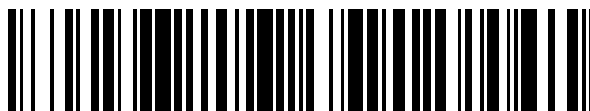


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 701**

51 Int. Cl.:

B65G 27/02 (2006.01)

C08B 30/06 (2006.01)

C08B 30/14 (2006.01)

C08B 30/16 (2006.01)

C08B 30/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2012** **PCT/EP2012/062715**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014** **WO14000813**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2012** **E 12733067 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018** **EP 2866581**

54 Título: **Almidón inhibido térmicamente y harinas que contienen almidón**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
28.11.2018

73 Titular/es:

AGRANA STÄRKE GMBH (100.0%)
Friedrich-Wilhelm-Raiffeisen-Platz 1
1020 Wien, AT

72 Inventor/es:

GRÜLL, DIETMAR;
WASTYN, MARNIK MICHEL y
BRUNNER, KARIN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 691 701 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

Almidón inhibido térmicamente y harinas que contienen almidón

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de almidón inhibido térmicamente mediante tratamiento térmico de hasta un contenido en sustancia seca superior o igual al 98 % en masa, de manera especialmente preferente al 99 % en masa, de almidón nativo, secado previamente.

Los granos de almidón nativos son insolubles en agua fría. Cuando se dispersan en agua y se calientan granos nativos, en cambio estos se hidratan e hinchan. Con calentamiento continuo, con cizallamiento o condiciones de un pH extremo, los granos hinchados se descomponen y las moléculas de almidón se dispersan en el agua, es decir, se solubilizan. Los almidones pregelatinizados (es decir en almidones que se hinchan o soluble en agua fría) se producen normalmente mediante gelatinización térmica, química o mecánica. La presente invención se refiere igualmente a almidón nativo, como también pregelatinizado y harinas que contienen almidón.

El estado de la técnica enseña que los almidones pueden calentarse para distintos fines, así por ejemplo para el secado, para la evaporación de malos aromas, para conferir un sabor ahumado, para la esterilización o para la dextrinación.

El documento US 3 977 897 B describe un almidón no inhibido químicamente, que se produce mediante calentamiento controlado a un valor de pH específico de una suspensión acuosa de un almidón que contiene amilosa en forma granulada intacta y de una sal inorgánica, lo que lleva al aumento de la temperatura de gelatinización del almidón.

El documento US 4 303 451 B divulga el calentamiento de almidón de maíz ceroso a una temperatura en el intervalo de 120 a 200 °C a un pH que aparece de su manera habitual, para eliminar aromas a madera y modificar la textura en la pregelatinización.

El documento JP 61-254602 divulga el calentamiento de almidón de maíz ceroso y derivados de almidón de maíz ceroso a una temperatura de 100 a 200 °C, para proporcionar un almidón con propiedades de emulsionante como sustituto de goma arábiga. En este procedimiento, el almidón se calienta en presencia de humedad, preferentemente en condiciones ácidas a pH 4,0 a 5,0, para hidrolizar el almidón para obtener las propiedades de emulsionante.

El documento US 4 303 452 B divulga un tratamiento de humo de almidón de maíz ceroso, para mejorar el espesor de gel y origina un sabor ahumado. Para contrarrestar la reacción ácida del humo y obtener un producto final de almidón con un pH de 4 a 7, se eleva el valor de pH del almidón antes del ahumado hasta un intervalo de 9 a 11. El contenido en agua preferido del almidón durante el ahumado asciende a del 10 al 20 %.

Aunque estos documentos divulgan que los almidones se calientan para distintos fines, estos no divulgan el uso de calor para la producción de un almidón inhibido o la producción de un almidón que está inhibido sin el uso de reactivos químicos.

