



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: 2 718 507

51 Int. Cl.:

A23L 33/17 (2006.01) A23J 1/10 (2006.01) A23J 3/30 (2006.01) C08H 1/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 29.07.2014 PCT/EP2014/066313

(87) Fecha y número de publicación internacional: 05.02.2015 WO15014859

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 29.07.2014 E 14744369 (1)
Fecha y número de publicación de la concesión europea: 02.01.2019 EP 3027065

(54) Título: Método para producir un material queratinoso hidrolizado

(30) Prioridad:

30.07.2013 EP 13178526 24.09.2013 US 201361881534 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 02.07.2019 (73) Titular/es:

TESSENDERLO GROUP NV (100.0%) Troonstraat 130 1050 Brussel, BE

(72) Inventor/es:

FILLIÈRES, ROMAIN; BELMANS, MARC; BOERS, FRANK; MAERTENS, FAYE Y ROGIERS, JOERI

(74) Agente/Representante:

MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María

DESCRIPCIÓN

Método para producir un material queratinoso hidrolizado

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

1. Campo de la invención

La invención se refiere en general a un método para producir material queratinoso hidrolizado.

10

2. Descripción de la técnica relacionada

Como fuente de material queratinoso, se pueden utilizar plumas de animales, pelo, pezuña, uñas y similares. Las plumas son subproductos de aves de corral (pollo, pavo, pato y similares), y el pelo es un subproducto de cerdos, vacas, ovejas y similares. También pueden usarse pezuñas o uñas, que pueden molerse, como fuente de material queratinoso. Dicho material queratinoso tiene un alto contenido de proteína (generalmente más del 80% en peso de la sustancia seca es proteína), que comprende al menos 17 aminoácidos. Sin embargo, este material queratinoso crudo es difícilmente digerible para los animales o los seres humanos debido a la presencia de muchos puentes (di)sulfuro en polipéptidos altamente estructurados.

20

Existen muchos procesos para producir material queratinoso parcialmente hidrolizado, como plumas o pelo, para aumentar la digestibilidad. Los métodos conocidos incluyen hidrólisis bajo presión mientras se usa vapor, oxidación con peróxido de hidrógeno, reducción con sulfitos, hidrólisis enzimática e hidrólisis química con base o ácido.

25 El material queratinoso generalmente se hidroliza solo en cierta medida. Estos procesos comprenden, entre otros, hidrólisis química o hidrólisis por vapor. En caso de que los productos tengan cantidades sustanciales de polipéptidos queratinosos de alto peso molecular, la digestibilidad es limitada, y dichos productos comprenden compuestos potencialmente alergénicos debido al alto peso molecular (aproximadamente 18000 o más). El material queratinoso que se hidroliza en la medida en que es totalmente digerible generalmente requiere condiciones 30 severas, con ácidos o bases fuertes en exceso sustancial. Esto causa, además de las grandes corrientes de desechos, a menudo también la degradación (como desaminación; descarboxilación) de algunos de los aminoácidos, lo que finalmente disminuye la digestibilidad.

Se incluyen varios ejemplos de métodos para producir harina de plumas parcialmente hidrolizada en los siguientes 35 documentos US2542984, US5049397, RU2206231, US5772968, US4286884, US4172073, WO2010/114938, US3806501, EP1566482, GB2061956 y WO2011/003015.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

40 Es un objeto de la invención proporcionar un método para producir material queratinoso hidrolizado con una digestibilidad muy alta, y que preferiblemente consiste en péptidos de peso molecular relativamente bajo al mismo tiempo que tiene un alto valor nutricional.

Este objetivo se logra mediante el método de la invención para la producción de material queratinoso hidrolizado 45 altamente digerible que comprende las etapas de (i) hidrolizar parcialmente material queratinoso en presencia de agua con calor y presión y, opcionalmente, vapor; y (ii) opcionalmente secar el material parcialmente hidrolizado resultante que comprende material al menos parcialmente insoluble; y (iii) someter el material queratinoso parcialmente hidrolizado opcionalmente secado a una etapa de hidrólisis química con ácido o base para obtener un material hidrolizado altamente digerible, y (iv) purificar el material altamente digerible.

50

Preferiblemente, se usa una cantidad suficiente de ácido o base, mientras se realiza la reacción durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficientemente alta para obtener un material hidrolizado altamente digerible que tiene aproximadamente el 95% en peso o más de péptidos de un peso molecular de aproximadamente 5000 dalton o menos. Esto es una ventaja, ya que el material queratinoso con un peso molecular de aproximadamente 5000 dalton o inferior se considera hipoalergénico, mientras que algunos consideran que un material con un peso molecular de aproximadamente 18000 dalton o superior es responsable de la intolerancia alimentaria en perros y gatos sujetos a problemas alergénicos.

En la presente invención, un peso molecular relativamente bajo significa preferiblemente que aproximadamente el

97% tiene un peso molecular inferior a 10000 dalton, y más de aproximadamente el 95% en peso del material queratinoso hidrolizado tiene un peso molecular de aproximadamente 5000 dalton o menos. Preferiblemente, prácticamente todo el material tiene un peso molecular de aproximadamente 10000 dalton o menos.

5 Además, se prefiere particularmente que el material queratinoso hidrolizado tenga para el 95% o más un peso molecular de aproximadamente 3000 dalton o menos, y aún más preferiblemente el 90% o más de un peso molecular de aproximadamente 1000 dalton o menos, y como tal los polipéptidos se consideran antialergénicos.

Se prefiere particularmente obtener un material que tenga típicamente todo el material con un peso molecular de 10 aproximadamente 5000 dalton o menos y aproximadamente el 95% o más de un peso molecular de aproximadamente 1000 dalton o menos. También se prefieren pesos moleculares inferiores, ya que mejoran la digestibilidad.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar un material queratinoso hidrolizado y altamente digerible con un 15 valor nutricional mejorado para aplicaciones de alimentación.

Este objetivo se logra proporcionando material queratinoso parcial o totalmente soluble con una composición de aminoácidos que refleja la composición de aminoácidos de la materia prima, en el que la cantidad de aminoácidos descarboxilados es aproximadamente 1000 ppm o menos, preferiblemente aproximadamente 500 ppm o menos, y mucho más preferiblemente aproximadamente 300 ppm o menos.

El material altamente digerible preferiblemente es completamente soluble, lo que significa que 1 gramo de un material queratinoso hidrolizado es soluble en 5 ml de agua.

25 Los pesos moleculares de este material queratinoso de acuerdo con la invención son preferiblemente como se describe anteriormente.

Como queda claro a partir de los pesos moleculares, la hidrólisis no es una hidrólisis química completa para los monoaminoácidos, pero la hidrólisis comprende la hidrolización de un número sustancial de enlaces amida en los 30 polipéptidos.

Se entiende que la presencia de agua durante la etapa de hidrolización es cualquiera de agua en fase líquida, vapor o agua absorbida en el material queratinoso.

35 En esta descripción, una composición de aminoácidos que refleja la composición de aminoácidos de la materia prima significa preferiblemente que la desviación en la composición de aminoácidos es menor al 20% en cualquiera de los aminoácidos, y/o una desviación en una cantidad absoluta de menos del 0,4% en peso en la mayoría de los aminoácidos, por lo que una pequeña cantidad de aminoácidos, como 2 o 3, pueden desviarse más, como por ejemplo a un máximo del 40% o el 2% en peso.

