



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



① Número de publicación: 2 735 020

51 Int. Cl.:

**A23L 27/20** (2006.01) **A23L 27/00** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 18.09.2013 PCT/US2013/060290

(87) Fecha y número de publicación internacional: 27.03.2014 WO14047107

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 18.09.2013 E 13839492 (9)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 08.05.2019 EP 2897465

(54) Título: Método para producir una composición secada por pulverización estable

(30) Prioridad:

#### 24.09.2012 US 201213625354

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 13.12.2019 (73) Titular/es:

INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES INC. (100.0%)
521 West 57th Street
New York, NY 10019, US

(72) Inventor/es:

HANS, KEITH, THOMAS; HENSON, LULU; LAVALLEE, CHRISTOPHER, THOMAS; POPPLEWELL, LEWIS MICHAEL; WOLFF, ERIC, JESSE y WRIGHT, MARIA

(74) Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel** 

# Observaciones:

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

#### **DESCRIPCIÓN**

Método para producir una composición secada por pulverización estable

Introducción

5

15

20

25

50

55

60

Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud de EE. UU. Número de Serie 13/625.354, presentada el 24 de septiembre de 2012.

Antecedentes de la Invención

En la industria alimentaria, se han usado secado por pulverización, liofilización, secado en correa continua a vacío y secado a presión reducida-baja presión con una secadora de vacío para producir polvos secos de ingredientes de sabor, por ejemplo, extractos secos de animales y plantas.

El secado por pulverización es un método industrial común para secar soluciones o suspensiones líquidas al pulverizarlas en una corriente de gas caliente. Es un procedimiento rápido en una etapa para convertir el líquido de alimentación en un polvo. Habitualmente, el gas de secado es aire, pero también se puede usar nitrógeno para productos especiales que necesiten condiciones libres de oxígeno. Los materiales de alimentación más comunes son soluciones, emulsiones y suspensiones acuosas, donde el agua se evapora en la secadora. La alimentación líquida se alimenta a un atomizador, que es un dispositivo que rompe la corriente líquida en gotículas minúsculas. Esta atomización tiene lugar dentro de la cámara de secado de modo que las gotículas se expongan inmediatamente a aire caliente que inicia la evaporación rápida de la humedad. Las gotículas se convierten en partículas de polvo pequeñas ya que la humedad se evapora y caen al fondo de la cámara de secado. Se usan toberas de presión, discos giratorios, toberas para dos fluidos y similares como la unidad de atomización. En muchos casos, el tamaño (diámetro) de partícula medio del polvo seco resultante es aproximadamente de 20 µm a 500 µm, y el tiempo de secado es tan corto como de 5 a 30 segundos (véase Handbook of Chemistry and Engineering (1999) sexta edición revisada, Maruzen Corporation, p. 770, p. 780). También se ha desarrollado una tobera para cuatro fluidos, que ha permitido el secado por pulverización en masa con una gotícula líquida que tiene un tamaño de partícula medio de varios micrómetros.

El método de secado por pulverización se usa en muchos casos de producción en masa. En general, para producir un gran volumen de polvo en un corto período de tiempo, una solución o suspensión se alimenta a una velocidad de alimentación rápida a una secadora de pulverización, mientras la temperatura de entrada de la secadora de pulverización y la temperatura de salida de la misma se elevan tanto como sea posible, para secar la suspensión a una alta velocidad. Por ejemplo, la leche se seca a una temperatura de entrada de la secadora de pulverización de 150 a 250°C y la levadura se seca a la temperatura de entrada de 300 a 350°C. El secado a estas altas temperaturas puede afectar negativamente al sabor de la propia materia prima y producir un polvo seco con un olor a quemado. Sin embargo, el secado por pulverización a una temperatura baja para evitar estas desventajas puede incrementar los tiempos y los costes del procedimiento. Véanse el documento US 2005/0031769 y la Patente de EE. UU. Nº 6.482.433.

Se crean sabores encapsulados secados por pulverización durante el procedimiento de secado cuando la suspensión acuosa portadora forma una envuelta alrededor del núcleo de sabor normalmente basado en aceite. Durante el procedimiento de secado, una película delgada de material portador se forma rápidamente alrededor de la gotícula atomizada y permite selectivamente que el agua se evapore mientras se retiene el aceite saborizante (Thijssen & Rulkens (1968) De Ingenieur 80:45-56). La envuelta protege al núcleo del deterioro y la evaporación de materias volátiles, pero también permite que el núcleo sea liberado bajo condiciones deseadas, por ejemplo, disolución en agua.

Desde hace mucho tiempo se ha sentido una necesidad de secar por pulverización materiales naturales y sintéticos para proporcionar sabores frescos intensos auténticos preferidos por los consumidores en productos alimenticios y otros productos que contienen sabores. Asimismo, existe una necesidad similar de secar por pulverización materiales naturales y sintéticos para proporcionar fragancias frescas auténticas preferidas por los consumidores en productos de consumo.

El documento WO 2012/122010 A2 es una solicitud de patente internacional que divulga composiciones secadas por pulverización capaces de retener compuestos volátiles y métodos para producir las mismas. El documento WO2012122010 también divulga los polvos producidos mediante estos métodos.

El documento WO 2011/121468 A1 es una solicitud de patente internacional que divulga un procedimiento para la preparación de cápsulas sólidas que comprenden sabores, en el que se seca por pulverización una emulsión que comprende un sabor o una fragancia, un extracto natural que comprende saponinas, agua y un biopolímero hidrosoluble que tiene un peso molecular por debajo de 100 KDa. El documento WO2011121468 (A1) también divulga las cápsulas sólidas como tales y productos que las contienen.

#### Sumario de la Invención

5

10

15

20

25

30

35

45

50

La invención se indica en las reivindicaciones. La invención proporciona un método para producir una composición de sabor secada por pulverización estable, comprendiendo el método: preparar una emulsión a partir de una composición de sabor que comprende un sabor que contiene compuestos volátiles; un disolvente; un material portador; y un emulsionante o tensioactivo, en donde el sabor y el material portador comprenden entre 40% y 70% en peso de la emulsión, secar por pulverización la emulsión en una secadora de pulverización que tiene una temperatura de entrada de menos de 100°C y un punto de rocío de la entrada de -10°C a 5°C, en donde los compuestos volátiles están presentes en la composición de sabor secada por pulverización en una cantidad que es al menos 20% de los compuestos volátiles originalmente contenidos en el sabor, y en donde la composición de sabor secada por pulverización incluye extracto de quillay, como un emulsionante, entre 0,2% y 0,5% de la composición de sabor secada por pulverización.

