

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 304**

51 Int. Cl.:

A23L 29/256 (2006.01)

A23L 7/109 (2006.01)

A23P 20/00 (2006.01)

A23L 7/113 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2008 PCT/EP2008/061103**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.03.2010 WO10022764**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2008 E 08787455 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2328418**

54 Título: **Método para reducir las velocidades de digestión enzimática de los gránulos de almidón de un alimento y productos alimenticios elaborados a partir de él**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2018

73 Titular/es:
**NESTEC S.A. (100.0%)
Avenue Nestlé 55
1800 Vevey, CH**

72 Inventor/es:
**FOO, CHECK WOO;
KASAPIS, STEFAN;
KOH, LEE WAH y
JIANG, BIN**

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 654 304 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

Método para reducir las velocidades de digestión enzimática de los gránulos de almidón de un alimento y productos alimenticios elaborados a partir de él

5

Ámbito de la presente invención

10

La presente invención se refiere a un método para reducir las velocidades de digestión enzimática de gránulos de almidón en alimentos a base de arroz, el cual consiste en encapsular los gránulos de almidón con un compuesto que puede obtenerse por reacción química entre un alginato reticulable premezclado con ingredientes alimentarios y una solución reticulante que contiene calcio. La presente invención también se refiere a un producto obtenido mediante el método de la presente invención. La presente invención se define tal como está descrita en las reivindicaciones.

15

Antecedentes de la presente invención

20

Se ha señalado que el trigo es el segundo alimento de mayor producción entre los cultivos de cereales después del maíz. El trigo se utiliza en la elaboración de harina para hacer pan, galletas, pasteles, pasta y fideos, y se puede fermentar para hacer cerveza o vino. Sin embargo el trigo o los productos derivados del trigo no son adecuados para los pacientes celíacos, que son intolerantes al gluten contenido en el trigo.

25

Otro cereal cultivado que suele usarse para elaborar productos alimenticios y se puede usar para reemplazar el trigo es el arroz. La composición del arroz varía con el clima y la variedad, pero en todo caso el almidón es en general el componente principal del arroz. El almidón es un polisacárido formado por gran número de unidades monosacáridas de glucosa unidas entre sí. En general el arroz molido consta de 78% de almidón, 7% de proteína, 14% de humedad y aproximadamente 1% de lípidos, cenizas y fibra. Además de comerlo tal cual, el arroz también se puede consumir en una amplia variedad de productos procesados como fideos, pasteles, alimentos infantiles, productos para hornear y cerveza o vino. Los productos derivados del arroz son cada vez más populares entre los consumidores, sobre todo entre los pacientes celíacos.

30

Aunque el producto de arroz es adecuado para pacientes celíacos también tiene sus deficiencias, ya que el gluten que contiene el trigo no existe en el arroz. La ausencia de gluten significa que el arroz no posee una estructura de masa cohesiva y por lo tanto no es tan versátil como el trigo.

35

Además, la falta de gluten hace que los productos de arroz tengan poca firmeza, falta de elasticidad y gomosidad después de la cocción y mucha merma durante la misma. Para superar las dificultades de procesamiento y mejorar la textura de los productos de arroz se requiere a menudo la adición de hidrocoloides. Ha habido otros intentos, por ejemplo la introducción en la formulación de productos de arroz del alginato de propilenglicol (PGA), que actúa en particular como estabilizante en la producción de fideos. Sin embargo los medios de comunicación y el consumidor en general perciben el PGA como un aditivo "químico".

40

45

Además el arroz tiene un índice glucémico (IG) relativamente alto. El IG es una medida del efecto de los hidratos de carbono en la concentración de glucosa en la sangre. La digestión en el intestino delgado de los alimentos que llevan carbohidratos hace subir el nivel de glucosa en la sangre. Los alimentos con alto IG se digieren rápidamente y se absorben en el torrente sanguíneo. En cambio los alimentos que se descomponen poco a poco y liberan glucosa gradualmente al torrente sanguíneo tienen un IG bajo. Los alimentos que llevan carbohidratos se clasifican según una escala de IG de 1 hasta 100. El valor IG más alto es 100, lo cual es parecido a comer glucosa en su forma pura. Se consideran alimentos de IG alto aquellos con un IG por encima de 70; aquellos cuyo IG está comprendido entre 40 y 70 se consideran en general alimentos de IG moderado y aquellos con IG por debajo de 40 se clasifican como alimentos de IG bajo.

50

Cuando se consumen alimentos que contienen carbohidratos, éstos se descomponen en unidades más pequeñas, lo cual permite su absorción en el torrente sanguíneo. Una vez absorbidos en el torrente sanguíneo, el cuerpo humano los distribuye a las áreas donde se necesita energía o los almacena como glucógeno. El glucógeno, otro polímero de glucosa, es el polisacárido utilizado por los humanos para almacenar energía.

55

60

Se cree que la comida con alto IG desencadena una mayor liberación de insulina al torrente sanguíneo. La insulina es una de las hormonas que intervienen en la regulación de los niveles de azúcar en sangre, tratando de mantener el azúcar en sangre a un nivel constante. Por consiguiente, cuando entra de golpe demasiada glucosa en el torrente sanguíneo, el cuerpo reacciona liberando más insulina para transformar el exceso de glucosa en una forma idónea para ser almacenada por el cuerpo humano. Sin embargo el efecto de este proceso es que, una vez eliminada del torrente sanguíneo la glucosa consumida en forma de hidratos de carbono, nos sentiremos cansados y hambrientos, lo cual provocará ansia de más carbohidratos. De este modo se crea un círculo vicioso, que nos hará comer más de lo necesario.

65

El consumo de alimentos de alto IG se relaciona frecuentemente con varios problemas de salud, como la resistencia a la insulina, la diabetes de tipo II, la obesidad y la enfermedad cardíaca coronaria.

Por otro lado, los alimentos con un IG bajo liberan glucosa de forma más lenta y constante. Por tanto, la comida de bajo IG liberará lentamente la glucosa hacia el torrente sanguíneo y de este modo el nivel de energía se mantendrá equilibrado y constante. Además uno se siente saciado durante más tiempo entre comidas.

5 En nuestra sociedad cada vez hay más gente que presta mayor atención a los problemas de salud y a los alimentos que consume cada día. Sin embargo, como resultado del actual estilo de vida frenético y ocupado, con más tiempo dedicado al trabajo, las personas tienen menos tiempo para preparar por sí mismo comidas saludables. Por tanto se exige y se espera de la industria alimentaria que ofrezca una variedad de productos alimenticios, no solo listos para el consumo, sino también especialmente saludables. La tendencia actual es consumir alimentos bajos en grasa,
10 bajos en sal y bajos en carbohidratos. Por lo tanto, una velocidad lenta de digestión de carbohidratos que produzca bajas respuestas glicémicas e insulínicas se considera en la actualidad conveniente para la población general.

En las solicitudes de patente internacional nº PCT/EP2007/059324, PCT/EP2007/059326 y PCT/EP2007/059329 se describen procesos para producir compuestos consistentes en partículas que contienen almidón y están recubiertas,
15 embebidas o encapsuladas por un polisacárido reticulable. Los procesos se llevan a cabo en una solución de Ca^{2+} .

La única diferencia entre las patentes PCT/EP2007/059324 y PCT/EP2007/059326 es que esta última incluye una etapa adicional de post-endurecimiento para evitar que el recubrimiento se desintegre en el tracto gastrointestinal. Por otra parte, la única diferencia entre la patente PCT/EP2007/059329 y las otras dos es la mezcla de biopolímeros
20 estructurada como capa múltiple que se describe en la PCT/EP2007/059329. Sin embargo, los compuestos según estas patentes se preparan por extrusión o emulsión, produciéndolos en forma de perlas al extraer una solución de almidón y alginato en un baño de cloruro cálcico para endurecerlas. Las perlas endurecidas resultantes del proceso se incorporan después a las composiciones alimenticias. Los productos alimenticios que se pueden obtener a partir de este sistema son en su mayor parte alimentos listos para el consumo, como tentempiés, caramelos, pudín, yogur,
25 cereales, helados, bebidas y pastas. No obstante, en ninguno de estos documentos se estudia en detalle un sistema alimenticio concreto.

