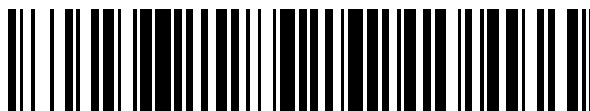


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 003**

51 Int. Cl.:

C08B 30/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2013 PCT/NL2013/050668**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO14042537**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2013 E 13766407 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 2895514**

54 Título: **Almidón modificado hidrotérmicamente**

30 Prioridad:

14.09.2012 EP 12184454

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

17.11.2020

73 Titular/es:

**STICHTING WAGENINGEN RESEARCH (100.0%)
Droevendaalsesteeg 4
6708 PB Wageningen, NL**

72 Inventor/es:

**ESSERS, MAURICE KAREL HUBERTINA;
TIMMERMANS, JOHANNES WILHELMUS;
JETTEN, JAN MATTHIJS;
SLAGHEK, THEODOOR MAXIMILIAAN;
OUDHUIS, ALIDA ANNA CATHARINA MARIA y
NAGTEGAAL, RICARDO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 794 003 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Almidón modificado hidrotérmicamente

5 La invención se refiere a la producción de almidón modificado hidrotérmicamente, que es un almidón que tiene un comportamiento de viscosidad estable como resultado de un tratamiento térmico. Tales almidones modificados hidrotérmicamente encuentran uso en aplicaciones alimentarias.

Antecedentes

10 El almidón se usa ampliamente en la industria alimentaria, no solo por su contenido energético (carbohidratos), sino también como un agente espesante o emulsionante. Sin embargo, los almidones nativos requieren tratamiento previo para tener el espesamiento requerido y propiedades similares *in situ*. Almidones modificados por reticulación química, tal como la reticulación de fosfato tienen las propiedades *in situ* requeridas, tales como resistencia al cizallamiento, al ácido y al calor. Sin embargo, la modificación química es menos conveniente en aplicaciones alimentarias, aunque algunas modificaciones químicas se consideran seguras.

15 El documento US 6.221.420 describe un almidón inhibido térmicamente, es decir, un almidón modificado hidrotérmicamente que se inhibe de volver a su estado nativo. El producto se obtiene deshidratando el almidón a un nivel de agua inferior al 1 % a una temperatura entre 100 y 125°C, seguido de tratamiento térmico del almidón seco a aproximadamente 140°C, en un lecho fluidizado. El documento US 2001/0017133 describe un procedimiento similar en el que el almidón también se deshidrata a menos de 125°C antes de que se inicie el procedimiento de inhibición (a 160°C).

20 Existe la necesidad de proporcionar procedimientos para producir almidones modificados hidrotermalmente con una estabilidad de la viscosidad mejorada y que sean más económicos, especialmente en lo que respecta a los requisitos del equipo.

Descripción de la invención

25 Según la invención, se encontró que un procedimiento para producir almidón inhibido térmicamente, calentando un almidón alcalino a temperaturas de, p. ej., entre 140 y 190°C, se puede mejorar en términos de viscosidad y estabilidad de la viscosidad asegurando que el procedimiento de inhibición, que se cree que se lleva a cabo mediante la reticulación dentro de las moléculas de almidón, se ha iniciado y progresado en cierta medida en presencia de suficiente agua, es decir, más del 1 % de una base de agua en peso.

30 Así, el procedimiento de inhibición térmica del almidón, cuando se lleva a cabo en presencia de 2-22 % en peso de agua, con control de humedad y con control de pH, hasta una viscosidad constante, resulta en un producto visco-estable adecuado, p. ej., como espesante o emulsionante. El procedimiento puede realizarse en un equipo relativamente simple, que no requiere lechos fluidizados o similares. Además, el uso de aditivos tales como tensoactivos durante el tratamiento térmico no es necesario y, preferiblemente, se evita.

De este modo, la invención se refiere a un procedimiento para producir almidón inhibido térmicamente que comprende las etapas de:

35 (i) suministro de almidón alcalino que tiene un pH inicial, cuando se mide en una dispersión acuosa al 20 % (p/v), entre 9,1 y 11,2;

(ii) ajuste del contenido de agua del almidón entre el 2 y el 22 % en peso;

40 (iii) calentamiento del almidón que tiene el contenido de agua ajustado entre 130 y 190°C mientras se mantiene el contenido de agua del almidón por encima de un nivel del 1 % en peso durante un tiempo suficiente y a una presión suficiente para que se inicie la inhibición del almidón, para formar ácidos carboxílicos, comprendiendo dichos ácidos carboxílicos preferiblemente al menos ácido fórmico, antes de que el pH se sitúe por debajo de 9;

(iv) continuación del calentamiento del almidón entre 130 y 190°C hasta que se logre la estabilidad de la viscosidad;

45 (v) enfriamiento y, opcionalmente, procesamiento adicional del almidón.

El almidón que se utilizará en el procedimiento de la invención puede ser cualquier tipo común de almidón, incluido maíz, patata, tapioca, arroz, trigo, etc. El almidón puede contener al menos, p. ej., un 70 % (p/p) de amilopectina.