Según otras realizaciones de la invención, los compuestos volátiles son acetaldehídos, sulfuros de dimetilo, acetatos de etilo, propionatos de etilo, butiratos de metilo o butiratos de etilo. En otras realizaciones más, los compuestos volátiles tienen un punto de ebullición de menos de 200°C, menos de 100°C o menos de 60°C.

La composición alimentada a la secadora incluye un material portador y un disolvente, tal como un disolvente volátil, en donde el sabor y el portador comprenden entre 40% y 70% de la emulsión. Para el propósito de la invención, el sabor y los materiales portadores pueden estar bien en forma líquida o bien sólida o bien una combinación de las mismas. Además, dicho sabor puede contener un disolvente volátil. En otras realizaciones más, el sabor se prepara como una emulsión y los compuestos volátiles están presentes en la emulsión en una cantidad que es al menos 80% de los compuestos volátiles originalmente contenidos en el sabor. Otras realizaciones adicionales incluyen el uso de nitrógeno o dióxido de carbono en la secadora de pulverización. En ciertas realizaciones, la temperatura de entrada del aire está en el intervalo de 40°C a 99°C. Las composiciones de sabor producidas con el método según la invención pueden tener una actividad acuosa en el intervalo de 0,1 a 0,6 y se pueden usar, p. ej., en una goma de mascar o una bebida.

#### Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 1 muestra una comparación de perfiles sensoriales de sabor a naranja entre muestras producidas bajo diferentes condiciones de HR/temperatura en una solución saborizante para bebidas. \*Direccionalmente diferente, \*\*Significativamente diferente a p=0,05

La Figura 2 muestra una comparación de perfiles de intensidad frente al tiempo de sabor a naranja entre muestras producidas bajo diferentes condiciones de humedad/temperatura en goma de mascar sin azúcar. \*\*Significativamente diferente a p=0,05 a estos tiempos transcurridos.

La Figura 3 muestra una comparación de perfiles sensoriales de sabor a frutos rojos entre muestras producidas bajo diferentes condiciones de humedad/temperatura en una solución saborizante para bebidas. \*\* Significativamente diferente a p=0,05.

La Figura 4 muestra una comparación de perfiles de intensidad frente al tiempo de sabor a frutos rojos entre muestras producidas bajo diferentes condiciones de humedad/temperatura en goma de mascar sin azúcar. \*\*Significativamente diferente a p=0,05 a estos tiempos transcurridos.

40 La Figura 5 es un diagrama del flujo de aire de la secadora usado en la producción de la presente composición.

## Descripción Detallada de la Invención

Se ha encontrado que las toberas, las geometrías y los patrones de circulación de secadoras de pulverización disponibles comercialmente se pueden usar en métodos para producir polvos con alta retención de materias volátiles y alta intensidad de sabor, aunque se sequen durante una cantidad de tiempo prolongada. En particular, cuando se usa una secadora de pulverización convencional con una temperatura de entrada de menos de 100°C y un punto de rocío de -10°C a 5°C, se pueden retener niveles superiores de compuestos volátiles. Debido a la eficacia incrementada del método descrito en la presente, el secado de composiciones de sabor que contienen compuestos volátiles se puede alcanzar a temperaturas relativamente bajas en comparación con los métodos usados convencionalmente. La composición de sabor secada por pulverización resultante tiene un sabor de alta intensidad y tiene una alta calidad de sabor/fragancia que es auténtica con respecto a la fuente natural. Sorprendentemente, estas composiciones de sabor mantienen alta intensidad de sabor y calidad de sabor/fragancia en diversas aplicaciones de uso final después de un almacenamiento a largo plazo.

Se divulga en la presente una composición de sabor secada por pulverización estable producida al secar por pulverización un sabor que contiene compuestos volátiles en una secadora de pulverización que tiene una temperatura de entrada de menos de 100°C y un punto de rocío de entrada de aire de -10°C a 5°C, en donde los compuestos volátiles están presentes en la composición de sabor secada por pulverización en una cantidad que es al menos 20% de los compuestos volátiles originalmente contenidos en el sabor. Para el propósito de esta invención, la estabilidad se define como una calidad e intensidad de sabor que sigue siendo aceptable para el uso en aplicaciones de uso final. Preferiblemente, una composición de sabor secada por pulverización estable tiene una vida útil de hasta tres años dependiendo de las condiciones de almacenamiento. Los datos de los consumidores, según se demostraba en los ejemplos de la presente, mostraban una preferencia estadísticamente significativa por la composición de sabor de la presente invención. La calidad preferida por los consumidores de la composición de sabor de la presente invención. La calidad preferida por los consumidores para describir la calidad de sabor de los prototipos

Se divulga en la presente una composición de sabor secada por pulverización y un método para producir esta composición. Según la presente invención, se produce una composición de sabor secada por pulverización que contiene uno o más compuestos volátiles con un método según al menos la reivindicación 1, al secar por pulverización una composición de sabor en una secadora de pulverización con una temperatura de entrada de menos de 100°C y un punto de rocío de -10°C a 5°C de modo que se obtiene un polvo seco. En ciertas realizaciones, la composición secada por pulverización resultante se seca adicionalmente en un lecho fluidizado. Como resultado del presente método, la composición de sabor secada por pulverización retiene al menos 20% de los compuestos volátiles originalmente contenido en el sabor.

A menos que se especifique otra cosa, un sabor de la invención es un sabor que contiene uno o más compuestos volátiles. Se puede usar una variedad de sabores según la presente invención. El sabor se puede elegir de un sabor sintético y compuestos aromáticos y/o aceites saborizantes, oleorresinas y extractos oleosos derivados de plantas, hojas, flores, frutos y combinaciones de los mismos. Aceites saborizantes representativos incluyen, pero no se limitan a, aceite de hierbabuena, aceite de canela, aceite de menta piperita, aceite de clavo, aceite de laurel, aceite de tomillo, aceite de hojas de cedro, aceite de nuez moscada, aceite de salvia y aceite de almendra amarga. También son útiles sabores de frutas artificiales, naturales o sintéticos tales como vainilla, chocolate, café, cacao y aceite de cítricos, incluyendo limón, naranja, uva, lima y pomelo, y esencias de frutas incluyendo manzana, pera, melocotón, fresa, frambuesa, cereza, ciruela, piña, albaricoque, etc. Estos sabores se pueden usar individualmente o mezclados.