La patente europea nº EP0749697 revela el uso de un revestimiento de polisacárido reticulado catiónicamente para reducir la respuesta glucémica de los alimentos que contienen carbohidratos. El método de esta patente consiste en aplicar por ebullición un polisacárido reticulable sobre un núcleo alimenticio hidratable y después hidratar el núcleo alimenticio, cocinando el núcleo alimenticio recubierto en una disolución catiónica. Esta patente sirve para recubrir alimentos cocinados tales como granos de arroz, pasta y alimentos listos para el consumo. Es evidente que este método es un proceso de recubrimiento por aplicación de una cobertura sobre un producto final. Para que el sistema de esta patente funcione efectivamente, el producto alimenticio que debe recubrirse tiene que ser bastante grande.
35

La patente EP0105100 revela un método de elaboración de fideos a base de almidón, extruyendo una masa cocida que contiene polisacárido en una solución catiónica gelificante.

Vista la tendencia actual, hay necesidad en el mercado de proporcionar productos de arroz más sanos que tengan mejores características de procesamiento y alimentación. Se requiere un sustituto del PGA. También se necesita un método capaz de producir una gama más amplia de productos alimenticios con un valor IG reducido y que no esté limitado a comida lista para consumir o por el tamaño del producto alimenticio que debe recubrirse.
40

Resumen de la presente invención

La presente invención tiene por objeto proporcionar un producto alimenticio que tenga una digestibilidad lenta de los gránulos de almidón y por consiguiente una liberación lenta de glucosa al torrente sanguíneo.
45

Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar un producto alimenticio que tenga una digestibilidad lenta de los gránulos de almidón, gracias a la creación de una red externa con cationes de calcio, que es capaz de resistir a temperatura y presión elevadas sin ser destruida durante la producción o el procesamiento de los productos alimenticios.
50

Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar un producto alimenticio a base de arroz, que tenga un valor IG reducido y sea por tanto más saludable para el consumo.
55

Otro objeto más de la presente invención es el de proporcionar un método para encapsular los gránulos de almidón en los productos alimenticios mediante un compuesto formado por la reacción química entre un alginato reticulable y una solución reticulante que contiene calcio, con lo cual se rebaja el valor IG del producto alimenticio.
60

Según la presente invención, el método para reducir la digestión enzimática de los gránulos de almidón en productos alimenticios consiste en encapsular los gránulos de almidón con un compuesto de reacción, que se caracteriza por estar formado mediante la reacción química entre al menos un alginato reticulable, mezclado previamente con los ingredientes alimentarios, y al menos una disolución reticulante que contiene calcio, tal como está descrito en la reivindicación 1. Este compuesto de reacción retarda la liberación de los gránulos de carbohidrato o almidón en el sistema digestivo y por tanto disminuye la respuesta glucémica del alimento.
65

El polisacárido reticulable utilizado en la presente invención es alginato.

El agente de reticulación utilizado en la presente invención lleva calcio. Las fuentes catiónicas están en forma líquida e incluyen cloruro cálcico, cloruro cálcico anhidro, cloruro cálcico dihidratado, fosfato cálcico monobásico y lactato cálcico. La solución más preferida para la presente invención es la de cloruro cálcico. El método para preparar un producto alimenticio que tenga menores velocidades de digestión enzimática comprende las siguientes etapas:

- i) mezclar al menos harina de arroz y almidón de tapioca formando una mezcla seca;
- ii) añadir alginato disuelto en agua a la mezcla seca para formar una masa;
- iii) agregar aceite a la masa;
- iv) amasar, laminar y cortar la masa;
- v) sumergir la masa amasada, laminada y cortada en una solución que contenga calcio antes de hervir la masa.

Descripción breve de las figuras

La figura 1 muestra un diagrama de flujo del protocolo utilizado en la preparación y el análisis de un tipo de fideos de arroz.

Descripción detallada de las formas de ejecución preferidas

La presente invención se refiere a un método para reducir la digestión enzimática de los gránulos de almidón en los alimentos, particularmente en productos alimenticios a base de arroz y sobre todo en fideos de arroz. El consumo de fideos de arroz, incluyendo los fideos instantáneos de arroz en Asia, sigue aumentando, sobre todo en los mercados no tradicionales, como en la India. Sin embargo los fideos instantáneos, con su alto contenido de sal, de grasa y de carbohidratos, son considerados en general por los medios de comunicación y los grupos de consumidores en Asia como alimentos “no saludables” que van en contra de la tendencia del mercado, que promueve un estilo de vida sano, haciendo énfasis en la prevención de enfermedades.

La dieta poco saludable es un problema grave y la diabetes un trastorno metabólico principal en Asia. En Singapur, por ejemplo, según la Encuesta nacional de salud de 1998, en las personas de entre 18 y 64 años la prevalencia de diabetes y de mala tolerancia a la glucosa fue de un 9% y 15% respectivamente. Desde entonces la cifra ha ido en aumento y se ha convertido en un importante riesgo para la salud, que causa enfermedades cardiovasculares en la región. El método para reducir las velocidades de digestión enzimática de los gránulos de almidón en los productos alimenticios consiste en encapsular los gránulos de almidón con un compuesto de reacción, que se caracteriza por estar formado mediante la reacción química entre al menos un alginato reticulable, mezclado previamente con los ingredientes alimentarios, y al menos una disolución reticulante que contiene calcio. Según la presente invención, el polisacárido reticulable utilizado es alginato. Los polisacáridos reticulables utilizados en la presente invención deben estar en cantidad suficiente para reaccionar con el catión, creando una red que encapsule los gránulos de almidón. En general el polisacárido reticulable se usa en una proporción comprendida entre 0,01% y 2,0% (p/p).

El alginato es una fibra dietética funcional que puede considerarse un valioso aditivo para las formulaciones a base de arroz. Se extrae de las algas marinas y contiene restos de ácido α -L-gulurónico (G) y ácido β -D-manurónico (M) unidos por enlace 1 \rightarrow 4, que están intercalados formando bloques múltiples de tipo homopolímero MM, GG y de tipo heteropolímero MG.

La idoneidad del alginato para ser empleado en la presente invención depende de la relación y de la secuencia de los componentes de ácido manurónico (bloque M) y de ácido gulurónico (bloque G) en la molécula de alginato. Los alginatos que tienen un alto contenido de regiones con bloques M son potenciadores de la viscosidad, mientras que los alginatos con alto contenido de regiones con bloques G son agentes reticulantes.

Por consiguiente es preferible que el alginato utilizado en la presente invención tenga un contenido y una proporción predeterminados de bloques M y bloques G. Con mayor preferencia, el alginato usado en la presente invención tiene un contenido de bloques M entre el 37% y el 63% y una viscosidad aproximada de 750 mPa·s (de la solución de alginato a la concentración de 1%) y un contenido de bloques G entre el 37% y el 63% y una viscosidad aproximada de 440 mPa·s (de la solución de alginato a la concentración de 1%). Los sujetos clínicos suplementados con dietas que contenían alginato experimentaron una disminución de la concentración plasmática de colesterol, del pico de glucosa en sangre y del aumento de insulina en plasma (Brownlee y otros, 2005; Jiménez-Escrig y Sánchez-Muñiz, 2000). Estos hallazgos sugieren que el alginato tiene capacidad de prevenir o minimizar el riesgo de enfermedades cardiovasculares y cardíacas y de otras enfermedades degenerativas. Por consiguiente la incorporación de alginato a las formulaciones de productos alimenticios basados en arroz no solo mejora la cohesión de la masa de arroz y por lo tanto la textura y las propiedades alimenticias del producto, sino que además mejora las características saludables de los productos alimenticios.

El agente reticulante según la presente invención contiene calcio. Las fuentes catiónicas están en forma líquida de cualquier sal soluble, incluyendo cloruro cálcico, cloruro cálcico anhidro, cloruro cálcico dihidratado, fosfato cálcico monobásico y lactato cálcico. La solución más preferida para la presente invención es la de cloruro cálcico.

La cantidad necesaria de cationes depende del tipo de catión utilizado. La cantidad debe ser suficiente para formar una matriz rígida o semirrígida. En la forma de ejecución preferida, la concentración de calcio elemental que se usa para reticular eficazmente el alginato y formar una matriz está comprendida entre el 0,01% y el 2,0% (p/p).

