

(12) **SOLICITUD de PATENTE**

(43) Fecha de publicación: **30/03/2009** (51) Int. Cl: **C08F136/14** (2006.01)  
(22) Fecha de presentación: **28/09/2007**  
(21) Número de solicitud: **2007012037**

(71) Solicitante: <b>CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL I.P.N. Av. Instituto Politécnico Nacional, Número 2508 07360 Distrito Federal MX</b>	
(72) Inventor(es): <b>FERNANDO MARTINEZ BUSTOS. Jesús Rivera No. 13 QUERETARO Queretaro 76147 MX BENERANDA MURÚA PAGOLA</b>	
(74) Representante: <b>LUIS ANTONIO CARREÑO SANCHEZ Av. Instituto Politécnico Nacional No. 2508, Edificio Administrativo, 1er Piso, Subdirección de Vinculación Tecnológica Distrito Federal 07360 MX</b>	

(54) Título: **ESTERES DE ALMIDON DERIVATIZADOS Y/O CONVERTIDOS MEDIANTE EXTRUSION TERMOPLASTICA PARA SU APLICACION EN MICROENCAPSULACION DE AGENTES SABORIZANTES Y APLICACIONES SIMILARES.**

(54) Title: **STARCH ESTERS DERIVATIZED AND/OR CONVERTED BY THERMOPLASTIC EXTRUSION SO THAT THEY ARE APPLIED FOR MICROENCAPSULATING FLAVOURINGS AND THE LIKE APPLICATIONS.**

(57) Resumen

La presente invención describe un proceso para preparar derivados de almidón (ésteres), comprendiendo la fosfatación y succinación de almidón mediante extrusión; la conversión de almidones acetilados y succinados usando el proceso de extrusión. Posteriormente la invención describe el empleo individual o en mezclas de los almidones derivatizados por extrusión, con otros derivados de almidón, gomas naturales o proteínas derivadas de la leche para la microencapsulación de ingredientes de base activos o de un componente seleccionado del grupo que consiste de por lo menos un componente de saborizantes alimenticios, farmacéuticos, nutracéuticos, perfumes, insecticidas o un componente biológico activo. Los nuevos agentes encapsulantes de la invención reducen olor, sabores y colores indeseables y mejoran perceptiblemente la estabilidad contra la oxidación del producto encapsulado. También esta invención describe la preparación de almidones modificados los cuales exhiben características de emulsificación estables, similares a la goma arábiga y a los almidones modificados actualmente en el mercado, así como también una buena estabilidad de los materiales encapsulados durante su vida de anaquel particularmente en bebidas conteniendo saborizantes y emulsiones de aceite, sin modificar los atributos de viscosidad propios del alimento.

(57) Abstract

The present invention describes a process for the preparation of starch derivatives (esters), which comprises phosphated and succinated starches by extrusion; and the conversion of acetylated and succinated starches by the extrusion process. The invention further describes the single use of starches derivatized by extrusion or the mixture thereof with starch derivatives, natural gums or proteins derived from milk in order to perform the microencapsulation of active-base ingredients or a component selected from the group consisting of at least a food, pharmaceutical, nutraceutical flavouring component, perfume, insecticide or an active biological component. The novel encapsulating agents reduce undesired odours, flavours and colours and substantially improve the stability against the oxidation of the encapsulated products. The present invention also describes the preparation of modified starches which have stable emulsification characteristics similar to those of the Arabic gum and modified starches currently available on the market, as well as a suitable stability of the encapsulated materials during the shelf life thereof, mainly in beverages containing flavourings and oil emulsions, without modifying the viscosity characteristics of the food itself.

**Ésteres de almidón derivatizados y/o convertidos mediante extrusión termoplástica para su aplicación en microencapsulación de agentes saborizantes y aplicaciones similares**

**5 Antecedentes de la invención.**

**Encapsulación.**

Los sabores juegan un importante papel en la aceptación y agrado del consumidor e influyen en el consumo posterior de los alimentos. La estabilidad de los sabores en diversos alimentos ha cobrado un interés creciente debido a su relación con su calidad y aceptación, aunque es difícil de controlar. Los procesos de elaboración y de almacenamiento, los materiales de empaque y los ingredientes causan a menudo modificaciones en el sabor total de los alimentos, reduciendo la intensidad del compuesto aromático o produciendo sabores indeseables en sus componentes. La encapsulación mejora completamente al producto alimenticio. Puede prolongar su estabilidad durante la vida de anaquel, de modo que el valor alimenticio o el sabor de los alimentos no se ven afectados perceptiblemente entre las fechas de producción y consumo. Las formulaciones de microencapsulación pueden ser controladas, retenidas o liberadas y proteger a los materiales encapsulados sensibles al oxígeno durante el procesamiento y almacenamiento. Muchos sabores son volátiles y se pueden retener en alimentos con más eficacia cuando están encapsulados.

La encapsulación o microencapsulación se define como un proceso mediante el cual un material o una mezcla de materiales son revestidos o recubiertos dentro de otro sistema. El material que es revestido o recubierto es a menudo un líquido aunque podría ser una partícula sólida o gas y es referido por varios nombres tales como material de base, activo, relleno o fase interna. El material que forma la capa se refiere como el material de pared, el acarreador, la membrana, la cubierta o la capa de la pared. Actualmente existen en el mercado un limitado número de agentes encapsulantes que no alcanza a cubrir las diferentes propiedades de los materiales que requieren ser encapsulados, principalmente que sean inocuos al consumidor, seguros, manipulables, y que protejan a la base microencapsulada contra los efectos de factores externos, como es el oxígeno, agua, luz u otros agentes, que puedan causar su deterioro, de tal modo que proporcionen una

prolongada estabilidad y vida de anaquel y no confieran sabores extraños o diferentes al material encapsulado.

Un apropiado agente encapsulante también debe retardar la liberación de un ingrediente activo hasta que finalice su uso y prevenir o limitar la evaporación de moléculas volátiles.

- 5 Bajo estos criterios existe una limitada disponibilidad de agentes de microencapsulación eficientes y altamente funcionales. Esto origina la importancia que reviste el desarrollo de nuevos agentes microencapsulantes principalmente seguros y de bajo costo.

### **Técnicas de encapsulación.**

- 10 En la práctica comercial la encapsulación es llevada a cabo generalmente usando uno o diversos procesos, incluyendo: secado por aspersion, aspersion-enfriamiento-congelamiento, liofilización, lecho fluidizado, recubrimiento, extrusión, coacervación, co-cristalización, e inclusión molecular. El secado por aspersion es la tecnología mas conocida en el sector alimenticio, y actualmente es el método más comúnmente usado de  
15 microencapsulación para ingredientes alimenticios.

Los requisitos para un acarreador ideal para secado por aspersion incluyen un alto grado de solubilidad, viscosidad limitada en una solución con un rango de sólidos de 35 a 45%, propiedades emulsificantes, buenas propiedades de secado, carácter no higroscópico, sabor suave, sin reactividad y bajo costo.

20

### **Materiales encapsulantes.**

- Aunque diversos materiales pared están disponibles en el mercado para aplicaciones no alimenticias, el número de estos materiales pared aprobados para aplicaciones alimenticias es limitado e incluye principalmente gomas, almidones y derivados del  
25 almidón, sacarosa, sal común, gelatina, ceras, grasas y proteínas.

- Actualmente, el uso de proteínas como agentes de microencapsulación es muy limitado en el sector alimenticio. La principal proteína que ha sido evaluada para microencapsulación es la gelatina. Aunque esta proteína se ha aplicado con éxito en la industria farmacéutica como agente microencapsulante, sus características funcionales, especialmente la alta  
30 viscosidad de sus soluciones incluso a bajas concentraciones, limitan su uso como agente

encapsulante especialmente en microencapsulación realizada mediante secado por aspersión.

El agente de microencapsulación más conocido para usos alimenticios es la goma arábica. La goma arábica es una goma que crece naturalmente en el Oriente Medio y  
5 África. Debido a que esta goma se obtiene de estas áreas, es costosa, y su disponibilidad y calidad son imprevisibles. Por consiguiente, la industria ha estado en la búsqueda de un sustituto de esta goma que proporcione una vida de anaquel estable y que sea de bajo costo, por lo que los productos derivados del almidón han sido sugeridos para esas aplicaciones.

10

### **Almidón y sus productos de hidrólisis.**

Los gránulos de almidón se componen de dos tipos de alfa-glucanos, amilosa y amilopectina, que representan aproximadamente 98-99% del peso seco del almidón. La relación de los dos polisacáridos varía de acuerdo con el origen botánico del almidón. Los  
15 almidones cerosos contienen menos del 15% de amilosa mientras que los almidones normales 20-35% y los almidones con altos contenidos de amilosa cerca de 40% (Tester y col. 2004). La amilosa posee cadenas largas, rectas, conocidas por formar películas fuertes y flexibles. La amilopectina, debido a su estructura ramificada, no forma películas fuertes, sino que se caracteriza por su claridad y estabilidad cuando forma geles y puede  
20 mostrar una tendencia levemente mayor hacia la absorción o ligación de sabores. Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría y se requiere calor para alcanzar su dispersión. El almidón nativo cocido tiene una alta viscosidad que no es deseable en ciertas aplicaciones, como sucede en la mayoría de los procesos de encapsulación usados en el sector alimenticio (Landerito y Wang 2005). El almidón y sus productos  
25 derivados no poseen características de emulsificación y no se pueden utilizar como materiales encapsulantes en ausencia de un componente tensoactivo de pared.

El almidón se ha utilizado como ingrediente de alimentos en una amplia variedad de productos. Sin embargo, el almidón nativo necesita ser modificado para desarrollar características funcionales deseables, tales como solubilidad, textura, adherencia,  
30 dispersión, y tolerancia al calor (Kim et al 1999). Los almidones químicamente modificados

muestran propiedades fisicoquímicas diferentes con respecto a sus respectivos almidones sin modificar (Rutenberg y Solarek 1984).

Una desventaja del uso de los productos derivados de almidón para sustituir la goma arábica en ciertas aplicaciones, es que los derivados del almidón son menos estables  
5 durante el almacenamiento. Estos derivados de almidón exhiben una vida de anaquel más corta y deficiente estabilidad durante el congelamiento-descongelamiento, con relación a la goma arábica.