Los compuestos volátiles del sabor en cuestión pueden incluir, pero no se limitan a, acetaldehído, sulfuro de dimetilo, acetato de etilo, propionato de etilo, butirato de metilo y butirato de etilo. Sabores que contienen aldehídos o ésteres volátiles incluyen, p. ej., acetato de cinamilo, cinamaldehído, citral, dietilacetal, acetato de dihidrocarvilo, formiato de eugenilo y p-metilanisol. Ejemplos adicionales de compuestos volátiles que pueden estar presentes en los aceites saborizantes en cuestión incluyen acetaldehído (manzana); benzaldehído (cereza, almendra); aldehído cinámico (canela); citral, es decir, alfa-citral (limón, lima); neral, es decir, beta-citral (limón, lima); decanal (naranja, limón); etil-vainillina (vainilla, crema); heliotropina, es decir, piperonal (vainilla, crema); vainillina (vainilla, crema); alfa-amilcinamaldehído (sabores afrutados especiados); butiraldehído (mantequilla, queso); valeraldehído (mantequilla, queso); citronelal (modificado, muchos tipos); decanal (cítricos); aldehído C-8 (cítricos); aldehído C-9 (cítricos); aldehído C-12 (cítricos); 2-etilbutiraldehído (frutos rojos); hexenal, es decir, trans-2 (frutos rojos); tolilaldehído (cereza, almendra); veratraldehído (vainilla); 2,6-dimetil-5-heptenal, es decir, melonal (melón); 2-6-dimetiloctanal (fruta verde); y 2-dodecenal (cítricos, mandarina); cereza; o uva y mezclas de los mismos. La composición también puede contener moduladores del sabor y edulcorantes artificiales.

Las propiedades físicas, químicas y olfativas de compuestos volátiles seleccionados se presentan en la Tabla 1.

ΤΔΒΙ Δ 1

| TABLA 1             |            |                          |                                   |                         |  |  |  |
|---------------------|------------|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------|--|--|--|
| Compuesto           | PM (g/mol) | Punto de Ebullición (°C) | Solubilidad en Agua (g/l, aprox.) | Descriptores olfativos* |  |  |  |
| acetaldehído        | 44,05      | 21                       | soluble                           | acre; etéreo            |  |  |  |
| sulfuro de dimetilo | 62,02      | 36                       | insoluble                         | repollo                 |  |  |  |
| acetato de etilo    | 88,11      | 77                       | 90                                | etéreo; afrutado        |  |  |  |
| propionato de etilo | 102,13     | 99                       | 14                                | dulce; afrutado; etéreo |  |  |  |
| butirato de metilo  | 102,13     | 102                      | 15                                | afrutado; piña          |  |  |  |
| butirato de etilo   | 116,16     | 121                      | 6                                 | afrutado; piña          |  |  |  |

<sup>\*</sup> The Good Scents Company and Merck Index, 12 Ed.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Esta invención es particularmente útil para procesar sabores con compuestos volátiles que tienen un punto de ebullición de menos de 200°C, menos de 150°C, menos de 120°C, menos de 100°C, menos de 80°C, menos de

60°C, menos de 40°C, menos de 20°C o menos de 0°C. Usando estos sabores, se retienen niveles superiores de compuestos volátiles, lo que da como resultado una diferencia sensorial perceptible sobre procedimientos de secado convencionales.

La invención incluye además el uso de un material portador para intensificar la productividad y la intensidad del sabor. Estos portadores pueden incluir cualquier azúcar, derivados sacarinos, almidón modificado, proteínas, celulosas, sales, dextrinas, gomas, alcoholes sacarinos, polioles, péptidos, ácidos, carbohidratos o hidrocoloides. Ejemplos particulares de materiales adecuados incluyen azúcares tales como sacarosa, glucosa, lactosa, levulosa, trehalosa, fructosa, maltosa, ribosa, dextrosa, isomalt, sorbitol, manitol, xilitol, lactitol, maltitol, pentatol, arabinosa, pentosa, xilosa, galactosa; hidrolizados de almidón hidrogenado, inulina y oligosacáridos tales como oligofructosa; maltodextrinas o dextrinas (fibra soluble); hidrocoloides tales como agar, goma arábiga, goma arábiga modificada, alginato sódico, alginato potásico, alginato amónico, alginato cálcico o carragenina; gomas; polidextrosa; celulosas tales como carboximetilcelulosa sódica, carboximetilcelulosa enzimáticamente hidrolizada, metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa; proteínas tales como gelatina, proteína de guisante, aislados e hidrolizados de proteína de soja y suero y caseinatos sódicos; y derivados y mezclas de los mismos. El portador se puede seleccionar basándose, entre otros factores, en el sabor deseado, el gusto auténtico y la intensidad que se vaya a alcanzar.

El sabor y el material portador se disuelven en un disolvente y posteriormente se secan por pulverización. En algunas realizaciones, el disolvente es agua. En otras realizaciones, el disolvente no es agua. En otras realizaciones adicionales, el disolvente es un disolvente volátil. En otras realizaciones más, el disolvente es una mezcla de agua y un disolvente volátil. Como se sabe en la técnica, un disolvente volátil es un líquido no acuoso con propiedades disolventes con las características de evaporarse fácilmente a temperatura ambiente y presión atmosférica. Disolventes volátiles de uso particular según la presente invención incluyen, pero no se limitan a, etanol, acetato de etilo, acetona.

Se pueden preparar emulsiones de sabor según procedimientos de preparación estándar. Brevemente, la práctica implica dispersar y disolver los materiales portadores en disolvente hasta que esté libre de grumos. Cuando se usa agua como el disolvente, puede ser deseable calentar el agua (p. ej., hasta aproximadamente 50°C) antes de añadir el material portador. A continuación, se añade el sabor bajo agitación constante hasta que se obtiene una mezcla homogénea. La emulsión se puede someter adicionalmente a alta cizalladura u homogeneizar para reducir el tamaño de las gotículas de aceite antes del secado por pulverización.