5 Según la presente invención, el método para preparar un producto alimenticio que tenga una velocidad reducida de digestión enzimática de los gránulos de almidón consiste en mezclar los ingredientes principales de harina de arroz y almidón de tapioca para formar una mezcla seca. Además la mezcla puede llevar otros ingredientes apropiados. Mientras tanto se disuelve el alginato en agua, preferiblemente en agua desionizada a una temperatura comprendida entre 75°C – 95°C. La solución se deja enfriar preferiblemente hasta la temperatura ambiente antes de usarla. Luego se añade la solución de alginato a la mezcla seca y se mezcla bien para formar una masa. Después se agrega aceite a la masa y a continuación se amasa. Seguidamente se sumerge la masa en una disolución que contiene calcio, preferiblemente en una solución de cloruro cálcico durante aproximadamente 5 hasta 30 minutos, con mayor preferencia durante 5, 10, 20 o 30 minutos, antes de hervirla durante unos 5 minutos en agua desionizada. En la figura 1 se ilustra esquemáticamente la preparación detallada de la masa en una forma de ejecución de la presente invención.

La formación de la red de alginato en el interior de la matriz de masa es favorecida por la introducción externa de iones calcio al sumergir la masa en una disolución de cloruro de calcio. La masa preparada según el método de la presente invención tiene mejores propiedades estructurales porque el alginato puede formar una red continua que suspende los gránulos de almidón en un gel compuesto consistente. Además de la ventaja obvia de la manipulación de texturas, parece que dicha morfología puede retardar la digestión *in-vitro* de la α -amilasa contenida en la masa.

El aceite empleado en la presente invención puede ser cualquier aceite vegetal o aceite animal o grasas. El aceite preferido para el uso es un aceite vegetal, incluyendo aceite de palma, aceite de maíz, aceite de canola, aceite de oliva, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de girasol y otros aceites vegetales.

Las formulaciones de masa con distinto contenido de ácido manurónico y ácido gulurónico en el alginato se indican en la tabla 1 y en la tabla 2.

30 Tabla 1: diversas formulaciones para la preparación de la masa de la presente invención mediante el uso de una solución de alginato con 61% de ácido manurónico y 39% de ácido gulurónico

Ingredientes	Concentración (% p/p)					
	Control	0,2%	0,4%	0,6%	0,8%	1,0%
Harina de arroz	47,76	47,76	47,76	47,76	47,76	47,76
Almidón de tapioca	9,31	9,31	9,31	9,31	9,31	9,31
Agua	40,93	40,83	40,53	40,33	40,13	39,93
*Alginato sódico (Manucol-HV)	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Aceite de palma	2	2	2	2	2	2
*Manucol-HV: 61% de ácido manurónico y 39% de ácido gulurónico						

35 Tabla 2: diversas formulaciones para la preparación de la masa de la presente invención mediante el uso de una solución de alginato con 37% de ácido manurónico y 63% de ácido gulurónico

Ingredientes	Concentración (% p/p)					
	Control	0,2%	0,4%	0,6%	0,8%	1,0%
Harina de arroz	47,76	47,76	47,76	47,76	47,76	47,76
Almidón de tapioca	9,31	9,31	9,31	9,31	9,31	9,31
Agua	40,93	40,83	40,53	40,33	40,13	39,93
* Alginato sódico (Manugel-DPB)	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Aceite de palma	2	2	2	2	2	2
*Manugel-DPB: 37% de ácido manurónico y 63% de ácido gulurónico						

La presente invención ofrece una composición alimenticia que tiene una menor velocidad de digestión enzimática y se prepara siguiendo el método arriba descrito. En este aspecto la composición alimenticia puede ser cualquier tipo de producto alimenticio, preferiblemente productos alimenticios basados en arroz, como por ejemplo fideos de arroz. Los fideos de arroz pueden ser fideos instantáneos secos o para sopa.

La presente invención ofrece una composición de fideos alternativa a las que hay en el mercado. La composición de fideos según la presente invención se elabora sin PGA, evitando así la etiqueta de "aditivo químico" frecuentemente relacionada con los productos existentes en el mercado. Además los estudios demuestran que los fideos producidos con la masa preparada según la presente invención tienen una calidad superior en cuanto al aspecto general y a las características texturales. Los estudios demuestran igualmente que dichos fideos tienen una relación directa con el retardo de la digestión enzimática *in vitro* de la α -amilasa.

Después de haber descrito la presente invención de manera general, a continuación se hace referencia a ejemplos específicos. Debe entenderse que estos ejemplos no pretenden limitar la presente invención, sino solo ilustrarla específicamente. Todas las partes y porcentajes están basados en el peso total de la composición, a menos que se especifique lo contrario.

5

Ejemplo 1

Primero se prepara una mezcla seca mezclando 48,0% de harina de arroz y 9,0% de almidón de tapioca. El alginato se disuelve en agua desionizada agitando a 95°C durante 10 minutos. La solución se enfría luego a 25°C y se añade a la mezcla seca a concentraciones del 0,2%. A continuación se agrega aceite de palma y se amasa. La masa se lamina pasándola a través de un par de rodillos separados 2,5 mm entre sí y se corta con un taladrador de corcho en discos cilíndricos de 38,0 mm de diámetro. Los discos se sumergen durante 30 minutos en 50 ml de solución de CaCl₂ 0,2 M a temperatura ambiente y después se hierva durante 5 minutos en 100 ml de agua desionizada.

15 El protocolo anterior se repite con soluciones de alginato al 0,4%, 0,6%, 0,8% y 1,0%.

Masa básica sin alginato para la prueba comparativa

20 La formulación de la masa básica, constituida por 48,0% de harina de arroz, 9,0% de almidón de tapioca, 2,0% de aceite de palma y 41% de agua desionizada, se prepara para servir como un sistema modélico de los fideos de arroz instantáneos disponibles en el mercado.

La masa cocida con y sin alginato se usa para los siguientes ensayos:

- 25 i). Fuga de almidón soluble y pérdida por cocción
- ii). Análisis dinámico-mecánico
- iii). Microscopía electrónica de barrido (MEB)
- iv). Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)
- 30 v). Digestión de almidón in-vitro

i) Efecto del alginato en la fuga de almidón y en la pérdida por cocción

Este estudio examina las propiedades estructurales de las formulaciones modelo de fideos de arroz en presencia de alginato con composiciones distintas de ácido urónico. El objetivo era utilizar la red de alginato creada externamente con calcio para encapsular los gránulos de almidón en la masa. La capacidad del alginato para "cementar" gránulos de almidón en una masa cohesiva se evaluó controlando la pérdida por cocción y la fuga de almidón soluble.

La figura 2 reproduce los resultados sobre la cantidad de partículas sólidas (pérdida por cocción) y almidón soluble (secuencias de tipo amilosa) lixiviado de la masa de arroz en agua hirviendo durante 5 minutos. En general con pequeñas adiciones de polisacáridos a la formulación se reducen significativamente ambos fenómenos. Además el Manugel-DPB supera al Manucol-HV en cuanto a la pérdida por cocción, con datos comparables respecto a la fuga de almidón. En presencia de iones de calcio, el mayor contenido de guluronato del primero debe crear una red de alta densidad, retardando la transferencia de materia de la masa al dializado. Curiosamente, el contenido de alginato del 0,1 al 0,2% es suficiente para frenar las pérdidas de material hasta un buen nivel, que permanece constante en el rango superior de concentración del polisacárido. Los resultados sostienen firmemente que siguiendo este método se puede diseñar un producto comercial financieramente viable con una mayor posibilidad de ser aceptado por el consumidor.

ii) Propiedades mecánicas de la masa de arroz reforzada con alginato

50 Se obtuvo una confirmación adicional del efecto de la red de alginato en las propiedades estructurales de la masa de arroz mediante oscilación dinámica con pequeña deformación por cizallamiento. El enfoque macromolecular evalúa con cierto detalle el refuerzo estructural del gel compuesto que incluye dos tipos distintos de polisacárido. La figura 3 demuestra que hay un incremento significativo de los valores del módulo de almacenamiento (G') en presencia de alginato respecto a la formulación de la masa básica. Por ejemplo, la adición de Manugel-DPB al 1,0% aumenta la fuerza de la red en casi un orden de magnitud, desde 34 hasta 296 kPa, a la frecuencia experimental de 100 rad/s. Al parecer, la configuración doblemente plegada y muy curvada de las secuencias de poliguluronato forma enlaces cruzados eficientes con los cationes calcio divalentes (Atkins y otros, 1973; Mackie y otros, 1983), que sirven como nudos de una estructura tridimensional capaz de mantener juntas las partículas de harina durante el procesamiento.