Cuando se dispersan en agua y se calientan granos de almidón nativos, los granos se hidratan a partir de aproximadamente 60 °C, se hinchan y alcanzan el valor máximo de la viscosidad en el intervalo de 65 a 95 °C. Este aumento en la viscosidad es una propiedad deseada en muchos usos alimentarios e industriales y resulta sobre la fuerza física de la fricción entre los granos muy hinchados. Los granos de almidón hidratados, hinchados son sin embargo por otro lado considerablemente frágiles, al mantenerse la suspensión de almidón a temperaturas de 92 a 95 °C comienza una fragmentación de los granos de almidón y la viscosidad decae bruscamente. El cizallamiento o condiciones de pH extremas llevan tendencialmente también la rotura y fragmentación de los granos, de modo que los polímeros de almidón se disocian y se produce una solubilización, lo que lleva asimismo a un rápido decaimiento brusco de la viscosidad originalmente alta.

Era ya conocido que puede inhibirse tanto el hinchamiento de los granos de almidón, como el decaimiento brusco de la viscosidad mediante tratamiento del almidón con reactivos químicos, que forman puentes o reticulaciones intermoleculares entre las moléculas de almidones. Las reticulaciones refuerzan los enlaces de hidrógeno asociativos que mantienen juntos los granos de almidón, delimitan el hinchamiento de los mismos e inhiben por consiguiente la descomposición y la fragmentación de los granos. Debido a esta inhibición los almidones reticulados se denominan también almidones inhibidos. Dado que los almidones reticulados químicamente se emplean en muchos usos, en los que se usa una pasta de almidón de viscosidad estable, sería ventajosa la posibilidad de inhibir almidón nativo o modificado sin el uso de productos químicos, de modo que presentan las mismas propiedades que el almidón reticulado químicamente, con respecto a costes, consumo de tiempo y en referencia a la reducción del uso de productos químicos. En comparación con los almidones inhibidos químicamente o harinas, serían ventajosos productos de este tipo especialmente desde el punto de vista económico, como también ecológico y corresponderían cada vez con más frecuencia a la tendencia del mercado según productos naturales tales como por ejemplo productos de etiqueta limpia (*clean label*) (productos libres de declaración).

Por el documento WO 96/04315 A1 y el documento WO 96/04316 A1 se conocen almidones granulados inhibidos térmicamente, pregelatinizados o no pregelatinizados o harina granulada inhibida térmicamente, no pregelatinizada,

producidos mediante (a) deshidratar un almidón granulado o una harina granulada hasta un contenido en humedad inferior al 1 % en peso, para hacer al almidón esencialmente libre de agua; y (b) tratar térmicamente el almidón esencialmente libre de agua o de la harina esencialmente libre de agua a una temperatura de 100 °C o superior durante una duración que es suficiente para inhibir el almidón o la harina, llevándose a cabo las etapas de la deshidratación y del tratamiento térmico en un reactor de lecho fluidizado o secador.

Los secadores y reactores de lecho fluidizado o de lecho turbulento presentan sin embargo de manera conocida además de algunas ventajas también desventajas considerables, por ejemplo una distribución del tiempo de permanencia del fluido mediante dispersión, una distribución del tiempo de permanencia del sólido mediante remezclado, una erosión del recipiente y abrasión de las partículas de sólido y paredes del aparato, una difícil ampliación de la escala y el modelado así como una costosa protección frente a la explosión e intensas necesidades energéticas. También tienen que montarse en la parte superior del reactor con frecuencia equipos de separación de gas-sólido (por ejemplo ciclones) y debido al riesgo de la descarga de partículas tiene que limitarse por arriba la velocidad de flujo. Las inhomogeneidades que aparecen con frecuencia en los lechos turbulentos pueden dificultar el funcionamiento en el sentido de que debe contarse con distribuciones del tiempo de permanencia muy irregulares de la mezcla de reacción. Especialmente en el lecho turbulento efervescente o burbujeante es muy irregular la velocidad de aumento de las burbujas en gran parte libres de sólidos.

Por el artículo de Dipl.-Ing. Fritz Stoff en Chemie-Ing.-Technik, 35º año 1963, n.º 4, páginas 283-286) se conoce un denominado transportador vibrante helicoidal o secador espiral.

