 185 °C de entrada / 80 °C de salida

El contenido de almidón resistente (% en base seca) del almidón calentado en húmedo o calentado y microfluidificado fue similar después de la conversión del almidón tratado en húmedo para obtener el polvo mediante secado por pulverización (Tabla 2).

5

Tabla 2. Comparación del contenido de almidón resistente en el almidón húmedo y en el almidón secado por pulverización

Tratamiento	Muestra húmeda (% p/p en base seca)	Polvo* (% p/p en base seca)
Almidón crudo (sin tratamiento)		58
Solo calentado	33	33
Calentado MF 800-1	29	30
Calentado MF 800-3	28	29

* Secado por pulverización a 185 °C de entrada / 80 °C de salida

10 *Tamaño de partícula de almidones resistentes microfluidificados*

El tamaño de partícula de los almidones calentados y microfluidificados se muestra en la Tabla 3. El tratamiento provocó una reducción en el tamaño de partícula del almidón.

15 Tabla 3. Distribución del tamaño de partícula de Hylon VII pretratado secado por pulverización

Tratamiento del almidón	Diámetro de la partícula (Número)	
	Modo (µm)	Media (µm)
Almidón crudo (sin tratamiento)	6,8	7,9
Calentado MF 400-1	<0,75	4,4
Calentado MF 400-3	<0,75	4,9
Calentado MF 800-1	<0,75	1,4
Calentado MF 800-3	<0,75	3,6

Secado por pulverización a una 185 °C de entrada / 80 °C de salida

Peso molecular de almidones resistentes microfluidificados

20 El peso molecular medio de los almidones resistentes secados por pulverización se reduce mediante el tratamiento, lo que sugiere que hubo escisión de enlaces como resultado del procedimiento aplicado (Figuras 4-8).

Ejemplo 2: Características de los almidones resistentes tratados por procesamiento de alta presión o ultrasonidos

25 Las características seleccionadas de los almidones procesados se dan en la Tabla 4.

Tabla 4: Características de los almidones resistentes secados por pulverización tratados mediante procesamiento de alta presión o ultrasonidos

Característica	Almidón crudo (sin tratamiento)	Almidón ultrasonificado	Almidón procesado a alta presión
Contenido de almidón resistente (% p / p en seco)	58	35	35
Tamaño de partícula (µm)	6,8 (Modo) 7,9 (Media)	<0,75 (Modo) 1,3 (Media)	<0,75 (Modo) 2,9 (Media)

* Secado por pulverización a una 185 °C de entrada / 80 °C de salida

5 Aproximadamente el 60 % de la resistencia original se mantiene después del procesado. Los datos del tamaño de partícula muestran que hay una reducción en el tamaño de los almidones tratados. El peso molecular medio del almidón también se reduce (Figura 9).

Ejemplo 3: Características de almidones de cereal no resistentes microfluidificados

10 El tratamiento de los almidones no resistentes modificó las propiedades de los almidones no resistentes (Tabla 5, Figura 10).

15 Tabla 5: Características de los almidones de cereal no resistentes microfluidificados y secados por pulverización

Almidón	Tratamiento	Contenido de almidón resistente (g/100 g en seco)	Tamaño de partícula (Modo) (rpm)	Tamaño de partícula (Media) (rpm)
Almidón de maíz	Ninguno	0,9	11,0	8,6
	Calentado MF 800-1	6,3	<0,75	1,0
Maíz ceroso	Ninguno	0,4	12,1	7,9
	Calentado MF 800-1	0,5	<0,75	1,5
Almidón de trigo	Ninguno	0,3	3,8	5,6
	Calentado MF 800-1	9,6	<0,75	1,0

* Secado por pulverización a una 185 °C de entrada / 80 °C de salida

20 El contenido de almidón resistente se incrementa después del tratamiento y esto fue acompañado por una disminución en el tamaño de partícula de las partículas. La Figura 10 indica que el tratamiento provocó una escisión de los enlaces dentro de la molécula de almidón de trigo.

20 RENDIMIENTO DEL INGREDIENTE DE ALMIDÓN MODIFICADO EN LOS PRODUCTOS

25 Para demostrar el rendimiento mejorado del ingrediente de almidón resistente modificado, se formularon varios ejemplos de producto con el nuevo ingrediente en estado húmedo.

Ejemplo 4: Rendimiento del ingrediente de almidón resistente microfluidificado en yogur

30 El almidón resistente microfluidificado permite la adición de almidón resistente al yogur. Se usó Hylon VII crudo y tratado (calentado y microfluidizada 800 bar/1 pase).

35 La leche desnatada en polvo se reconstituyó hasta obtener los sólidos totales requeridos (9 - 12 % p/p), se calentó a 85 °C durante 30 minutos con agitación constante a 400 rpm y luego se enfrió a 43 °C. Los almidones se añadieron antes de la adición de cultivos o después de la fermentación. Se añadieron cultivos (mezcla de *Streptococcus thermophilus* ST2 y *Lactobacillus bulgaricus* LB1 en la relación 3:2) y la mezcla de leche de yogur se fermentó a 43 °C hasta alcanzar un pH de 4,6. Los yogures se enfriaron hasta 4 °C, se agitaron a 300 rpm y luego se almacenaron a 4 °C. Para los yogures donde se requería la adición de almidón después de la fermentación (DF), se añadió almidón antes de la agitación.

5 Las propiedades de los yogures con un contenido constante de sólidos totales se dan en la Tabla 6. Los resultados demuestran que la adición de almidón microfluidificado mejoró las propiedades del yogur. La alta viscosidad y resistencia mejorada a la sinéresis son propiedades deseables en el yogur. El contenido de almidón resistente del almidón también contribuye a las propiedades nutricionales. Los yogures hechos con el ingrediente de almidón microfluidificado tenían una textura suave. Este ejemplo demuestra el uso del ingrediente tratado para mejorar la unión al agua y la textura estructural en el yogur.

Tabla 6. Efectos de la adición de Hylon VII crudo y microfluidificado sobre las propiedades del yogur

Etapa de adición de almidón	Yogur (sin almidón)	Yogur con Hylon VII crudo		Yogur con Hylon VII microfluidificado	
	No aplicable	Antes de la fermentación	Después de la fermentación	Antes de la fermentación	Después de la fermentación
Formulación					
Leche desnatada, sólidos	12	9	9	9	9
Almidón		3	3	3	3
Sólidos totales	12	12	12	12	12
Propiedades					
pH	4,2	4,3	4,2	4,3	3,9
Viscosidad (P)*	5,8	4,8	4,4	8,7	9,2
Sinéresis** (ml/50g)	14,4	14,8	14,3	9,1	13,7

* - Viscosidad a una velocidad de cizallamiento de 46 s^{-1} ; ** Suero drenado de yogur sobre un tamiz después de 4 horas a $4 \text{ }^\circ\text{C}$

10 Ejemplo 5: Postre de gel de almidón que contiene almidón resistente microfluidificado

El ejemplo de uso del almidón calentado y microfluidificado (800 bares/3 pases) en un postre de gel indica la capacidad del ingrediente de almidón modificado para actuar como un agente gelificante

15 Se mezcló una formulación que contenía Hylon VII calentado y microfluidificado (10 % de sólidos) y azúcar al 10 % p/p) a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y se llenó en un molde y se almacenó a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Se forma un postre firme. Este ejemplo demuestra que el almidón resistente calentado y microfluidificado puede usarse como ingrediente para un simple postre de gel, proporcionando un gel firme que es estable a temperatura ambiente.