Parece que las duras condiciones de la hidrólisis química divulgada en la técnica anterior causaron la descarboxilación, en particular de aminoácidos con cadenas laterales que contienen grupos amino tales como lisina o desaminación de las cadenas laterales. Estos aminoácidos descarboxilados o desaminados pueden ser tóxicos o antinutricionales.

La cisteína está generalmente presente como cistina. La cistina (el dímero de disulfuro de la cisteína) es digerible y, generalmente, los métodos de HPLC no distinguen entre estas dos formas. En esta aplicación, se usa cisteína, aunque la forma real puede ser cistina.

50 Varios métodos de hidrólisis química oxidan los residuos de cistina, lo que limita la cantidad de cisteína disponible.

Otros productos de reacción de los aminoácidos pueden tener un valor antinutricional (es decir, reducen el efecto del ingrediente alimentario). La cantidad de derivados de aminoácidos con valor antinutricional (tal como lantionina o lisinoalanina) es preferiblemente baja. La cantidad de lantionina es preferiblemente de aproximadamente el 2,5% en peso o inferior, preferiblemente de aproximadamente el 2% en peso o inferior, y aún más preferible de aproximadamente el 1,5% en peso o inferior. La cantidad de cisteína es preferiblemente de aproximadamente el 3% en peso o más, e incluso más preferiblemente de aproximadamente el 4% en peso o más.

El proceso de la presente invención permite la producción de material queratinoso parcial o totalmente solubilizado

con alto valor nutricional, debido a cantidades muy bajas de derivados de aminoácidos tóxicos o antinutricionales.

Es una ventaja del proceso de la presente invención, que la mayoría del material de partida queratinoso se convierte en productos de bajo peso molecular. Por lo tanto, se recupera un producto que tiene un peso molecular 5 relativamente bajo. Los rendimientos son preferiblemente de aproximadamente el 80% o más (peso alimentado frente al peso obtenido, suponiendo aproximadamente el mismo contenido de humedad), y más preferiblemente de aproximadamente el 85% o más. El material alimentado en la etapa (iii) contiene grasa, cenizas y otros materiales no queratinosos que no pueden producir material queratinoso altamente digerible.

10 En el método de acuerdo con la invención, la etapa de hidrólisis química se realiza preferiblemente con un ácido mineral fuerte como ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido sulfúrico. En caso de que se use una base fuerte, se usan preferiblemente hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, óxido de calcio o hidróxido de calcio o similares.

La purificación del material queratinoso hidrolizado altamente digerible se realiza preferiblemente mientras se forma 15 una sal por neutralización y se separa la sal del material queratinoso. La etapa de neutralización se puede realizar añadiendo la solución de ácido a la solución de base, o al revés. La separación de la base, el ácido o la sal no tiene que ser una remoción completa, ya que algunas sales y/o iones residuales son aceptables. Pueden ser aceptables cantidades residuales de sales de hasta el 10-20%, aunque se prefiere una cantidad de aproximadamente el 7% en peso o menos.

La etapa de purificación puede no ser siempre necesaria, si el uso permite la presencia de una cantidad relativamente alta de sal. Por lo tanto, en ciertas formas de realización, el resultado de la mezcla de reacción hidrolizada neutralizada se puede usar como tal, en particular, en premezclas con otros nutrientes.

25 Preferiblemente, la sal es una sal insoluble, preferiblemente sulfato de calcio dihidrato, que se elimina por filtración o centrifugación.

Por lo tanto, en una forma de realización preferida, la hidrólisis se realiza con ácido sulfúrico y la purificación se realiza neutralizando el ácido con una base de calcio, y eliminando el precipitado de sulfato de calcio dihidrato 30 formado.

No son necesarias otras etapas de purificación, aunque no se excluyen otras etapas. Preferiblemente, la purificación comprende la eliminación de ácido, base o sal como la única etapa de purificación. Después de esta etapa de purificación, se realiza una etapa de concentración y/o de secado, lo que también hará que se elimine una cantidad de compuestos orgánicos volátiles. La eliminación de compuestos volátiles orgánicos no se considera en la práctica como una etapa de purificación.

En una forma de realización preferida, el material queratinoso hidrolizado se concentra en una solución de aproximadamente el 10% en peso o más de materia sólida, preferiblemente aproximadamente el 30-60% en peso de 40 materia sólida, y más preferiblemente aproximadamente el 40-55% en peso de materia sólida. Dicho material queratinoso hidrolizado líquido concentrado se puede usar como tal.

En una forma de realización preferida adicional de la invención, el material queratinoso hidrolizado purificado se seca en un flujo de aire caliente, como, por ejemplo, un secador de tambor de aire caliente, un secador de lecho fluido, y cualquier otro sistema de secado suave, preferiblemente un secador por pulverización. Generalmente, como material de partida para la etapa de secado se utiliza un material queratinoso hidrolizado líquido concentrado como se describe anteriormente.

En una forma de realización preferida, el contenido de cenizas del material queratinoso altamente digerible seco es preferiblemente de aproximadamente el 15% en peso o menos, más preferiblemente de aproximadamente el 10% en peso o menos, y mucho más preferido, aproximadamente el 8% en peso o menos. Generalmente, el contenido de cenizas será de aproximadamente el 2% en peso o más. El líquido concentrado tiene preferiblemente una cantidad equivalente de contenido de cenizas (en relación con la materia seca).

55 En una forma de realización preferida, el material queratinoso parcialmente hidrolizado obtenido después de la etapa (ii) tiene una cantidad de lantionina de aproximadamente el 2% en peso o menos, preferiblemente aproximadamente el 1,5% en peso o menos, y mucho más preferiblemente aproximadamente el 0,5% en peso o menos.

En una forma de realización preferida, el material queratinoso hidrolizado y completamente soluble tiene una

cantidad de cadaverina (lisina descarboxilada/Lys), putrescina (ornitina descarboxilada) y/o histamina (histidina descarboxilada/His); individualmente de menos de aproximadamente 500 ppm, preferiblemente menos de aproximadamente 300 ppm, y mucho más preferiblemente menos de aproximadamente 100 ppm. Además, o como alternativa, la cantidad total de estas aminas está presente en una cantidad de menos de aproximadamente 1000 ppm, preferiblemente menos de aproximadamente 500 ppm, más preferiblemente menos de aproximadamente 300 ppm. Además, es particularmente preferible que el material contenga también una cantidad de lantionina inferior al 1,5% en peso, preferiblemente inferior al 1,0% en peso.