50 Una característica importante del procedimiento de la invención es el control del contenido de agua y el pH durante el tratamiento térmico. Se permite que el almidón reaccione con agua en condiciones alcalinas a alta temperatura durante un tiempo suficiente para iniciar el procedimiento de inhibición (reticulación), mientras se evita la despolimerización. Sin desear limitarse a una teoría específica, los inventores creen que el inicio de la reticulación resulta en la producción

de restos ácidos, que pueden resultar en un descenso del pH. Esta iniciación debería ocurrir en condiciones alcalinas para prevenir o reducir los procedimientos de degradación catalizados por ácido.

5 Por lo tanto, el procedimiento de inhibición térmica debe llevarse a cabo en condiciones tales que el contenido de agua del almidón, durante el tratamiento térmico, permanezca por encima del 1 % en peso durante un período de tiempo suficiente para permitir que se inicie la inhibición (química), p. ej., por la formación de reticulaciones.

Las condiciones y otras características para el control de humedad requerido incluyen lo siguiente:

- un contenido de agua inicial, al comienzo del tratamiento térmico, es decir, cuando el almidón ha alcanzado la temperatura mínima del procedimiento de inhibición, de 130°C o mejor 140°C, que es al menos el 2 % en peso, o más bien al menos el 3 % en peso, preferiblemente al menos el 4 % en peso;
- 10 – un control del nivel de agua durante la primera fase del tratamiento térmico, dependiendo del equipo elegido (eliminación forzada de vapor de agua o no), en particular, mediante la aplicación de una presión de al menos 0,05 bares y como máximo 0,5 bares;
- control de pH como se desarrolla adicionalmente a continuación;
- 15 – control de temperatura, especialmente durante la primera fase del tratamiento térmico, es decir, por debajo de 190°C, preferiblemente por debajo de 180°C.

El control de la humedad se puede controlar mediante:

- el punto de inicio del gel del almidón, que disminuye al menos 0,5°C;
- formación de ácidos, en particular ácido fórmico.

20 Para tener un contenido de agua suficiente (actividad del agua), el contenido de agua del almidón al introducirse en el procedimiento de tratamiento térmico (etapa ii anterior), es decir, cuando está por encima de 140°C, es al menos del 2 % (p/p) y, si es necesario, se ajusta a tales niveles. Preferiblemente, el contenido de agua en la etapa (ii) es al menos del 3 %, más preferiblemente, al menos del 4 %, lo más preferiblemente, al menos del 5 % (p/p). Los contenidos de agua superiores al 22 % (p/p) no contribuyen significativamente a la mejora de la viscosidad y la estabilidad de la viscosidad. Preferiblemente, el contenido de agua es del 15 % o menos, lo más preferiblemente del 12 o menos, o
25 incluso del 10 % o menos (p/p).

El tratamiento térmico se realiza a una temperatura entre 130 y 190°C. La temperatura mínima es preferiblemente al menos 140°C, lo más preferiblemente al menos 150°C. El máximo preferiblemente no es superior a 180°C, lo más preferiblemente 170°C o inferior.

30 El inicio de la inhibición del almidón en la etapa (iii) puede controlarse mediante el punto de inicio del gel del almidón, es decir, la temperatura a la que el almidón comienza a gelificarse o el punto de cruce del módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento. Esto puede determinarse mediante procedimientos y medios comúnmente conocidos, p. ej., mediante el uso de un visco-amilógrafo. El punto de gel del almidón tratado en la etapa (iii) se determina mediante el uso de uno de tales medios y procedimientos y debe ser significativo usando la amilografía existente, preferiblemente al menos 0,5°C más bajo, preferiblemente al menos 0,6°C, más preferiblemente al menos 0,7°C, lo más
35 preferiblemente al menos 1°C más bajo que el punto de gel del mismo almidón (pero no haber sido tratado según la etapa (iii), es decir, en forma nativa) usando los mismos medios y procedimientos, usando las mismas condiciones (pH, contenido de agua, presión, etc.). La evaluación del punto de gel puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante el uso de un viscógrafo, donde los ajustes presentados para el llamado "ácido Brabender" y "neutro Brabender" en la sección experimental podrían usarse como guía.

40 El inicio de la inhibición del almidón en la etapa (iii) realiza la formación de ácidos carboxílicos en la etapa inicial del tratamiento térmico. Particularmente, el ácido fórmico puede usarse como marcador para la formación suficiente de ácido. La cantidad de ácido fórmico se puede evidenciar, p. ej., la cromatografía líquida, en particular HPLC, en la que un pico significativo para ácido fórmico, que puede estar en el intervalo de ppm, es indicativo de un grado de iniciación suficiente, es decir, la finalización de la etapa (iii). La figura 2 muestra que es fácil para el experto en la técnica controlar
45 la temperatura y la presión en función del tiempo, controlar para ajustar el pH a 9 o más con el fin de lograr la formación de ácido carboxílico. En una realización preferida, la etapa de calentamiento (iii) implica mantener el contenido de agua por encima de los niveles deseados durante un tiempo suficiente y una presión suficiente para que se inicie la inhibición del almidón y la formación de cantidades detectables de ácidos carboxílicos, preferiblemente ácido fórmico, mediante el uso de PLC. Más preferiblemente, la cantidad de ácido carboxílico, preferiblemente ácido fórmico, formada
50 en la imitación de la inhibición del almidón en la etapa (iii), como, por ejemplo, medida con PLC, es al menos 1 ppm, más preferiblemente al menos 2 ppm, más preferiblemente al menos 3 ppm, incluso más preferiblemente al menos 5 ppm.