20 Ejemplo 6: Helado con almidón resistente microfluidificado

25 La sustitución de grasas en el helado se considera como una aplicación potencial en la que se puede añadir almidón resistente para crear un helado sin grasa sin perjuicio de las propiedades físicas del producto. En este ejemplo, se usa un producto de helado en el que se usa Hylon VII crudo o un almidón resistente tratado (calentado y microfluidificado a 800 bares/3 pases) para reemplazar la grasa de la leche, el emulsionante y el estabilizante.

30 Las formulaciones de mezcla de helado utilizadas se enumeran en la Tabla 7. Las mezclas se pasteurizaron, se envejecieron a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ durante la noche y luego se baten en una heladora (Sunbeam). Los helados se endurecieron a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 7 días.

Tabla 7. Formulaciones de helado con o sin almidón tratado

Formulación sin almidón		Formulación con almidón	
Ingredientes	% p/p	Ingredientes	% p/p
Leche desnatada en polvo*	11,0	Leche desnatada en polvo*	11,0
Sacarosa	14,0	Sacarosa	14,0
Crema (35 % de grasa)	11,0	Almidón**	4,2
Goma de guar	0,1		
CMC	0,1		
GMS (40 %)	0,2		
Agua	63,6	Agua	70,8
% ST en la mezcla	36,4	% ST en la mezcla	29,2

* El ingrediente en polvo de leche desnatada tiene un 4 % de humedad; ** El ingrediente de almidón microfluidificado tiene 10,5 % de sólidos totales; CMC - carboximetilcelulosa, GMS – glicerol monestearato

5 Las propiedades físicas del helado se dan en la Tabla 8.

Tabla 8. Resumen de los resultados de funcionalidad física del helado

Descripción del helado	Viscosidad (Poise)	Desbordamiento (%)	Firmeza (N)	Ensayo de fusión (%)
Sin Almidón	1,3	29,4%	41	56,8%
Con Raw Hylon VII	2,4	80,2%	102	29,5%
Con Hylon VII Tratado	7,1	64,9%	93	1,0%

10 El almidón resistente tratado (calentado y microfluidificado) se puede utilizar con éxito como sustituto de la grasa para el producto de helado sin ningún efecto perjudicial sobre la textura a la vez que aumenta el rebasamiento y viscosidad de la mezcla, firmeza y la desaceleración de la fusión a temperatura ambiente.

Ejemplo 7: Margarina con bajo contenido de grasa que contiene un ingrediente de almidón microfluidificado

15 Se preparó una margarina con 40 % de grasa tratada con Hylon VII (calentado y microfluidificado 800 bares/3 pases). El almidón tratado era el único componente “acuoso” de la dispersión. El ensayo se llevó a cabo en una planta piloto a escala de producción de margarina Gerstenberg y Agger (con un inversor de fase).

20 Se preparó una mezcla de 18,33 kg de emulsión de acuerdo con la formulación detallada en la Tabla 9.

Tabla 9: Formulación de margarina con un bajo contenido de grasa

Ingrediente	Peso (kg)	Porcentaje de adición (% p / p)
Aceite de algodón hidrogenado (punto de fusión 44 °C)	2,57	14
Aceite de canola	4,78	26
Dimodan OT (monoglicérido destilado)	0,02	0,2
PGPR ()	0,02	0,2
Sal	0,183	1
Almidón / agua	10,77	58,6
Total	18,33	100

25 Dado que el producto se produjo solo con fines de viabilidad, no se utilizó color o sabor en la formulación. Se añadieron primero al mezclador todos los ingredientes solubles en aceite y posteriormente se añadió la mezcla de almidón tratado (en forma de una suspensión total de sólidos del 10 %) y sal lentamente bajo agitación intensa.

5 Cuando se preparó la emulsión (con solo 40 % de grasa), se produjo una emulsión continua de aceite estable que se procesó fácilmente en la planta piloto. El producto se envasó bien, con una contrapresión normal en la planta. El examen microscópico del producto final mostró que tenía características de emulsión similares a las de una margarina convencional, estando la mayoría de las gotitas acuosas en el intervalo de 3 a 5 micrómetros y con algunas gotas de hasta 10 micrómetros.

10 La extensibilidad del producto final fue bastante buena y se comparó muy favorablemente con una extensión convencional. No hubo evidencia de separación de agua de la emulsión como consecuencia de las fuerzas de cizallamiento producidas durante las acciones de extensión repetidas. El producto tenía un sabor inherente, posiblemente asociado con el almidón.

Ejemplo 8: Encapsulación de agentes bioactivos solubles en agua

15 El agente bioactivo elegido fue proteína de suero hidrolizada. Se preparó una formulación húmeda que contenía (12,2 % de sólidos totales, 2,44 % de proteína de suero hidrolizada y 9,76 % de Hylon VII calentado y microfluidificado) y se secó en un secador por pulverización Drytec a escala de laboratorio (temperatura de entrada 180 °C). Los espectros de RMN de ¹³C CPMAS (polarización cruzada con giro de ángulo mágico) demuestran la presencia de la proteína de suero hidrolizada en la muestra en polvo (Figura 11).

20 De lo anterior se puede ver que esta invención proporciona un ingrediente único que tiene beneficios nutricionales y los fáciles atributos de procesamiento de los ingredientes convencionales de sustitución de grasa. Los expertos en la materia comprenderán que esta invención puede implementarse de varias maneras diferentes dependiendo de la materia prima de almidón y de las propiedades funcionales deseadas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para mejorar las propiedades de unión al agua, manteniendo al mismo tiempo la resistencia de un almidón con alto contenido de amilosa que incluye las etapas de tratar el almidón con alto contenido de amilosa a
- a) una temperatura superior a su temperatura de gelatinización; y
 - b) una presión superior a 400 bares,
- 10 en el que el tiempo necesario para llevar a cabo el tratamiento es de 30 a 90 minutos; y la presión se aplica por microfluidización.
- 15 2. Un método según la reivindicación 1, en el cual el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura entre la temperatura de gelatinización del almidón y 160 °C usando más de un pase a través de una cámara de microfluidización.
- 20 3. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el cual el almidón tratado con un alto contenido de amilosa se seca posteriormente.
4. Un método según la reivindicación 1, en el que el almidón tratado con un alto contenido de amilosa es un almidón húmedo, resistente, con un alto contenido de amilosa, de calidad alimentaria, con una viscosidad a 50 °C superior a 10 cPs y un contenido de almidón resistente superior al 30 % en peso sobre una base seca.