Un transportador vibrante helicoidal o secador en espiral se compone en la mayoría de los casos de un sistema de tubo cerrado de acero inoxidable. El tubo está fijado a este respecto en un bastidor que se desplaza por medio de un motor en movimiento vibratorio. En función del ángulo de motor y velocidad de la vibración las partículas se transportan más rápidamente o más lentamente mediante el tubo y así se ajusta el caudal deseado para el producto. Dentro del tubo es posible ajustar una atmósfera controlada de manera definida, por ejemplo es posible, por medio del calentamiento eléctrico de la pared de tubo, generar temperaturas de hasta 650 °C. A través de una dosificación de alimentación controlada por gravimetría, o como alternativa también manualmente, el producto se añade al tubo espiral y tiene entonces en función de la densidad de producto y en función del caudal ajustado un tiempo de permanencia definido en el transportador vibrante helicoidal o secador en espiral. Si se necesita un tiempo de tratamiento más largo, existe la posibilidad de la recirculación del material. La limpieza del sistema puede tener lugar sin problemas mediante ausencia de puntos muertos. El tiempo de permanencia de las partículas es indirectamente proporcional a la velocidad del motor, es decir, cuanto más rápido marcha el motor, más intensamente vibra y menos tiempo permanece el producto en el tubo.

Por el documento US 2 818 357 B se conoce un procedimiento para la producción de productos de transformación o de degradación de hidrocarburos de alto peso molecular mediante calentamiento, así como un dispositivo para llevar a cabo un procedimiento de este tipo, en principio y tal como se desprende de la Figura 1 del documento mencionado, un transportador vibrante helicoidal. De acuerdo con la columna 3, líneas 51-62, en el dispositivo divulgado puede llevarse a cabo reacciones químicas entre sólidos, de acuerdo con el procedimiento divulgado. De este modo es por ejemplo posible obtener éteres de celulosa o almidón mediante calentamiento de una mezcla de celulosa o almidón con álcali y ácido cloracético, de acuerdo con el procedimiento descrito. A este respecto, de acuerdo con la divulgación del documento US 2 818 357 B, es sin embargo necesario trabajar con exclusión de aire durante la reacción. La exclusión completa de aire es muy importante, dado que con ello se impide una degradación indeseada de la celulosa o almidón.

Es objetivo de la presente invención superar las desventajas de los procedimientos que se describen en el estado de la técnica y proporcionar almidón inhibido térmicamente y harinas que contienen almidón, producidos según un procedimiento alternativo o en un dispositivo alternativo.

De acuerdo con la invención, este objetivo se consigue porque se producen almidón inhibido térmicamente y/o harinas que contienen almidón mediante tratamiento térmico de hasta un contenido en sustancia seca superior o igual al 98 % en masa, de manera especialmente preferente al 99 % en masa de almidón nativo, secado previamente, con un pH de al menos 7, tratándose térmicamente el tratamiento térmico en presencia de al menos el 0,1 % en volumen de oxígeno hasta oxígeno del aire a una temperatura del almidón, denominada a continuación temperatura de producto, de entre 150 y 200 °C, en un transportador vibrante helicoidal. Sorprendentemente se ha mostrado que en el tratamiento de almidón nativo secado previamente en las condiciones indicadas, en contra de la divulgación del documento US 2 818 357 B, no se produce una degradación térmica de los productos, sino en presencia de aire u oxígeno del aire se produce una inhibición térmica de los productos. Los almidones inhibidos térmicamente pueden ser de una fuente cualquiera, tal como por ejemplo plátano, maíz, guisante, patata, batata, cebada, trigo, arroz, sagú, amaranto, tapioca, sorgo, así como almidón con alto o también bajo contenido en amilosa y similares. La denominación almidón abarcará también almidón que contiene proteína, siendo la proteína o bien proteína endógena o proteína añadida de una fuente animal o vegetal, tal como por ejemplo zeína, albúmina y proteína de soja. La expresión "almidón nativo", tal como se usa en el presente documento, designa un almidón tal como se encuentra en la naturaleza. Los almidones pueden ser almidones nativos o como alternativa, los almidones pueden estar modificados también mediante enzimas, conversión por calor o por ácido, oxidación, fosforilación, eterificación (en particular hidroxialquilación), esterificación y reticulación química. Dado el caso, los productos de