El inicio de la inhibición del almidón en la etapa (iii) también se puede controlar con el uso del pH. Se permite que el pH disminuya en un grado limitado durante la fase inicial del tratamiento térmico, es decir, antes de que el nivel del agua haya disminuido al 1 % en peso, preferiblemente antes de que el nivel del agua haya disminuido al 2 % en peso, o mejor, antes de que el nivel del agua haya disminuido al 3 % en peso. Preferiblemente, el descenso del pH no es inferior a 9,0, más preferiblemente no es inferior a 9,1, lo más preferiblemente no es inferior a 9,2, mientras que puede ser de 0,5 unidades o incluso de 0,7 unidades dependiendo del pH inicial. El pH al comienzo del tratamiento térmico está preferiblemente entre 9,5 y 11, más preferiblemente entre 9,5 y 10,5, más preferiblemente entre 9,8 y 10,4. Se encontró que dentro de este intervalo se forman suficientes ácidos carboxílicos.

La duración del tratamiento térmico depende de las condiciones y el equipo del tratamiento. El tratamiento total, es decir, las etapas (iii) y (iv), puede variar de unos pocos minutos a varias horas, por ejemplo de 15 minutos a 8 horas, preferiblemente de 30 minutos a 6 horas, lo más preferiblemente de 1 a 3 horas. Por ejemplo, a una temperatura de 140°C, el tiempo mínimo para la etapa (iii), es decir, hasta que haya tenido lugar un inicio suficiente de la reacción de inhibición, será de 1 hora, preferiblemente al menos 1,5 h, mientras que a 160° puede ser 30 minutos, más preferiblemente al menos 45 minutos. Las etapas (ii) y (iv) pueden realizarse a diferentes temperaturas o en otras condiciones diferentes tales como la presión, pero preferiblemente las etapas (iii) y (iv) se realizan sin interrupción o cambio de condiciones.

El tratamiento térmico en la etapa (iv) se continúa hasta que se ha logrado la estabilidad de la viscosidad, en particular en combinación con un alto pico de viscosidad y viscosidad de retroceso. La estabilidad de la viscosidad es indicativa del grado de inhibición requerido (reticulación). La estabilidad de la viscosidad se define según la invención como una viscosidad que, cuando se mide a 95°C, tiene una descomposición de la viscosidad después de un tiempo de retención de 10 minutos a 95°C, dividida por la viscosidad inicial a 95°C y multiplicada por 100, que es sustancialmente cero %, es decir, que disminuye en menos del 5 %, más preferiblemente menos del 1 %, incluso más preferiblemente menos del 0,5 %, lo más preferiblemente alrededor del 0 % al mantenerla a 95°C durante 10 minutos. Aunque las condiciones anteriores son estándar para el maíz o el almidón de maíz, para el almidón de patata la viscosidad se define preferiblemente como una viscosidad que, cuando se mide a 90°C, tiene una descomposición de la viscosidad después de un tiempo de retención de 5 minutos a 90°C, dividida por la viscosidad inicial a 90°C y multiplicada por 100, que es sustancialmente cero %, es decir, que disminuye en menos del 5 %, más preferiblemente menos del 1 %, lo más preferiblemente alrededor del 0 % al mantenerla a 90°C durante 5 minutos.

Hasta ahora, la técnica anterior no ha nivelado una combinación de estabilidad de la viscosidad y propiedades de viscosidad, especialmente el nivel de viscosidad durante la fase de retención, de almidón químicamente reticulado (por ejemplo, modificado por trimetafosfato de sodio (SMTP) o POCl_3) para almidón no reticulado químicamente (es decir, nativo). El almidón reticulado químicamente tiene la capacidad de ser visco-estable, durante la fase de retención después de pegar el almidón, a niveles de viscosidad más altos, comparables al nivel de la viscosidad máxima del almidón nativo. El procedimiento de la invención permite igualar estas características pero convenientemente sin la necesidad de reticuladores químicos.

Se prefiere que el pH final durante la etapa (iv) no disminuya por debajo de 7, más preferiblemente en el intervalo de 7,1-8, más preferiblemente no por debajo de 7,2, incluso más preferiblemente está en el intervalo de 7,2-7,8, más particularmente 7,5-7,8 al final de la reacción.

En una realización preferida, el tratamiento térmico de las etapas (iii) y (iv) implica un tiempo de calentamiento total de al menos 0,5 h, en particular al menos 1 h, más preferiblemente entre 1 y 4 horas, más preferiblemente 1-3 horas. En una realización, el tratamiento térmico de las etapas (iii) y (iv) requiere más de 2 horas.

Se encontró que era ventajoso si al menos la primera parte del tratamiento térmico se lleva a cabo con la eliminación activa del vapor de agua. Esto se puede lograr mediante el uso de un reactor que tenga una circulación forzada, por ejemplo mediante el uso de un soplador de aire, o mediante el uso de presiones subatmosféricas, p. ej., por debajo de 0,5 bares, más preferiblemente por debajo de 0,4 bares (vacío). Sin embargo, no se desea un vacío excesivamente bajo, ya que requiere tiempos de tratamiento muy largos y conlleva el riesgo de un contenido de agua demasiado bajo en las primeras etapas del tratamiento térmico. Preferiblemente, se mantiene una presión de al menos 0,05 bares, preferiblemente al menos 0,1 bares, preferiblemente al menos 0,2 bares, más preferiblemente al menos 0,3 bares en las condiciones de calentamiento de la etapa (iii) (preferiblemente entre 140 y 180°C). Una realización alternativa implica el uso de vapor sobrecalentado para el tratamiento térmico del almidón.