30

35

40

45

50

55

60

65

La emulsión contiene entre 40% y 70% en peso de sabor (incluyendo cualquier disolvente usado para suspender el sabor) y portador o más preferiblemente entre 55% y 65% de sabor y portador. La cantidad de sabor y/o portador se puede ajustar al usar más o menos aqua dependiendo de la solubilidad del material portador y diversos factores relacionados con el funcionamiento eficaz de la secadora de pulverización. Por ejemplo, el tipo y la cantidad de portador, la cantidad de agua y/o la cantidad de sabor se pueden ajustar de modo que la emulsión resultante tenga una viscosidad adecuada para alimentar una secadora de pulverización para proporcionar gotículas líquidas que tienen un tamaño de partícula medio (diámetro volumétrico medio) de entre 10 µm y 200 µm. Por ejemplo, cuando se usan toberas de pulverización, tales como una tobera para tres fluidos y una tobera para cuatro fluidos, la viscosidad de la suspensión de alimentación es preferiblemente 500 cps o menos, preferiblemente 200 cps o menos, y más preferiblemente 80 cps o menos. Para un atomizador giratorio (disco giratorio), la viscosidad es preferiblemente 70.000 cps o menos. Por otra parte, la suspensión (es decir, emulsión) de alimentación se puede calentar (p. ej., hasta casi la temperatura de entrada) o enfriar (p. ej., hasta 15°C) inmediatamente antes de añadirla a la secadora de pulverización para modificar la fluidez. Además, ciertos sabores, especialmente los que son más hidrosolubles, actúan como plastificantes haciendo de ese modo más difícil el procesamiento debido a la pegajosidad. A este respecto, las relaciones de materiales portadores se pueden modificar. Por lo tanto, diversos factores se pueden seleccionar o modificar apropiadamente para el uso en combinación con diferentes aparatos de secado por pulverización.

Además del sabor y el material portador, también se usa un emulsionante o tensioactivo en la producción de la presente composición de sabor secada por pulverización. Ejemplos de emulsionantes o tensioactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, lecitinas, ésteres de sacarosa, polisorbatos (p. ej., monolaurato de polioxietilensorbitano, monopalmitato de polioxietilensorbitano, monopalmitato de polioxietilensorbitano, monoestearato de polioxietilensorbitano, proteínas, gomas, extracto de arbusto del jabón, saponinas y similares. En el método según la invención, solo se usa extracto de quillay, también conocido como arbusto del jabón. Por otra parte, se puede usar una variedad de disolventes en la presente composición de sabor secada por pulverización. Estos disolventes incluyen volátiles y no volátiles pero no se limitan a alcohol (p. ej., etanol), acetato de etilo, acetona, triglicéridos, aceites vegetales, grasas animales y triacetina.

Una composición de sabor secada por pulverización producida según el método de la invención comprende entre 0,2% y 0,5% del extracto de quillay o extracto de arbusto del jabón como un emulsionante. El componente activo en el extracto de quillay es una saponina. En algunas realizaciones, el extracto de quillay está compuesto por aproximadamente 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% o 90% de saponina. El extracto de quillay está disponible de fuentes comerciales y puede contener aproximadamente 20% de extracto de quillay. En algunas

realizaciones, la composición de sabor secada por pulverización de la invención contiene 0,3% de extracto de quillay. En ciertas realizaciones, la composición de sabor secada por pulverización de la invención contiene 0,2% de extracto de quillay.

Se pueden usar en la práctica de la presente invención secadoras de pulverización disponibles comercialmente. Por ejemplo, se puede usar una secadora de pulverización con una función de flujo paralelo vertical. La secadora de pulverización debe ser un sistema como una función deshumidificadora y secante. Por ejemplo, es particularmente preferible una secadora de pulverización capaz de soplar un gran volumen de aire desecado con un punto de rocío de menos de 5°C. Para una secadora de pulverización sin función deshumidificadora y secadora, la secadora de pulverización se dispone inevitablemente con un deshumidificador seco, p. ej., un deshumidificador giratorio de tipo panal (p. ej., Nichias Corporation o Sweden PROFLUTE Corporation). Secadoras de pulverización adecuadas incluyen la secadora de pulverización micronebulizadora y la serie de granuladores híbridos fabricada por Fujisaki Electric Co., Ltd.; la secadora de pulverización fluidizada FSD con lecho fluido interno fabricada por Niro Corporation; la secadora de pulverización de granulación fluida y la secadora de pulverización de tipo L-8 fabricada por Ogawara (Japón); las secadoras de pulverización de tipo DL-21 y tipo GB-21 fabricadas por Yamato Scientific Co., Ltd. y Anhydro Spray Bed Dryer fabricada por SPX Corporation.

En realizaciones particulares, la secadora de pulverización es capaz de generar gotículas (partículas) líquidas que tienen un tamaño de partícula medio (diámetro volumétrico medio) de entre aproximadamente 10 μm y aproximadamente 200 μm. Específicamente, se prefiere llevar a cabo el secado por pulverización con una secadora de pulverización con una tobera de pulverización capaz de generar un gran volumen de gotículas líquidas que tienen un tamaño de partícula medio de entre aproximadamente 10 μm y aproximadamente 200 μm, preferiblemente de aproximadamente 20 μm a aproximadamente 150 μm, y más preferiblemente de aproximadamente 30 μm a aproximadamente 100 μm. Cuando las gotículas líquidas se secan, un polvo seco que tiene un tamaño de partícula medio (diámetro volumétrico medio) de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 100 μm se prefiere para la retención del aceite saborizante.

20

25

30

45

50

55

60

65

Entre las condiciones de funcionamiento del aparato de secado por pulverización, en ciertas realizaciones, la temperatura de la salida del aparato de secado por pulverización está entre 20°C y 60°C, preferiblemente de 30 a 60°C y más preferiblemente de 40 a 60°C. Para los propósitos de esta invención, la temperatura de la salida de la secadora de pulverización significa la temperatura del producto del polvo seco en la parte de recogida del polvo de la secadora de pulverización. Para la secadora de pulverización del tipo de flujo paralelo vertical, la temperatura de salida significa la temperatura (temperatura de los gases de escape) en la parte de escape de la misma.

En otras realizaciones de esta invención, la temperatura media del aire de entrada del aparato de secado por pulverización es menor de 100°C. En ciertas realizaciones, la temperatura media del aire de entrada del aparato de secado por pulverización está en el intervalo de 40°C a 99°C, más preferiblemente de 60°C a 99°C y lo más preferiblemente de 80°C a 99°C. Para los propósitos de la presente, la temperatura media del aire de entrada es un total de la suma de todas las corrientes de aire de entrada, p. ej., aire de entrada a la cámara principal y el aire de entrada al lecho o los lechos fluidos.

Como un rasgo particular de la invención en cuestión, es deseable que los parámetros de producción, incluyendo temperatura, presión y humedad, se controlen para alcanzar un punto de rocío en la entrada de aire en el intervalo de -10°C a 5°C. En realizaciones particulares, el punto de rocío en la entrada de aire del aparato de secado por pulverización es 5°C o menos, preferiblemente 0°C o menos, más preferiblemente es -5°C o menos y lo más preferiblemente -7,5°C o menos. Como se sabe en la técnica, la temperatura del punto de rocío es una función de la temperatura y el % de HR del aire y se puede determinar usando una carta o calculadora psicométrica. La temperatura del punto de rocío es importante ya que corresponde directamente a la cantidad real de agua en el aire en una base másica.