partida se secan previamente, dado que, cuando los almidones se someten a calor en presencia de agua, puede tener lugar una hidrólisis o degradación ácida del almidón. La hidrólisis o degradación perjudicará o impedirá una inhibición; por lo tanto, las condiciones para la deshidratación del almidón deben seleccionarse de modo que se favorece una inhibición frente a la hidrólisis o degradación. A pesar de que pueden usarse cualesquiera condiciones, que satisfacen estos criterios, existen condiciones adecuadas en una deshidrogenación a bajas temperaturas o un aumento del pH del almidón antes de la deshidrogenación. Las condiciones preferidas consisten en una combinación de baja temperatura y pH neutro a básico. Preferentemente, las temperaturas para la deshidrogenación del almidón se mantienen a 125 °C o inferior y más preferentemente a temperaturas o un intervalo de temperatura entre 100° y 120 °C. La temperatura de deshidrogenación puede ser inferior a 100 °C, no obstante, una temperatura de al menos 100 °C será más eficaz en la eliminación de la humedad. El pH es al menos 7, son típicos los intervalos de pH 7,5 a 10,5, preferentemente de 8 a 9,5, y de la manera más ventajosa, el pH se encuentra por encima de pH 8. A un pH superior a 12 puede aparecer fácilmente una gelatinización; por lo tanto son más efectivos ajuste de pH por debajo de 12. Para ajustar el pH, el almidón se suspende en agua u otro medio acuoso, en concreto normalmente en una relación de 1,5 a 2,0 partes en peso de agua con respecto a 1,0 parte en peso de almidón, y el pH se ajusta mediante la adición de una base adecuada. Tampones, por ejemplo fosfato de sodio, pueden usarse en caso necesario, para mantener el pH. La suspensión de almidón o bien se deshidrata entonces y se seca o bien se seca directamente hasta humedad de equilibrio del almidón, pero preferentemente hasta un contenido en humedad del 2 al 6 %. Estos procedimientos de secado pueden diferenciarse de las etapas del procedimiento de inhibición térmico en el que el almidón se deshidrata hasta que está libre de agua. Como alternativa puede rociarse una solución de una base sobre el almidón en forma de polvo hasta que el almidón alcanza el pH deseado, - puede difundirse un gas alcalino, por ejemplo NH₃, en el almidón, o pueden usarse mezclas secas de almidón/harina junto con álcali.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el tratamiento térmico del almidón en el transportador vibrante helicoidal tiene lugar en presencia de al menos el 0,5 % en volumen de oxígeno, más preferentemente en presencia de al menos el 5 % en volumen de oxígeno, aún más preferentemente en presencia de al menos el 10 % en volumen de oxígeno y de manera sumamente preferentemente en presencia de oxígeno del aire. De los ensayos comparativos llevados a cabo en el contexto de la presente invención, se desprende que, aunque la presencia de oxígeno no puede descartarse desde el punto de vista de la técnica de procedimiento, en las condiciones de procedimiento de acuerdo con la invención no pudo observarse ninguna degradación indeseada de los productos de almidón. En contraposición a las divulgaciones en el estado de la técnica, puede trabajarse en sí en presencia de oxígeno del aire, mediante lo cual el procedimiento para la producción del almidón inhibido térmicamente y/o harina que contiene almidón producido de acuerdo con la invención, puede llevarse a cabo de manera rápida, sencilla y barata.

Preferentemente, el almidón de acuerdo con la invención se caracteriza porque el tratamiento térmico tiene lugar a una temperatura de producto entre 155 y 175 °C. Los intervalos de tratamiento térmico son temperaturas o un intervalo de temperatura superior a 150 °C, para fines prácticos, el límite superior de la temperatura de tratamiento térmico está habitualmente en el intervalo de 200 °C, pudiendo obtenerse a esta temperatura almidones fuertemente inhibidos. Normalmente, el tratamiento térmico se lleva a cabo a de 155 a 175 °C. El perfil de tiempo y temperatura dependerá del grado de inhibición deseado.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el almidón se encuentra en forma granulada, preferentemente en forma de almidón nativo, es decir, en forma de un almidón, tal como se encuentra en la naturaleza.