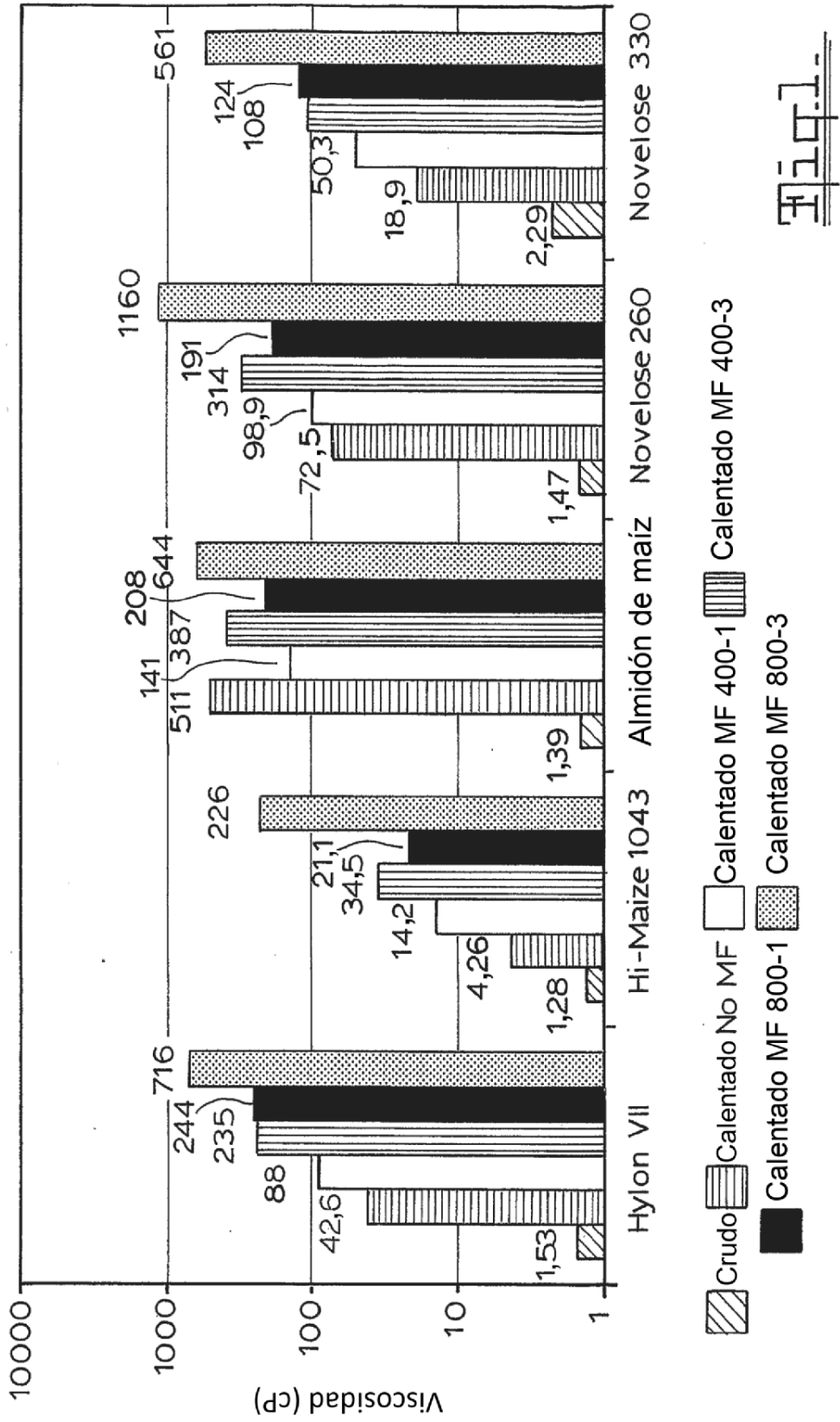


Fig. 1

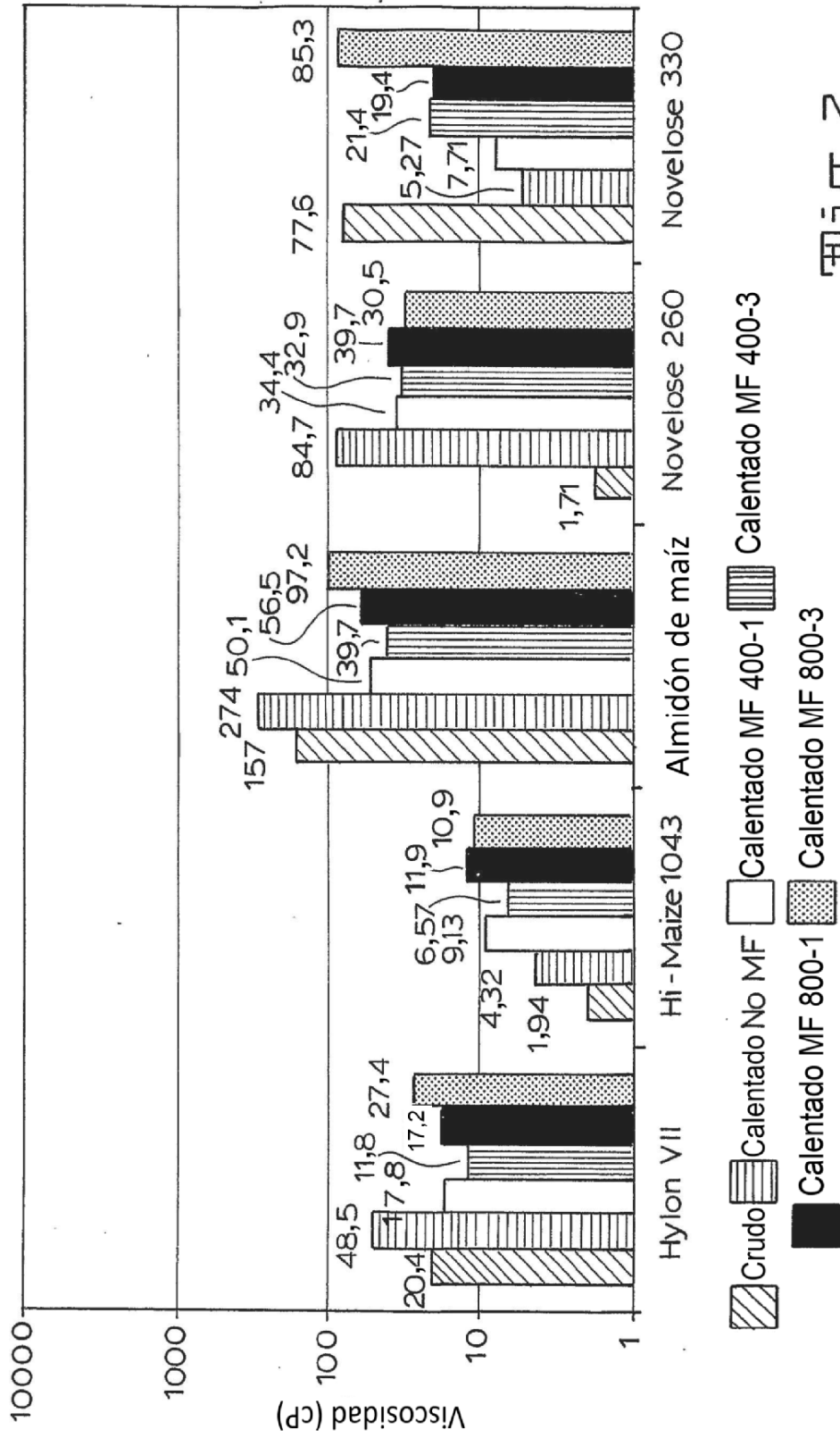