Se ha sugerido que el problema de la estabilidad en bebidas puede ocurrir debido a la tendencia de los productos de almidón a retrogradar, causando la ruptura de la emulsión  
10 formada con el aceite saborizante, perdiendo la estabilidad antes de completar un ciclo de temperatura o el almacenamiento de larga duración.

Los agregados de almidón producidos por la retrogradación pueden precipitarse, o en soluciones concentradas, pueden formar un gel. La tendencia a retrogradar se acentúa más en los almidones que contienen altos niveles de la molécula linear de amilosa,  
15 mientras que la tendencia a retrogradar es menos pronunciada en almidones que contienen ambas moléculas, linear (amilosa) y ramificada (amilopectina), o solamente moléculas ramificadas. La amilosa y la amilopectina exhiben una mayor tendencia a retrogradar a bajas temperaturas. La retrogradación ha sido parcialmente superada en  
20 ciertas aplicaciones derivatizando químicamente el almidón, haciéndolo reaccionar con un reactivo para introducir sustituyentes con grupos como hidroxipropil, fosfatos o acetatos, tendientes a estabilizar la molécula del almidón durante el almacenamiento, evitando la asociación entre moléculas, o porciones de la misma molécula, de tal modo que se reduce la tendencia del almidón a perder su capacidad de hidratación. Estas reacciones de derivatización se pueden realizar en los almidones que son posteriormente modificados  
25 mediante ligaciones cruzadas o degradados para obtener almidones para aplicaciones particulares. Sin embargo, estos almidones derivatizados no proporcionan las características estables de emulsificación de aceite-agua que son típicas de la goma arábica.

De esta manera, esto hace urgente la necesidad de un producto que combine  
30 características de emulsificación con estabilidad en su vida de anaquel durante el

almacenamiento y procesos de refrigeración y ciclos de congelamiento-descongelamiento, el cual pueda ser utilizado para sustituir la goma arábica.

Recientemente, se han realizado diversos esfuerzos para desarrollar nuevos agentes de microencapsulación, o de realzar las características fisicoquímicas de varios polímeros naturales para mejorar sus características de microencapsulación. Los principales avances obtenidos a este respecto se han centrado en la modificación química y la hidrólisis parcial de almidones modificados para realzar sus propiedades de emulsificación y otras características funcionales. El éxito ha sido limitado hasta ahora, y existe una crítica insuficiencia de nuevos agentes de encapsulación.

- 10 Los ingredientes alimenticios basados en almidón usados para la encapsulación de sabores incluyen las maltodextrinas, sólidos de jarabe de maíz, ciclodextrinas y los almidones emulsificantes, o algunas combinaciones de estos. Los almidones hidrolizados, los almidones modificados y la goma arábica son las tres clases de acarreadores en amplio uso actual. El tipo de acarreador o material pared ejerce influencia en la retención del sabor durante el secado por aspersion. Algunos materiales presentan viscosidades muy altas a un contenido bajo de sólidos, lo que resulta en una pobre retención del sabor.

#### **Almidones succinatados.**

Los almidones nativos y sus productos de hidrólisis son hidrofílicos por naturaleza, presentando poca afinidad por aceites saborizantes hidrofóbicos. Su naturaleza hidrofílica puede ser cambiada modificándolos con el anhídrido n-octenilsuccínico (n-OSA). Los almidones modificados contienen las cadenas laterales del anhídrido n-octenil succínico hidrofóbico que imparten una capacidad emulsificante a los almidones (Qi y Xu 1999). Los ésteres de almidón succinatado son preparados comercialmente por la reacción básica de anhídridos de alquenil succínico con el almidón granular en suspensión acuosa. La sustitución puede ocurrir en las posiciones 2, 3, y 6 de los carbonos de la unidad de glucosa. El anhídrido más utilizado para esta modificación es el n-octenil succínico.

Con la incorporación de grupos hidrofóbicos alquenil en una molécula de almidón normalmente hidrofílica, el almidón modificado adquiere propiedades de superficie activa las cuales son útiles en estabilizar emulsiones de aceite/agua. Diferente a los surfactantes típicos, los ésteres de almidón succinatado forman películas fuertes en la interfase de

aceite/agua, proporcionando a la emulsión resistencia a la reaglomeración. Consecuentemente, las soluciones acuosas en particular, los almidones alquénil succinatos y del almidón OSA, se han utilizado para estabilizar concentrados de sabor en bebidas, estabilización de aceite en preparaciones de ensalada y encapsulado de sabores, 5 fragancias y vitaminas en formulaciones secadas por aspersion (Shogren y col. 2000). La FDA ha aprobado el tratamiento del almidón con un máximo de anhídrido n-octenil-succínico del 3%. Esto corresponde a un grado de sustitución de 0.02. Se ha reportado que el almidón modificado obtenido mediante este tratamiento es superior a la goma arábiga en propiedades de emulsificación y en la retención de sabores volátiles durante el 10 secado por aspersion (Reineccius 2006).

Los derivados de almidón succinatados solubles en agua fría y baja viscosidad, se han utilizado con éxito para sustituir la goma arábiga en bebidas carbonatadas. Los almidones de baja viscosidad (convertidos) que se utilizan en bebidas y emulsiones de saborizantes son preparados comúnmente por la degradación ácida de la base de almidón.

15 La primera generación de los almidones n-OSA fue preparada acondicionando el almidón con el anhídrido, después esterificando (derivatización) y dextrinizando los gránulos de almidón (conversión) en una cámara caliente, obteniendo un almidón modificado, dextrinado, suave, con excelente capacidad emulsificante y buenas características de solubilidad-viscosidad en solución, con algunas propiedades indeseables de color y sabor.

20 La patente de U.S. No. 2935510 discute un método para la preparación de derivados del almidón. El proceso implica una combinación de dos reacciones químicas en el almidón. Una reacción es el tratamiento del almidón con un reactivo de esterificación polifuncional o del reactivo de eterificación que da lugar a la formación de puentes o a una formación de ligaciones cruzadas (reticulación) de los grupos oxidrilo en el gránulo del almidón. La otra 25 reacción es la acilación del almidón con el anhídrido acético o propiónico.

Las patentes de U.S. No. 2613206, 2661349, 2935510, 3091,567, 3455,838 y 4035,235 se relacionan con la preparación de ésteres de almidón a partir de almidón granular y su uso. Dichos ésteres de almidón han encontrado uso como agentes encapsulantes, aunque exhibieron desventajas como color indeseable, sabor u olor desagradable y vida útil 30 insatisfactoria para materiales encapsulados que son sensibles al oxígeno.

Para superar estos problemas la patente de U.S. No. 5.354.559 describe un proceso en el cual el éster de almidón hidrolizado es refinado y tratado con carbón y filtrado. Los agentes encapsulantes mejorados de esta invención se producen a partir de los hidrolizados de almidón (una mezcla de los polímeros de la glucosa) que tienen un valor de equivalente de dextrosa (D.E.) de no más de 30.

Los almidones n-OSA no-despolimerizados son ocasionalmente utilizados para secado por aspersión debido a su viscosidad muy alta. Estos almidones poseen buenas propiedades emulsificantes cuando están gelatinizados y en pasta. La mayoría de los almidones n-OSA usados para encapsulación se despolimerizan para reducir la viscosidad en una de tres maneras: hidrólisis ácida suave o hidrólisis ácida, pirodextrinización e hidrólisis enzimática. Las características de los hidrolizados del almidón dependen en gran medida del grado de conversión, es decir, el grado al cual se han hidrolizado las moléculas del almidón. El equivalente de dextrosa (D.E.) es una medida del contenido de azúcares reductores del hidrolizado calculado como dextrosa y expresado como un porcentaje de la sustancia seca total. Los hidrolizados del almidón que presentan un valor de equivalente de dextrosa (D.E.) menor a 40, generalmente se consideran productos de conversión bajos, mientras que los que tienen un valor mayor de 60 D.E. se consideran productos de conversión altos, los productos teniendo valores de D.E. entre esos rangos se clasifican como productos de conversión regulares o intermedios. Esta conversión es acompañada por la interrupción de la estructura cristalina de los polímeros del almidón y de su reducción a moléculas más pequeñas (Vasanthan y col. 2001).

Actualmente una segunda generación de los almidones OSA está substituyendo los almidones originales. Estos nuevos almidones utilizan ácido o enzimas para hidrolizar el almidón a oligómeros solubles los cuales son derivatizados. Estos nuevos productos son blancos y muy suaves, y conservan las buenas propiedades equivalentes de emulsificación y secado.

Nuestro invento describe el uso de la tecnología de extrusión termoplástica para llevar a cabo la degradación enzimática del almidón usando una enzima bacteriana termoestable alfa-amilasa o de otra manera mediante el empleo de un ácido en un primer paso, seguida de la esterificación del almidón por el mismo proceso, incrementando el grado de hidrólisis.

La patente U.S. 3663369 describe los métodos de preparación de almidones hidrolizados con bajo grado de conversión mediante hidrólisis en dos pasos; en el primer paso se lleva a cabo una hidrólisis con ácidos o enzimas a temperaturas elevadas por tiempos cortos para alcanzar la licuefacción del almidón con muy poca dextrinización o sacarificación, y  
5 en un segundo paso la hidrólisis se lleva a cabo mediante el uso de una enzima bacteriana alfa-amilasa a pH alcalino para alcanzar el valor de equivalente de dextrosa deseado.

La patente U.S. No. 4035235 describe un método para la degradación de almidones lipofílicos substituidos, que utiliza la conversión mediante la enzima alfa-amilasa como alternativa a la degradación ácida para preparar los almidones de baja viscosidad. El  
10 proceso de preparación de los derivados del almidón incluye las etapas de esterificación del almidón con el anhídrido n-octenil succínico en un medio acuoso alcalino y la reacción del almidón con una enzima alfa amilasa que gelatiniza y despolimeriza el producto granular para producir una dispersión del derivado lipofílico del almidón en agua, en la cual la enzima es inactivada mediante la adición de hipoclorito del sodio y/o calor y el derivado  
15 del almidón es secado por aspersión. Los almidones lipofílicos substituidos fueron adecuados para la encapsulación de sabores y emulsiones aceite/agua. Estos métodos de conversión producen almidón derivatizado que es apropiado como agente emulsificante y agentes encapsulantes de aceites usados en bebidas.