Preferentemente, el almidón de acuerdo con la invención presenta un contenido en amilosa inferior al 5 % en masa, preferentemente inferior al 2 % en masa. La amilopectina es el constituyente principal (normalmente del 70 al 80 %) del almidón vegetal natural, por ejemplo del almidón de maíz o de patata, mientras que el segundo porcentaje principal del almidón con normalmente del 20 al 30 %, lo constituye el polisacárido amilosa. Los almidones ricos en amilopectina, es decir, almidones que presentan un contenido en amilopectina de al menos el 95 % en masa, se denominan en general en el uso de idioma como almidones cerosos o también como almidones ricos en amilopectina.

De manera especialmente preferente, el almidón de acuerdo con la invención con un contenido en amilosa inferior al 5 % en masa, preferentemente inferior al 2 % en masa, es un almidón de maíz (en general en el uso del idioma, tales almidones se denominan también como almidón de maíz ceroso).

La presente invención se explica ahora con mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos, a los que, sin embargo, no estará limitada.

Caracterización de la viscosidad:

Para la caracterización de almidones inhibidos térmicamente se usa una medición dependiente de la temperatura y del tiempo de la viscosidad de almidón y se compara la misma con el material de referencia de partida. Este proceso tiene lugar en el aparato Brabender Viskograph-E (fabricado por Brabender Technologie KG) y se indica en unidades Brabender. Esto es la resistencia de la solución, medida como momento de giro. La suspensión de almidón –agua

se trata en el aparato Brabender con tasa de calentamiento o enfriamiento constante, girándose el vaso Brabender con velocidad de giro constante y registrándose al mismo tiempo la temperatura y unidades Brabender. Se obtiene un diagrama de medición mediante el trazado de temperatura y unidades Brabender frente al tiempo. Los almidones no inhibidos térmicamente engrudan por regla general en un intervalo entre 60-70 °C y alcanzan su máximo en el intervalo de 65-95 °C. Al mantenerse la temperatura durante un cierto periodo de tiempo, sigue al valor máximo una caída de la viscosidad (*breakdown*) y un aumento repetido de la viscosidad durante el enfriamiento, que da como resultado la viscosidad final.

Tal como se conoce por el estado de la técnica, los almidones inhibidos se diferencian de su material de partida por una caída reducida. Esto significa que con la inhibición creciente se minimiza el decaimiento de la viscosidad, hasta una formación de meseta. A este respecto se produce asimismo una reducción del máximo de viscosidad.

Procedimiento de Brabender:

Todas las muestras se suspenden para un Brabender neutro en agua desmineralizada, de modo que se obtiene una suspensión de almidón al 6,25 % en sustancia seca. La suspensión se carga en la cubeta de muestras del aparato Brabender Viscograph-E con una dosis de medición de 700 cm/g. Durante la medición se calienta de 30 °C a 90 °C y se mantiene esta temperatura durante 30 minutos. Después se enfría de nuevo hasta 30 °C. El máximo pico así como el decaimiento de la viscosidad y la viscosidad final se indican en unidades Brabender.

En los ejemplos se emplea el siguiente material:

- Almidón de maíz ceroso nativo (Agrana, AT)
- Almidón modificado químicamente; Agenajel 20.321 (Agrana, AT)
- Hidrogenocarbonato de sodio, 106323 (Merck, AT)
- Agua desmineralizada
- Almidón inhibido térmicamente; Novation® 2300 (National Starch, US)
- Almidón inhibido térmicamente; Novation® 2600 (National Starch, US)
- transportador vibrante helicoidal o secador en espiral (Revtch, FR)
- Balanza de laboratorio Kern PLJ 4000-2M
- Analizador de humedad Sartorius MA40
- Medidor de pH WTW pH 330
- Brabender Viskograph-E con unidad de control y refrigeración (Brabender Technologie, DE)
- Embudo Büchner Haldenwanger 127C – 4
- Papel de filtro Whatmann® 589/1
- Bomba de vacío Knf Laboport N820.3AT.18
- Secador Retsch TG100
- Agitador IKA RW 47D
- Molino Retsch ZM200, pieza insertada de 1 mm
- Diversos accesorios de laboratorio