60 El Manucol-HV, que es rico en secuencias de polimanuronato, actúa sobre todo como potenciador de la viscosidad y por tanto su contribución a la resistencia de la red es limitada. A la primera concentración de mínima fuga de almidón y pérdida por cocción (0,2% de alginato en la figura 2) los correspondientes valores del módulo de almacenamiento son 55 kPa para Manucol-HV y 75 kPa para Manugel-DPB. Es interesante que la matriz de pasta de arroz sostenida con alginato supera el tratamiento térmico de 100°C durante 5 minutos, lo cual es comparable a la cocción por vapor empleada en las líneas de producción comerciales.

65

iii) Microscopía electrónica de barrido

La prueba notoria de la dramática transformación de la estructura de la masa de arroz que produce la adición del alginato aparece en las imágenes de microscopía electrónica de barrido. La figura 4 reproduce estas micrografías para el Manucol-HV, pero se pueden hacer consideraciones similares para las imágenes MEB del Manugel-DPB (no mostradas por motivos de concisión). En ausencia del polisacárido, la formación estructural de la masa se debe sobre todo a la gelatinización del almidón, pero deja grandes poros que pueden verse en la figura 4a (izquierda). La morfología del almidón granular produce estructuras extremadamente frágiles que se agrietan con facilidad en la superficie (figura 4a, a la derecha). La introducción de alginato en el sistema transforma el gel compuesto formando una fase continua y elástica capaz de minimizar los efectos de la tensión localizada (figura 4b, a la izquierda).

La elasticidad reduce considerablemente la densidad de grietas superficiales (figura 4b, a la derecha), y este tipo de comportamiento es más pronunciado en presencia de un 1,0% de alginato en la formulación (figura 4c, a la izquierda y derecha). El grosor de las láminas de masa (2,4 mm) fue comparable al de las formas de ejecución comerciales y, al parecer, la difusión eficiente del calcio para usar completamente el alginato es factible siguiendo las condiciones externas de ajuste de la presente investigación (véase la sección sobre *Ingredientes y preparación de muestras*). La formulación da como resultado unas hojas de masa laminada cuyas características estructurales corresponden a un delicado equilibrio entre la gelatinización de almidón y la reticulación por alginato.

iv) Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Las observaciones macromoleculares de la sección anterior se complementaron con la necesidad de identificar las interacciones moleculares responsables de las propiedades fisicoquímicas de la masa de arroz "fortalecida" por el alginato, lo cual se logró mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, una técnica capaz de seguir el intercambio iónico del alginato sódico a sales de calcio. Esta sustitución en la proximidad de la cadena polimérica altera la densidad de carga y por tanto el radio y el peso atómico del catión. El nuevo entorno contraiónico alrededor del grupo carboxilo se ve como un desplazamiento de pico en el espectro de FTIR. Las dos variaciones principales en el espectro son el desplazamiento del pico de estiramiento asimétrico del COO^- ($1608\text{-}1611\text{ cm}^{-1}$) y del pico de estiramiento simétrico del COO^- ($1413\text{-}1414\text{ cm}^{-1}$) a números de onda mayores (Pongjanyakul & Puttipatkhachorn, 2007). Además, el pico de estiramiento del OH^- ($3360\text{-}3380\text{ cm}^{-1}$) se estrecha y disminuye de intensidad con un mayor contenido de Ca^{2+} debido al aumento de los enlaces intramoleculares (Sartori, Finch y Ralph, 1997).

La figura 5 muestra los espectros de FTIR obtenidos con la formulación de masa básica, para dos concentraciones de Manucol-HV y Manugel-DPB. Tanto el pico de estiramiento asimétrico del COO^- como el pico de estiramiento simétrico del COO^- arriba citados se encuentran en números de onda más altos que en la literatura. Los últimos se hicieron de films de alginato puro o de cápsulas de fármaco con un exceso del contenido de excipiente polisacárido del 60% p/p. En ausencia de alginato, los números de onda de 1648 y 1456 cm^{-1} señalados en la figura 5a pueden atribuirse a las oscilaciones del grupo carboxilo de los ingredientes proteicos de la formulación de masa básica. Al complementar la formulación con alginato y Ca^{2+} , tanto el pico de estiramiento asimétrico del COO^- como el pico de estiramiento simétrico del COO^- se desplazaron efectivamente de forma reproducible a números de onda superiores, es decir, desde 1648 a $1651\text{-}1655\text{ cm}^{-1}$ y desde 1456 a $1458\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, en las figuras 5b a 5e. Además el pico de estiramiento del OH^- se hizo más estrecho en las muestras que llevaban alginato. Los resultados indican una interacción iónica entre el Ca^{2+} difundido y el alginato añadido, que se encuentra a concentraciones relativamente bajas ($\leq 1,0\%$) en la formulación modelo de fideos. La presencia de altos niveles de almidón puede permitir una interacción con las proteínas y el alginato, que contribuye al desplazamiento de picos en los espectros registrados.

v) Digestión in-vitro del almidón de la masa de arroz en presencia de alginato

Además de mejorar la estructura de la masa de arroz, el alginato se evaluó como retardante de la digestión del almidón. El alginato es una fibra dietética no digestiva y, de acuerdo con nuestro trabajo, su reticulación inducida por calcio es capaz de superar las elevadas temperaturas de preparación y procesamiento de la muestra. Además, la capacidad de microencapsular gránulos de almidón puede servir de barrera física entre las enzimas digestivas y su sustrato. Tal resultado permitiría la producción de formulaciones basadas en masa de arroz con un índice glucémico reducido (IG). El análisis in vitro de la digestión del almidón se puede implementar usando α -amilasa y en este caso el enzima era de origen fúngico. En la vía gastrointestinal humana, la α -amilasa se excreta en la saliva y en el jugo pancreático, y cataliza la división aleatoria de los enlaces glucosídicos α -1,4 de los glucanos, excepto la maltosa. Es inhibida en el área de la ramificación de α -1,6 y los productos finales de la digestión amilolítica son oligosacáridos lineales con 2 a 3 unidades de glucosa, así como también α -dextrinas de cadena más larga (Gray, 1992).

Además de mejorar la estructura de la masa de arroz, el alginato se evaluó como retardante de la digestión del almidón. El alginato es una fibra dietética no digestiva y, de acuerdo con nuestro trabajo, su reticulación inducida por el calcio es capaz de superar las elevadas temperaturas de preparación y procesamiento de la muestra. Además, la capacidad de microencapsular gránulos de almidón puede servir de barrera física entre los enzimas digestivos y su sustrato. Tal resultado permitiría producir formulaciones basadas en masas de arroz con un índice glucémico (IG) reducido. El análisis *in vitro* de la digestión del almidón se puede implementar usando α -amilasa y en este caso el

enzima era de origen fúngico. En la vía gastrointestinal humana, la α -amilasa se excreta en la saliva y en el jugo pancreático, y cataliza la escisión aleatoria de los enlaces glucosídicos α -1,4 de los glucanos, excepto la maltosa. Es inhibida en la zona de la ramificación α -1,6 y los productos finales de la digestión amilolítica son oligosacáridos lineales con 2 a 3 unidades de glucosa, así como también α -dextrinas de cadena más larga (Gray, 1992).