La composición de aminoácidos del material queratinoso altamente digerible (hidrolizado) de acuerdo con la

10 invención es preferiblemente aproximadamente como se define en la tabla 1 (cantidades en % en peso):

Aminoácido	Cantidad inicial de aminoácidos totales en harina de plumas	Cantidad total de aminoácidos en hidrolizado	Aminoácido	Cantidad inicial de aminoácidos totales en harina de plumas	Cantidad total de aminoácidos en hidrolizado
Asp	6,7	6,6	Met	0,5	0,6
Thr	4,8	4,6	lle	4,9	5,2
Ser	12,1	10,8	Leu	8,1	8,9
Glu	10,4	10,8	Tyr	2,3	2,0
Pro	11,0	10,0	Phe	5,2	5,2
Gly	7,8	7,6	Lys	1,7	2,0
Ala	4,6	4,9	His	0,7	0,8
Val	7,6	8,3	Arg	6,9	7,0
Cys	4,7	4,8	Total	100%	100%

por lo que la cantidad de cadaverina es menos de aproximadamente 500 ppm, preferiblemente menos de aproximadamente 300 ppm, y más preferiblemente menos de aproximadamente 100 ppm. Además, el total de aminas biogénicas (es decir, por ejemplo, putrescina, cadaverina e histamina) es preferiblemente menos de 15 aproximadamente 1000 ppm, más preferiblemente menos de 500 ppm, y más preferiblemente menos de 300 ppm.

Preferiblemente, esta composición se combina con la característica de que la cantidad de lantionina es inferior al 1,5% en peso.

20 En una forma de realización preferida, varias o todas las preferencias se combinan, como también aparece en varios de los ejemplos.

DESCRIPCIÓN DE FORMAS DE REALIZACIÓN ILUSTRATIVAS

25 La siguiente es una descripción de ciertas formas de realización de la invención, dada a modo de ejemplo solamente y con referencia a los ejemplos.

El método de la invención para la producción de material queratinoso hidrolizado altamente digerible, como se describe, comprende las etapas de (i) hidrolizar parcialmente material queratinoso en presencia de agua con calor y 30 presión y, (ii) opcionalmente secar el material parcialmente hidrolizado resultante que comprende material al menos parcialmente insoluble, y (iii) someter el material queratinoso parcialmente hidrolizado opcionalmente secado a una etapa de hidrólisis química con ácido o base para obtener un material hidrolizado altamente digerible, y (iv) purificar el material altamente digerible.

- 35 El material queratinoso usado en la presente invención comprende preferiblemente plumas, pelo, lana, pezuña o uñas. Las plumas son subproductos de aves de corral (pollo, pavo, pato y similares), y el pelo y la lana es un subproducto de cerdos, vacas, ovejas y similares. La pezuña o las uñas pueden tener su origen en una diversidad de fuentes animales y pueden usarse de forma molida como fuente de material queratinoso.
- 40 En una forma de realización preferida, se usan plumas como material queratinoso ya que está continuamente disponible en cantidades sustanciales, de manera que una planta industrial puede estar continuamente en funcionamiento.

El material queratinoso para su uso en la presente invención tiene preferiblemente un alto contenido de proteína 45 (generalmente más del 80% en peso de la sustancia seca), que comprende al menos 17 aminoácidos. El contenido de proteína normalmente se determina midiendo la cantidad total de nitrógeno, y multiplicando dicho contenido de nitrógeno total con el denominado factor de Jones de 6,25. El resultado es la cantidad teórica de proteína. Generalmente, las plumas comprenden entre el 70-90% de proteínas en sólidos; la cantidad de sólidos en las

plumas crudas recolectadas de un matadero generalmente es de aproximadamente el 30% en peso. La harina de plumas generalmente contiene de aproximadamente el 72 a aproximadamente el 87% en peso de proteína, asumiendo menos del 8% en peso de humedad.

5 La hidrólisis parcial del material queratinoso en la etapa (i) del proceso de la invención, en un proceso preferido, será la siguiente: (a) carga de un hidrolizador continuo o discontinuo con plumas crudas u otro material queratinoso (las plumas crudas tienen, por ejemplo, entre el 55% y el 70% de humedad; cuya humedad generalmente proviene del matadero, ya que las aves se escaldan en agua caliente antes de desplumaras, las plumas arrancadas se transportan en el agua a una centrífuga o prensa antes de la descarga en el recipiente de recepción), (b) 10 calentamiento del hidrolizador mediante camisas de vapor (y/o inyección de vapor directo), aumento de presión debido a la evaporación del agua, manteniendo la presión entre aproximadamente 2 bar y aproximadamente 15 bar, preferiblemente entre 2 y 8 bar durante 10 a 30 minutos, (c) despresurización y descarga a una sección de secado.

El material queratinoso se puede moler o triturar para reducir el tamaño antes de cargarlo en el hidrolizador. 15 Generalmente, no es muy útil la reducción de tamaño para plumas y pelos de cerdos o ganado.

El material queratinoso húmedo generalmente tendrá un contenido de humedad de entre aproximadamente el 30 y aproximadamente el 80% (% de humedad relativa con respecto al peso total del material queratinoso más humedad) cuando se suministra al hidrolizador, preferiblemente el contenido de humedad es de aproximadamente el 50% en peso o más, y comúnmente en torno a aproximadamente el 70%. Es preferible utilizar menos del 75% en peso de humedad (es decir, menos de 3 partes de agua en 1 parte de material queratinoso de sustancia seca), ya que el agua añadida debe eliminarse y requiere energía para calentarla en el hidrolizador. Por lo tanto, una cantidad preferida de agua es aproximadamente el 65% en peso o menos (a lo sumo aproximadamente 2 partes de agua en relación con 1 parte de sustancia seca de material queratinoso, preferiblemente plumas).

El hidrolizador generalmente funciona a una presión de aproximadamente 15 bar o menos, preferiblemente de 10 bar o menos, ya que una presión más alta es cada vez más costosa. La presión generalmente es de 2 bar o más. Se prefiere una presión más alta para aumentar el grado y la velocidad de hidrolización. Por lo tanto, la presión es preferiblemente de aproximadamente 4 bar o más, y aún más preferible, de aproximadamente 6 bar o más. En 30 general, la presión será de aproximadamente 9 bar o menos. La presión se proporciona como bar absoluto.

La reacción de hidrólisis es romper los enlaces peptídicos por la acción del vapor a la temperatura que depende de la presión. Por lo tanto, generalmente, no hay ácido o base presente, a menos que provenga accidentalmente del matadero. Aunque es posible usar pequeñas cantidades de reactivos añadidos, se prefiere tener una reacción de 35 hidrólisis solamente con aqua/vapor como reactivo activo.

La hidrólisis en la etapa (i) se realizará en un hidrolizador, que generalmente se denomina hidrolizador de vapor. Dicho hidrolizador es esencialmente un recipiente con agitación, y puede ser operado como un proceso discontinuo o continuo. El hidrolizador preferiblemente permite un proceso continuo, y es un recipiente similar a un tubo con agitación, como una extrusora o un recipiente con agitación vertical. La agitación se realiza preferiblemente con un tipo de husillo de propulsión lenta de mezclador, paletas o similares.

La etapa de hidrólisis (i) generalmente durará entre aproximadamente 5 y aproximadamente 240 minutos, preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 180 minutos. Una presión más baja generalmente 45 requiere tiempos de reacción más largos. Se prefiere realizar la reacción de tal manera, que el tiempo de residencia en el hidrolizador sea de aproximadamente 60 minutos o menos, mucho más preferido de aproximadamente 40 minutos o menos.

El vapor puede inyectarse directamente, o puede usarse para calentamiento indirecto. El calentamiento indirecto también puede verse afectado, por ejemplo, con bobinas de aceite caliente. En última instancia, la presión debe ser la requerida, y la cantidad de agua preferiblemente es tal, que el vapor saturado está presente a la presión y temperatura elegidas. Preferiblemente, la cantidad de vapor presente es de aproximadamente 200 gramos de vapor o más por kg de material gueratinoso.