La patente U.S. No. 4977252 describe métodos para la preparación de almidones  
20 emulsificantes utilizados especialmente en alimentos y bebidas que contienen aceites saborizantes, mediante la degradación enzimática de los enlaces glucosídicos alfa-1,4 del extremo no reductor de la molécula de almidón, empleando preferentemente una enzima beta-amilasa. La hidrólisis puede llevarse a cabo antes o después de la preparación del derivado de almidón que contiene grupos sustituyentes hidrofóbicos, o hidrobólicos e  
25 hidrofílicos.

La patente U.S. No. 5935826 se refiere a almidones modificados que son preparados por hidrólisis enzimática usando una enzima glucoamilasa después de la preparación del derivado de almidón que contiene un grupo hidrofóbico, especialmente anhídrido n-octenil succínico.  
30 Sin embargo, los almidones n-OSA utilizados individualmente no proveen una vida útil satisfactoria al material encapsulado. Los productos de la hidrólisis del almidón no

presentan implícitamente ningún efecto estabilizante de emulsiones de compuestos insolubles en agua. Tampoco las maltodextrinas y los sólidos del jarabe de maíz poseen una buena retención de compuestos volátiles durante el proceso de secado por aspersión, aunque ofrecen las ventajas de ser relativamente baratos, suaves en sabor, de baja

5 viscosidad a alto contenido de sólidos, y pueden producir buena protección contra la oxidación reduciendo la permeabilidad del oxígeno de la matriz del polvo secado por aspersión. Por lo tanto, es común el uso de mezclas de los almidones modificados/ almidones hidrolizados o de goma arábica/almidones hidrolizados como materiales pared para microencapsulación de sabores.

10 Varias patentes describen procesos de microencapsulación mediante secado por aspersión. La patente U.S. No. 3971852 revela el uso de almidones modificados, gomas y otros hidrocoloides naturales, con compuestos polihidroxiados de bajo peso molecular para formar matrices celulares cristalinas con aceite encapsulado.

Saleeb y Pickup, en la Patente U.S. No. 4532145 describen un proceso y composición de

15 encapsulación en los que un saborizante volátil es fijado mediante secado por aspersión, a partir de una solución de un compuesto de bajo peso molecular como un azúcar o ácido orgánico (10-30%), con maltodextrinas (70-90%).

La Patente U.S. No. 5124162 describe una mezcla de encapsulantes compuesta por mono- y disacáridos (22-45%), maltodextrinas (25-50%), y un carbohidrato de alto peso

20 molecular como goma arábica, goma acacia o almidón modificado químicamente (10-35%), a la que son agregados agentes saborizantes y la subsecuente solución es secada por aspersión para obtener un polvo con una densidad de 0.5g/cc.

Las composiciones de agentes encapsulantes mencionadas anteriormente están limitadas a gomas naturales, algunas proteínas, compuestos de bajo peso molecular como

25 azúcares, productos de hidrólisis de almidón y almidones modificados con anhídrido n-octenil succínico, llamados almidones OSA. Por lo tanto, permanece la necesidad de proveer a la industria de microencapsulación nuevos materiales encapsulantes de bajo costo que posean las características deseables para la microencapsulación de productos alimenticios y que provean de estabilidad a largo plazo y protección contra factores de

30 deterioro.

**Almidones fosfatados y acetilados:**

Los acetatos de almidón son compuestos con propiedades deseables para el desarrollo de productos alimenticios, fibras, filamentos, plásticos y productos biodegradables. La acetilación de almidón es una modificación química conocida por más de un siglo (de Graaf y col. 1998), en la que parte de los grupos hidroxilos del monómero de glucosa son esterificados con un grupo etano. Su uso se basa en sus propiedades para formar películas, su adhesividad, uso como estabilizante y texturizante. Existen varios métodos para la preparación convencional de almidones acetilados que comprenden el tratamiento del almidón granular con ácido acético o anhídrido acético, con o sin la presencia de un catalizador como ácido acético, piridina, ácido sulfúrico, o una solución acuosa alcalina. (Phillips et al. 1999, Wilkins et al. 2003 y Xu et al. 2004). La patente US No. 5710269 describe la preparación de almidón acetilado usando un catalizador ácido.

Los almidones acetilados pueden tener bajos o altos grados de sustitución (GS). El GS es determinado por el número de grupos hidroxilo que se encuentran libres en la unidades de glucosa de la amilosa o la amilopectina. Para obtención de almidones acetilados con un bajo grado de sustitución (de 0.01 a 0.2), usualmente la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente en un rango de pH de 7-11. Almidones acetilados con altos grados de sustitución (de 2 a 3) son preparados de una forma similar utilizando tiempos de reacción más prolongados. Se ha reportado también la preparación de estos almidones por extrusión termoplástica usando reactivos como el vinilacetato (Graaf et al. 1998). La mezcla de ácido adípico y anhídrido acético generalmente es usada para formar adipatos di-almidón. El ácido adípico reacciona con el almidón y produce principalmente almidones con ligaciones cruzadas así como mono-derivados (Wurzberg 1960). Mali y Grossman (2001) prepararon adipatos di-almidón de yuca mediante extrusión. Los almidones acetilados y pregelatinizados incrementaron la viscosidad en frío e índice de absorción de agua y redujeron la cohesividad del gel, claridad de pasta y retrogradación.

Los fosfatos del almidón se pueden dividir en dos categorías: monoésteres de fosfato de almidón en los cuales un grupo hidroxilo del almidón se esterifica con solamente uno de los tres grupos ácidos del ácido fosfórico, y multiésteres de fosfato de almidón en los cuales más de uno de los grupos ácidos del ácido fosfórico se esterifica. Este último es generalmente una mezcla de mono -, di- y de triésteres del ácido fosfórico. Los almidones

fosfatados monoésteres son derivados aniónicos que producen dispersiones con altas viscosidades, claras y más estables con relación a los almidones no modificados. La FDA regula el fósforo incorporado al almidón de acuerdo con el agente fosfatante usado. Para el almidón modificado con tripolifosfato de sodio se ha establecido para el fósforo un límite de 0.4% (Code of Federal Regulation 1991). El almidón fosfatado resulta en una goma clara con solubilidad aumentada, capacidad de hinchamiento y estabilidad al congelamiento-descongelamiento (Lim y Seib 1993, Solarek 1995).

Durante la fósforación del almidón la introducción de los grupos negativamente cargados de fosfato reducen asociaciones de intercambio y facilitan la hidratación del almidón. Sitohy y col. (2000) reportaron que un almidón fosfatado con un bajo grado de sustitución fue altamente soluble en agua, lo cual se puede atribuir a la mutua repulsión entre las cargas negativas de los grupos fosfatos en la molécula de almidón, reduciendo las fuerzas de atracción intermoleculares. Un posterior aumento en el grado de sustitución disminuyó la solubilidad, lo que puede deberse a la formación de ligaciones cruzadas entre los polímeros del almidón. Los almidones fosfatados son considerados buenos estabilizantes de emulsión, más que verdaderos emulsificantes.

El almidón esterificado por fosforación ha sido preparado para alcanzar niveles de fosforación mayores de 2%, usando los métodos convencionales. Sin embargo, la fosforación mediante el proceso de extrusión normalmente permite obtener almidones fosfatados con menor porcentaje de grupos fosfato que varían de 0.1 a 0.4%.

Dependiendo del grado de sustitución, el almidón modificado puede hincharse, dispersarse o disolverse en agua fría (Chang y Lii 1992, Kim y col. 1999, San Martín-Martínez y col. 2004). Un aumento en el grado de sustitución resulta en menores temperaturas de gelatinización; con un grado de sustitución de 0.07 los productos se vuelven solubles en agua fría; estos productos pueden sustituir en cierta medida, a las gomas naturales en encapsulación. Almidones fosfatados de maíz y yuca preparados por extrusión con similares grados de sustitución, requirieron una menor cantidad de reactivos con relación a aquellos preparados usando el método convencional (Chang y Lii 1992).

Los almidones fosfatados por los métodos convencionales de calentamiento en estufa o por extrusión o acetilados por extrusión han sido reportados para diferentes aplicaciones en alimentos, no obstante, no se ha reportado información acerca de almidones fosfatados

- o acetilados producidos ya sea por el método convencional o por extrusión para ser utilizados con propósitos de encapsulación. El presente invento comprende el uso de almidones fosfatados y acetilados, así como sus mezclas con otros almidones emulsificantes para microencapsulación de sabores. Los almidones para este uso, de acuerdo a la descripción en las reivindicaciones 1, 4 y 5, son despolimerizados utilizando ácidos, en un primer paso, antes de su modificación por extrusión para bajar su viscosidad. Los almidones fosfatados y acetilados poseen efectos emulsificantes mejorados y presentan mejor retención de sabores que los productos de hidrólisis de almidón que carecen de capacidad emulsificante.
- 10 El almidón es fosfatado, generalmente, mediante calentamiento en la presencia de agentes químicos tales como tripolifosfato de sodio (STP) y trimetafosfato de sodio (SMP). En primera instancia, el almidón es usualmente impregnado con una sal fosfatante diluida en una solución acuosa, el cual es filtrado, secado por aspersion o en tambores de secado antes del calentamiento.
- 15 La técnica de fosfatación de almidón es conocida por aquellos practicantes en el arte. Las patentes U.S. No. 2824870, 2884412, 2884413 y 2961440 describen varias técnicas de fosfatación que consisten esencialmente en el calentamiento de almidón impregnado con sales fosfatantes de un metal alcalino, dentro de un rango de pH prescrito. La patente No. 3284443 describe un proceso de lecho fluidizado en el que se forma un lecho de gránulos de almidón que ha sido impregnado de manera convencional con una sal fosfatante, que contiene no menos del 20% (p/p) de humedad, por el que pasa un gas inerte caliente a través de los gránulos el tiempo necesario hasta que la reacción de fosfatación sea llevada a cabo.
- 25 La Patente U.S. No. 6424836 describe un proceso similar para la preparación de almidones fosfatados monoéster en el que la presencia de oligosacáridos mejora la eficiencia de reacción y reduce reacciones colaterales. El proceso del invento comprende la impregnación del almidón con un reactivo fosfatante en una solución acuosa. Bajo condiciones fluidizantes, el almidón impregnado es posteriormente secado a condiciones virtualmente anhidras y calentado para llevar a cabo la fosfatación.
- 30 Han sido propuestos diversos métodos para fosfatación de almidón en los que la etapa de impregnación ha sido mejorada. La patente 4166173 describe un método de fosfatación de

almidón en el que la impregnación del almidón se lleva a cabo adicionando de 2-30% (p/p) de una sal reactiva de tripolifosfato de sodio en una solución acuosa, con la que se forma una pasta de almidón con un contenido de humedad de más de 45% (p/p). Esta pasta de almidón impregnado es secada y calentada para su reacción. En este proceso se lleva a

5 cabo una impregnación del almidón más eficiente preferentemente con el uso de una centrífuga.