El gráfico de líneas de la figura 6 representa la cantidad de azúcar en equivalente de maltosa liberada de muestras de masa hervida durante un período de digestión de 3 horas. Debido a su bajo peso molecular, los enzimizos pudieron migrar al dializado para su posterior cuantificación mediante el ensayo de 3,5-DNSA descrito en la parte experimental de este manuscrito. Las muestras sin alginato registran una velocidad de digestión rápida, por ejemplo de 43,3 mg por g de masa al final del ensayo (180 min) en la figura 6a. Se obtuvieron resultados comparables en presencia de 0,6% de Manucol-HV o Manugel-DPB, con valores de azúcar liberado que llegaron a los 33 y 30 mg por g de masa de arroz en las figuras 6b y 6c, respectivamente. Sin embargo, con el 1,0% de polímero añadido, el Manugel-DPB resulta mejor (~ 17,8 mg/g en la figura 6e) que el Manucol-HV (~ 23,0 mg/g en la figura 6d) debido al alto contenido de guluronato y por consiguiente a las mejores características de cohesión/barrera del primero. Las observaciones numéricas son confirmadas por el pictograma de la figura 6, que se tomó al final del ensayo. Así, los materiales sin alginato se desintegraron dando una solución opaca en el tubo Visking. En cambio sus equivalentes suplementados con alginato reticulado con calcio pudieron retener la cohesión en forma de un gel hinchado dentro del periodo experimental de muestreo y observación.

v) Ampliación a un producto final

La comprensión fundamental lograda en el laboratorio se puso a prueba preparando fideos de arroz para sopa en la planta piloto de la empresa patrocinadora. A diferencia de la masa de trigo, la falta de gluten en el arroz provoca la rápida evaporación del agua y la formación de estructuras frágiles que se desintegran fácilmente. Se intentó mejorar la procesabilidad complementando la formulación básica con alginato reticulado con calcio. Las etapas de proceso en la planta piloto incluyeron la mezcla de ingredientes, la laminación y el corte de la masa, la pulverización de una solución apropiada de cloruro cálcico sobre la superficie de los fideos, la formación y el corte de las tiras de fideo, la cocción al vapor y la fritura en porciones de tamaño comercial adecuado. El resultado del procesamiento industrial, seguido del tratamiento de los fideos instantáneos en agua hirviendo durante 2 minutos, se muestra en la figura 7. Se evaluó el aspecto final y la textura del fideo cocido para varias combinaciones de tipo y concentración de alginato con cloruro cálcico añadido. El ejemplo de la figura 7 (arriba), que contiene 0,6% de Manugel-DPB, está hecho de tiras largas y distinguibles con un atractivo visual muy aceptable. Sin embargo, en ausencia de alginato añadido se obtuvo una masa más bien grumosa y pegajosa según la figura 7 (abajo). Este material también era muy blando y se deshacía en la sopa, por lo cual no era apto para el consumo. El trabajo de desarrollo del producto está en curso, pero de momento la capacidad de los fideos de arroz que contienen alginato para proporcionar unas características organolépticas aceptables tras la cocción al vapor, la fritura y la ebullición es extremadamente alentadora.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para preparar un producto alimenticio que tenga una menor velocidad de digestión enzimática de los
gránulos de almidón, que comprende las siguientes etapas:
- 5 i) mezclar al menos harina de arroz y almidón de tapioca formando una mezcla seca;
 - ii) añadir alginato disuelto en agua a la mezcla seca para formar una masa;
 - iii) agregar aceite a la masa;
 - 10 iv) amasar, laminar y cortar la masa;
 - v) sumergir la masa amasada, laminada y cortada en una solución que contiene calcio antes de hervir la masa.
- 15 2. El método según la reivindicación 1, en que el alginato tiene un contenido de ácido manurónico comprendido
entre el 37% y el 63% y un contenido de ácido galurónico comprendido entre el 37% y el 63%.
- 15 3. El método según la reivindicación 1 o 2, en que el aceite se escoge entre aceite de palma, aceite de maíz,
aceite de canola, aceite de oliva, aceite de cártamo, aceite de sésamo y aceite de girasol.
- 20 4. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la solución que contiene calcio es
una solución de cloruro cálcico.
5. El método según la reivindicación 4, en el cual la inmersión de la masa en la solución de cloruro cálcico dura
aproximadamente 5 hasta 30 minutos.
- 25 6. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además incluye una etapa de ebullición
de la masa en agua desionizada tras la etapa v), de unos 5 minutos de duración.
7. Un producto alimenticio obtenido por el método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 30 8. El producto alimenticio según la reivindicación 7, en el cual los gránulos de almidón están encapsulados con
alginato reticulado.
9. El producto alimenticio según la reivindicación 7 u 8, que consiste en fideos de arroz.
- 35 10. El producto alimenticio según la reivindicación 9, en que los fideos de arroz son del tipo instantáneo.