Una vez que la composición de sabor secada por pulverización se seca o se seca parcialmente en la secadora de pulverización, el polvo resultante se puede usar en la producción de un producto alimenticio, productos farmacéuticos, productos de consumo y similares. Alternativamente, realizaciones particulares presentan la etapa adicional de secar más la composición de sabor secada por pulverización en una cámara de lecho fluido unida a la salida de la secadora de pulverización. Según esto, ciertas realizaciones presentan el uso de una secadora de pulverización de lecho fluido integrada para producir la composición de sabor secada por pulverización en cuestión. Este secado secundario, p. ej., puede retirar adicionalmente disolvente atrapado, humedad residual y/o agua de hidratación molecular, para proporcionar una composición de partículas de polvo con un contenido de humedad significativamente inferior que es estable al almacenamiento, p. ej., durante períodos prolongados a temperaturas ambiente.

Según esta realización, la temperatura del aire que se suministra a la unidad de lecho fluido se mantiene a o por debajo de la temperatura de salida de la secadora de pulverización a fin de mantener la ventaja de la retención del sabor volátil. Así, la temperatura de entrada de la unidad de lecho fluido está entre 40°C y 99°C, preferiblemente de 50 a 95°C, y más preferiblemente de 60 a 90°C; y el punto de rocío en la entrada está en el intervalo de -10 a 5°C.

En algunas realizaciones, el lecho fluido tiene una sola zona. En otras realizaciones, la unidad de lecho fluido tiene una, dos, tres o más zonas, en donde cada zona tiene una temperatura y un caudal de aire diferentes. En ciertas realizaciones, la unidad de lecho fluido tiene tres zonas, variando cada una en temperatura en al menos 10°C. En realizaciones particulares, la unidad de lecho fluido tiene tres zonas, variando cada una en temperatura en de 10°C a 20°C. A modo de ilustración, el polvo seco procedente de una secadora de pulverización con una temperatura de salida de 60°C podría tener una primera zona de lecho fluido a 60°C, una segunda zona de lecho de 45°C y una tercera zona de 25°C.

El secado secundario puede continuar, p. ej., durante de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 1 hora, y lo más preferiblemente de aproximadamente 20 a 40 minutos hasta que la humedad residual se reduce hasta un nivel deseado. En realizaciones particulares, el secado secundario continúa hasta que la humedad residual de las partículas de polvo esté por debajo de 5 por ciento.

Según se usa en la presente, "seca", "secada" y "sustancialmente secada" abarca las composiciones con de aproximadamente 0% a aproximadamente 15% de agua. Preferiblemente, la composición en cuestión tendrá una actividad acuosa de 0,1 a 0,6, o más deseablemente de 0,2 a 0,5, y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,4, en donde dichos niveles de sequedad se pueden alcanzar con o sin secado secundario.

El secado también se puede producir en ausencia total o parcial de aire ambiental. A este respecto, el secado se puede producir en presencia de CO<sub>2</sub> u otros gases de secado (p. ej., nitrógeno). Según esto, el realizaciones particulares, el aire de la secadora de pulverización está parcialmente o totalmente compuesto por dióxido de carbono o nitrógeno. Según esta realización, dióxido de carbono o nitrógeno parcial está destinado a significar un nivel en el intervalo de 80-99% de dióxido de carbono y/o nitrógeno.

25 Una vez que la composición de sabor secada por pulverización alcanza el nivel de sequedad deseado, se puede usar en una variedad de productos de consumo, alimenticios o farmacéuticos. En particular, la composición de sabor secada por pulverización en cuestión encuentra aplicación en chicles, confituras, productos para el cuidado oral, bebidas, aperitivos, productos lácteos, sopas, salsas, condimentos, detergentes, suavizantes para tejidos y otros productos para el cuidado de tejidos, antitranspirantes, desodorantes, talco, arena para gatos, productos para el 30 cuidado y el peinado del cabello, productos para el cuidado personal, ambientadores, cereales, artículos horneados y limpiadores. En realizaciones específicas, la composición de sabor secada por pulverización en cuestión se usa para saborizar goma de mascar y bebidas. Adicionalmente, el polvo secado por pulverización se puede procesar adicionalmente mediante extrusión, revestimiento, aglomeración, combinación, compactación para impartir funcionalidad o ventajas adicionales. Aunque la invención en cuestión se describe en cuanto a la técnica de secado por pulverización, la invención en cuestión puede emplear otras técnicas o procedimientos de secado en los que el 35 uso de condiciones de baja humedad y temperatura dé como resultado una calidad de producto mejorada a través de la retención de materias volátiles.

Según se usan en la presente, todos los porcentajes son porcentaje en peso a menos que se apunte otra cosa, se entiende que I es litro, se entiende que kg es kilogramo y que g es gramo.

Se proporcionan los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo 1: Formulaciones para Polvos de Sabor Secos

Se efectuó una comparación entre fórmulas modificadas y fórmulas de control convencionales. Fórmulas de control y modificadas ejemplares de polvos de sabor secos se listan en la Tabla 2.

#### TABLA 2

| Componente  | Control | Modificada | Control | Modificada |
|---|---------|------------|---------|------------|
| Sabor a Naranja   | 20%     | 16%        |         |            |
| Sabor a Frutos Rojos  |         |            | 11%     | 16%        |
| Almidón Modificado  | 10%     | 8%         | 72%     | 8%         |
| Carbohidratos (p. ej., azúcar, jarabe de maíz, maltodextrina) | 70%     | 76%        | 17%     | 76%        |

Los polvos de control de produjeron mediante condiciones de procesamiento convencionales y los polvos modificados se produjeron mediante el procedimiento modificado en cuestión (Figura 5), según las condiciones listadas en la Tabla 3. En ambos casos, se usó una secadora de pulverización convencional sin un lecho fluido integrado.

50

5

20

40

TABLA 3

| Parámetro de Funcionamiento de la Secadora de Pulverización         | Estándar        | Modificada               |
|---|-----------------|--------------------------|
| Temperatura del aire de entrada (°C)                                | 170 - 210       | < 100                    |
| Humedad del aire de entrada (g de H <sub>2</sub> O/kg de aire seco) | 2 - 18          | 0 - 4                    |
| Temperatura del aire de salida (°C)                                 | 80 - 100        | 35 - 55                  |
| Humedad del aire de salida (g de H₂O/kg de aire seco)               | 45 - 55         | 10 - 20                  |
| Tipo de atomizador  | Disco Giratorio | Disco Giratorio o Tobera |

Todas las formulaciones corrían bien con mínimos problemas de acumulación, pegado u otros de la secadora de pulverización convencional.