55 El material queratinoso parcialmente hidrolizado se secará opcionalmente a continuación de acuerdo con la etapa (ii) de la presente invención. Este secado generalmente se realiza en una serie de etapas. La primera etapa comprende poner la mezcla que sale del hidrolizador de vapor a presión atmosférica, mientras se evapora parte del agua. Esta agua se condensa y se trata en un tratamiento de aguas residuales, se oxida, o similares.

Opcionalmente, es posible prensar parte del agua del material queratinoso para llevar el contenido de agua, por ejemplo, de aproximadamente el 65% en peso a aproximadamente el 45% en peso.

En una forma de realización de la invención, el material queratinoso parcialmente hidrolizado, todavía húmedo, 5 resultante se seca hasta un contenido de humedad de aproximadamente el 10% en peso o menos, preferiblemente aproximadamente el 8% en peso o menos. El secado a una cantidad de agua inferior al 4% en peso generalmente no es necesario, pero no sería perjudicial. El secado se realiza más preferiblemente hasta un contenido de humedad de aproximadamente el 5-7% en peso. El secado da como resultado un producto estable en almacenamiento. Por lo tanto, en esta forma de realización preferida, el material queratinoso parcialmente hidrolizado se usa además como 10 un producto seco, con un contenido de humedad de aproximadamente el 10% en peso o menos.

En el caso de que la etapa de hidrólisis adicional con ácido o base se realice poco después de la primera hidrólisis parcial, no es necesario secar el material queratinoso parcialmente hidrolizado. Es adecuado un contenido de humedad de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 60% en peso. Por lo tanto, en otra forma de realización preferida, la etapa de hidrólisis química se realiza en material queratinoso parcialmente hidrolizado con vapor de vapor en el que el contenido de humedad del material queratinoso parcialmente hidrolizado no ha sido inferior al 25% en peso de agua, y es de aproximadamente el 45% en peso o más. Esto tiene la ventaja de que se necesita menos energía y que se evita el deterioro causado por la etapa de calentamiento.

20 El secado se puede realizar con métodos convencionales tales como secado con discos, secado con aire caliente (en un secador de lecho fluido, secador de anillo o similares) y similares.

Una ventaja de proporcionar material queratinoso parcialmente hidrolizado y parcialmente soluble es que esta materia prima intermedia es estable al almacenamiento. Además, proporcionar dicha materia prima intermedia 25 aumenta la flexibilidad, ya que este material queratinoso puede ser más útil para otras aplicaciones que la hidrólisis química adicional de acuerdo con la presente invención.

En una forma de realización de la invención, el secado de la etapa (ii) se realiza a presión reducida. La presión adecuada incluye una presión por debajo de 0,4 bar (abs), preferiblemente por debajo de 0,3 bar. A una presión de 30 0,3 bar, el agua hierve a aproximadamente 70°C y, por lo tanto, el material queratinoso permanece en gran parte a una temperatura por debajo de dicha temperatura. También es posible un vacío incluso inferior, pero puede tener la desventaja de que un vacío tan bajo es relativamente costoso de mantener. Por lo tanto, la presión reducida generalmente será una presión superior a 10 mbar abs. Se pueden utilizar temperaturas más altas, si se acorta el tiempo de residencia. En un secador de lecho fluido, también se obtuvieron buenos resultados.

Para permitir un proceso económico, es importante que la planta para tratar el material queratinoso pueda procesar aproximadamente 2 toneladas por hora o más, preferiblemente entre 4 y 15 toneladas por hora.

El secado parece ser una etapa importante en la calidad del material queratinoso, tal como harina de plumas. 40 Parece que las técnicas de secado comunes hacen que la digestibilidad se reduzca, aunque cualquier harina de plumas resultante aún se puede usar en el proceso de hidrólisis química adicional.

Al secarse a una temperatura relativamente baja, es posible obtener un material queratinoso insoluble parcialmente hidrolizado con un contenido de humedad inferior al 8% en peso y un contenido de lantionina inferior al 2% en peso, preferiblemente inferior al 1% en peso. En una forma de realización preferida, el material parcialmente hidrolizado resultante de la etapa (i) se seca con un método que permite un bajo daño por calor, de tal manera que la reducción en el material digerible es tal, que la digestibilidad de la pepsina y/o ileal es aún superior al 90%. Más preferiblemente, la reducción en la digestibilidad de pepsina y/o ileal medida antes y después de la etapa de secado es preferiblemente inferior al 5%.

El material parcialmente hidrolizado obtenido de la etapa (ii) es al menos parcialmente insoluble en agua, cuando se coloca 1 gramo en 5 ml de agua las partículas se ven a simple vista. Sin embargo, es posible medir la distribución del peso molecular de al menos parte del material queratinoso. El método más comúnmente usado es HPLC con agua, opcionalmente con acetonitrilo, y ácido trifluoroacético (TFA; 0,1%) como disolvente y una SEC normal como columna. La calibración puede hacerse, por ejemplo, con proteínas. El material parcialmente hidrolizado muestra un pico amplio. La distribución del peso molecular en este campo a menudo no se representa como Mn/Pm, ya que no todo el material se puede disolver. Es posible indicar qué parte del material medido en la HPLC tiene un cierto peso molecular.

En una forma de realización preferida de la invención, el material queratinoso parcialmente hidrolizado comprende, cuando se disuelve en agua/acetonitrilo/TFA, aproximadamente el 40% en peso o más de material que tiene un peso molecular de aproximadamente 5000 dalton o menos, y aproximadamente 10% en peso o más de material que tiene un peso molecular de 1000 dalton o menos. Generalmente, al menos el 10% en peso, o aproximadamente el 20% en peso o más del material queratinoso tiene un peso molecular de aproximadamente 5000 dalton o más.

El material queratinoso parcialmente hidrolizado para su uso en la etapa del proceso (iii) puede ser una harina queratinosa generalmente disponible, o más generalmente, denominada proteína Animal procesada (PAP), como, por ejemplo, harina de plumas o harina de pelo, o más generalmente denominadas proteínas hidrolizadas de plumas 10 y harina de pelo porcino o pelo porcino PAP, o proteínas hidrolizadas porcinas. Esta harina queratinosa, o PAP, se produce preferiblemente con hidrolización con vapor. Como se explica anteriormente, el proceso de acuerdo con la presente invención aumenta la flexibilidad en la materia prima.

El material queratinoso usado en la etapa (iii) del proceso de la presente invención todavía comprende los al menos 15 17 aminoácidos, que constituyen el material queratinoso, y este grupo de aminoácidos comprende aminoácidos muy valiosos como la cisteína y la tirosina.

Aunque, por ejemplo, la harina de plumas es útil como aditivo para piensos, otra mezcla peptídica hidrolizada (y por lo tanto preferiblemente soluble) obtenida a partir de material queratinoso con el proceso de acuerdo con la presente 20 invención, tiene un valor añadido adicional, ya que la hidrólisis adicional aumenta digestibilidad.

El material queratinoso altamente digerible se puede usar como ingrediente en piensos o alimentos, por ejemplo, para mejorar la palatabilidad y/o para mejorar el sabor debido, entre otros, a los aminoácidos libres, y las propiedades saporíferas únicas de la cisteína. La cantidad de cisteína es aproximadamente el 2% en peso o más, más preferiblemente aproximadamente el 3% en peso o más, incluso más preferiblemente aproximadamente del 4 al 5% en peso o más. El % en peso se expresa en relación con el contenido total de proteínas.