Fig. 2

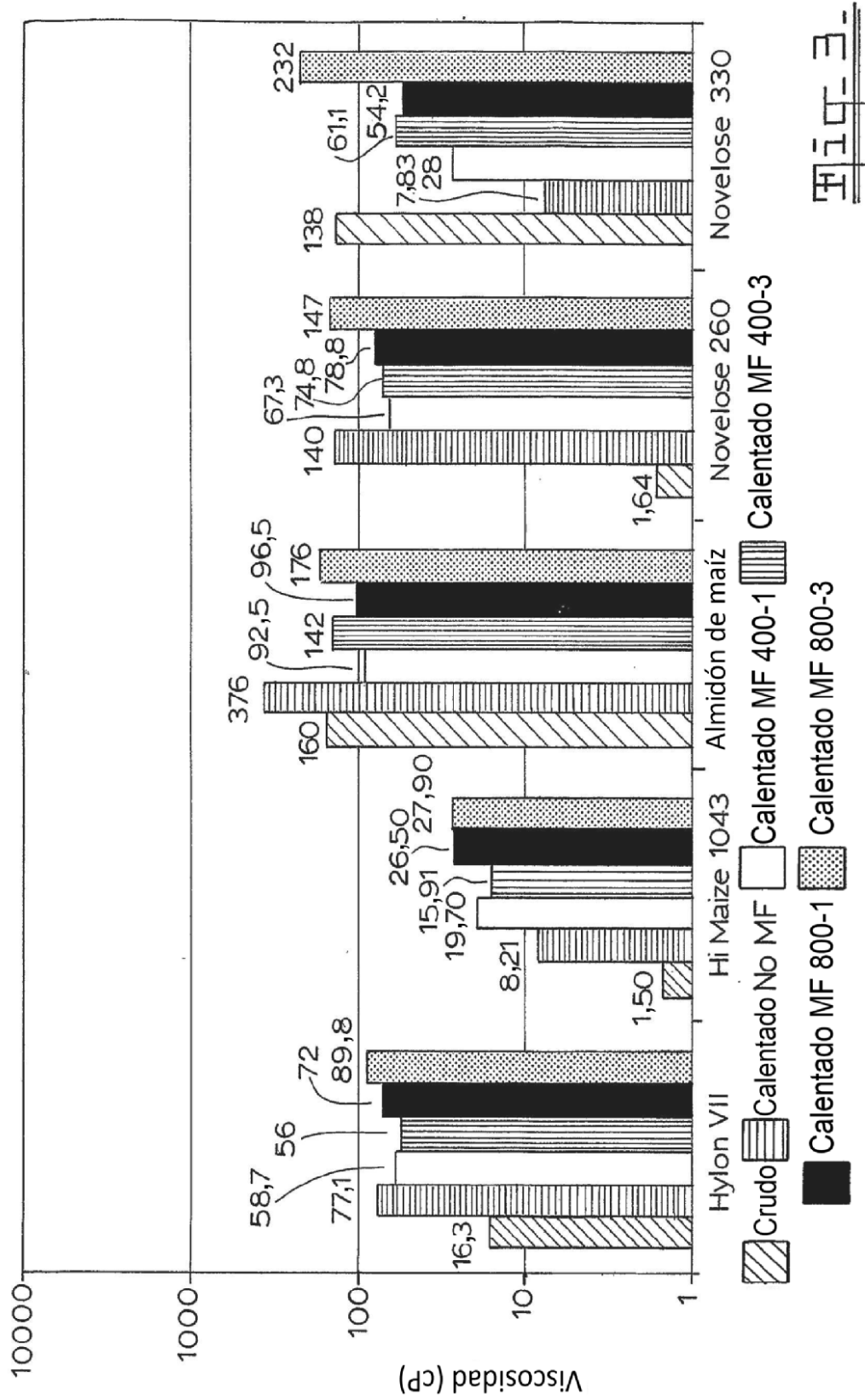
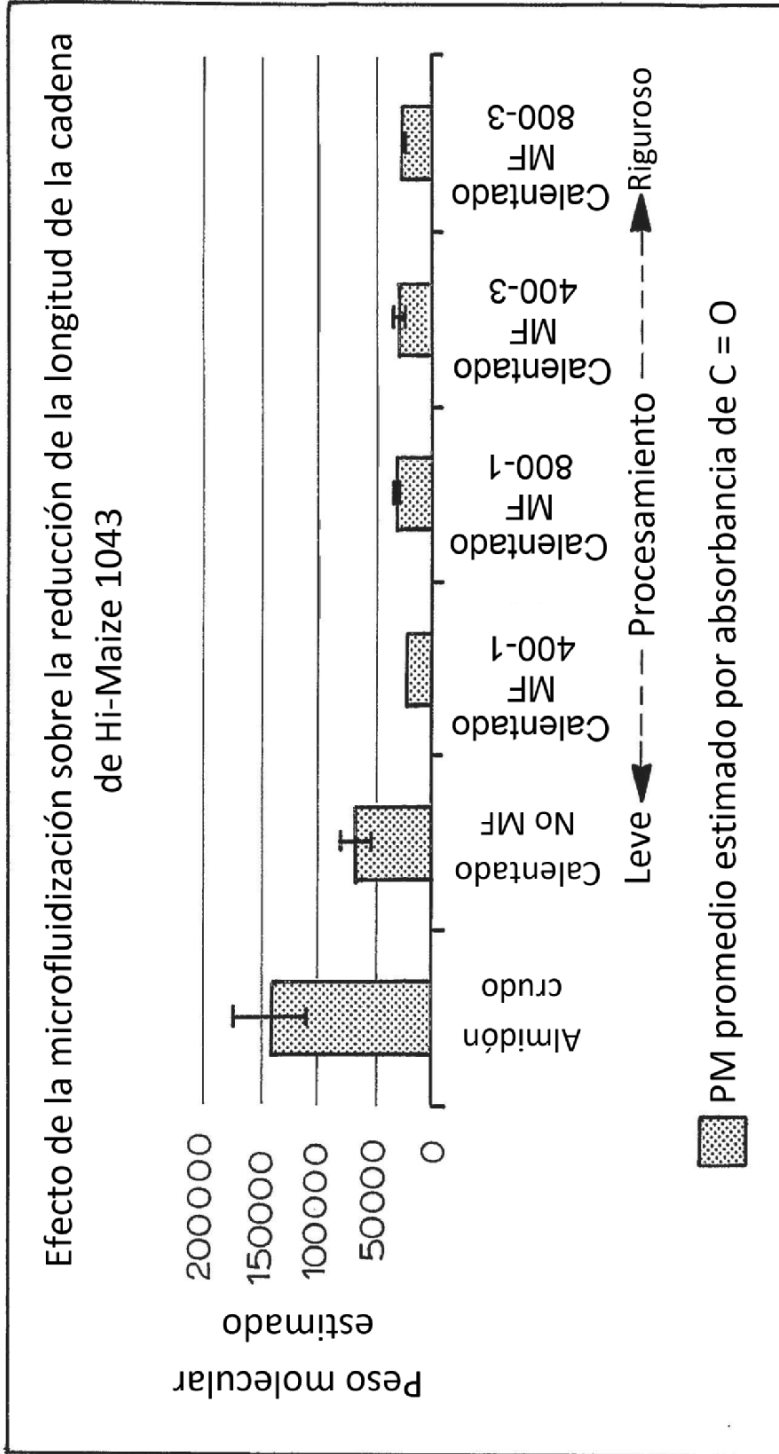