La Patente U.S. No. 4216310 describe un método de fosfatación de almidón por medio de un proceso continuo virtualmente libre de contaminación, en el que una solución acuosa de una sal de tripolifosfato, ortofosfato o pirofosfato de sodio, o una mezcla de éstas, es

10 asperjada sobre una pasta de almidón en un filtro de vacío rotatorio, en una cantidad suficiente para impregnar el almidón sin perder cantidades significativas de sales en efluentes. El almidón impregnado es subsecuentemente secado y calentado por procedimientos conocidos para producir almidón monoéster de ortofosfato. El

15 mejoramiento y novedad del proceso reside en la etapa de impregnación, en el que el reactivo penetra uniformemente el almidón para proveer de un proceso continuo sin generación de contaminantes. Sin embargo la cantidad de reactivos utilizada es relativamente alta para alcanzar una impregnación adecuada de la sal fosfatante.

Las etapas de impregnación en los métodos convencionales de los procesos de fosfatación mencionados, requieren una cantidad de reactivos en exceso que pueden

20 causar contaminación ambiental de las sustancias químicas que no reaccionan. Este problema puede ser solucionado utilizando la tecnología de extrusión. El extrusor funciona como un reactor de alta temperatura y corto tiempo, que dependiendo de sus características se puede operar en un proceso continuo, que no genera efluentes, que opera con rangos amplios de temperatura y presión, y a través del cual es posible

25 procesar productos con diversos rangos de humedad, viscosidad y composición.

El extrusor es un equipo altamente versátil que mediante la selección apropiada de las variables de proceso es posible obtener diversos grados de modificación del almidón con diferentes equivalentes de dextrosa y viscosidad. También el empleo de ácidos conjuntamente con la extrusión favorece una hidrólisis del almidón más rápida. El empleo

30 de enzimas conjuntamente con extrusión (licuefacción termomecánica, enzimática) agiliza el proceso y lo hace más selectivo dependiendo del tipo y grado de modificación que se

desea obtener. El proceso de extrusión permite obtener un elevado grado de sustitución y derivatización con bajos niveles de contenido de agua.

Durante la extrusión el almidón puede ser mezclado, transportado calentado, gelatinizado, termoplastificado y comprimido mediante uno o dos tornillos de acuerdo con el tipo de extrusor y presionado hacia un dado o matriz a alta temperatura y alta presión dando por resultado cambios moleculares. Las condiciones de extrusión pueden convertir el almidón granular y semicristalino en un material altamente viscoso y plástico o de otra manera dextrinizado y con baja viscosidad. Una formulación de almidón con alta viscosidad generalmente requiere un tratamiento adicional que puede ser a través de energía mecánica. El alto cizallamiento durante extrusión se relaciona directamente con la alta energía mecánica específica, que alternadamente aumenta la desestructuración y la dextrinización molecular del almidón. El rompimiento de las moléculas de almidón, aumenta la solubilidad del almidón extrudido en la formulación en sistemas acuosos.

La tecnología de extrusión ha sido también utilizada para la encapsulación de sabores. Las Patentes U.S. No. 5009900 y 5972395 describen composiciones de encapsulación en los que los sabores encapsulados están limitados a aquellos con limitada volatilidad y un nivel de humedad total en el producto menor a 11% (p/p). Muchos compuestos de los sabores tienen altas presiones de vapor a temperatura ambiente y no son fácilmente encapsulados por extrusión. Las Patentes U.S. No. 5603971 y 6187351 describen matrices encapsulantes mejoradas para el proceso de encapsulación por extrusión.

La Patente U.S. No. 5603971 describe composiciones de encapsulación que comprenden matrices de carbohidratos que son estables a temperatura ambiente en estado cristalino, que son preparados con el uso de plastificantes acuosos por extrusión; tales matrices consisten esencialmente de almidón modificado con anhídrido n-octenil succínico, mono y disacáridos, y un emulsificante alimenticio. El uso de almidones modificados y otros polímeros, con carbohidratos plastificantes de bajo peso molecular es propuesta para producir encapsulados en una matriz cristalina con una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) mayor a 40°C. Sin embargo, las cargas de sabor encapsulado en estas matrices son generalmente limitadas a un 10% (p/p).

La preparación de un sólido en estado cristalino depende tanto de la composición de la matriz como del proceso usado para generar el material encapsulante. La Patente U.S.

No. 6790453 describe composiciones de encapsulación para formar un sólido en estado cristalino estable a temperatura ambiente en el que la carga de aceite saborizante se incrementa. La matriz encapsulante consiste esencialmente de polímeros seleccionados de un grupo que consiste en goma arábica, goma de alerce, gelatina hidrolizada y  
5 carbohidratos de bajo peso molecular.

La disponibilidad y alta funcionalidad de agentes microencapsulantes efectivos para su aplicación en alimentos es relativamente limitada. La tecnología de extrusión ofrece varias ventajas como un proceso efectivo para preparar agentes microencapsulantes y con significativas ventajas con relación a patentes previamente reportadas. Es por tanto,  
10 objetivo primario de esta invención proveer un método para la preparación de agentes microencapsulantes usando la tecnología de extrusión y es también objetivo de este invento proveer de composiciones de agentes encapsulantes preparados por extrusión, para su uso individual y en mezclas con otros almidones modificados, con proteínas derivadas de la leche o gomas naturales, para la microencapsulación de ingredientes  
15 activos.

### **Objetivos de la invención.**

Como fue referido anteriormente, el proceso de extrusión como parte integral de un proceso continuo de hidrólisis del almidón ofrece diversas ventajas sobre otros procesos  
20 de preparación de agentes encapsulantes. Los métodos convencionales de modificación y conversión mediante hidrólisis ácida o enzimática del almidón requieren ciertas cantidades de reactivos en exceso y pueden causar la contaminación del medio ambiente a partir de los productos químicos que no reaccionan y que requieren etapas adicionales de lavado y purificación del almidón obtenido.

25 Es por lo tanto el principal objetivo de esta invención suministrar una nueva clase de agentes encapsulantes preparados por extrusión.

Es también otro objetivo de esta invención proporcionar materiales para la encapsulación de aceites insolubles en agua, de sabores, de perfumes y similares, así como procesos prácticos y eficientes en términos de funcionalidad, tiempos de preparación, costos,  
30 versatilidad y reducción de efluentes.

**Breve descripción de las figuras.**

- 5 **Figura 1.** Se muestran perfiles de viscosidad obtenidos con un equipo 3C Rapid Visco Analyzer (Newport Scientific PTY LTD, Sydney Australia), de almidones cerosos de maíz fosfatados por el método convencional sin hidrólisis previa (A) y almidones de maíz ceroso hidrolizados con ácido y posteriormente fosfatados mediante extrusión termoplástica (B).
- 10 **Figura 2.** Se muestran los gránulos de almidón ceroso de maíz observados en microscopio de luz polarizada: (A) almidón hidrolizado con ácido en suspensión, (B) almidón hidrolizado con ácido y esterificado con anhídrido acético en suspensión, y extrudido, (C) almidón hidrolizado con ácido y esterificado con anhídrido acético en suspensión, y extrudido, (D) almidón hidrolizado con ácido en suspensión y esterificado con tripolifosfato de sodio por extrusión.
- 15 **Figura 3.** Se muestra la morfología externa de microcápsulas de limoneno producidas con diferentes materiales encapsulantes, tales como almidón de maíz ceroso hidrolizado con ácido clorhídrico y fosfatado por extrusión (A, B), goma arábica (C, D), almidón de maíz ceroso hidrolizado con ácido clorhídrico, succinatado y extrudido (E y F) y almidón succinatado comercial N-LOK de National Starch (G y H). Se distinguen las microcápsulas individuales (A, C, E y G), así como
- 20 aglomerados de las microcápsulas (B, D, F y H).
- 25 **Figura 4.** Se muestran gráficas de reducción de limonene (fase interna) en microcápsulas preparadas con almidón fosfatado por extrusión, almidón succinatado por extrusión, almidón comercial N-LOK y goma arábica, durante su almacenamiento por 28 días a temperatura ambiente (A) y a 50°C de temperatura (B).

**Descripción de la invención.**

El objetivo de esta invención fue desarrollar ésteres de almidón no utilizados convencionalmente en procesos de encapsulación, tales como almidones fosfatados y acetilados, así como la preparación de almidones succinatados mediante un proceso

30 novedoso. La presente invención revela los procesos para la fosfatación y succinación

de almidón mediante extrusión termoplástica y la conversión de almidones acetilados y succinatados usando el mismo proceso. Los procesos incluyeron primeramente una hidrólisis ácida de almidón, y su esterificación preferentemente con los siguientes reactivos: anhídrido acético (acetilación), tripolifosfato de sodio (fosfatación) y anhídrido n-  
5 octenil succínico (succinación) de acuerdo con métodos convencionales conocidos en el arte.