El material queratinoso altamente digerible se puede usar igualmente, por ejemplo, como polvo seco o como un concentrado líquido, para alimentar a los animales jóvenes en su fase temprana de crecimiento cuando sus 30 capacidades digestivas aún no están (totalmente) desarrolladas o cuando se enfrentan a etapas críticas como, por ejemplo, la etapa de esmoltificación para salmones jóvenes. En la alimentación de camarones, este hidrolizado puede disminuir el estrés y, por lo tanto, reducir la tasa de mortalidad. En general, se reconoce que el hidrolizado de proteínas animales es beneficioso para la salud intestinal y para la activación de hormonas.

- 35 El uso del material queratinoso altamente digerible es particularmente ventajoso, porque la ausencia de moléculas de peso molecular relativamente alto hace que el material queratinoso hidrolizado sea hipo o incluso antialergénico, lo que puede tener un efecto nutricional beneficioso en perros y gatos que padecen intolerancia alimentaria y/o están sujetos a problemas alergénicos.
- 40 En vista del valor nutricional mejorado adicional del material queratinoso, el método de la presente invención comprende (iii) una etapa de hidrolización química adicional para obtener un material queratinoso altamente digerible, y (iv) purificar el material.
- Preferiblemente, la hidrólisis química se realiza con suficiente ácido o base, durante un tiempo suficiente y a una 45 temperatura suficiente para que el hidrolizado comprenda aproximadamente el 97% en peso de péptidos de aproximadamente 10000 dalton o menos, y más del 95% en peso de péptidos con un peso molecular de aproximadamente 5000 dalton o menos. Las preferencias adicionales se describen como anteriormente.

La temperatura a la que se realiza la hidrólisis química generalmente estará entre aproximadamente 60 y aproximadamente 150°C. En una forma de realización preferida, la temperatura está entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 100-110°C (la temperatura de reflujo de la mezcla a presión atmosférica). En otra forma de realización, se usa equipo presurizado, y la temperatura está entre aproximadamente 100 y 150°C. Preferiblemente, la temperatura estará por debajo de 140°C, ya que las temperaturas más altas requieren equipos costosos. Las temperaturas más altas aumentan la velocidad de la reacción, lo cual es ventajoso, aunque las condiciones 55 demasiado duras pueden causar reacciones secundarias no deseadas.

El tiempo generalmente será entre media hora y 12 horas, preferiblemente entre aproximadamente 1 y 8 horas, como por ejemplo 1, 2 o 5 horas.

La cantidad de base o ácido puede variar según sea necesario. Generalmente, se usa una cantidad de aproximadamente el 30% en peso a aproximadamente el 200% en peso de ácido o base en relación con la cantidad de material queratinoso.

5 La reacción se realiza preferiblemente en agua como disolvente, como, por ejemplo, de 0,5 a 5 veces la cantidad de agua con respecto a la cantidad de material queratinoso. Se puede usar más agua, pero esto generalmente no se prefiere, ya que el agua necesita ser eliminada para obtener un material queratinoso seco altamente digerible. El hidrolizado resultante generalmente es un material líquido y vertible. Puede ser una verdadera solución, emulsión o dispersión, y puede ser un líquido viscoso. En lo sucesivo en el presente documento, la fase líquida se indicará 10 como solución, que comprende cualquier líquido, fluido a base de agua, y que puede ser una emulsión o dispersión.

El hidrolizado resultante se purifica para eliminar el respectivo ácido o base.

La purificación se puede realizar mediante una o más etapas, opcionalmente después de la neutralización de la base 15 o el ácido respectivos, que comprende evaporación, diálisis, purificación electrolítica, filtración, filtración por membrana y similares.

En una forma de realización preferida, la purificación se realiza neutralizando el ácido o la base, y eliminando la sal formada por la neutralización. La neutralización se puede hacer, añadiendo una solución/dispersión ácida a una 20 solución/dispersión de base, o añadiendo una solución/dispersión de base a una solución/dispersión de ácido.

En una forma de realización particularmente preferida, la purificación se realiza mientras se forma una sal insoluble, como, por ejemplo, una sal de sulfato de calcio, que se puede eliminar mediante filtración o centrifugación. En esta forma de realización preferida, la hidrólisis se puede realizar con óxido de calcio o hidróxido de calcio como base, o con ácido sulfúrico como ácido en la etapa de hidrólisis.

En una forma de realización preferida, se usa un ácido mineral fuerte en la etapa de hidrolización, ya que se producen menos reacciones secundarias con el ácido. En caso de que se use una base, es más probable que la hidrólisis muestre reacciones secundarias de desaminación. Los ácidos adecuados comprenden ácido sulfúrico, 30 ácido clorhídrico y ácido fosfórico.

Preferiblemente, se usan las siguientes cantidades relativas en la hidrólisis: con respecto a 1 cantidad unitaria de material queratinoso, se usan entre 0,2 y 5 equivalentes de base o ácido (preferiblemente entre 0,5 y 5 equivalentes), mientras que tiene entre 0,5 y 3 cantidad equivalente de agua. En una forma de realización más preferida, las relaciones son de 1 a 0,5-2 a 0,5-2 (material queratinoso: ácido o base: agua).

En una forma de realización particularmente preferida, se usa ácido sulfúrico en la etapa de hidrólisis, y se usa hidróxido de calcio (agua de cal) como agente neutralizante. La sal resultante se puede eliminar con filtración o centrifugación para obtener una solución purificada. El equipo adecuado incluye filtros de cinta de vacío, centrífugas 40 helicoidales, centrífugas raspadoras horizontales o verticales y similares. Pueden realizarse etapas de lavado apropiadas de la torta para aumentar la recuperación del material queratinoso hidrolizado y/o reducir las impurezas en la torta.

La solución purificada se convierte preferiblemente en un polvo. Generalmente, la solución se concentra a una solución con el 30-60% en peso de sólidos por evaporación, preferiblemente a presión reducida. El equipo adecuado incluye película descendente, película ascendente o evaporadores de película batida y similares. La solución concentrada se puede secar posteriormente utilizando métodos de secado adecuados. Las técnicas de secado adecuadas incluyen una pluralidad de técnicas, tales como, por ejemplo, secado en tambor, secado por pulverización y secado por congelación.

La solución concentrada, que tiene aproximadamente el 10% en peso de sólidos o más, preferiblemente aproximadamente el 30% en peso de sólidos o más, y más preferiblemente tiene el 40-55% en peso de sólidos, también se puede usar como tal en la aplicación de pienso, ya que puede pulverizarse, por ejemplo, sobre partículas sólidas de pienso. Las características del líquido concentrado con respecto a la digestibilidad *in vitro* o *in vivo* son preferiblemente las mismas que para el producto en polvo seco descrito a continuación, calculadas sobre materia seca

En una forma de realización preferida, se obtiene un polvo secando por pulverización una solución (concentrada) del hidrolizado.

El material queratinoso seco altamente digerible tiene preferiblemente una digestibilidad *in vitro* de aproximadamente el 95% o más, preferiblemente aproximadamente el 98% o más (en la prueba de digestibilidad tanto ileal como de pepsina). La digestibilidad puede ser de aproximadamente el 100%.