En el caso del transportador vibrante helicoidal usado se trata de un aparato en escala industrial, con las dimensiones de instalación de Ø (interior del tubo) 0,10 m, L (tubo) 35 m y V (tubo) 0,275 m³. Como parámetros de proceso se ajustan una velocidad de vibración del 100 %, un ángulo de motor de 45° y motor de accionamiento del 100 %.

Para conseguir un secado completo y lo más rápido posible se abren las dos aberturas de tubo en cada vuelta de espiral. De esta manera puede evaporarse el agua y no condensa en la pared de tubo, además se garantiza un nivel constante de O₂.

1. Ejemplo: Alcalinización de almidón

Se suspende un 45 % (p/p) de almidón de maíz ceroso nativo con un 55 % (p/p) de agua desmineralizada y se ajusta con una solución al 20 % (p/p) de NaHCO₃ a un valor de pH de 9,5. La suspensión se filtra a vacío a través del embudo Büchner con papel de filtro colocado (Whatmann® 589/1) y el almidón se seca con el secador Retsch a 60 °C hasta la humedad de equilibrio.

Tabla 1: Confrontación de los datos de Brabender de la materia prima (almidón de maíz ceroso nativo), así como de la materia prima del Ejemplo 1 (1, en adelante denominado almidón no modificado) representando VT la temperatura de engrudamiento, PM el máximo pico, BD Breakdown (la caída) y EV la viscosidad final

Denominación	VT [°C]	PM [BE]	BD [BE]	EV [BE]
1	67,3	1066	777	546
Almidón de maíz ceroso nativo	68,0	1059	760	547

2. Ejemplo: Secado: (130 °C)

El almidón del Ejemplo 1 se transporta con una corriente de producto de 50 kg/h a una temperatura de producto de 130 °C a través de la espiral. La dosificación tiene lugar por gravimetría a través de la estación de dosificación automática. Después de un ciclo se extrae la muestra y se analiza. Tal como puede verse en la Tabla 2, la muestra no cambia durante el secado en la dirección de un almidón inhibido térmicamente, sino que mantiene la evolución de viscosidad como el almidón no modificado.

Tabla 2: Confrontación de los datos de Brabender de la materia prima del Ejemplo 1 (almidón no modificado), así como de un almidón modificado químicamente (Agenajel 20.321) y de dos almidones inhibidos que se encuentran en el mercado (Novation®) frente a los datos después del secado (1), representando VT la temperatura de engrudamiento, PM el máximo pico, BD Breakdown (la caída) y EV la viscosidad final

Denominación	Temp. [°C]	VT [°C]	PM [BE]	BD [BE]	EV [BE]
1	130	67,4	1408	1131	528
Control no modificado	-	67,3	1066	777	546
Control modificado químicamente	-	65,6	668	32	1020
Novation® 2300		65,2	506	1	771
Novation® 2600		66,4	682	41	1011

3. Ejemplo: 190 °C

Las dos aberturas de tubo se conectan con una manguera para permitir una recirculación del producto. Todas las aberturas están abiertas en cada vuelta de espiral. El almidón del Ejemplo 1 se dosifica con un caudal de 100 kg/h. Después del secado a 130 °C durante 6 minutos se aumenta la temperatura de calentamiento para alcanzar una temperatura de producto de 190 °C, y se conduce en el circuito hasta que el producto presenta un color tostado intenso evidente visualmente como también cambio de olor. Después de cada ciclo (~6 min) se retira a mano brevemente la manguera y se toma una muestra.

Tal como es evidente a partir de la Tabla 3, con una duración de tratamiento creciente a una temperatura de 190 °C se obtiene almidón cuyo perfil de viscosidad va en la dirección de una muestra control modificada químicamente y también es comparable con los productos inhibidos térmicamente que se encuentran en el mercado. Cuanto más tiempo se trata el almidón más alto es el grado de inhibición y en consecuencia se obtiene una viscosidad menor.