#### 5 Ejemplo 2: Retención de Compuestos Volátiles en Formulación con Sabor a Naranja Modificada

Usando análisis de GC-FID (cromatografía de gases-detector de ionización a la llama), se determinó el perfil de materias volátiles de las formulaciones con sabor a naranja del Ejemplo 1. Este análisis indicaba que la retención de materiales volátiles específicos para el polvo modificado en comparación con el nivel en la emulsión era aproximadamente 72%, 75% y 52% para propionato de etilo, butirato de etilo y acetaldehído, respectivamente. La Tabla 4 indicaba la relación de materias volátiles retenidas en el polvo modificado en comparación con el polvo de control. Las pruebas sensoriales mostraban una ventaja del polvo modificado sobre el polvo de control en una solución de cata para bebida (sabor global y aroma a naranja significativamente mayores; Figura 1) y en goma de mascar (intensidad del sabor a naranja significativamente mayor a los intervalos de 30 y 60 segundos; Figura 2).

15 TABLA 4

10

20

25

30

| Sabor a Naranja | Propionato de Etilo | Butirato de Etilo | Acetaldehído |
|-----------------|---------------------|-------------------|--------------|
| Modificado      | 2,3                 | 1,6               | 1,8          |
| Control         | 1,0                 | 1,0               | 1,0          |

## Ejemplo 3: Retención de Compuestos Volátiles en Formulación con Sabor a Frutos del Bosque Modificada

Usando análisis de GC-FID, se determinó el perfil de materias volátiles de las formulaciones con sabor a frutos del bosque del Ejemplo 1. Este análisis indicaba que la retención de materiales volátiles específicos para el polvo modificado en comparación con el nivel en la emulsión era aproximadamente 24%, 35% y 87% para sulfuro de dimetilo, acetato de etilo y butirato de etilo, respectivamente. La Tabla 5 indicaba la relación de materias volátiles retenidas en el polvo modificado en comparación con el polvo de control. Las pruebas sensoriales mostraban una ventaja del polvo modificado sobre el polvo de control en una solución de cata para bebida (aroma y sabor a frutos del bosque significativamente mayores, entre otros; Figura 3) y en goma de mascar (intensidad del sabor a frutos del bosque significativamente mayor a los intervalos de 30 y 60 segundos; Figura 4).

TABLA 5

| Sabor a Frutos del Bosque | Sulfuro de Dimetilo | Acetato de Etilo | Butirato de Etilo |
|---------------------------|---------------------|------------------|-------------------|
| Modificado                | 12,7                | 13,4             | 4,5               |
| Control                   | 1,0                 | 1,0              | 1,0               |

Ejemplo 4: Efectos de las Temperaturas de Procesamiento de la Secadora

Para determinar el efecto de las temperaturas de procesamiento de la secadora sobre las propiedades físicas y la calidad del sabor de un sabor cítrico, se utilizaron diferentes temperaturas de entrada y salida de la secadora de pulverización. El contenido de compuestos volátiles resultante y la intensidad del sabor y el aroma según se determinan por un experto se presentan en la Tabla 6.

TABLA 6

| Temperatura de entrada/salida (°C) | Actividad acuosa | Contenido de<br>Acetaldehído (% del<br>Nominal) | Puntuación de la<br>Intensidad del Sabor | Puntuación de la<br>Intensidad del Aroma |
|------------------------------------|------------------|---|--|--|
| 190/90                             | 0.16             | 37  | 1  | 1  |
| 93/45                              | 0.27             | 42  | 2*                                       | 2*                                       |

<sup>\*2 =</sup> superior.

Además de los resultados anteriores, ambas composiciones secadas por pulverización exhibían propiedades de fluencia libre después de 7 semanas a 40°C en un recipiente cerrado. Estos resultados indican que una temperatura de entrada del aire por debajo de 100°C reduce la pérdida de compuestos de sabor volátiles, proporciona una intensidad sensorial mejorada, mientras que mantiene una actividad acuosa del producto a un nivel que evita el agrietamiento cuando se expone a temperaturas por encima de la ambiente.

#### 10 Ejemplo 5: Estabilidad de Sabores a Frutas y Menta en Goma de Mascar

Se evaluó la estabilidad de sabores a manzana y menta en goma de mascar. Las composiciones de sabor se secaron por pulverización según el presente método, se formularon con extracto de quillay o extracto de arbusto del jabón y se incorporaron en goma de mascar. La estabilidad del sabor se evaluó por un jurado de expertos después del almacenamiento a 32°C durante 2 o 12 semanas o 21°C durante 12 semanas. Los resultados de chicle con sabor a manzana prototípico, en comparación con un control, se presentan en la Tabla 7 y la Figura 6. Las muestras de control eran sabores secados por pulverización procesados usando condiciones de secado convencionales.

TABLA 7

|                            | Estabilid | lad del Sabor F | Prototípico | Estabilidad del Sabor de Control |            |            |
|----------------------------|-----------|-----------------|-------------|----------------------------------|------------|------------|
| Chicle con Sabor a Manzana | 32°C      |                 | 21°C        | 32°C                             |            | 21°C       |
|                            | 2 semanas | 12 semanas      | 12 semanas  | 2 semanas                        | 12 semanas | 12 semanas |
| Caramelo de Plátano        | 4,5       | 4,5             | 4           | 4                                | 2          | 3          |
| Manzana Verde              | 5,5       | 4               | 4,5         | 3                                | 2          | 3          |
| Éster Maduro               | 6         | 5               | 5,5         | 4                                | 3          | 4          |
| Dulce                      | n.d.      | 6               | 6           | n.d.                             | 5          | 5          |
| Agrio                      | n.d.      | 4               | 4           | n.d.                             | 3          | 3,5        |
| Salivante                  | n.d.      | 4               | 5           | n.d.                             | 3          | 4          |
| Astringente                | n.d.      | 3               | 3           | n.d.                             | 2,5        | 3          |

Escala: escala de 10 puntos (10=la más alta). Jurado de expertos de cuatro catadores. n.d.= no determinado.

El análisis presentado en la Tabla 7 indica que el sabor a manzana producido por el método en cuestión era tan estable como una composición secada por pulverización convencional a 21°C (12 semanas) o 32°C (12 semanas). Sin embargo, el impacto del sabor a manzana producido por el método en cuestión era más fuerte después del almacenamiento a 32°C durante 12 semanas que el de la composición secada por pulverización convencional almacenada a 21°C durante 12 semanas.