El procedimiento de la invención resulta en un almidón inhibido térmicamente que tiene una viscosidad aumentada y estable en comparación con el almidón nativo, como resultado de la reticulación del almidón. La viscosidad durante la fase de retención puede ser al menos del 80 %, más preferiblemente al menos del 90 %, especialmente al menos del 95 %, más particularmente al menos del 100 % de la viscosidad máxima del almidón nativo correspondiente. La viscosidad final puede ser incluso mayor que la viscosidad inicial, p. ej., del 105 % o incluso del 110 % de la viscosidad inicial o superior. En términos absolutos, la viscosidad, medida mediante el uso de un visco-amilógrafo Brabender al 5,8 % en peso de almidón (para almidón de maíz) en agua a 35°C es de al menos 450 mPas, preferiblemente de al menos 500 mPas.

Después del tratamiento térmico (etapas (iii) y (iv)), el procedimiento de la invención puede comprender además una etapa (v) de lavado y secado del almidón tratado térmicamente. Otros tratamientos posteriores pueden incluir el ajuste del pH o el mezclado con otros ingredientes.

5 El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo en un equipo convencional, relativamente económico, tal como un dextrinizador, horno, secador de placas, mezclador Loedige o reactor de paletas, preferiblemente en combinación con medios de eliminación de agua, tales como un soplador o un dispositivo de vacío. Por lo tanto, no se prefiere el uso de equipos más complejos tales como los reactores de lecho fluidizado.

10 Los almidones modificados hidrotérmicamente (o inhibidos, o moderadamente reticulados) pueden usarse adecuadamente en aplicaciones en las que se requiere una viscosidad aumentada y estable. Por lo tanto, el almidón se puede usar como espesante o para proporcionar una textura pulposa a los productos alimenticios. Los almidones se pueden usar en sopas, jugos, salsas, relleno de frutas, budines, alimentos para bebés y alimentos fritos. Los almidones producidos según la invención tienen la ventaja importante de no ser modificados químicamente y, por lo tanto, tener una aceptabilidad más amplia, tanto legal como en la aceptación del consumidor.

15 La invención se refiere también al uso de los almidones tratados hidrotérmicamente como se describe en la presente memoria como un aditivo alimentario, tal como espesantes y estabilizadores, p. ej., a niveles de entre el 0,1 y el 5 % en peso sobre la base del peso seco total del producto alimenticio particular. Tales productos alimenticios que contienen los almidones tratados como se definen en la presente memoria, también son una realización de la invención.

En resumen, se puede obtener un almidón visco-estable con un alto nivel de viscosidad en las siguientes condiciones:

20 La deshidratación tiene lugar a temperaturas entre 140 y 190°C;

- La deshidratación se mejora mediante el uso de equipos capaces de eliminar el agua (preferiblemente un sistema de vacío);
- La inhibición (después de alcanzar una etapa sustancialmente anhidra) debe tener lugar preferiblemente entre 140 y 180°C; más preferiblemente alrededor de 160°C;

25 – El pH inicial está entre 9,1 y 11,2, y el descenso de pH debe controlarse para permitir que se formen suficientes ácidos carboxílicos;

- La deshidratación de un almidón alcalino con un nivel de humedad (entre el 2-22 %) tiene lugar de tal manera que se forman ácidos carboxílicos y se reduce el punto de inicio del gel, antes de que el contenido de agua disminuya al 1 % en peso.

30 Esto se ilustra adicionalmente con los ejemplos a continuación.

Ejemplos

Materiales:

El almidón de maíz ceroso fue suministrado por Ingredion

El almidón de patata ceroso fue suministrado por AVEBE

35 Disolución de NaOH 0,1 N (Aldrich)

Equipo:

- Brabender micro-amilógrafo universal (MVAG) modelo 803222 suministrado por Brabender GmbH & Co.KG en Duisburg, Alemania

- Balance infrarrojo Mettler

40 – Rotavapor (Heidolph)

- Horno de convección (Memmert)

Métodos y procedimientos analíticos:

Preparación de almidón alcalino.

45 El almidón se suspendió en agua (100 g de almidón en 400 ml de agua) bajo agitación constante con un agitador magnético. Se usó una disolución de NaOH (0,1 mol/L) para ajustar el pH al nivel requerido en 15 minutos. Después de 1 h de agitación, se midió de nuevo el pH y se ajustó, si fuera necesario. La suspensión se filtró a continuación a

través de un filtro de papel (Whatman N.º 4., Whatman International, Inglaterra). La masa de almidón se secó durante la noche a 60°C en un horno de convección (Memmert, Alemania). La masa seca se molió usando un molinillo de café (Tipo F203, Krups, Alemania). El almidón resultante se reacondicionó posteriormente al contenido de agua deseado a temperatura estándar (2, 5 y 10 % de contenido de agua).

5 Inhibición

La inhibición en los ejemplos se logró mediante rotavapor o condiciones de horno:

Procedimiento 1:

10 Se colocaron 25 gramos de almidón en un matraz de evaporación de vidrio que se conectó a un condensador y una bomba de vacío. El matraz se sumergió en un baño de aceite a una temperatura de 164°C. El tiempo de reacción se estableció en 1 a 4 horas. La reacción de inhibición se detuvo retirando el baño de aceite y permitiendo que el almidón se enfriara.