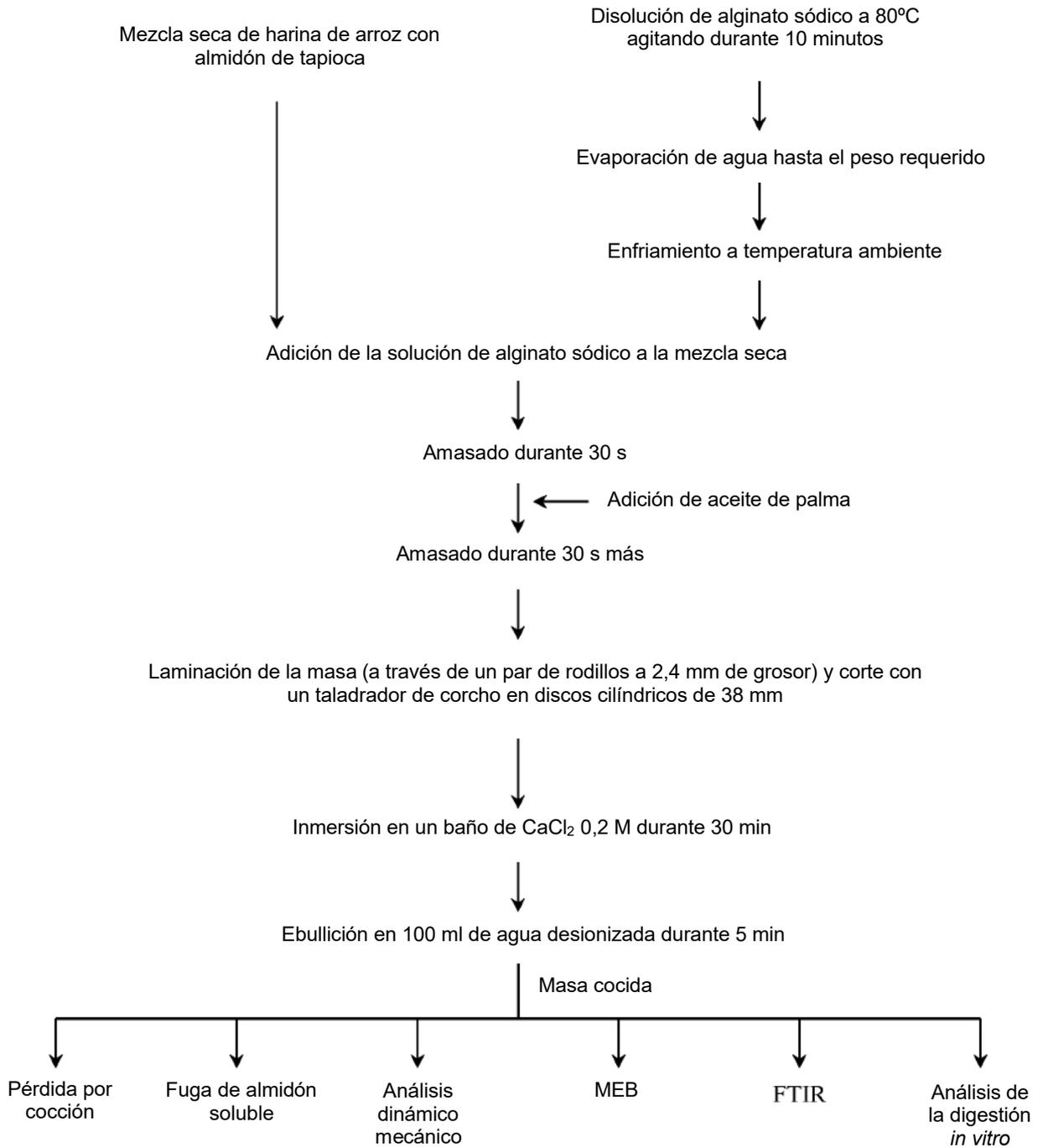


Figura 1

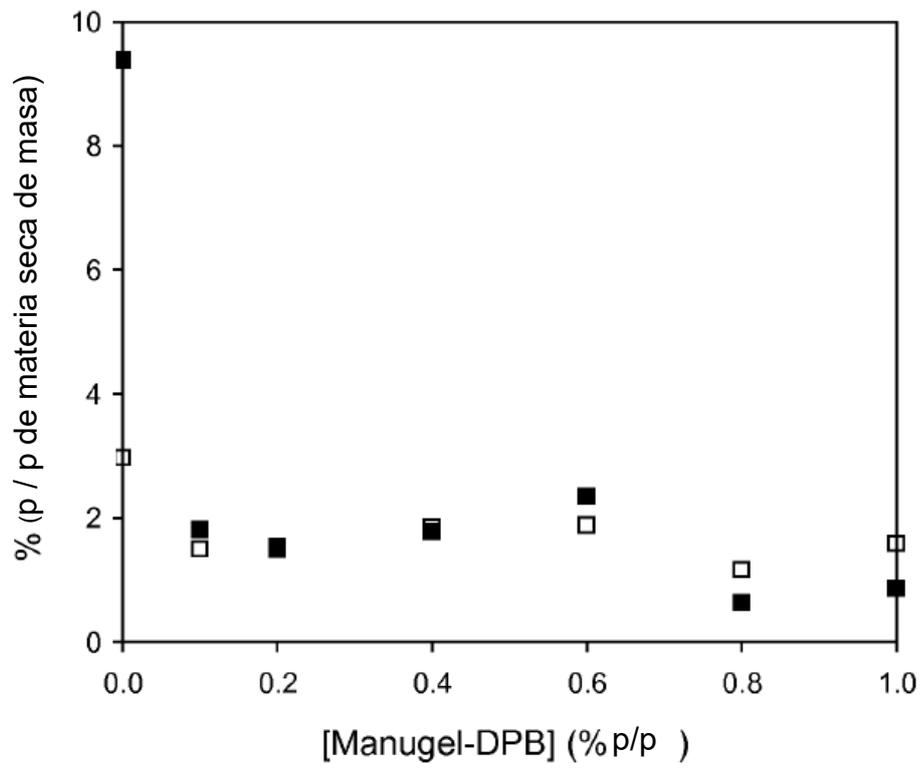
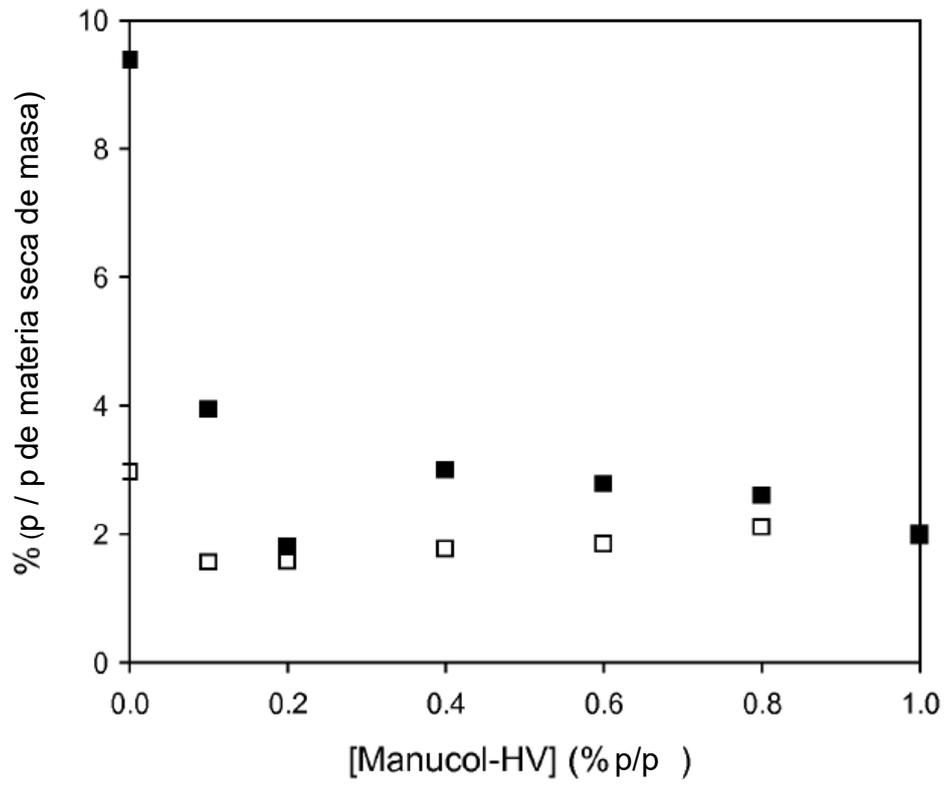


Figura 2

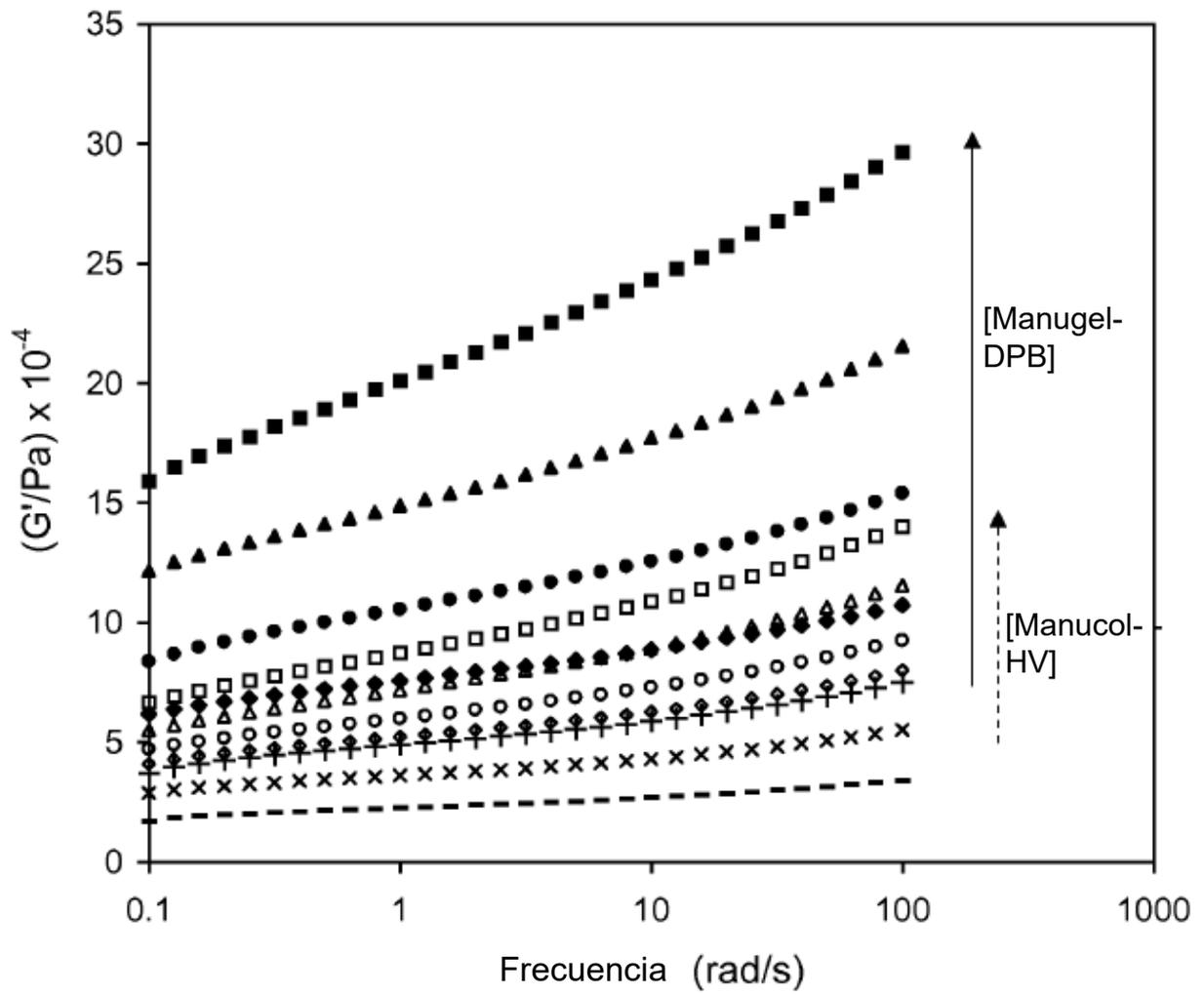
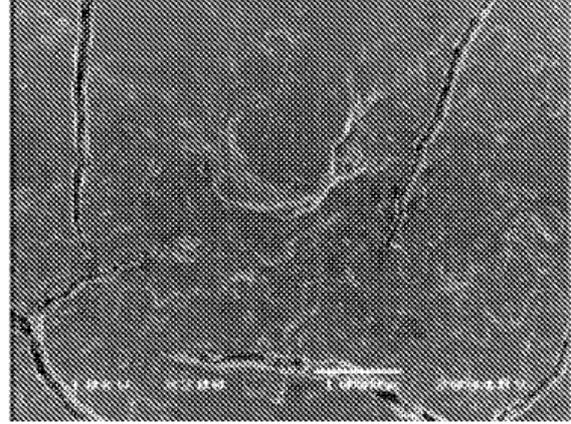
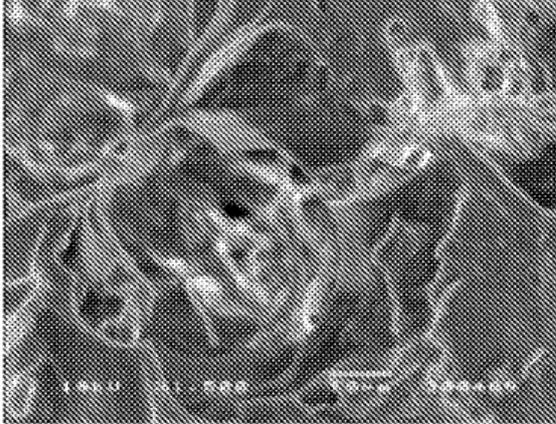
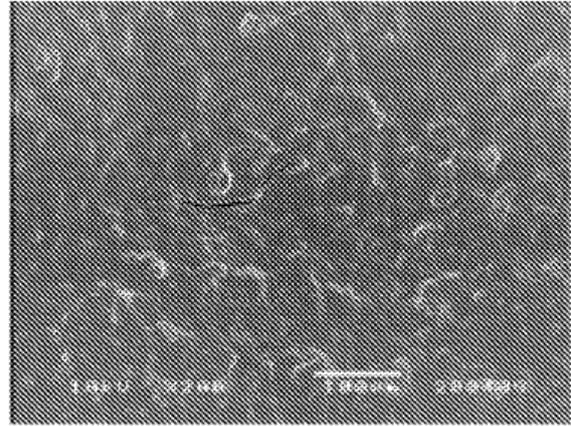
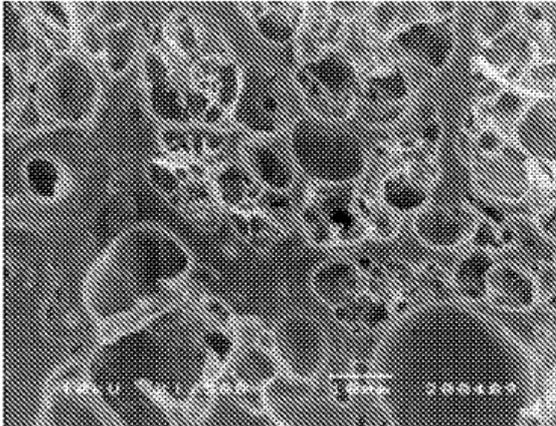