Tabla 3: Confrontación de los datos de Brabender de los controles no modificados, así como de un almidón modificado químicamente y de dos almidones inhibidos que se encuentran en el mercado (Novation®) frente a los datos después del tratamiento a 190 °C para diferentes tiempos (1-5), representando VT la temperatura de engrudamiento, PM el máximo pico, BD Breakdown (la caída) y EV la viscosidad final

Denominación	Temp. [°C]	Tiempo [min]	VT [°C]	PM [BE]	BD [BE]	EV [BE]
1	190	12	66,8	1117	741	631
2	190	18	66,5	1039	480	834
3	190	24	65,3	669	19	1016
4	190	30	63,3	419	0	634
5	190	36	62,0	207	0	371
Control no modificado	-	-	67,3	1066	777	546
Control modificado	-	-	65,6	668	32	1020
Novation® 2300	-	-	65,2	506	1	771
Novation® 2600	-	-	66,4	682	41	1011

4. Ejemplo: 170 °C

Las muestras se tratan según el mismo esquema que en el Ejemplo 2, con la diferencia de que el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura de producto de 170 °C. De la Tabla 4 puede deducirse que con una duración de tratamiento creciente progresa la intensidad de la inhibición térmica y se obtienen muestras termoestables con una caída (*breakdown*) fuertemente reducida, que presentan las propiedades de almidones químicamente modificados.

Tabla 4: Confrontación de los datos de Brabender el almidón no modificado, así como de un almidón modificado químicamente y dos almidones inhibidos que se encuentran en el mercado (Novation®) frente a los datos después del tratamiento a 170 °C para diferentes tiempos (1-6), representando VT la temperatura de engrudamiento, PM el máximo pico, BD Breakdown (la caída) y EV la viscosidad final

Denominación	Temp. [°C]	Tiempo [min]	VT [°C]	PM [BE]	BD [BE]	EV [BE]
1	170	18	67,0	1125	717	667
2	170	30	66,4	933	193	1224
3	170	36	66,2	842	101	1166
4	170	42	66,0	722	14	1103
5	170	48	65,9	653	3	1035
6	170	54	65,6	564	0	853
Control no modificado	-	-	67,3	1066	777	546
Control modificado	-	-	65,6	668	32	1020
Novation® 2300	-	-	65,2	506	1	771
Novation® 2600	-	-	66,4	682	41	1011

5. Ejemplo: 150 °C

Las muestras se tratan según el mismo patrón que en el Ejemplo 2, con la diferencia de que el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura de producto de 150 °C. En este caso se logra una inhibición térmica solamente en pequeña medida y se obtienen, en comparación con un almidón no modificado, solo patrones de almidón ligeramente más estables.

Tabla 5: Confrontación de los datos de Brabender del control no modificado, así como de un almidón modificado químicamente y dos almidones inhibidos que se encuentran en el mercado (Novation®) frente a los datos después del tratamiento a 150 °C para diferentes tiempos (1-8), representando VT la temperatura de engrudamiento, PM el máximo pico, BD Breakdown (la caída) y EV la viscosidad final

Denominación	Temp. [°C]	Tiempo [min]	VT [°C]	PM [BE]	BD [BE]	EV [BE]
1	150	30	66,9	1146	653	743
2	150	36	66,8	1063	439	868
3	150	42	66,8	1208	561	923
4	150	48	66,7	968	227	1118
5	150	54	66,7	968	211	1204
6	150	60	66,9	936	205	1318
7	150	66	67,0	923	203	1320
8	150	72	66,6	915	166	1222
Control no modificado	-	-	67,3	1066	777	546
Control modificado	-	-	65,6	668	32	1020
Novation® 2300	-	-	65,2	506	1	771
Novation® 2600	-	-	66,4	682	41	1011

Es evidente que el tratamiento del almidón en el transportador vibrante helicoidal es un proceso continuo y la reacción discurre exponencialmente más rápidamente cuanto más alta está ajustada la temperatura. Con el transportador vibrante helicoidal pueden generarse curvas equivalentes a los patrones de almidón inhibido térmicamente que se encuentran en el mercado. Puede verse claramente que a temperatura más alta en un tiempo más corto, puede obtenerse el mismo resultado que a bajas temperaturas durante un tiempo más largo.