Los resultados de un chicle con sabor a menta prototípico, en comparación con un control, se presentan en la Tabla 8.

20

25

15

TABLA 8

| =                        |           |                 |            |                                  |            |            |
|--------------------------|-----------|-----------------|------------|----------------------------------|------------|------------|
|                          | Estabilio | dad del Sabor P | rototípico | Estabilidad del Sabor de Control |            |            |
| Chicle con sabor a Menta | 32°C      |                 | 21°C       | 32°C                             |            | 21°C       |
|                          | 2 semanas | 12 semanas      | 12 semanas | 2 semanas                        | 12 semanas | 12 semanas |
| Menta Piperita           | 6         | 4.5             | 5.5        | 4.5                              | 3          | 3.5        |
| Mentol                   | 5.5       | 4.5             | 5.5        | 5.5                              | 3          | 3.5        |
| Cremoso Dulce            | 5         | 4               | 4.5        | 4.5                              | 3.5        | 3.5        |
| Dulce                    | n.d.      | 6.5             | 7          | n.d.                             | 6          | 7          |
| Amargo                   | n.d.      | 1               | 1          | n.d.                             | 1          | 1          |
| Astringente              | n.d.      | 1               | 1          | n.d.                             | 1          | 1          |
| Regusto (plástico)       | n.d.      | 0               | 0          | n.d.                             | 1          | 3          |

Escala: escala de 10 puntos (10=la más alta). Cuatro catadores. n.d.= no determinado.

El análisis presentado en la Tabla 8 indica que el sabor a menta producido por el método en cuestión era tan estable como una composición secada por pulverización convencional a 21°C (12 semanas) o 32°C (12 semanas). Sin embargo, el impacto del sabor a menta producido por el método en cuestión era más fuerte después del almacenamiento a 32°C durante 12 semanas que el de la composición secada por pulverización convencional almacenada a 21°C durante 12 semanas.

En general, los resultados de este análisis indicaban que los atributos sensoriales deseables de sabores a manzana y menta se mantenían mejor en la goma de mascar usando el sabor prototípico a lo largo de 12 semanas a 32°C.

#### Ejemplo 6: Estabilidad del Sabor a Frambuesa en Mezcla para Bebida Refrescante en Polvo

Se evaluó el sabor a frambuesa en bebida refrescante en polvo. Una composición con sabor a frambuesa se secó por pulverización según el método en cuestión, se incorporó en una mezcla para bebida refrescante en polvo, y la estabilidad del sabor se evaluó mediante un jurado de expertos después del almacenamiento durante 8 semanas a 38°C. Los resultados de la mezcla para bebida refrescante en polvo que contiene la composición de sabor secada por pulverización en cuestión, en comparación con un control, se presentan en la Tabla 9. La muestra de control era un sabor seco por pulverización procesado usando condiciones de secado convencionales.

TABLA 9

| TABLETO   |                         |   |  |  |  |  |  |
|-----------|-------------------------|---|--|--|--|--|--|
| Muestra   | Grado de<br>Diferencia* | Descripción   |  |  |  |  |  |
| Prototipo | 9                       | Sin regustos presentes. Atributos de sabor similares a la referencia refrigerada.                         |  |  |  |  |  |
| Control   | 7                       | Carente de plenitud, dulzor, pérdida de impacto y jugosidad en comparación con la referencia refrigerada. |  |  |  |  |  |

<sup>\*</sup>Escala: 1-3: diferencia muy grande, regustos presentes; 10: no diferente de la referencia refrigerada.

Este análisis indicaba que después de 8 semanas de almacenamiento acelerado, el prototipo de frambuesa mantenía la calidad del sabor.

## Ejemplo 7: Evaluación de Caldos Sabrosos

10

15

20

30

Composiciones de sabor, preparadas según el método en cuestión, se incorporaron en caldos sabrosos y los atributos de los caldos fueron determinados por un jurado de consumidores. Los atributos de los caldos prototípicos, en comparación con un control, se presentan en la Tabla 10. Los caldos de control se prepararon a partir de sabores secos por pulverización procesados usando condiciones de secado convencional.

## TABLA10

| Tipo de<br>Sabor | % de Preferencia para el<br>Prototipo* | Atributos** Prototipo frente al Control  |
|------------------|--|--|
| Pollo            | 77 (N=65, p=0,0001)                    | Más sabor a carne blanca, más fresco, más equilibrado, sabor más rotundo, más aroma global |
| Ternera          | 59 (N=63, p=0,17)                      | Más aroma global, sabor más tostado, sabor más enérgico, sabor más memorizable             |

<sup>\*</sup>La comparación por pares forzaba la prueba de preferencia de elección entre usuarios de categorías.

5 \*\*Significativamente diferente a más de o igual a 90% de intervalo de confianza.

Los datos de los consumidores mostraban una preferencia estadísticamente significativa para los sabores prototípicos. Esto es apoyado adicionalmente por los atributos seleccionados por los consumidores para describir la calidad del sabor de los prototipos.

# 10 Ejemplo 8: Estabilidad Sensorial de Polvos Puros en un Envase con Altas Propiedades de Barrera

La estabilidad de diversos prototipos de sabor en un envase con altas propiedades de barrera (FRESHTEK) se determinó después del almacenamiento durante 6, 12 o 18 semanas a 40°C. Los atributos de los polvos prototípicos se presentan en la Tabla 11.

15 TABLA 11

|                              | Descripción* |   |   |  |  |  |
|------------------------------|--------------|---|---|--|--|--|
| Prototipo                    | 6<br>semanas | 12 semanas  | 18 semanas  |  |  |  |
| Melocotón 11-71              | Aceptable    | Aceptable   | Aceptable   |  |  |  |
| Manzana 11-58                | Aceptable    | Aceptable<br>Regustos ligeros   | Límite<br>Regustos ligeros, notablemente más<br>débil que la referencia   |  |  |  |
| Naranja Valenciana<br>11-299 | Aceptable    | Aceptable<br>Sin notas oxidadas   | Aceptable<br>Sin notas oxidadas   |  |  |  |
| Lims 11-331                  | Aceptable    | Aceptable<br>Sin notas oxidadas, ligeramente más<br>débil que la referencia | Límite<br>Sin notas oxidadas, notablemente más<br>débil que la referencia |  |  |  |
| Limón Brasileño 11-<br>315   | Aceptable    | Aceptable<br>Sin notas oxidadas   | Aceptable<br>Sin notas oxidadas   |  |  |  |

<sup>\*</sup>Evaluación por jurado de expertos, la muestra de referencia se mantuvo congelada durante el estudio de almacenamiento.