Fig. 3



1104

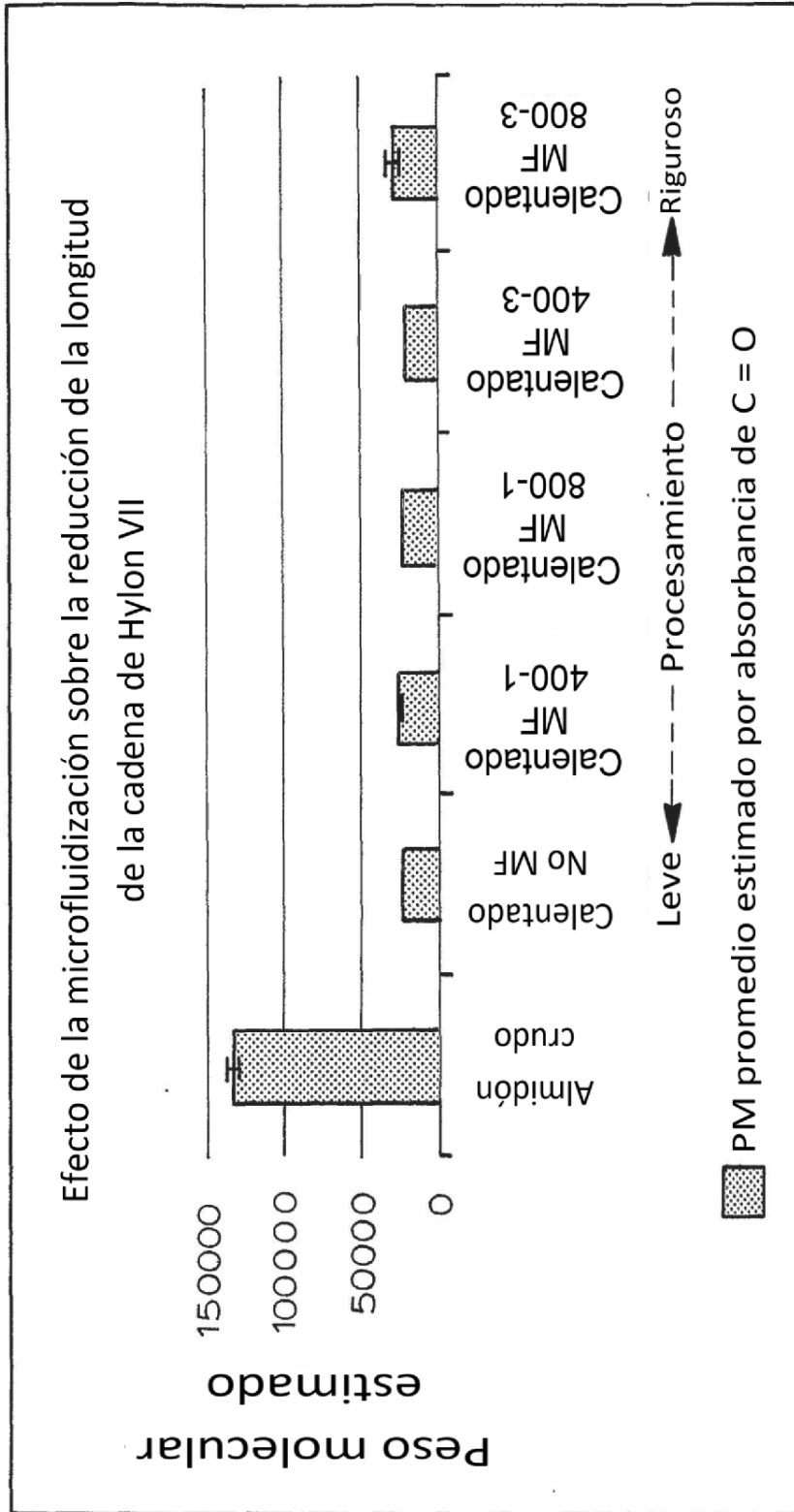


Fig. 5.