Los almidones fosfatados y succinatados fueron preparados mediante hidrólisis ácida por métodos convencionales y fueron modificados químicamente por extrusión. Los almidones hidrolizados fueron secados y molidos y una solución diluida de los reactivos fue asperjada  
10 directamente sobre el almidón antes del proceso de extrusión. La mezcla fue alimentada a un extrusor de tornillo simple o de doble tornillo, a un bajo contenido de humedad (15-16%). Los almidones acetilados fueron hidrolizados y modificados químicamente en una suspensión acuosa y extrudidos en las mismas condiciones. Los almidones succinatados fueron también preparados por hidrólisis ácida, modificados químicamente por el método  
15 convencional y extrudidos. Los almidones fueron también hidrolizados, en sustitución de la hidrólisis ácida, con la adición de una enzima alfa-amilasa termoestable, por el proceso de extrusión.

En la tabla 1 se muestran los índices de solubilidad de agua y de absorción de agua de almidones de maíz ceroso esterificados con diferentes reactivos. Los resultados del índice  
20 de solubilidad para las muestras preparadas por extrusión e hidrolizadas previamente a las condiciones reportadas en la tabla 1, fueron superiores al 50%. Un mayor grado de solubilidad se logra disolviendo los almidones en agua y calentando hasta obtener una solución cristalina, evaporando el agua mediante secado por aspersión. Los almidones modificados no desarrollaron viscosidad después de la hidrólisis y extrusión, y presentan  
25 una alta solubilidad en agua, propiedades esenciales para su uso como agentes encapsulantes.

En la Figura 1 se presentan los perfiles de viscosidad de almidones fosfatados por el método convencional y por el proceso de extrusión termoplástica. El almidón fosfatado mostró un valor de viscosidad mayor que el almidón ceroso sin tratamiento, similar a lo  
30 reportado por Chang y Lii (1992), mientras que, el almidón fosfatado por extrusión no desarrolló viscosidad debido a que fue hidrolizado antes de la modificación química, de

Tabla 1

**Índice de Solubilidad en Agua (ISA) e Índice de Absorción de Agua (IAA) de almidones fosfatados y acetilados preparados por extrusión termoplástica**

Muestra	IAA	ISA (%)
Almidón Fosfatado <sup>a</sup>	3.07	61.11
Almidón Acetilado <sup>b</sup>	3.36	62.0
Almidón Succinatado <sup>b</sup>	3.08	51.59

<sup>a</sup> Condiciones de hidrólisis (45°C, 4.5% HCl, 9 horas).

<sup>b</sup> Condiciones de hidrólisis (50°C, 3.4% HCl, 6 horas).

igual manera que el almidón acetilado. Generalmente cuando no se realiza una hidrólisis previa, los almidones fosfatados por extrusión exhiben un perfil de viscosidad más bajo comparado con almidones modificados por el método convencional. Uno de los objetivos buscado y obtenido en la funcionalidad de estos almidones es atribuido a la desintegración de la estructura del gránulo de almidón debido a las condiciones usadas de corte, presión y temperatura durante la extrusión.

Durante el tratamiento ácido, las regiones amorfas de los gránulos de almidón son hidrolizadas preferencialmente, aunque la estructura granular se conserva (Qi y Xu 1999).

Se requiere de una dextrinización posterior para obtener almidones modificados con buenas características encapsulantes. De acuerdo a lo reportado por San Martín-Martínez y col. (2004), una alta temperatura de extrusión y bajos contenidos de humedad resultaron en la obtención de valores más altos de solubilidad en almidones fosfatados producidos por extrusión. El gránulo se desintegra completamente o parcialmente dependiendo del nivel de energía que se aplique al sistema y el efecto de corte y la presión que se genere durante la extrusión (Rubens y Heremans 2000). Las severas condiciones utilizadas durante el proceso de extrusión causaron una extensa dextrinización del almidón, resultando en la formación de productos más solubles en agua. La figura 2 muestra fotografías tomadas con un microscopio de luz polarizada de los almidones hidrolizados con ácido y esterificados con diferentes reactivos por métodos convencionales o por extrusión. En la figura 2A se observa que la propiedad de birrefringencia representada por la cruz de malta del gránulo de almidón se conserva en muchos gránulos, debido a que

durante este proceso algunos de éstos se mantienen intactos. Las fotografías 2B, 2C y 2D muestran una menor cantidad de gránulos intactos después del proceso de extrusión, en particular en los almidones succinatados (2C).

En la Tabla 2 se reportan los contenidos de fósforo de algunos ejemplos de almidones modificados por fosfatación; a algunas de las muestras fue adicionado concentrado de proteína de suero antes del proceso de esterificación por extrusión en los porcentajes marcados. El almidón fosfatado adicionado con 5% de CPS presentó el contenido de fósforo y grado de sustitución más bajo debido probablemente a una interacción entre los grupos cargados de las proteínas y grupos fosfato durante el proceso de extrusión. El contenido de fósforo y grado de sustitución de los almidones fosfatados por extrusión fueron más altos que lo reportado por San Martín y col. (2004), utilizando la misma cantidad de agente fosfatante. Las diferencias en los valores reportados son debidas a las condiciones de extrusión (más severas), fuente de los materiales y métodos de análisis.

15

Tabla 2

**Contenido de fósforo de almidones modificados y grado de sustitución**

Muestra	Contenido de Fósforo (%)	G.S. ( $\times 10^{-2}$ ) <sup>a</sup>
Almidón Fosfatado <sup>b</sup>	0.75	4
Almidón Fosfatado + 2% CPS <sup>b</sup>	0.72	3.9
Almidón Fosfatado + 5% CPS <sup>b</sup>	0.48	2.6
Almidón Fosfatado <sup>c</sup>	0.87	4.6

20

25

<sup>a</sup> Grado de Sustitución.

<sup>b</sup> Condiciones de Hidrólisis (45°C, 4.5% HCl, 9h).

<sup>c</sup> Condiciones de Hidrólisis (50°C, 3.4% HCl, 6h).

La técnica de encapsulación utilizada para la evaluación de los materiales encapsulantes fue Secado por Aspersion, como una técnica modelo que no limita la aplicación de estos materiales para la encapsulación por otros métodos. La introducción de grupos funcionales con carga (fosfato) o de naturaleza hidrofóbica (acetilo y succinato) confieren a los almidones propiedades lipofílicas que mejoran sus propiedades emulsificantes. Se utilizaron los materiales individuales y en mezclas con proteína de suero en bajas

30

concentraciones, maltodextrinas y gomas naturales para la preparación de microcápsulas. Se prepararon emulsiones con 30% de sólidos (p/p) del material pared y una proporción del 20% (p/p) de aceite esencial de cítricos con respecto a los sólidos de almidón modificado, almidón/CPS o almidón/goma arábica o de nopal. En la tabla 3 se muestran

5 algunos ejemplos de los rendimientos de encapsulación de almidones modificados por extrusión y otros materiales comerciales utilizados para encapsulación que fueron utilizados como testigos. La adición de concentrado de proteína de suero o gomas naturales, incrementó la capacidad emulsificante de almidones fosfatados y acetilados, así como la retención de aceite de los almidones ejemplificados. Young y col. (1993) utilizaron

10 mezclas de proteína de suero con carbohidratos naturales o modificados para la microencapsulación de grasa de leche anhidra. En estos sistemas reportados, la proteína de suero funcionó como un material emulsificante y formador de películas (Sheu y Rosenberg 1995).

La patente U.S. No. 5601760 describe el uso de concentrados y aislados de proteína de

15 suero de leche en mezclas con otros productos derivados de leche o productos no derivados de leche como hidrocoloides y carbohidratos, para la microencapsulación de ingredientes activos. Para la evaluación del presente invento, el CPS fue adicionado en proporciones muy bajas para mejorar las propiedades emulsificantes de los almidones modificados. Los almidones fosfatados y acetilados fueron evaluados en mezclas con

20 bajas proporciones de almidones succinatados por extrusión, en los que la capacidad emulsificante de las mezclas mejoró sustancialmente reflejándose en una mayor retención total de aceite. El aceite superficial en las cápsulas fue determinado gravimétricamente, mediante destilación con hexano. Las microcápsulas preparadas con almidón fosfatado por extrusión presentaron un bajo contenido de aceite superficial, similar al determinado

25 en microcápsulas de almidones succinatados comerciales como N-LOK.

Como se ha expuesto con anterioridad los almidones succinatados por sí mismos ofrecen una deficiente protección a los materiales encapsulados ocasionada por factores de oxidación o deterioro, por lo que son usados como materiales encapsulantes en mezclas con compuestos de bajo peso molecular derivados de la hidrólisis del almidón, como las

30 maltodextrinas y sólidos de jarabe de maíz, o con monosacáridos y disacáridos, que disminuyen la difusión de oxígeno al interior de las cápsulas y del material encapsulado

Tabla 3

## Rendimiento y Eficiencia de Encapsulación de Almidones Modificados por Extrusión y Otros Materiales

Muestra	Aceite Inicial (g/100g)	Aceite Total (g/100g)	Aceite Superficial (g/100g)	Retención Aceite Total (p/p)	Retención Aceite en Interior (g/100g)
Almidón fosfatado <sup>a</sup>	20	8.1	0.38	40.6	95.2
Almidón fosfatado + 2% CPS <sup>a,b</sup>	20	10	1.0	50.1	89.4
Almidón fosfatado + 5% CPS <sup>a,b</sup>	20	7.8	0.9	39.0	88.4
Almidón fosfatado + 2% CPS <sup>a,c</sup>	20	13.3	1.1	66.8	91.2
Almidón fosfatado + 5% CPS <sup>a,c</sup>	20	10.0	0.7	50.1	92.8
Almidón fosfatado <sup>d</sup>	20	11.2	0.7	55.7	93.0
Almidón acetilado <sup>d</sup>	20	12.26	1.3	61.31	89.39
Almidón acetilado + 2% CPS <sup>c,d</sup>	20	14.49	N.D.	72.47	N.D.
Almidón succinatado <sup>d</sup>	20	18.95	1.53	94.75	91.9
N-LOK	20	17.8	0.7	89.1	95.6
HI-CAP	20	17.83	0.912	89.16	94.8
Goma arábica	20	15.57	N.D.	78.24	N.D.
N-LOK HEAMZ-405	20	13.45	N.D.	67.186	N.D.

Las determinaciones se realizaron por duplicado y se presentan como un valor promedio.