#### REIVINDICACIONES

- 1. Un método para producir una composición de sabor secada por pulverización estable, comprendiendo el método:
- preparar una emulsión a partir de una composición de sabor que comprende un sabor que contiene compuestos volátiles; un disolvente; un material portador; y un emulsionante o tensioactivo, en donde el sabor y el material portador comprenden entre 40% y 70% en peso de la emulsión,
  - secar por pulverización la emulsión en una secadora de pulverización que tiene una temperatura de entrada de menos de 100°C y un punto de rocío de entrada de -10°C a 5°C, en donde los compuestos volátiles están presentes en la composición de sabor secada por pulverización en una cantidad que es al menos 20% de los compuestos volátiles originalmente contenidos en el sabor, y en donde la composición de sabor secada por pulverización comprende además entre 0.2% y 0.5% de extracto de quillay como un emulsionante.
- 2. El método según la reivindicación 1, en el que la composición de sabor secada por pulverización se seca adicionalmente en una cámara de lecho fluido unida a la salida de la secadora de pulverización, en donde la temperatura del aire de la unidad de lecho fluido está en o por debajo de la temperatura de salida de la secadora de pulverización.
- 3. El método según la reivindicación 1, en el que los compuestos volátiles son acetaldehídos, sulfuros de dimetilo, acetatos de etilo, propionatos de etilo, butiratos de metilo o butiratos de etilo.
  - 4. El método según la reivindicación 1, en el que los compuestos volátiles tienen un punto de ebullición de menos de 200°C, menos de 100°C o menos de 60°C.
- 5. El método según la reivindicación 1, en el que el disolvente es un disolvente volátil; en donde, opcionalmente, el disolvente volátil se selecciona de etanol, acetato de etilo, acetona, triglicéridos, aceites vegetales, grasas animales y triacetina.
- 6. El método según la reivindicación 1, en el que los compuestos volátiles están presentes en la emulsión en una cantidad que es al menos 80% de los compuestos volátiles originalmente contenidos en el sabor.
  - 7. El método según la reivindicación 1, en el que la emulsión contiene entre 55% y 65% de sabor y/o portador.
- 8. El método según la reivindicación 1, en el que el aire de la secadora de pulverización es parcialmente o totalmente nitrógeno o dióxido de carbono.
  - 9. El método según la reivindicación 1, en el que la temperatura de entrada del aire está en el intervalo de 40°C a 99°C.
- 40 10. El método según la reivindicación 1, en el que la actividad acuosa de la composición está en el intervalo de 0,1 a
- 11. El método para producir una composición de sabor secada por pulverización según la reivindicación 1, que proporciona un sabor de alta intensidad, comprendiendo además el método incorporar el sabor de alta intensidad en chicles, confituras, productos para el cuidado oral, bebidas, aperitivos, productos lácteos, sopas, salsas, condimentos, detergentes, suavizantes para tejidos y otros productos para el cuidado de tejidos, antitranspirantes, desodorantes, talco, arena para gatos, productos para el cuidado y el peinado del cabello, productos para el cuidado personal, ambientadores, cereales, artículos horneados o limpiadores.
- 50 12. El método según la reivindicación 11, que comprende incorporar el sabor de alta intensidad en una goma de mascar o una bebida.
  - 13. El método según la reivindicación 1 u 11, en el que el componente activo en el extracto de quillay es una saponina.

55

10

# 

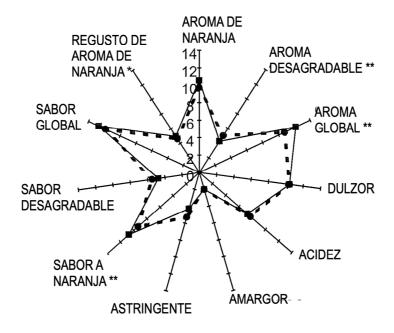
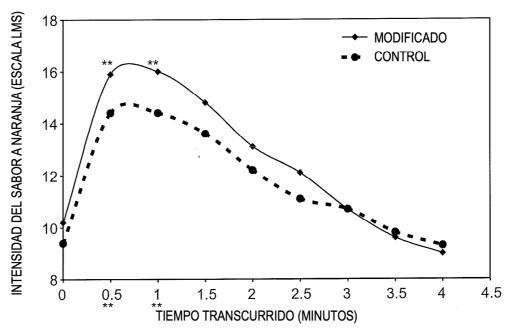


FIG. 1



\*\*SIGNIFICATIVAMENTE DIFERENTE A P = 0,05 A ESTOS TIEMPOS TRANSCURRIDOS

FIG. 2

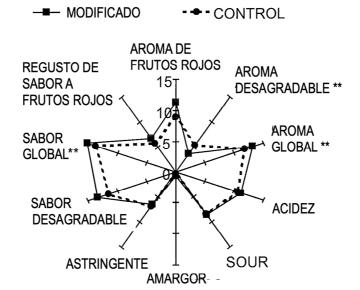
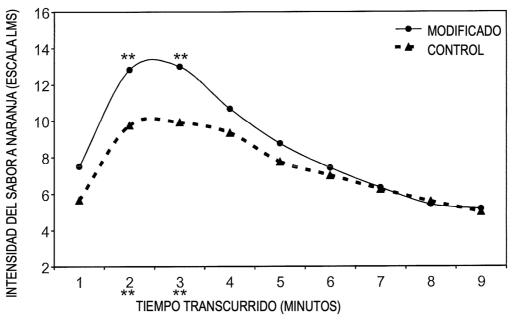


FIG. 3



\*\*SIGNIFICATIVAMENTE DIFERENTE A P = 0,05 A ESTOS TIEMPOS TRANSCURRIDOS

FIG. 4

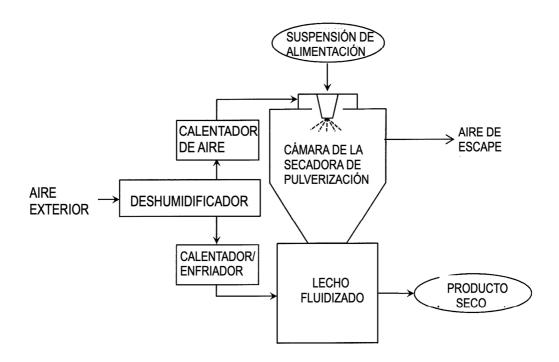


FIG. 5