Procedimiento 2:

15 Se colocaron 40 gramos de almidón en un plato de alumbre y se colocaron en un horno de convección a una temperatura elevada (160-170°C). La reacción de inhibición se detuvo retirando el plato de alumbre del horno y dejando que el almidón se enfriara.

Viscosidad; viscógrafo

La viscosidad se determinó según condiciones estandarizadas. Hay un ligero cambio entre el procedimiento para el almidón de maíz y patata:

Almidón de maíz: preparación de la muestra y configuración del viscógrafo neutral Brabender

20 Peso de la muestra: 6,78 g de gramos anhidros

Peso total de carga: 110 gramos

sólidos: 5,8 %

Matriz: agua desmineralizada

Velocidad: 250 (1/min)

25 Intervalo de medición: 235 cmg

La temperatura de Brabender se ajustó a 35°C. En un plazo de 11 minutos, la temperatura se elevó a 95°C. Esta temperatura se mantuvo durante 10 minutos. A continuación, la pasta de almidón se enfrió a 35°C en 11 minutos. Después de 5 minutos a 35°C, se terminó la medición.

Almidón de patata: preparación de la muestra y configuración del viscógrafo neutral Brabender

30 Peso de la muestra: 5,5 g de gramos anhidros

Peso total de carga: 110 gramos

sólidos: 5 %

Matriz: agua desmineralizada

Velocidad: 250 (1/min)

35 Intervalo de medición: 235 cmg

La temperatura de Brabender se ajustó a 35°C. En un plazo de 11 minutos, la temperatura se elevó a 90°C. Esta temperatura se mantuvo durante 5 minutos. A continuación, la pasta de almidón se enfrió a 35°C en 11 minutos. Después de 5 minutos a 35°C, se terminó la medición.

pH

40 pH; se midió al 20 % de sólidos secos en agua desmineralizada.

Evaluación de la formación de ácido orgánico: HPLC

Se suspendieron 500 mg de muestras de almidón en 10 ml de agua MilliQ. Mediante el uso de un equipo de rodillos, la muestra se agitó durante 30 minutos. A continuación, la muestra se centrifugó a 9.000 G. El sobrenadante se recogió

y se usó para análisis adicionales. Se usó una columna Biorad HPX87-H (7,5 mm x 30 cm). El sistema se eluyó con MilliQ 0,01 M H₂SO₄ a 60°C y un caudal de 0,5 ml/min. Se inyectaron muestras a 20 µl. Se usó un detector Waters 2410 RI para determinar la concentración de las fracciones de elución.

Ejemplo 1: inhibición del almidón de patata ceroso (tipo “Eliane”)

5 Para este conjunto de experimentos, se usó almidón de patata ceroso como material base, y se sometió al procedimiento 2 descrito anteriormente para realizar la reacción de inhibición. El pH inicial fue de 11, la temperatura durante el tratamiento fue de 165°C. El tiempo de reacción (h) y el nivel de humedad variaron. A continuación, se evaluó la viscosidad de descomposición mediante el uso del procedimiento neutral de Brabender como se detalla anteriormente. Los resultados se representan en la Tabla 1 a continuación.

10 Tabla 1. Viscosidades de descomposición

Exp.	Nivel de humedad inicial (%)	Tiempo (h)	pH final	% de viscosidad de descomposición
1	<1	1	7,8	23
2	<1	2	7,3	28
3	<1	3	7,1	12
4	6,3	1	8,3	24
5	6,3	2	7,4	24
6	6,3	3	7,2	0
7	10,7	1	8,1	29
8	10,7	2	7,6	22
9	10,7	3	7	0

15 Mostró que la inhibición era más pronunciada en un pH inicial de 11, y se alcanzó una viscosidad de descomposición de 0 después de aproximadamente un tiempo de reacción de más de 2 horas, a aproximadamente 3 horas. En cualquier caso, es solo a un nivel de humedad inicial superior al 1 % en el que se lograron viscosidades de descomposición satisfactorias. La viscosidad del almidón inhibido alcanzó un valor durante el período de retención que es comparable al del almidón nativo.

La figura 1 compara viscógrafos (Brabenders neutrales) Eliane nativo (patata cerosa) y almidón Eliane inhibido (pH inicial 11; humedad inicial del 6 %, el tiempo de reacción fue de 3 horas a 165°C. Las curvas de temperatura muestran un período de retención de alrededor de 14 minutos, en el que el almidón inhibido mostró un comportamiento visco-estable (“par”, mPas) y la viscosidad del almidón de patata nativo disminuyó;

20 Ejemplo 2: inhibición de maíz ceroso o almidón de maíz

a. Influencia en la deshidratación en el punto de inicio del gel del almidón.

Los procedimientos 1 y 2 se usaron para evaluar la deshidratación en función del tiempo, en condiciones de horno y rotavapor. En todos los casos, el nivel de humedad inicial fue del 10 %.

25 La viscosidad se utilizó mediante el uso del procedimiento Brabender. Antes de los análisis, las muestras de almidón de maíz ceroso se suspendieron en agua desmineralizada, se neutralizaron con ácido acético (IN) y se agitaron durante dos horas.