Figura 3

a



b



c

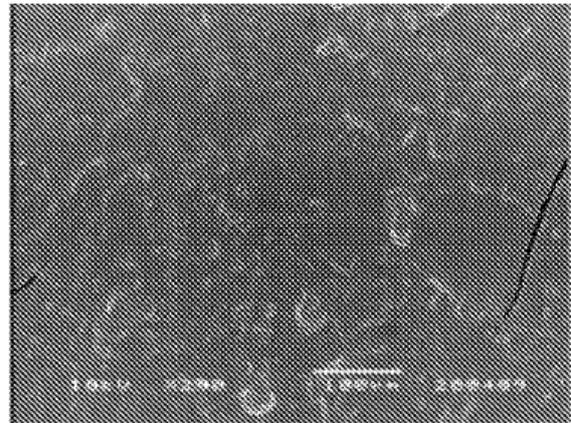
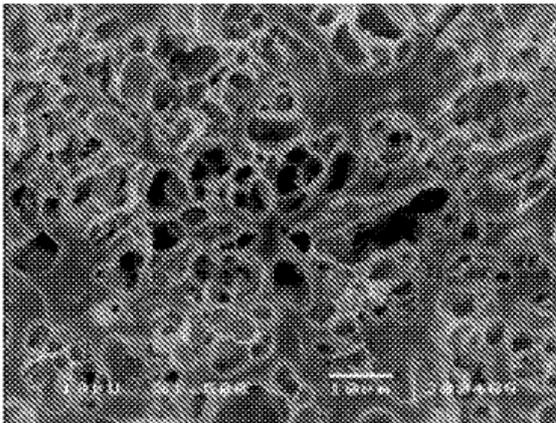