El almidón comercial N-LOK y Hi-Cap (National Starch and Chemical Co.) y goma arábica fueron usados como testigos.

<sup>a</sup> Condiciones de hidrólisis (45°C, 4.5% HCl, 9 h).

<sup>b</sup> CPS fue adicionado antes del proceso de extrusión.

<sup>c</sup> CPS fue adicionado durante la formación de emulsiones antes del secado.

<sup>d</sup> Condiciones de hidrólisis (50°C, 3.4%, 6 h).

N.D. No se determinó.

hacia la superficie. La figura 3 muestra microfotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo ESEM EDDAX, GSE detector, usando un voltaje de aceleración de 20 kV., en las que se observa la morfología externa de microcápsulas de limoneno preparadas con almidón hidrolizado y posteriormente fosfatado por extrusión (A y B), goma arábica (C y D), almidón hidrolizado y succinatado en suspensión y extrudido (E y F) y almidón succinatado comercial N.LOK. Se aprecia una morfología similar e integridad de las cápsulas en microcápsulas de almidón fosfatado y goma arábica, mientras que para almidones succinatados por extrusión y comercial se observan otras características de superficie más lisa.

10 La preparación de los almidones fosfatados y acetilados por extrusión, objeto de este invento, representan una reducción en el costo de mezclas de materiales encapsulantes debido a que, a diferencia de los productos de hidrólisis del almidón, poseen capacidad emulsificante y pueden ser utilizados en mayores proporciones que éstos, utilizando concentraciones reducidas de otros materiales emulsificantes para hacer las mezclas,  
15 como almidones OSA Y CPS que tienen un mayor costo.

En términos de costo y funcionalidad, los almidones modificados preparados por extrusión, objeto de este invento, ofrecen múltiples ventajas sobre los productos existentes en el mercado. Las microcápsulas preparadas por el proceso de secado por aspersión mostraron buena estabilidad cuando la temperatura se incrementó de acuerdo al análisis calorimétrico realizado. Las matrices de encapsulación basadas en almidones modificados fueron estables a temperatura ambiente y exhibieron transiciones vítreas por arriba de los 50°C, las cuales fueron determinadas por Calorimetría Diferencial de Barrido con temperatura modulada (MDSC), en un equipo Metler Toledo DSC 822, con un flujo de nitrógeno de 30 mL/min, utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min, de -10°C a  
20 150°C.

El limoneno encapsulado con almidón fosfatado mostró buena estabilidad durante su almacenamiento a diferentes temperaturas. El ejemplo 2 muestra la metodología utilizada para la caracterización de las micr capsulas preparadas con diferentes materiales de pared con los que se hizo un estudio comparativo. El almidón fosfatado confirió una mayor  
30 protección al limoneno encapsulado que el almidón succinatado y una retención de limoneno similar a la provista por los materiales comerciales.

Por tanto, es objetivo principal de este invento proporcionar novedosos y eficientes procesos de preparación de almidones modificados y por otro lado proveer de nuevos materiales encapsulantes de aceites esenciales y compuestos insolubles en agua, de sabores, de perfumes y similares, que ofrecen ventajas en término de funcionalidad y  
5 costos.

La presente invención será entendida más completamente por los ejemplos siguientes, que se ilustran con un propósito simplemente ilustrativo y no limitante.

### **Ejemplo 1.**

10 Este ejemplo está dirigido a describir los métodos seguidos para obtener almidones fosfatados (esterificados) por extrusión termoplástica y su evaluación como material encapsulante. Se utilizó almidón de maíz con alto contenido de amilopectina (ceroso), como materia prima para llevar a cabo la fosfatación. Los almidones fueron hidrolizados con ácido clorhídrico (50°C, 3.4 % HCl, 6 horas) previamente a su esterificación. La  
15 fosfatación se realizó con tripolifosfato de sodio (TPS) de acuerdo a la metodología descrita por Chang y Lii (1992), con modificaciones en la temperatura de la zona de transición y de alta presión en el extrusor. La muestra fue acondicionada con una solución acuosa con TPS, se mezcló y se tamizó en malla No. 60 (0.250 mm). El proceso de fosfatación por extrusión de almidón de maíz con alto contenido de amilopectina (ceroso)  
20 se realizó en un extrusor de laboratorio de tornillo simple. Las temperaturas del barril fueron 70-80°C, 150°C y 180°C para la zona de alimentación, de transición y de alta presión respectivamente. Se utilizó una velocidad de tornillo de 80 rpm, una velocidad de alimentación de 70 g/min, relación de compresión del tornillo de 3:1 y un dado con un diámetro de salida de 4.0 mm. Se adicionaron 4gr del agente fosfatante/100 gr de almidón  
25 en base seca. Las muestras fueron acondicionadas a 16% de humedad y el pH ajustado a 4.5-5.0 y almacenadas en bolsas de polietileno a 4°C durante 12 horas para su posterior extrusión. Las muestras extrudidas fueron molidas en un molino de martillos y cribadas en una malla de 250 µm.

Para la elaboración de las cápsulas se utilizó el proceso de secado por aspersion que fue  
30 realizado en un secador SD-Basic de LabPlant (Huddersfield, UK). Se prepararon emulsiones con 30% de sólidos (p/p) del material pared y una proporción del 20% (p/p) de

aceite esencial de naranja con respecto a los sólidos de almidón modificado. Las mezclas fueron homogeneizadas con un Ultraturrax a 14000 rpm durante cuatro minutos. La emulsión se mantuvo en agitación constante durante el secado. Las condiciones de secado fueron las siguientes: temperatura del aire de entrada de 180°C y temperatura del  
5 aire de salida de 110°C. Las microcápsulas obtenidas de diferentes lotes fueron recolectadas y homogenizadas en una sola muestra almacenada a 0°C para su posterior análisis. Los índices de solubilidad en agua (ISA) e índices de absorción de agua (IAA) fueron determinados a los almidones extrudidos siguiendo el método descrito por Anderson y col. (1969). La viscosidad de las muestras fue medida utilizando un equipo 3C  
10 Rapid Visco Analyzer. Las muestras obtenidas presentaron una alta solubilidad y una baja viscosidad. Los fosfatos de almidón modificados por el proceso de extrusión no desarrollaron viscosidad, debido a que fueron hidrolizados durante este proceso y previamente a la extrusión.

El grado de sustitución en almidones fue determinado de acuerdo al método reportado por  
15 Smith y Caruso (1964). El aceite total en las microcápsulas fue determinado utilizando un aparato de Clevenger. La muestra en polvo (8 g) fue disuelta en 150 mL de agua. La suspensión fue destilada durante 3 horas. El volumen de aceite recolectado en el brazo de la trampa fue convertido a gramos multiplicado por la densidad del aceite. La cantidad de aceite superficial extraíble del polvo fue determinado gravimétricamente, mediante  
20 destilación con hexano.

### **Ejemplo 2.**

Se llevó a cabo un estudio de estabilidad de microcápsulas de limoneno (95% de pureza) preparadas con almidón fosfatado y almidón succinatado por extrusión, almidón comercial  
25 N-LOK HEAMZ-405 de National Starch y goma arábiga de grado alimenticio utilizados individualmente, durante el almacenamiento de las microcápsulas obtenidas, a temperatura ambiente y a 50°C con una humedad relativa de 50%. Las muestras (0.3-0.5 g) fueron colocadas en frascos de vidrio y posteriormente en desecadores a temperatura ambiente (22°C) y a 50°C (en una incubadora con circulación de aire) con una humedad  
30 relativa fija de 50% mantenida utilizando una solución de nitrato de magnesio. Los frascos con las muestras fueron colocados por triplicado en los desecadores para estudiar la

cinética de liberación y de oxidación de limoneno por un período de 28 días. A intervalos fijos de tiempo (0, 7, 14, 21 y 28 días) los frascos fueron retirados del desecador para extraer y medir la cantidad residual de limoneno y los compuestos de oxidación. La cuantificación del material extraído se llevó a cabo usando un cromatógrafo Varian 3600 (Walnut Creek, CA) equipado con una columna capilar DB-5 de 30 m, con las siguientes condiciones de operación: detector de ionización de llama (GFID) a 280°C, gas de arrastre hidrógeno, razón de split de 1:50, inyector a 240°C, presión de columna 3.7 psig, perfil de temperatura 40-300°C, 3°C/min. Volumen de inyección de 1 µL. Se llevó a cabo la identificación de los productos de degradación de limoneno en un cromatógrafo Hewlett-Packard acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS, Washington, DE). La tabla 4 muestra los resultados en términos de retención de limonene por cada uno de los materiales encapsulantes durante el período de prueba. Los almidones fosfatados proveyeron de buena protección a la fase interna a las dos temperaturas evaluadas, mostrando una reducción de limoneno similar a los productos comerciales.

15

Tabla 4

**Reducción de Limoneno en Microcápsulas preparadas con los diferentes Materiales de Pared (Porcentajes relativos)**

20

Tiempo (días)	Almidón Fosfatado		Almidón Succinatado		Goma Arábica		Almidón Comercial N-LOK	
	A	B	A	B	A	B	A	B
0	100	100	100	100	100	100	100	100
7	99.76	79.51	102.46	38.98	91.79	77.82	94.89	77.44
14	93.67	63.01	93.47	36.31	93.47	64.02	88.82	75.06
21	87.53	77.43	85.7	29.8	92.26	66.76	95.52	83.03
28	86.24	68.07	70.86	24.38	96.25	63.06	85.06	89.45

25

30

A Temperatura Ambiente.

B Temperatura de 50°C.