Los resultados se resumen en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2. Punto de inicio del gel en función de las condiciones de deshidratación

Exp.	pH inicial	Sistema	Presión	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Nivel de humedad final (%)	Punto de inicio del gel (°C)
1	10	-	-	-	-	10	71,1
2	10	Rotavapor	Atmosférica	160	60	1,9	71
3	10	Rotavapor	50 mBar	160	3	1,5	69,6
4	10	Rotavapor	350 mBar	160	7	2	70
5	10	Horno	Atmosférica	165	10	1,98	70
6	9,5	horno	Atmosférica	165	10	1,3	70,5

Los puntos de gel que representan los puntos en los que se inició la inhibición del almidón disminuyeron con menos de 0,5°C en el caso de la etapa 2. Las condiciones de deshidratación del ejemplo 2 no produjeron un producto viscoestable según la invención.

5 b. Identificación de ácidos orgánicos durante la deshidratación.

La HPLC se usó para investigar la formación de ácidos orgánicos a tiempo durante las condiciones de deshidratación mientras se controlaba el contenido de humedad y el pH.

10 La formación de ácidos carboxílicos durante la deshidratación detectada con HPLC se muestra en la figura 2, y se muestra junto con el pH en la Tabla 3. El ácido fórmico podría identificarse como uno de los ácidos carboxílicos que se forma durante la reacción de inhibición. Muestra que estos ácidos carboxílicos ya se forman durante ciertas condiciones de deshidratación según la invención antes de llegar al estadio anhidro (<1 % de humedad) cuando se aplican las condiciones adecuadas.

Tabla 3. pH y contenido de agua durante la reacción de deshidratación

Exp.	Tiempo de reacción (min)	Contenido de humedad (%)	pH
1	0	10,6	9,83
2	2	7,87	9,8
3	5	3,51	9,75
4	10	1,98	9,8
5	15	0,31	9,87
6	25	0,18	9,62

15 Con las cantidades de ácidos carboxílicos según la invención, es necesario controlar la formación de ácidos carboxílicos usando HPLC que es más sensible que el pH. El pH en sí mismo no es concluyente.

Se realizó una segunda serie de reacciones de inhibición del almidón en diversas condiciones, mientras se controlaba la formación de ácidos orgánicos. Los resultados se representan en la Tabla 4.

Tabla 4. Inhibición en diversas condiciones de deshidratación; formación de ácido orgánico

Exp.	pH inicial	Sistema	Presión	Temperatura (°C)	Humedad inicial (%)	Tiempo (min)	Nivel de humedad final (%)	Formación de ácido carboxílico
1	10	Horno	Atmosférica	160	10	7	2	Sí
2	10	Rotavapor	350 mBar	165	10	7	1,6	Sí
3	10	Rotavapor	350 mBar	165	10	10	1,2	Sí
4	10	Rotavapor	50 mBar	165	10	3	1,5	Sí
5	10	Rotavapor	Atmosférica	165	< 1	-	-	Difícilmente detectable
6	9,5	Horno	Atmosférica	160	10	10	1,4	Sí
7	9,4	Horno	Atmosférica	160	10	10	1,3	Sí

5 En todos los casos, excepto en el experimento 5, se obtuvo un almidón inhibido con una viscosidad satisfactoria (en comparación con la viscosidad máxima del almidón nativo) y un comportamiento visco-estable. En el experimento 5, con un bajo contenido inicial de agua, no se formaron ácidos fórmicos y la viscosidad durante el período de retención (en comparación con la viscosidad máxima del almidón nativo) fue demasiado baja, es decir, significativamente por debajo de 600 mPas.

c. Inhibición del almidón de maíz

10 El primer conjunto de experimentos se llevó a cabo en un horno, con un contenido de agua inicial del 12 % y una temperatura durante el tratamiento de 160°C. La influencia del pH inicial se investigó y se notificó en la tabla a continuación. En aras de la comparación del valor añadido de las viscosidades durante el período de retención, el almidón nativo tenía una viscosidad de 600 mPas.

Tabla 5. Efecto del pH inicial. Viscosidades de descomposición y viscosidades del período de mantenimiento

Exp.	pH inicial	Tiempo (h)	Viscosidad de descomposición (%)	Viscosidad durante el período de mantenimiento (mPas) *	pH final
Almidón de maíz nativo	10	-	53	-	-
1	9	2	14	-	7,4
2	9	2,5	7	-	6,9
3	9	3	0	450	6,3
4	9,5	2	6	-	7,6
5	9,5	2,5	0	560	7,1
6	10	1,45	0	600	7,95
7	10	2	0	590	7,39

*: con "-" se entiende que no hubo viscosidad estable durante el período de mantenimiento

15 Comenzando con el pH inicial 9, el comportamiento visco-estable podría alcanzarse después de un tiempo de reacción prolongado, causando desventajosamente viscosidades más bajas durante el período de mantenimiento en

combinación con un pH inferior a 7 (véase el exp. 3). A partir de los conjuntos de experimentos anteriores, se concluyó que la estabilidad de la viscosidad en combinación con una alta viscosidad durante el período de mantenimiento se logró con un pH inicial superior a 9. A un pH inicial de 10, la reacción avanza más rápido para lograr la estabilidad de la viscosidad. Para las reacciones que comenzaron con un pH inicial de 9,5 y 10, se pudo lograr una viscosidad de descomposición de 0 en combinación con una alta viscosidad durante el período de retención (en comparación con la viscosidad máxima del almidón nativo), evitando un descenso del pH por debajo de 7.