Figura 4

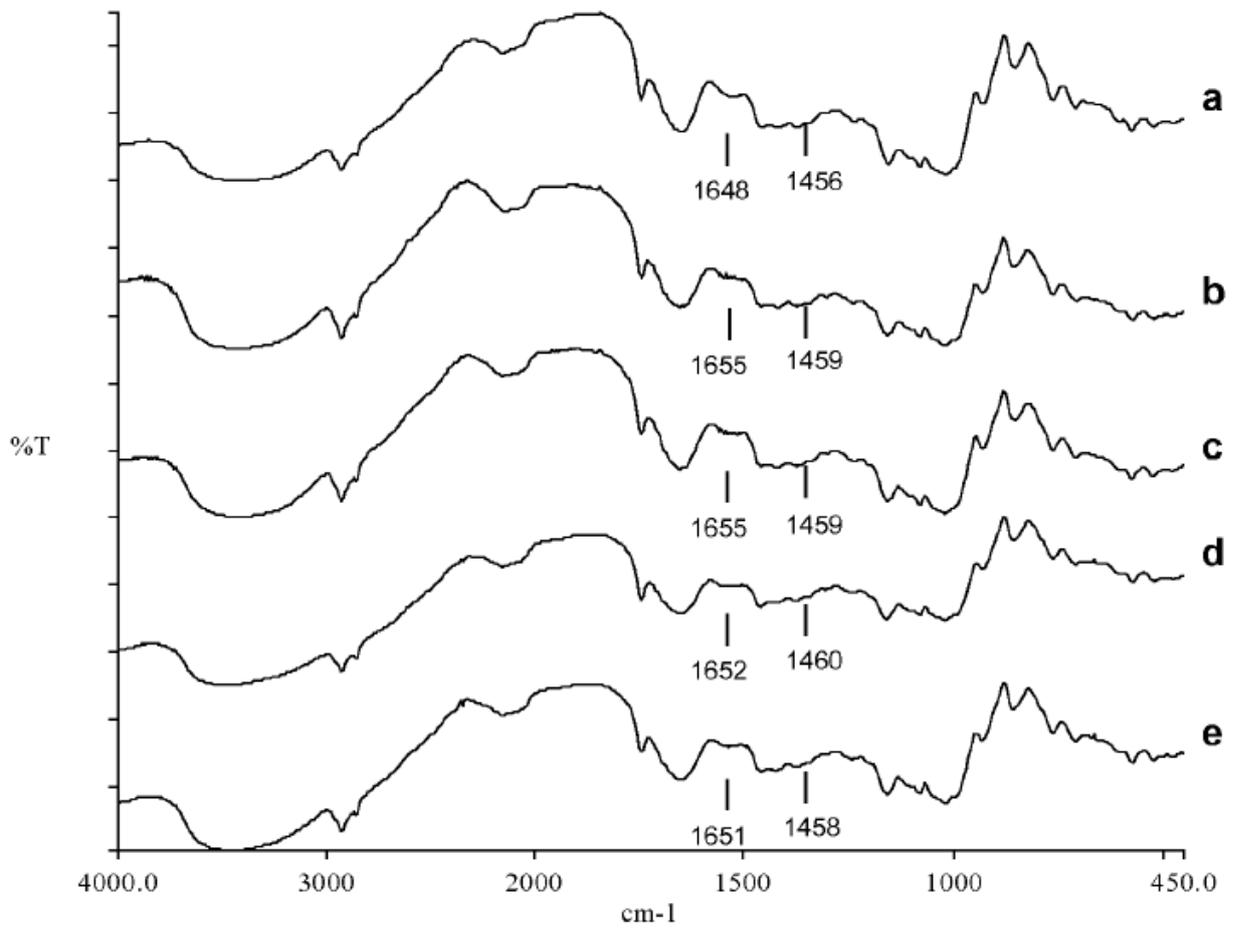


Figura 5

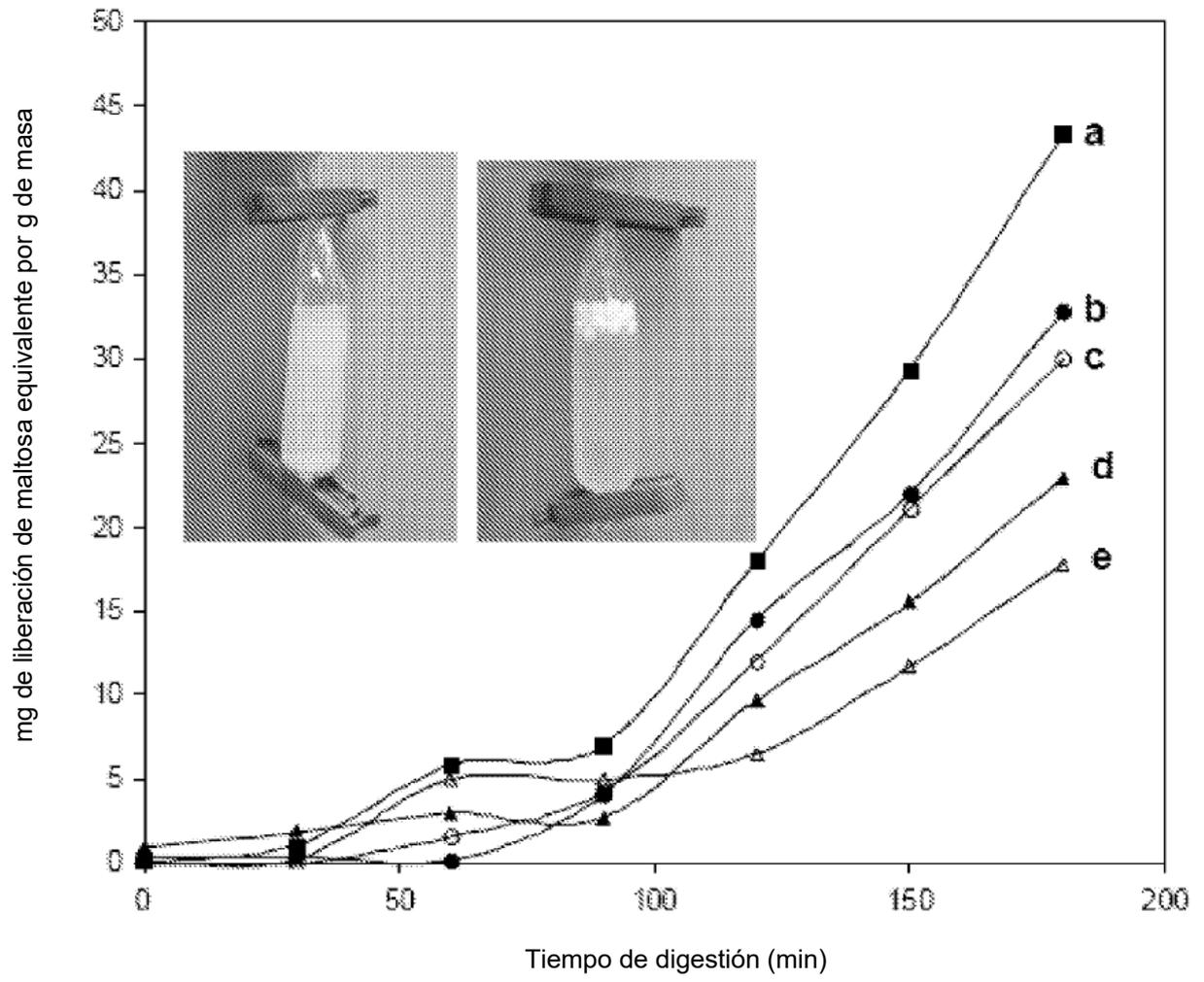


Figura 6

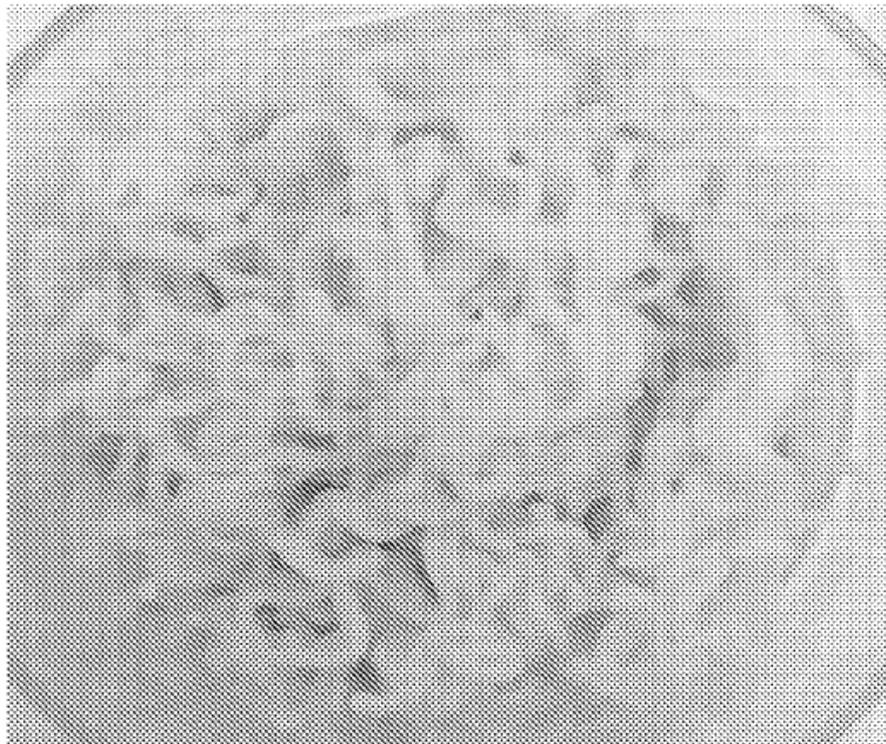
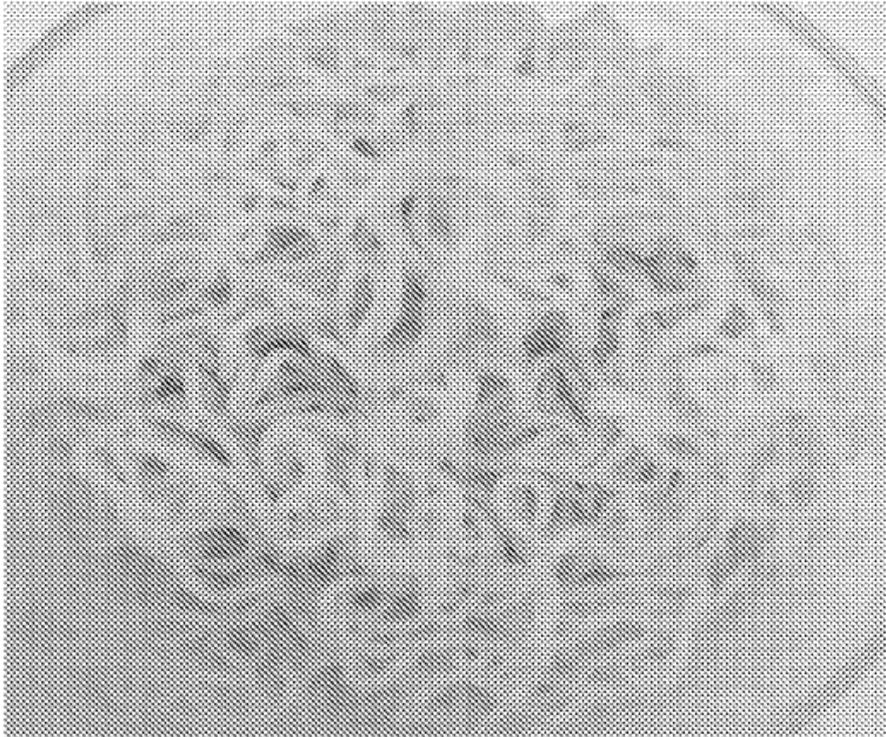


Figura 7