El material queratinoso seco altamente digerible tiene preferiblemente una digestibilidad *in vivo* de la materia de nitrógeno total de aproximadamente el 82% o más, preferiblemente de aproximadamente el 85%, o más, y mucho más preferible, aproximadamente el 90% o más, de acuerdo como se determina en gallos cecectomizados.

- 10 El material seco está preferiblemente en forma de polvo y el tamaño de partícula dependerá del tipo de secador por pulverización, u otro secador, y de la reaglomeración que se puede realizar. El tamaño de partícula también dependerá de las especificaciones de los clientes. El material permite obtener tamaños de partícula adecuados. Se puede fabricar un polvo muy pulverulento/polvoriento con un tamaño de partícula de aproximadamente 50 μm (D₅₀), pero es menos preferido. Se obtuvo un polvo muy adecuado (fluido) al realizar alguna aglomeración, y el D₅₀ fue de
- 15 120-130 μm. El tamaño de partícula preciso no es esencial. El material de acuerdo con la invención puede tener una distribución de tamaño de partícula tal que una d50 esté entre 30 y 1000 μm. Preferiblemente, todas las partículas son más pequeñas que 1 mm, y preferiblemente, la D₉₀ (en la que el 90% en peso de las partículas es más pequeña que este tamaño) es de 0,5 mm. Dicho polvo de tamaño fino es muy adecuado para la alimentación de peces cuando el pez es pequeño, como en las primeras 8 semanas.

Antes o después del secado, se pueden añadir algunos aminoácidos al hidrolizado. En particular, puede ser útil añadir uno o más de metionina, lisina y triptófano, ya que la cantidad de estos aminoácidos es relativamente baja en el material queratinoso.

25 El material queratinoso altamente digerible en forma seca o como un concentrado líquido puede incorporarse en harina de plumas u otras harinas de proteínas animales. Las cantidades adecuadas incluyen un pequeño porcentaje, como entre el 0,2 y el 5% en peso, preferiblemente aproximadamente del 0,5 al 3% en peso, como, por ejemplo, aproximadamente el 1% en peso o aproximadamente el 2% en peso. La adición del material queratinoso altamente digerible mejora la palatabilidad y el sabor de la harina de plumas, o de cualquier otra harina de proteína animal.

El material queratinoso seco altamente digerible se puede envasar en bolsas pequeñas, bolsas grandes u otros recipientes a granel. La solución líquida concentrada del hidrolizado se puede envasar y enviar en cualquier tipo de contenedor a granel intermedio (IBC) o contenedores de tanque ISO o Flexitanks.

35 MÉTODOS DE MEDICIÓN

30

Los siguientes métodos se usaron en los ejemplos, y son adecuados como métodos para medir los parámetros indicados en la descripción y las reivindicaciones:

- 40 Porcentaje en peso (% en peso) de humedad: el material húmedo queratinoso se seca durante una noche en una estufa de vacío a presión reducida y con un secante. El material se pesa antes y después de la etapa de secado, y la cantidad de humedad se calcula utilizando el peso medido inicial en un 100% mientras se asume que todo el material volátil es agua.
- 45 Determinación de HPLC y Pm: Se puede utilizar un equipo estándar de HPLC. El disolvente para el material queratinoso es agua MilliQ, opcionalmente con acetonitrilo, y TFA en una cantidad del 0,1%. Como columna, se puede usar una columna de sílice Tosoh Bioscience TSK G2000 SWXL de 5 μm y una columna de protección Tosoh Bioscience TSK-Gel SWXL de 7 μm, o columnas similares. La fase móvil es un ácido trifluoroacético al 0,1% en peso, que contiene acetonitrilo al 15% (CH₃CN). El registro se realiza con un detector de UV a 214 nm. La columna se puede calibrar con una mezcla de bacitracina, insulina, alfa-lacto-albúmina, beta-lacto-globulina y triptófano.

La solubilidad del material queratinoso se determina disolviendo 1 gramo de material queratinoso en 5 ml de agua a 20°C. La transparencia del líquido se determina por el ojo humano.

55 La digestibilidad de la pepsina se mide de acuerdo con la norma ISO 6655 (agosto de 1997).

La digestibilidad ileal (también denominada digestibilidad de Boisen) se mide de acuerdo con S. Boisen, 2007 ("In vitro analysis for determining standardized ileal digestibility of protein and amino acids in actual batches of feedstuffs and diets for pigs"; Livestock Science (2007) 309:182-185).

La digestibilidad *in vivo* de la materia de nitrógeno total se ha determinado en gallos cecectomizados, de acuerdo con Johnson et al., 1998. "Effects of species raw material source, ash content, and processing temperature on amino acid digestibility of animal by-product meals by cecectomized roosters and ileally cannulated dogs" Journal of Animal 5 Science; 76:1112-1122.

El análisis de aminoácidos, lantionina y aminoácidos descarboxilados (como cadaverina, putrescina o histamina) se realiza con métodos estándar de HPLC.

10 Se pueden realizar modificaciones adicionales, además de las descritas anteriormente, a los materiales y métodos descritos en el presente documento sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. Por consiguiente, aunque se han descrito formas de realización específicas, estas son solamente ejemplos y no limitan el alcance de la invención.

EJEMPLOS

15

Ejemplo 1-4

Se recogió plumaje de pollo. Después de lavar las plumas, se determinó la composición de aminoácidos.

20 En un hidrolizador, que funcionaba a 7 bar y con vapor saturado, las plumas de pollo con un contenido de humedad del 65% en peso se trataron durante 25 minutos. La fibra parcialmente hidrolizada se llevó a presión atmosférica a través de una válvula de descarga, y la masa fibrosa contenía el 55% de agua.

La harina de plumas parcialmente hidrolizada se secó de varias formas diferentes, con un secador de discos clásico 25 a 170°C (8 bar de vapor de presión dentro del disco), durante aproximadamente 1 h, y durante aproximadamente 0,8 horas, un secador de aire caliente (secador de lecho fluido), y un secador de discos a 300 mbar de presión (abs). En el último método de secado mencionado, la harina de plumas no alcanzó temperaturas superiores a aproximadamente 70°C.

30 El rendimiento en las 4 plantas fue de entre 4 y 10 toneladas/hora.

Tabla 2: Características de la harina de plumas seca

rabia 2. Caracterioticae de la narina de plamae ceca				
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Característica del proceso				
Hidrolizador	Discontinuo	Continuo	Continuo	Continuo
Secador	Disco; 1 h	Disco; 0,8 h	Lecho fluido	Disco a baja temp. (vacío)
Calidad de la harina				
Digestibilidad de la pepsina	54	64	74	85
Digestibilidad ileal	74	81	84	93
Peso molecular				
<5000	84	88	82	85
<1000	57	42	48	56
<500	45	27	29	42
Porcentaje de LAN	2,3	2,2	Nd	1,3

La harina de plumas obtenida después de la etapa de secado se trató adicionalmente en una etapa de hidrólisis química mientras se usaba ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico se usó en una cantidad del 140% en relación con la harina de plumas, con aproximadamente 3 veces la cantidad de agua.