Influencia de la presión sobre la reacción de inhibición.

Estos experimentos se llevaron a cabo en un rotavapor, y la presión se utilizó como variable. En todos los experimentos, el pH inicial 10, el contenido inicial de agua 12 % y la temperatura durante el tratamiento fue de 165°C. Los resultados en términos de viscosidades de descomposición también se enumeran en la tabla 6:

Tabla 6. Efecto de la presión sobre la reacción de inhibición del almidón.

Exp.	Presión (mBar)	Tiempo (h)	pH final	Viscosidad de descomposición (%)
1	Atmosférica	3	6,57	26
2	50	3	7,6	12
3	50	4	7,1	0
4	350	2,5	7,6	0

Muestra la influencia de varios sistemas de presión reducida en la cinética de deshidratación del almidón alcalino. La presión podría usarse para reducir el tiempo de reacción. El pH final debe controlarse (preferiblemente por encima de 7) para combinar la estabilidad de la viscosidad en un alto nivel de viscosidad.

15 C. Muestras comparativas; condiciones estándar

Antes de la inhibición, las muestras se deshidrataron a 60°C bajo vacío hasta que el nivel de humedad fue <1 %. El tratamiento fue con un pH inicial de 10 y un bajo contenido inicial de agua por debajo del 1 %. El tratamiento se llevó a cabo en un rotavapor, en condiciones atmosféricas y a T 165°C.

20 Se descubrió que después de 3 y 4 horas, la viscosidad de descomposición (%) era 20 y 0, respectivamente. La viscosidad durante el período de mantenimiento fue de 480 mP después de 4 horas, y sin viscosidad estable después de 3 horas. La viscosidad fue, por lo tanto, insatisfactoriamente baja en comparación con la viscosidad máxima del almidón nativo de 600 mPas. Mediante el uso de condiciones estándar, se alcanzó la estabilidad de la viscosidad después de tiempos de reacción prolongados (> 3 horas).

C. Condiciones generales que conducen a inhibición y alta viscosidad durante la fase de retención

25 Tabla 7: resumen de parámetros para la inhibición del almidón

Exp.	pH inicial	Humedad inicial (%)	Sistema	Disminución del punto de inicio del gel antes de alcanzar <1 % de humedad	Formación de ácidos carboxílicos	pH anterior para alcanzar el 1 % de humedad	Estabilidad de la viscosidad y alta viscosidad durante el período de mantenimiento
1	9	12	Horno (presión atmosférica)	No disponible	+	8,7	-
2	9,5	12	Horno (presión atmosférica)	+	+	9,4	+
3	10	12	Horno (presión atmosférica)	+	+	10-9,9	+

ES 2 794 003 T3

4	10	12	Rotavapor (350 mbar)	+	+	10-9,9	+
5	10	12	Rotavapor (50 mbar)	+	+	10-9,9	+
6	10	<1	Rotavapor (atmosférico)	No disponible	<1 ppm	10-9,9	-

De la tabla 7 se puede concluir que la estabilidad de la viscosidad (es decir, una viscosidad de descomposición del 0 %) en combinación con una alta viscosidad durante la fase de retención (95-100 % de la viscosidad máxima del almidón nativo original) se puede alcanzar cuando las condiciones de deshidratación se seleccionan de manera que:

- 5
- el punto de inicio del gel del almidón antes de alcanzar la etapa semi-anhida (<1 % de humedad) ha disminuido al menos 0,5°C;
 - los ácidos carboxílicos (incluido el ácido fórmico) se forman de tal manera que el pH antes de alcanzar la etapa anhidra no es inferior a 9.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir almidón inhibido térmicamente que comprende las etapas de:
 - (i) suministro de almidón alcalino que tiene un pH, cuando se mide en una dispersión acuosa al 20 % (p/v), de entre 9,1 y 11,2;
 - 5 (ii) ajuste del contenido de agua del almidón entre el 2 y el 22 % en peso;
 - (iii) calentamiento del almidón que tiene el contenido de agua ajustado entre 130 y 190°C, mientras se mantiene el contenido de agua del almidón por encima de un nivel del 1 % en peso durante un tiempo suficiente y a una presión suficiente para que se inicie la inhibición del almidón para formar ácidos carboxílicos antes de que el pH descienda por debajo de 9;
 - 10 (iv) continuación del calentamiento del almidón entre 130 y 190°C hasta que se logre la estabilidad de la viscosidad;
 - (v) enfriamiento y, opcionalmente, procesamiento adicional del almidón.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el contenido de agua en la etapa (ii) se ajusta entre el 3 y el 12 % (p/v), preferiblemente entre el 5 y el 10 % (p/p).
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el pH inicial está entre 9,5 y 11, preferiblemente entre 9,5 y 10,5, preferiblemente alrededor de 10.
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el pH, antes de alcanzar un contenido de agua que alcance un nivel del 1 % en peso, se ha mantenido por encima de 9.
5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que en la etapa (iii), el punto de inicio del gel del almidón ha disminuido al menos 0,5°C, en comparación con el mismo almidón no sometido a las etapas (i-iii), antes de que el contenido de agua alcance un nivel del 1 % en peso.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que en la etapa (iii) se ha formado una cantidad de al menos 1 ppm de ácidos carboxílicos antes de que el contenido de agua alcance un nivel del 1 % en peso.
7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que en la etapa (iv) se mantiene un pH de al menos 9, preferiblemente al menos 9,4 al menos hasta que el contenido de agua haya caído por debajo del 2 % en peso, preferiblemente al menos hasta que el contenido de agua haya caído por debajo del 1 % en peso.
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa (iii) y/o (iv) el almidón se calienta entre 140 y 180°C.
9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho calentamiento en la etapa (iii) continúa durante al menos 0,5 horas hasta 3 horas.
10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa (iii) se realiza la eliminación de agua con fuerza, por ejemplo mediante el uso de un aspirador o un soplador de aire.
11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa (iv) se obtiene una viscosidad de al menos el 90 %, preferiblemente de al menos el 95 %, más preferiblemente de al menos el 100 % de la viscosidad del almidón nativo.
12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (v) comprende además lavar y secar el almidón tratado térmicamente.
13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el almidón inhibido térmicamente tiene una viscosidad durante la fase de retención de al menos el 90 %, preferiblemente de al menos el 95 %, más preferiblemente de al menos el 100 % de la viscosidad del almidón nativo.
14. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se lleva a cabo en un dextrinizador, horno, secador de placa, mezclador Loedige o reactor de paletas, preferiblemente combinado con un medio de eliminación de agua.
15. Uso de un almidón inhibido térmicamente producido mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, como espesante o para proporcionar una textura pulposa a los productos alimenticios.