En adición a la difusión de limoneno a través de la pared de las microcápsulas, la oxidación del sabor encapsulado fue usada como un índice para medir la estabilidad. Las reacciones de oxidación del D-limoneno generan muchos productos de oxidación (Bertolini y col. 2001). En este estudio se utilizaron el óxido de cis-limoneno y óxido de trans-  
5 limoneno como indicadores. La formación de óxido de cis-limoneno se incrementó durante el almacenamiento a temperatura ambiente en todos los materiales en concentraciones bajas. A 50°C la formación de este compuesto disminuyó con el tiempo de almacenamiento. Esto pudo deberse a una degradación acelerada para formar otros compuestos de oxidación y a la liberación de estos óxidos al medio (Soottitantawat y col.  
10 2004). El óxido de trans-limoneno mostró una tendencia a incrementar en todas las muestras cuando fueron almacenadas a temperatura ambiente, exhibiendo valores muy similares, mientras que a 50°C mostró un comportamiento más errático. Los valores máximos de concentración de óxido cis-limoneno a temperatura ambiente se presentaron en almidones succinatados (3.82%), mientras que el almidón fosfatado presentó un valor  
15 (2.7%) menor que el de goma arábica (2.8%), siendo el valor más bajo el del almidón comercial (1.26%), mismo que presentó el valor más alto de este compuesto a temperatura de 50°C.

### **Ejemplo 3.**

Los fosfatos del almidón también fueron preparados usando 2 y 5% de concentrado de  
20 proteína de suero (CPS 80) durante el proceso de extrusión. Las microcápsulas fueron preparadas de la misma manera descrita anteriormente, adicionando 2 y 5% de CPS a los sólidos de almidón antes de formar la emulsión para el secado. El almidón fosfatado exhibió una buena retención total de aceite aunque los mejores resultados en términos de la retención fueron obtenidos cuando se adicionó CPS al almidón fosfatado para la  
25 preparación de la emulsión antes del secado por aspersión. La retención del sabor fue más alta con pequeñas cantidades de CPS adicionado al almidón durante extrusión o antes del secado por aspersión. Los grupos negativamente cargados introducidos al almidón mejoraron las capacidades de emulsificación del almidón lo que ofrece una buena alternativa para la encapsulación de sabores. El proceso de extrusión realizó  
30 significativamente la fragmentación del almidón produciendo un material de pared con mejores características de solubilidad y de viscosidad. Los compuestos de menor peso

molecular formados durante el proceso de extrusión ofrecieron mayor protección y menor difusión de la fase interna al exterior.

#### **Ejemplo 4.**

5 Estos ejemplos están dirigidos a describir los métodos seguidos para obtener almidones succinatados (esterificados) y acetilados por métodos convencionales y convertidos posteriormente por extrusión termoplástica. Se utilizó almidón de maíz con alto contenido de amilopectina (ceroso). Los almidones fueron hidrolizados con ácido clorhídrico (50°C, 3.4 % HCl, 6 horas) previamente a su esterificación. La acetilación de Almidón se llevó a  
10 cabo de acuerdo al método descrito por Phillips y col. (1999) en suspensión acuosa. La succinatación del almidón se realizó de acuerdo al método descrito por Jeon y col. (2003), en suspensión acuosa utilizando anhídrido n-octenil succínico. Los almidones acetilados y succinatados fueron acondicionados a 16% de humedad y extrudidos en las mismas condiciones de extrusión descritas para la fosfatación de almidón.

15 El proceso de secado por aspersion fue realizado en las mismas condiciones descritas para el almidón fosfatado. Los análisis de las microcápsulas y estabilidad del aceite limoneno se realizaron siguiendo los mismos métodos realizados para los almidones fosfatados.

Las condiciones óptimas de hidrólisis fueron seleccionadas en base al índice de  
20 solubilidad en agua. Este parámetro fue considerado fundamental para la funcionalidad de los almidones. Los valores de solubilidad más altos se registraron a bajas concentraciones de ácido y altas temperaturas de hidrólisis.

Las muestras obtenidas presentaron una alta solubilidad y una baja viscosidad. El gránulo se desintegró completamente o parcialmente dependiendo del nivel de energía que se  
25 aplicó al sistema y al efecto de corte y presión que se generó durante la extrusión. En este estudio las severas condiciones utilizadas durante el proceso de extrusión causaron una extensa dextrinización del almidón, resultando en la formación de productos más solubles en agua. El almidón acetilado por extrusión no desarrolló viscosidad debido a que fue hidrolizado antes de la modificación química, lo cual facilitó su uso como agente  
30 encapsulante. Uno de los objetivos buscado y obtenido en la funcionalidad de estos

almidones es atribuido a la desintegración de la estructura del gránulo de almidón debido a las condiciones usadas de corte, presión y temperatura durante la extrusión.

El almidón acetilado exhibió una mayor retención total de aceite que el almidón fosfatado, debido a la naturaleza hidrofóbica de los grupos acetilo. El uso de estos almidones está  
5 basado principalmente en sus propiedades de formación de películas, propiedad que está asociada a una mayor retención de aceite. El almidón succinatado presentó la mayor retención de aceite debido a su naturaleza hidrofóbica. Pequeños porcentajes de CPS fueron adicionados a los almidones acetilados durante la formación de las emulsiones antes del proceso de secado. Los mejores resultados en términos de retención de aceite  
10 total para almidones acetilados se presentaron cuando fue adicionado un 2% de CPS a los sólidos de almidones modificados antes del secado. En el presente estudio el CPS fue adicionado en proporciones muy bajas para mejorar las propiedades emulsificantes de los almidones modificados. La retención de aceite esencial de naranja durante el secado por aspersion fue influenciado por las propiedades emulsificantes de los materiales de pared,  
15 por la proporción de almidón:CPS y la etapa de preparación en la que el CPS fue adicionado. El proceso de extrusión fue eficiente en la fragmentación de los almidones produciendo un material de pared con mejores características de solubilidad y viscosidad, ofreciendo mayores ventajas que los productos de hidrólisis de almidón que son utilizados en mezclas con materiales con superficie activa en la encapsulación de sabores.

20

### **Ejemplo 5.**

Los almidones OSA presentaron muy buenas propiedades emulsificantes, aunque como es conocido en el arte, proveyeron a los materiales encapsulados de una protección deficiente contra la oxidación y difusión de la fase interna, motivo por el cual son  
25 generalmente usados en mezclas con productos de hidrólisis del almidón que son compuestos de menor peso molecular y que por si mismos no poseen un efecto estabilizante de emulsiones de compuestos insolubles en agua, pero proveen una buena protección contra la oxidación.

Los almidones succinatos fueron utilizados en mezclas con almidones fosfatados por  
30 extrusión de acuerdo a los ejemplos 2 y 3 en proporciones de 10 y 20% de almidón succinatado, y 80 y 90% de almidón fosfatado para la preparación de microcápsulas. La

adición de 10% de almidón succinatado por extrusión mejoró sustancialmente la capacidad emulsificante de la mezcla y por ende el rendimiento de encapsulación. El uso de una mayor proporción de almidón fosfatado ofreció una mayor protección al material encapsulado en contra de la oxidación y difusión de la fase interna. Los almidones fosfatados representan una mejor opción para su uso como material encapsulante en mezclas con almidones succinatados y gomas naturales que los productos de hidrólisis del almidón que son hidrofílicos. Los almidones fosfatados tienen grupos cargados negativamente que proporcionan estabilidad a la emulsión y ofrecen mayor protección y estabilidad interna a las microcápsulas obtenidas con estos materiales.

10

### Ejemplo 6.

El almidón alto en amilopectina (ceroso) de maíz fue hidrolizado por extrusión por la acción de una enzima alfa-amilasa termoestable de *Bacillus licheniformis*, en una proporción de 5% de la preparación enzimática, adicionada durante el proceso de acondicionamiento de almidón previo a la extrusión. La enzima fue agregada en una disolución acuosa. El pH de la mezcla fue ajustado a 6.9 mediante la adición de una solución acuosa de ácido clorhídrico. El almidón fue acondicionado a un 30% de humedad y alimentado al extrusor a una velocidad de 30 gr/min. El proceso de hidrólisis por extrusión se realizó en un extrusor de laboratorio de tornillo simple. Las temperaturas del barril fueron 60-70°C, 80°C y 150°C para la zona de alimentación, de transición y de alta presión respectivamente. Se utilizó una velocidad de tornillo de 80 rpm, relación de compresión del tornillo de 3:1 y un dado con un diámetro de salida de 4.0 mm.

El almidón extrudido fue molido y acondicionado para su fosfatación por extrusión de acuerdo a la metodología descrita en el ejemplo 1. El uso de hidrólisis enzimática por extrusión disminuyó los efluentes generados por la hidrólisis ácida, eficientando el proceso.

### Referencias.

- US2613206, 1952, Caldwell.
- 30 – US2661349, 1953, Caldwell.
- US2824870, 1958, Neukom.

- US2884412, 1959, Neukom.
- US2884413, 1959, Kerr.
- US2935510, 1960, Wurzburg.
- US2961440, 1960, Kerr.
- 5 - US3091567, 1963, Wurzburg.
- US3284443, 1966, Hay.
- US3455838, 1969, Marotta.
- US3663369, 1972, Morehouse.
- US3971852, 1976, Brenner.
- 10 - US4035235, 1977, Richards.
- US4166173, 1979, Wurzburg.
- US4216310, 1980, Wurzburg.
- US4532145, 1985, Saleeb.
- US4977252, 1990, Chiu.
- 15 - US5009900, 1991, Levine.
- US5124162, 1992, Boskovik.
- US5354559, 1994, Morehouse.
- US5601760, 1997, Rosenberg.
- US5603971, 1997, Porzio.
- 20 - US5710269, 1998, Feuer.
- US5935826, 1999, Blue.
- US5972395, 1999, Saleeb.
- US6187351, 2001, Porzio.
- US6428836, 2002, Bindzus.
- 25 - US6790453, 2004, Porzio.
- Anderson, R.A., Conway, H.F., Pfeife, F.F. y Griffin Jr., E.L. 1969. Gelatinization of corn grits by roll-and extrusion-cooking. *Cereal Sci. Today*. **14**:4-7, 11-12.
- Chang, Y-H. y Lii, C-Y. 1992. Preparation of starch phosphate by extrusion. *J. Food Sci.* **57**:203-205.