La hidrólisis se realizó en un recipiente, mientras se agitaba, durante 5-7 horas a temperatura de reflujo. Después de esta etapa, se añadió lentamente agua de cal, y se precipitó sulfato de calcio dihidrato. El sulfato de calcio dihidrato 40 se eliminó por filtración y se lavó dos veces con agua. La cantidad de material orgánico en el sulfato de calcio dihidrato fue inferior al 2% en peso.

El filtrado con los péptidos se analizó con HPLC, y el análisis se presentó en la tabla 3 (cantidades en % en peso):

Tabla 3

Peso molecular	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Pm <10000	100	100	100	100
Pm <5000	99	98	100	100
Pm <1000	85	75	98	95
Pm <500	60	50	83	80

El hidrolizado líquido se concentró con evaporación a baja presión hasta una concentración de aproximadamente el 45% en peso de sólidos. Posteriormente, el hidrolizado se secó por pulverización en un secador por pulverización de 5 planta piloto. La distribución del peso molecular del material queratinoso del polvo se midió (después de disolver el polvo como una solución al 1% en agua), y se encontraron aproximadamente los mismos resultados que los que se presentan en la Tabla 3.

El polvo disuelto obtenido del ejemplo 4 se analizó para determinar la composición de aminoácidos mediante análisis 10 de aminoácidos comunes. Los resultados se obtuvieron según se proporcionan en la Tabla 4:

Tabla 4

Table 1					
Aminoácido	Cantidad en hidrolizado de aminoácidos totales (% en peso)	Aminoácido	Cantidad en hidrolizado de aminoácidos totales (% en peso)		
Asp	6,3	Met	0,7		
Thr	4,5	lle	5,1		
Ser	10,0	Leu	8,7		
Glu	10,9	Tyr	2,2		
Pro	10,5	Phe	5,2		
Gly	7,5	Lys	2,0		
Ala	5,1	His	0,9		
Val	8,5	Arg	7,2		
Cys	4,7	Total	100%		

La tabla muestra que todos los aminoácidos importantes estaban presentes, y que la harina de plumas de alta calidad como material de partida tiene la ventaja adicional de producir hidrolizado con una pequeña cantidad de compuestos antinutricionales. Además, los resultados muestran que, con el proceso de la presente invención, se puede obtener un material queratinoso completamente soluble con una baja cantidad de materiales tóxicos como los aminoácidos degradados. El material queratinoso mostró una digestibilidad ileal y de pepsina del 100%. La cantidad de cadaverina fue inferior a 100 ppm; la cantidad de lantionina fue del 0,8% en peso, lo que demuestra que estaban presentes pocos compuestos antinutricionales y que prácticamente no se ha producido degradación.

Ejemplo 5

En un hidrolizador discontinuo, que funcionaba a 7 bar y con vapor saturado, las plumas de pollo con un contenido 25 de humedad del 65% en peso se trataron durante 25 minutos. La masa de plumas parcialmente hidrolizada se llevó a presión atmosférica a través de una válvula de descarga, y la masa fibrosa contenía el 65% de agua.

La masa de plumas parcialmente hidrolizada (la harina de plumas) se secó en un secador de lecho fluido. La temperatura de entrada del aire caliente fue de 140°C. La harina de plumas no alcanzó temperaturas superiores a aproximadamente 80°C, y el secado hasta un contenido de humedad de aproximadamente 10% en peso tardó aproximadamente 4 minutos.

La harina de plumas obtenida de este modo se almacenó durante dos meses.

35 Posteriormente, se trataron 100 gramos de harina con una solución de HCl a 80°C durante 3 horas. El HCl se neutralizó con NaOH y la sal se eliminó con electrodiálisis sobre una membrana con un peso molecular de corte de 60-80 dalton. Por lo tanto, prácticamente todos los mono-aminoácidos se conservaron en el producto.

En un proceso alternativo, el HCl se eliminó como se describe en el documento US5049397, con la evaporación de 40 HCl y electrodiálisis adicional.

Ejemplo 6

Una mezcla agitada de 333 g de plumas cortadas con un contenido de humedad del 70%, 27 g de agua y 143 g de ácido sulfúrico se calentó durante 17,5 horas a reflujo en un reactor de laboratorio. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadió lentamente agua de cal y la mezcla se agitó durante 1 hora. El sulfato de calcio dihidrato se eliminó por filtración. El contenido de proteína en el filtrado fue de 84,3 g (determinado por Kjeldahl).

Ejemplo 7

Un recipiente revestido de vidrio, equipado con un dispositivo de agitación y un condensador de reflujo, se cargó con 100 kg de harina de plumas, 228 kg de agua y 109 kg de ácido fosfórico. La mezcla se calentó a reflujo y se agitó a temperatura de reflujo durante 16 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se transfirió a otro recipiente que contenía 277 kg de agua y 96,1 kg de hidróxido de calcio. Después de agitar durante 1 hora, se eliminó con filtración el fosfato dicálcico (hidrogenofosfato de calcio dihidrato) y se lavó en el filtro 3 veces con 200 l de agua. El contenido de proteína en los filtrados combinados fue de 65,0 kg (determinado por Kjeldahl).

Ejemplo 8

Un reactor autoclave revestido de vidrio se cargó con 15 kg de harina de plumas, 34 kg de agua y 16,3 kg de ácido fosfórico. La mezcla se calentó a 150°C en condiciones de presión autógena durante 14 horas. Después de enfriar a 20 temperatura ambiente, se añadieron 41 kg de agua y 12,2 kg de hidróxido de calcio y la suspensión se agitó durante 1 hora. Después de esta etapa, el fosfato dicálcico se eliminó por filtración. El contenido de proteína en el filtrado fue de 8,8 kg (determinado por Kjeldahl).

Ejemplo 9

25

En un reactor de autoclave por lotes de 100 I, una mezcla de 10 kg de harina de plumas, 71 kg de agua y 1 kg de hidróxido de calcio se calentó a 130°C en condiciones de presión autógena durante 6,5 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, el medio de reacción se neutralizó añadiendo ácido sulfúrico. Después de esta etapa, el sulfato de calcio dihidrato se eliminó con filtración y se lavó 1 vez en el filtro con 10 I de agua. El contenido de proteína en los filtrados combinados fue de 6,9 kg (determinado por Kjeldahl).

Ejemplo 10

Un recipiente revestido de vidrio, equipado con un dispositivo de agitación y un condensador de reflujo, se cargó con 100 kg de harina de plumas, 100 kg de agua y 100 kg de ácido sulfúrico. La mezcla se calentó a reflujo y se agitó a temperatura de reflujo durante 6 horas. A continuación, la mezcla se neutralizó con agua de cal. Después de la eliminación del sulfato de calcio dihidrato en una centrífuga, el hidrolizado se concentró por evaporación a baja presión. El secado por pulverización del concentrado resultante produjo 91 kg de polvo.

- 40 El análisis de este polvo hidrolizado dio los siguientes resultados: humedad del 5%, ceniza del 7%, digestibilidad del 100% (pepsina e ileal). Más del 99% de este material queratinoso tiene un peso molecular inferior a 5000 dalton y aproximadamente el 97% del material tenía un peso molecular inferior a 1000 dalton. La digestibilidad *in vivo* de la materia de nitrógeno total fue del 90%, medida en gallos cecectomizados.
- 45 El análisis adicional reveló que la cantidad de lantionina era del 0,38%; las aminas biogénicas no aumentaron significativamente con respecto a las del material de partida. Por lo tanto, el aumento de estos productos secundarios debido a la etapa de hidrólisis química ha sido muy limitado.