Fig. 1

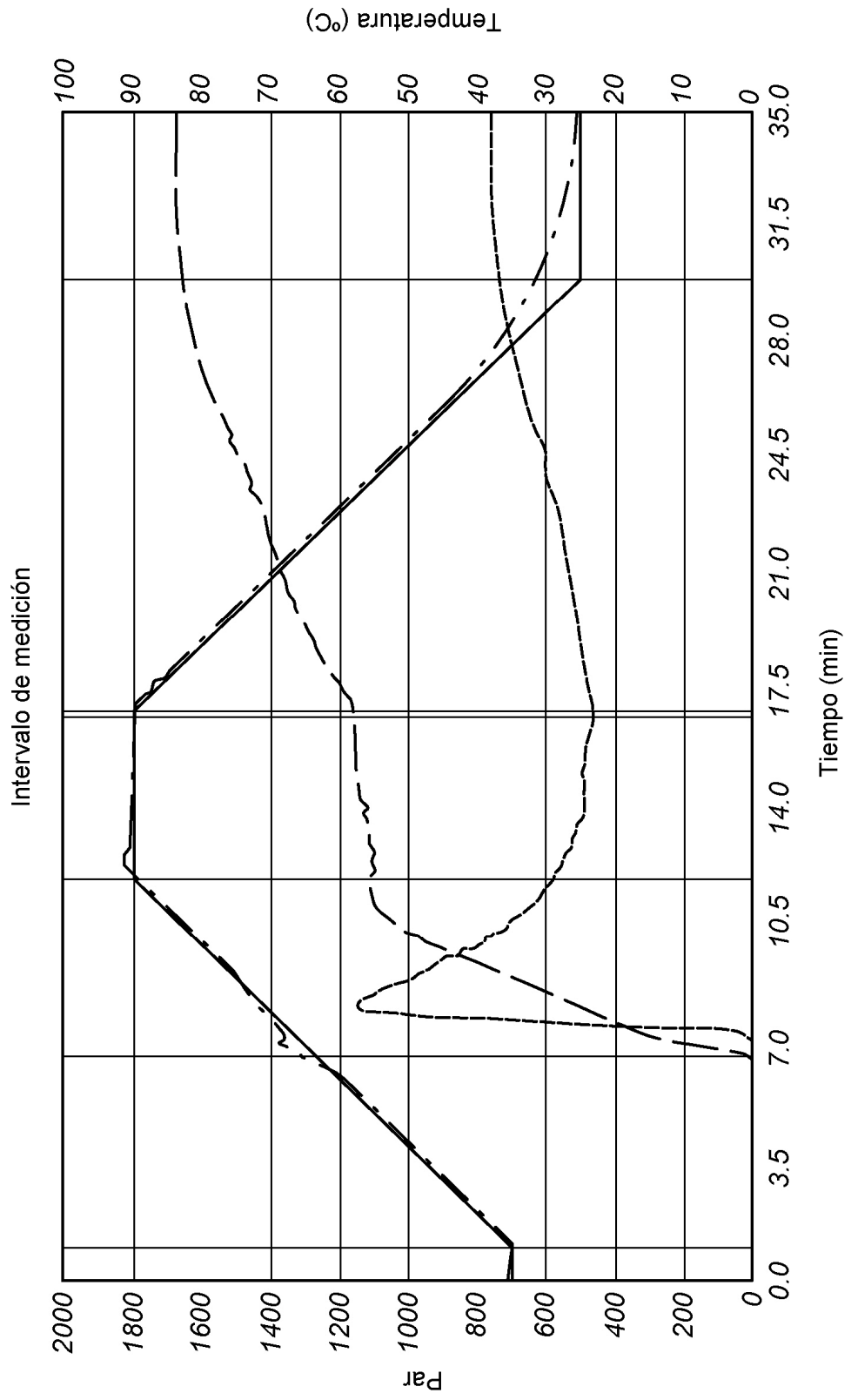


Fig. 2