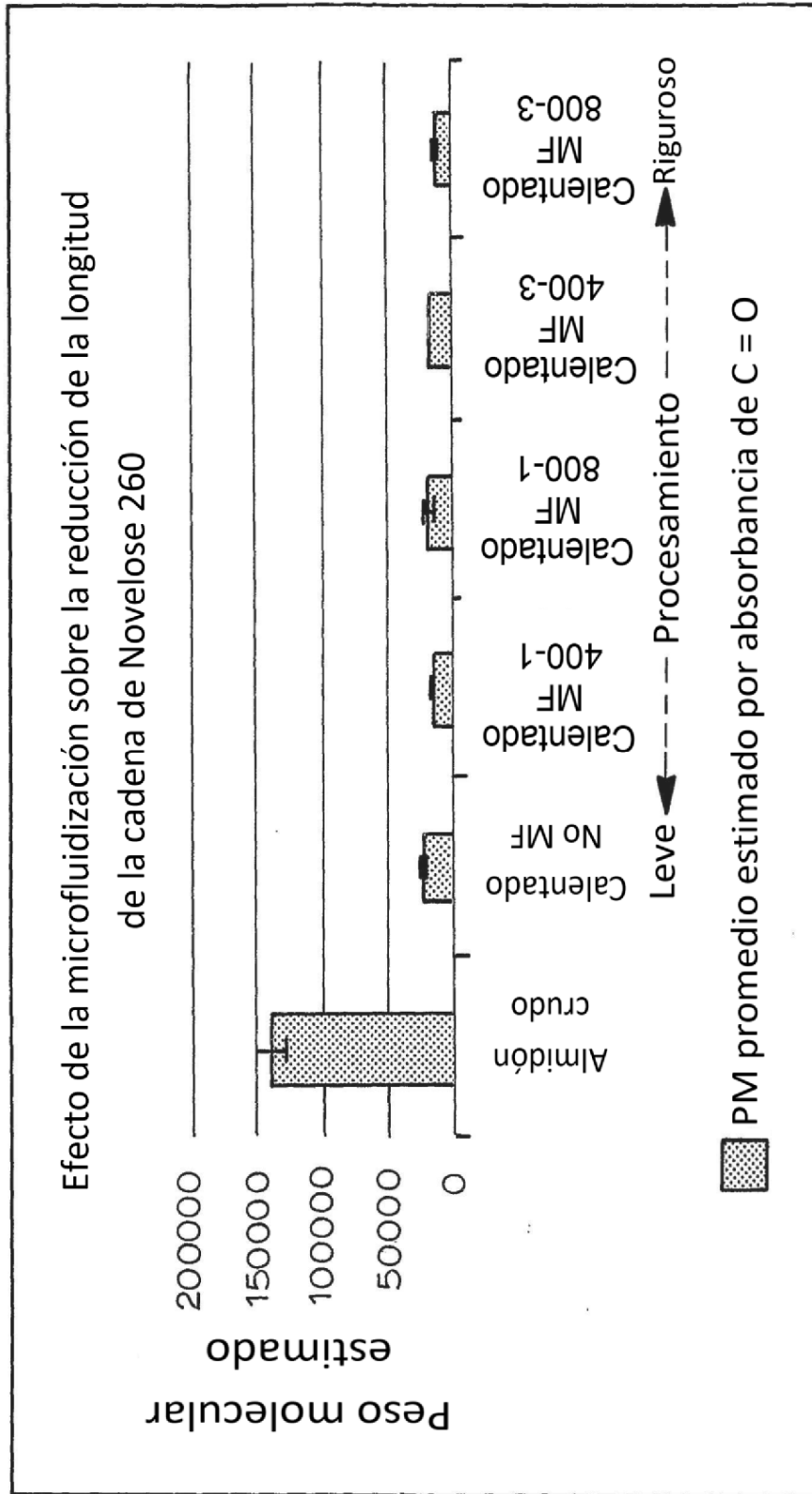


Fig. 6-

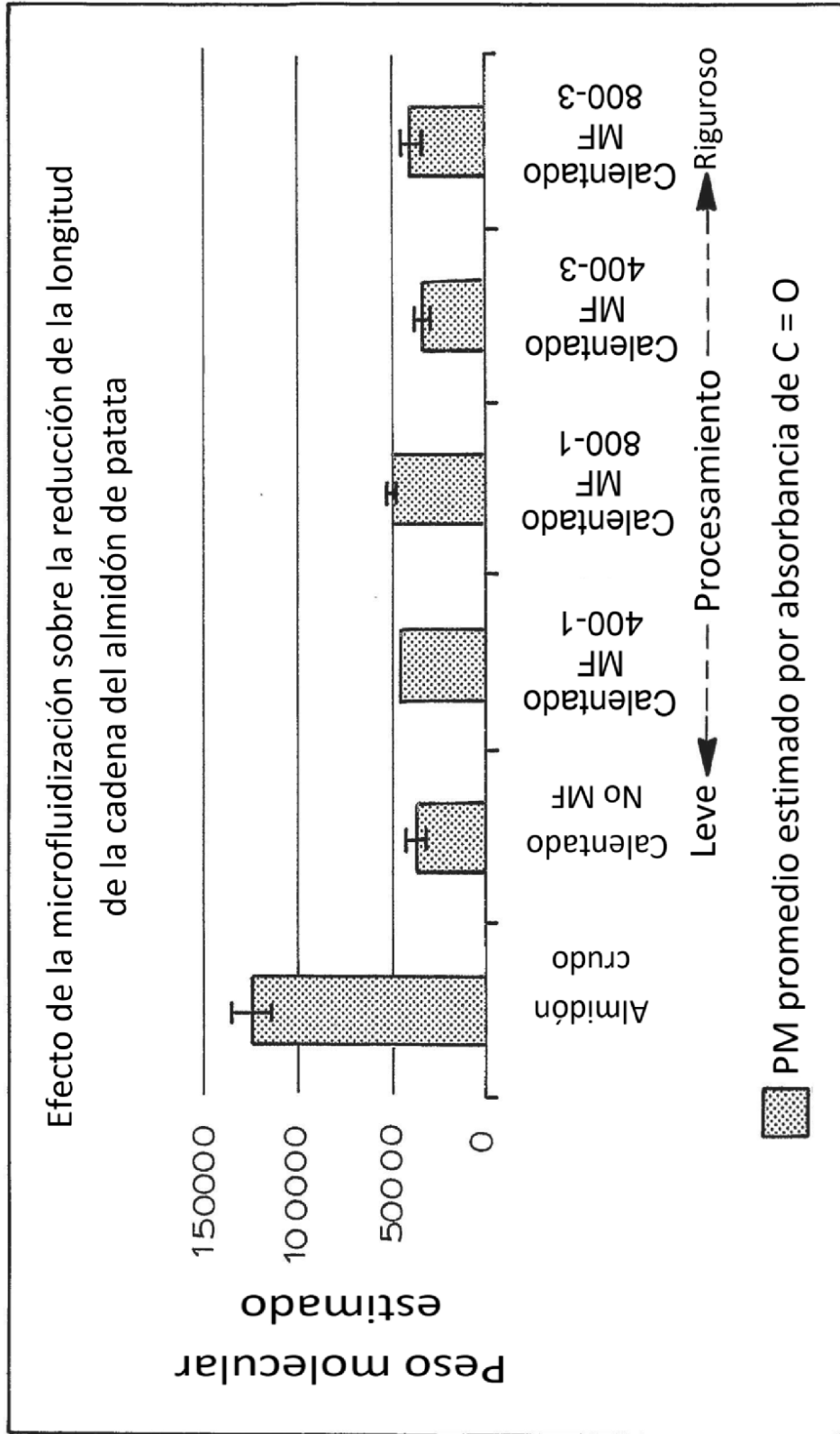


Fig. 7

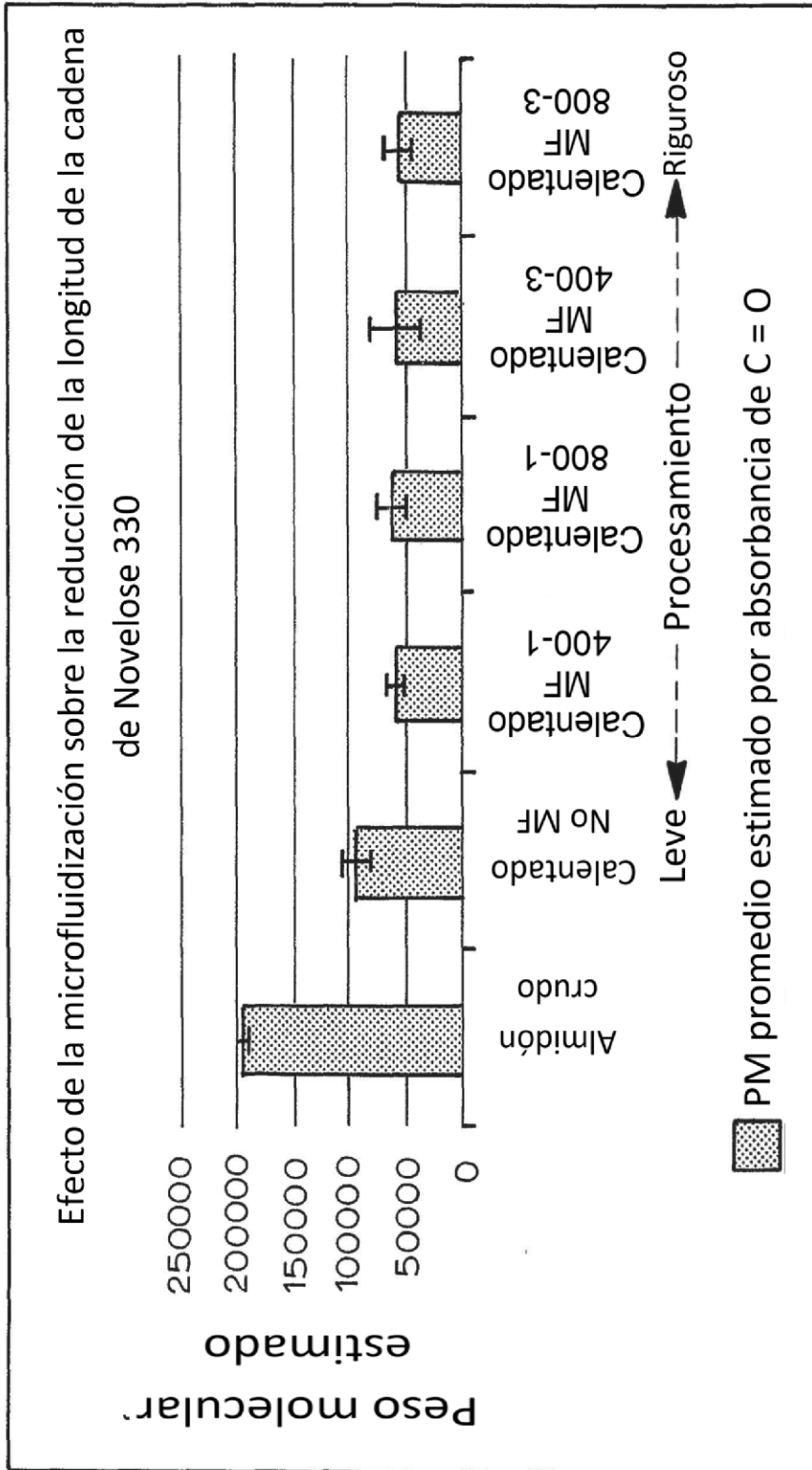