El análisis de aminoácidos (% en peso) reveló lo siguiente:

Aminoácido	noácido Cantidad en hidrolizado		Cantidad en hidrolizado
Asp 7,5		Met	0,5
Thr	4,8	lle	4,6
Ser	10,8	Leu	6,3
Glu	12,6	Tyr	1,6
Pro	10,9	Phe	4,9
Gly	8,1	Lys	2,4
Ala	5,3	His	0,8
Val	8,0	Arg	7,8

13

ES 2 718 507 T3

ĺ	Aminoácido	Cantidad en hidrolizado	Aminoácido	Cantidad en hidrolizado
I	Cys	3,3	Total	100%

A partir de esta tabla, parece que la cisteína y la leucina son sustancialmente más bajas que en el promedio de la harina de plumas. Tal vez la harina de plumas de partida no era de buena calidad. Sin embargo, aún más del 3% en peso de cisteína estaba presente en el hidrolizado final. En un experimento repetido, la cantidad de cisteína fue del 5 4,1% en peso, y la cantidad de leucina del 8,5% en peso. Sin embargo, debido a la diferente fuente de la harina de plumas, la cantidad de lantionina fue del 2,3%.

Conclusión

10 Si bien los ejemplos son solo ilustrativos, las pruebas muestran que, con el proceso de hidrólisis en dos etapas de acuerdo con la presente invención, que incluye una etapa de hidrólisis química y purificación, se puede obtener una composición de aminoácidos altamente digerible altamente valiosa a partir de material queratinoso con pocos compuestos antinutricionales o tóxicos.

REIVINDICACIONES

- 1. Método para la producción de material queratinoso hidrolizado altamente digerible que comprende las etapas de (iii) someter el material queratinoso parcialmente hidrolizado, parcialmente insoluble obtenido de la 5 hidrolización térmica y por presión a una etapa de hidrólisis química con ácido o base para obtener un material hidrolizado altamente digerible, y (iv) purificar el material altamente digerible.
- 2. Método para la producción de material queratinoso hidrolizado altamente digerible de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material queratinoso parcialmente hidrolizado tiene un contenido de humedad de 10 aproximadamente el 10% en peso o menos, y en el que el material queratinoso es preferiblemente harina de plumas.
- 3. Método para la producción de material queratinoso hidrolizado altamente digerible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el material queratinoso es preferiblemente de plumas, pelo, lana, pezuñas o uñas, en el que el método comprende las etapas de (i) hidrolizar parcialmente material queratinoso en presencia de agua con calor y presión y, (ii) opcionalmente secar el material parcialmente hidrolizado resultante que comprende material al menos parcialmente insoluble, y (iii) someter el material queratinoso parcialmente hidrolizado opcionalmente secado a una etapa de hidrólisis química con ácido o base para obtener un material hidrolizado altamente digerible, y (iv) purificar el material altamente digerible.
- 20 4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el material queratinoso se somete en la etapa (i) a una etapa de hidrólisis a una presión entre aproximadamente 2 bar y aproximadamente 15 bar, preferiblemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 bar, durante aproximadamente 5 a aproximadamente 240 min.
- 5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3-4, en el que el secado en la etapa 25 (ii) se realiza a una temperatura por debajo de 80°C, preferiblemente a presión reducida, preferiblemente a una presión entre aproximadamente 10 y aproximadamente 400 mbar (abs).
- 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material hidrolizado tiene aproximadamente el 95% en peso o más de material de un peso molecular de aproximadamente 30 5000 dalton o inferior.
 - 7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de hidrólisis química (iii) se realiza con un ácido mineral fuerte, preferiblemente ácido sulfúrico.
- 35 8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la purificación (iv) del material queratinoso hidrolizado altamente digerible se realiza mientras se forma una sal por neutralización y se separa la sal del material queratinoso, en el que preferiblemente la sal es una sal insoluble, preferiblemente sulfato de calcio dihidrato, que se elimina preferiblemente por filtración o centrifugación, preferiblemente en una etapa de lavado.
- 9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución que comprende el material queratinoso hidrolizado altamente digerible se convierte en una solución concentrada que comprende aproximadamente el 30-60% en peso de sólidos, preferiblemente entre aproximadamente el 40 y aproximadamente el 55% en peso de sólidos.
 - 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución que comprende el material queratinoso hidrolizado altamente digerible se convierte en un sólido, preferiblemente, en el que la solución se seca en un proceso que comprende secado por pulverización.
- 50 11. Material queratinoso hidrolizado altamente digerible, obtenible con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el material queratinoso hidrolizado altamente digerible tiene una composición de aminoácidos que refleja la composición de aminoácidos de la materia prima, en el que la cantidad de aminoácidos descarboxilados es menor de aproximadamente 1000 ppm, preferiblemente menor de aproximadamente 500 ppm, y más preferiblemente menor de aproximadamente 300 ppm.
- 12. El material queratinoso hidrolizado altamente digerible de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el material queratinoso hidrolizado tiene un peso molecular inferior a 10000 dalton, y más de aproximadamente el 95% en peso del material queratinoso hidrolizado tiene un peso molecular de menos de 5000 dalton, preferiblemente, aproximadamente el 100% del material tiene un peso molecular de aproximadamente 5000 dalton o

ES 2 718 507 T3

inferior, y más preferiblemente, aproximadamente el 95% tiene un peso molecular de aproximadamente 1000 dalton o inferior.

- 13. El material queratinoso hidrolizado altamente digerible de acuerdo con una cualquiera de las 5 reivindicaciones 11-12, en el que el material contiene el compuesto antinutricional lantionina en una cantidad de aproximadamente el 2,0% en peso o menos, preferiblemente aproximadamente el 1,5% en peso o menos, y mucho más preferiblemente aproximadamente el 0,5 % en peso o menos.
- 14. El material queratinoso hidrolizado altamente digerible de acuerdo con una cualquiera de las 10 reivindicaciones 11-13, en el que el material tiene una digestibilidad *in vitro* (ileal y/o pepsina) de aproximadamente el 95% o más, y preferiblemente aproximadamente el 98% o más y/o una digestibilidad *in vivo* de la materia de nitrógeno total de aproximadamente el 82% o más, preferiblemente de aproximadamente el 85% o más, y mucho más preferiblemente de aproximadamente el 90% o más, de acuerdo como se determina en gallos cecectomizados.
- 15 15. Uso de material queratinoso hidrolizado altamente digerible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, como pienso o como aditivo para piensos, tal como para mascotas o para acuicultura, o en cosméticos, preferiblemente en alimentos para animales domésticos como fuente antialergénica de proteínas y/o reemplazo de proteína, como mejorador de la palatabilidad y/o del sabor en alimento para mascotas, o en la aplicación de pienso para camarones o peces como complemento mejorador de la palatabilidad y/o proteico, o en 20 otra forma de realización preferida, el uso de material queratinoso altamente digerible en forma seca o como un concentrado líquido en harina de plumas o en otras harinas de proteína animal, preferiblemente en una cantidad entre aproximadamente el 0,2% en peso a aproximadamente el 5% en peso.