6. Ejemplo: Comparación técnica de aplicación de almidón inhibido térmicamente

Tres de las muestras generadas en el transportador vibrante helicoidal (190 °C/24 min, 170 °C/36 min, 170 °C/54 min.) se procesan en una preparación de fruta de cereza de 40° Brix y se somete a prueba su utilidad en un sistema de alimento sensible con valor de pH ácido.

En la siguiente Tabla 6 está representada la formulación de la preparación de fruta de cereza de 40° Brix para el examen técnico de aplicación de los patrones de almidón generados.

Tabla 6: Formulación de preparación de fruta de cereza de 40° Brix

Material	Masa
Agua	153,00
Guindas, cortar a la mitad	400,00
Citrato de sodio	1,00
Azúcar <i>calentar hasta 40 °C</i>	300,00
Agua	100,00
almidón <i>añadir suspensión de almidón, calentar hasta 95 °C</i>	45,00
Ácido cítrico <i>calentar hasta 92 °C, mantener 10 min</i>	1,00
Total	1000,00

En la siguiente evaluación se confrontan las muestras patrón con respecto al sabor, óptica y viscosidad o reología.

Tabla 7: Lista de los resultados de diferentes almidones inhibidos térmicamente producidos en una preparación de fruta de cereza de 40° Brix

Almidón	pH	Visc. [mm/30 s] D=1	Visc. [mm/30 s] D=14	Sinéresis en preparación de fruta D=14	Textura de preparación de fruta	Mezclado en yogur	Sabor
190 °C-2 4 min	3,28	58	50	no	muy buena	bueno, buena estructura	típico
170 °C-3 6 min	3,30	48	39	no	buena, un tanto de tipo gel	bueno, buena estructura	típico
170 °C-54 min	3,32	60	66	no	buena	bueno, buena estructura	típico

Las viscosidades de las muestras de acuerdo con la invención producidas en el transportador vibrante helicoidal con comparables en el Brabender con la calidad de los almidones Novation del estado de la técnica. Además estos pueden sustituir a los almidones químicamente modificados.

- 10 La muestra tratada a 170 °C durante 54 minutos muestra una evolución de la viscosidad similar a la de Novation 2300 con una viscosidad un tanto mayor.

Tanto la muestra a 170 °C después de un procesamiento de 42 minutos como la muestra a 190 °C después de 24 minutos de tratamiento, muestran un perfil de viscosidad correspondiente al de Novation 2600 y por lo tanto a un almidón inhibido térmicamente que se encuentra en el mercado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de almidón inhibido térmicamente y harinas que contienen almidón mediante tratamiento térmico hasta un contenido en sustancia seca superior o igual al 98 % en masa, de manera especialmente preferente al 99 % en masa de almidón nativo, secado previamente, con un pH de al menos 7,
5 **caracterizado porque** el tratamiento térmico tiene lugar en presencia de al menos el 0,1 % en volumen de oxígeno hasta oxígeno del aire a una temperatura de producto de entre 150 y 200 °C, en un transportador vibrante helicoidal.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el tratamiento térmico tiene lugar en presencia de al menos el 0,5 % en volumen de oxígeno.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el tratamiento térmico tiene lugar en
10 presencia de al menos el 5 % en volumen de oxígeno.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el tratamiento térmico tiene lugar en presencia de al menos el 10 % en volumen de oxígeno.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el tratamiento térmico tiene lugar en presencia de oxígeno del aire.
- 15 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el tratamiento térmico tiene lugar a una temperatura de producto de entre 155 y 175 °C.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el almidón se encuentra en forma granulada.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el almidón presenta un contenido
20 en amilosa inferior al 5 % en masa, preferentemente inferior al 2 % en masa.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** el almidón es un almidón de maíz rico en amilopectina.