Fig. 6-

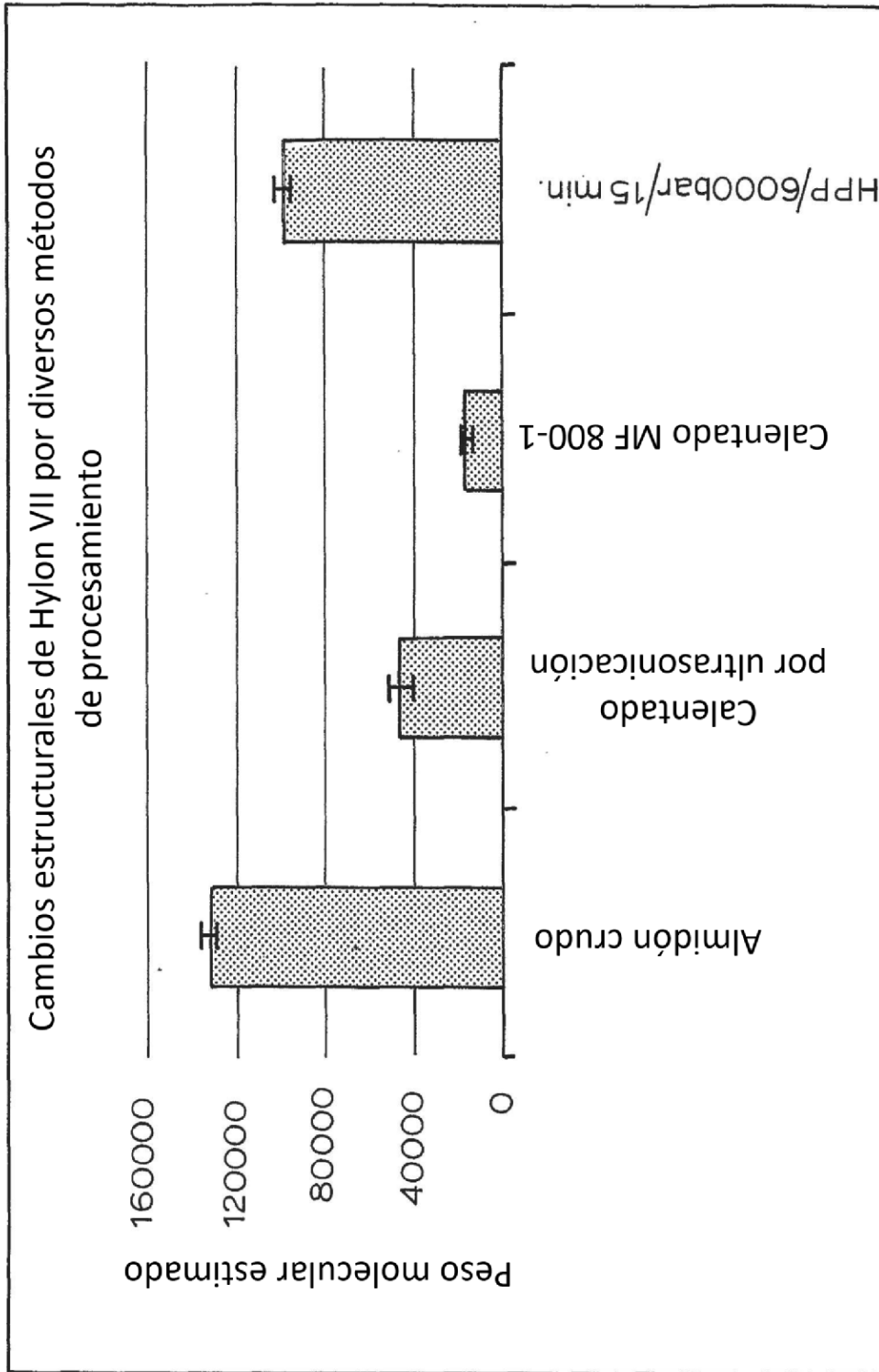


Fig. 9

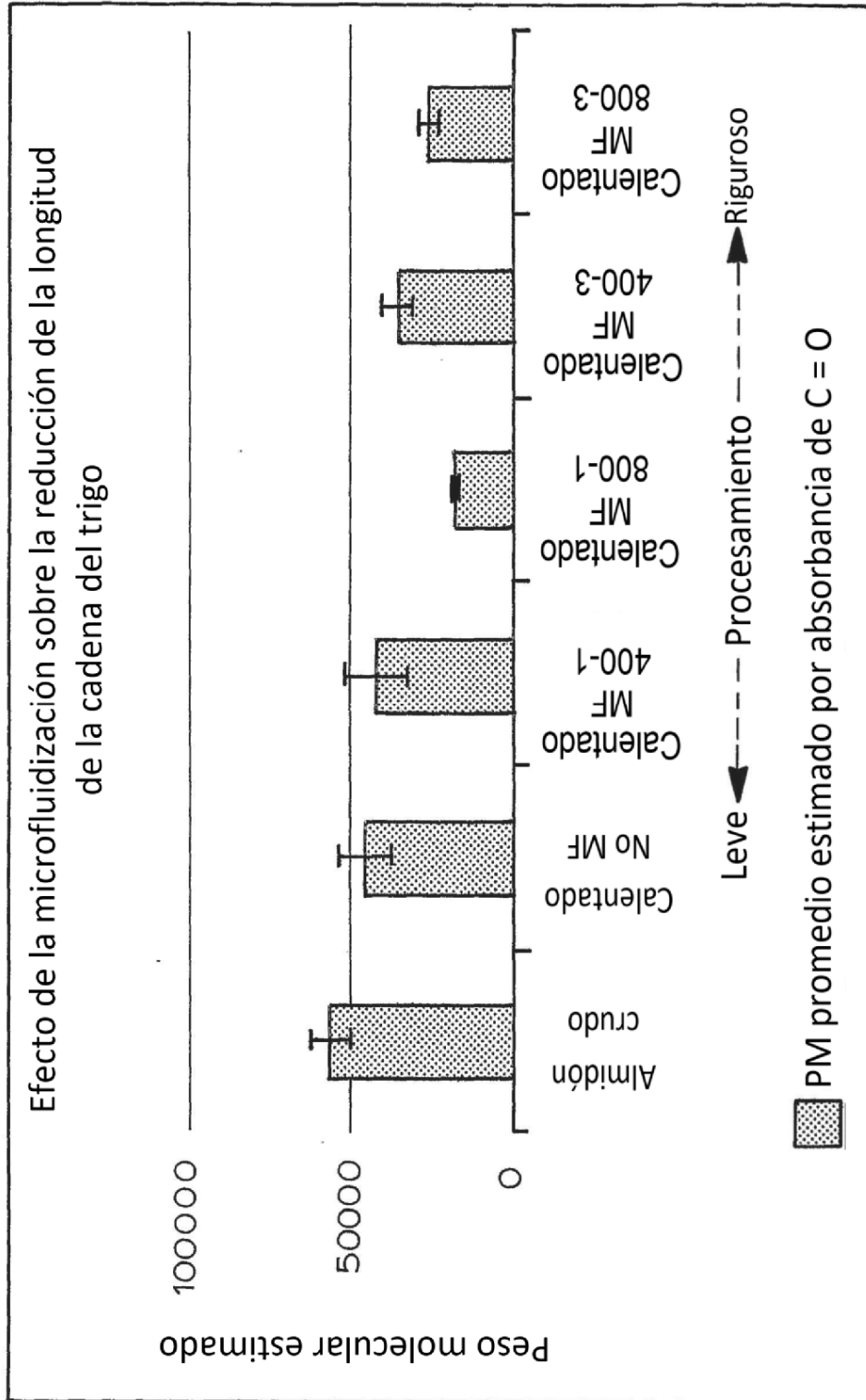


Fig. 10.

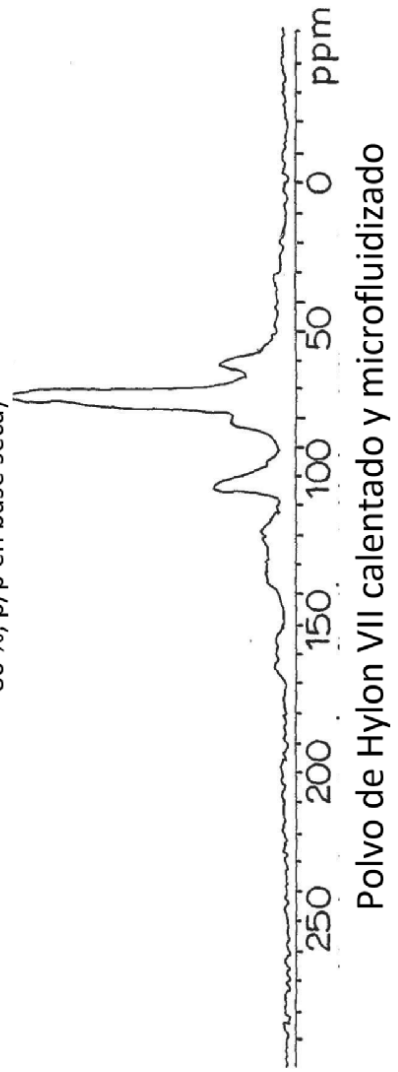
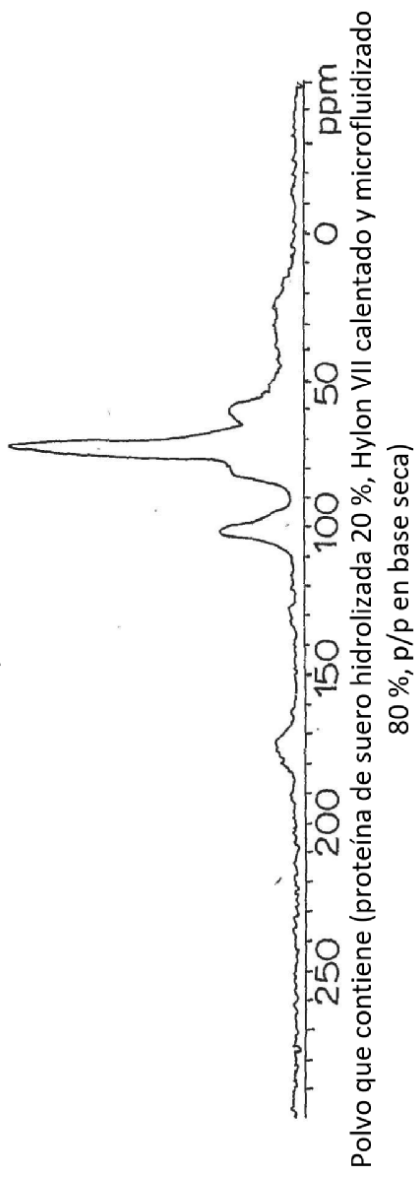
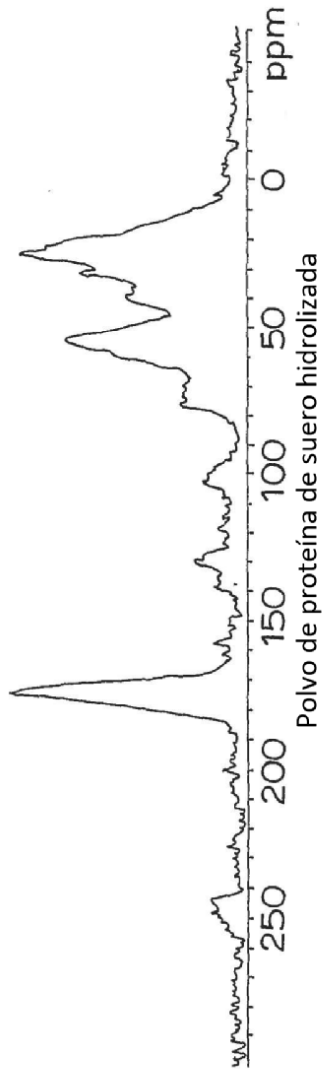


Fig. 11