- Bertolini, A. C., Siani, A. C. y Grosso, R. F. 2001. Stability of monoterpenes encapsulated in gum arabic by spray-drying. *J. Agric. Food Chem.* **49**:780-785.
- Chouvel, H., Chay, P. B. y Cheftel J.C. 1983. Enzymatic-hydrolysis of starch and cereal flours at intermediate moisture contents in a continuous extrusion-reactor. *Lebensmittelwissenschaft & Technologie* **16** (6): 346-353.
- 5 – Code of Federal Regulation (1991). Food Starch-Modified. In: *Food Additives Permitted in Food for Human Consumption*, 21CFR 172.892.U.S. Govt. Printing Office, Washington, D. C.
- Colonna, P. et al. 1989. Extrusion Cooking of Starch and Starchy Products. *Extrusion Cooking*, C. Mercier, et al. pp. 247-319, AACC, St. Paul, Minn.
- 10 – Curic D., Karlovic D., Tripalo B., Jezek D. y Curic D. 1998. Enzymatic conversion of corn starch in twin-screw extruder. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* **12** (2): 63-71.
- De Graaf, R. A., Broekwoelofs, A. y Janssen, L.P.B.M. 1998. The Acetylation of Starch by Reactive Extrusion. *Starch/Stärke*. **50**(5):198-205.
- 15 – F. Meuser, et al. 1992. A Systems Analytical Approach To Extrusion, *Food Extrusion Science and Technology*, ed. J. Kokini, Dekker Publ., pp. 619-630.
- Grossmann, M.V.E. y El-Dash, A.A. 1988. Extrusion cooking of cassava starch for ethanol production. *Starch* **40** : 303-307.
- 20 – Hakulin S, Linko Y. Y., Linko P., Seiler K. y Seibel W. 1983. Enzymatic conversion of starch in twin-screw HTST-extruder. *Stärke* **35** (12): 411-414.
- Jeon, Y.S., Viswanathan, A. y Gross, R.A. 1999. Studies of starch esterification: Reactions with alkenyl-succinates in aqueous slurry systems. *Starch/Stärke* **51**(2-3): 90-93.
- 25 – Kervinen, R; Linko, P; Suortti, T. y Olkku, J. 1984. Wheat starch extrusion cooking with acid or alkali. In: Zeuthen et al. eds. *Thermal processing and quality of foods*. London, Elsevier Applied Science Publishers, pp. 257-261.
- Kim, Ch-T., Kyonggi, D., Shin, F. F., Champagne, E. T. y Diagle, K. 1999. Effects of phosphorylating salts and temperature on the preparation of rice starch phosphates by  
30 extrusion. *Starch/Stärke*. **51**(8-9):260-286.

- Landerito, N. A. y Wang, Y-J. 2005. Preparation and properties of starch phosphates using waxy, common and high-amylose corn starches. I. Oven heating method. *Cereal Chem.* **82**:264-270.
- Landerito, N. A. y Wang, Y-J. 2005. Preparation and properties of starch phosphates using waxy, common, and high-amylose corn starches. I. Oven heating method. *Cereal Chem.* **82**:264-270.
- Likimani T. A., Sofos J. N., Maga J. A. y Harper J.M. 1989. The microstructure of corn soybean blends extruded with a thermostable alpha-amylase. *Lebensmittel-wissenschaft & technologie.* **22** (5): 301-306.
- Lim, S. y Seib, P. A. 1993. Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates. *Cereal Chem.* **70**:137-144.
- Linko, Y. Y., Vourien, V., Olkku, J. y Linko, P. 1980. The effect of HTST-extrusion on retention of cereal alpha-amylase activity and on enzymatic hydrolysis of barley starch. In: Linko, P. and Larinkari, J., eds. *Food Processing engineering*. London, Elsevier Applied Science Publishers, Vol. 2, p. 210-223.
- Mali S. y Grossmann M.V.E. 2001. Preparation of acetylated distarch adipates by extrusion. *Lebens.-Wiss. U.-Technol.* **34**, 384-389.
- Ofoli R. Y., V., Saha B.C. y Berglund K. A. 1990. Production of maltose by reactive extrusion of carbohydrates. *Lebensmittel-wissenschaft & technologie* **23** (3): 262-266.
- Owusu-Ansah, J., Voort, FR van, y Stanley, D.W. 1983. Physicochemical changes in cornstarch as a function of extrusion variables. *Cereal Chemistry* **60**(4): 319 -324,
- Park, Y. K. y Rivera, B. C. 1982. Alcohol production from various enzyme converted starches with and without cooking. *Biotechnology bioengineering.* **24**(2): 495-500.
- Park, Y. K. y Rivera, B. C. 1982. Alcohol production from various enzyme converted starches with and without cooking. *Biotechnology bioengineering.* **24**(2): 495-500.
- Phillips, D. L., Liu, H., Pan, D. y Corke, H. 1999. General Application of Raman Spectroscopy for the Determination of Level of Acetylation in Modified Starches. *Cereal Chemistry.* **76**(3): 439-443.
- Qi, A. H. y Xu, A. 1999. Starch-based ingredients for flavor encapsulation. *Cereal Foods World* **44**:460-465.

- Quilez M. A. y Clotet R. 1991. The influence of cornstarch acetylation on the kinetics of its enzymatic and chemical hydrolysis. *Revista de agroquímica y tecnología de alimentos* **31** (4): 551-557.
- Reineccius, G. A. 1991. Carbohydrates for flavour encapsulation. *Food Tech.* **45**:144-146.
- Reineccius, G. A. 2006. Flavor Technology. In: *Flavor Chemistry and Technology*. Taylor and Francis Group. Boca Raton, FL. USA
- Reineccius, G. A. 2006. Flavor Technology. In: *Flavor Chemistry and Technology*. Taylor and Francis Group. Boca Raton, FL. USA
- 10 – Reinikainen P., Suortti T., Olkku J., Malkki Y. y Linko P. 1986. Extrusion cooking in enzymatic liquefaction of wheat-starch. *Starch-stärke* **38** (1): 20-26.
- Rosenberg, M., Kopelman, I.J. y Talmon, Y. 1985. A Scanning Electron Microscopy Study of Microencapsulation. **50**:139-144.
- Rubens, P. y Heremans, K. 2000. Pressure-temperature gelatinization phase diagram of starch: An in situ Fourier transform infrared study. *Biopolymers*. **54**:524-530.
- 15 – Rutenberg, M. W. y Solarek, D. 1984. Starch derivatives: Production and uses. In: *Starch Chemistry and Technology*, 2<sup>nd</sup> Ed. Pp. 312-
- Salay, E. y Ciacco, C. F. 1990. Production and properties of starch phosphates produced by the extrusion process. *Starch/Stärke*. **42**:15-17.
- 20 – San Martín-Martínez, E., Aguilar-Méndez, M. A., Espinosa-Solares, T., Pless, R. C., and Quintana, Z. D. 2004. Starch phosphate produces by extrusion: Physical properties and influence on yogurt stability. *Starch/Stärke*. **56**:199-207.
- Seker, M., Sadikoglu, H., Ozdemir, M. y Hanna, M. A. 2003. Phosphorus binding to starch during extrusion in both single-and twin-screw extruders with and without a mixing element. *J. Food Eng.* **59**:355-360.
- 25 – Shogren, R .L., Viswanathan, A., Felker, F. y Gross, R. A. 2000. Distribution of octenyl succinate groups in octenyl succinic anhydride modified waxy maize starch. *Starch/Stärke* **52**: 196-204.
- Sitohy, M.Z., El-Saadany, S. S., Labib, S. M. y Ramadan, M.F. 2000. Physicochemical Properties of Different Types of Starch Phosphate Monoesters. *Starch/Stärke*. **52**(4):101-105.
- 30

- Smith, R.J. y Caruso, J.L. 1964. Determination of phosphorus and ash. In *Methods in Carbohydrate Chemistry*. R. L. Whistler (ed). Academic Press, New York. Pp 311.
- Solarek, D. F. 1989. Phosphorylated starches and miscellaneous inorganic esters. In: *Modified starches: Properties and Uses*. O.B. Wurzburg, M. S. Eds. CRC Press, Inc.  
5 Boca Raton, Florida. U.S.A.
- Sootitantawat, A., Bigeard, F., Yoshii, H., Furuta, T., Ohkawara, M., y Linko, P. 2005. Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated D-limonene by spray drying. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. **6**: 107-114.
- Tester, R. F., Karkalas, J. y Qi, X. 2004. Starch – composition, fine structure and  
10 architecture. *J. of Cereal Sci.* **29**:151-165.
- Tester, R. F., Karkalas, J. y Qi, X. 2004. Starch – composition, fine structure and architecture. *J. of Cereal Sci.* **29**:151-165.
- Vasanthan, T., Yeung, J. y Hoover. 2001. Dextrinization of starch in barley flours with thermostable alpha-amylase by extrusion cooking. *Starch/Stärke*. **53**:616-622
- 15 – Wilkins, M.R., Wang, P., Xu, L., Niu, Y., Tumbleson, M.E. y Rausch, D. 2003. Viability in Starch Acetylation Efficiency from Commercial Waxy Corn Hybrids. *Cereal Chemistry*. **80**(1):68-71.
- Xu, Y., Miladinov, V. y Hanna, M. 2004. Synthesis and Characterization of Starch Acetates with High Substitution. *Cereal Chemistry*. **81**(6):735-740.

20

25

30

---

**Reivindicaciones.**

1. Un proceso de preparación de un éster de almidón que comprende (a) hidrólisis del almidón y (b) esterificación del almidón hidrolizado con una sal alcalina metálica de fosfato, mediante extrusión para obtener un monoéster de fosfato para su uso como agente encapsulante, utilizando preferentemente el secado por aspersión como técnica de encapsulación.  
5
2. Un proceso de preparación de un éster de almidón que comprende (a) hidrólisis del almidón, (b) esterificación con anhídrido n-octenil succínico, por métodos convencionales en suspensión, lavado y secado del almidón y (c) extrusión (conversión) del almidón derivatizado, para su uso como agente encapsulante, utilizando preferentemente el secado por aspersión como técnica de encapsulación.  
10
3. Un proceso de preparación de un éster de almidón que comprende (a) hidrólisis del almidón y (b) esterificación con anhídrido n-octenil succínico por extrusión, para su uso como agente encapsulante, utilizando preferentemente el secado por aspersión como técnica de encapsulación.  
15
4. Un proceso de preparación de un éster de almidón que comprende (a) hidrólisis del almidón, (b) esterificación del almidón hidrolizado preferentemente con anhídrido acético y (c) extrusión del almidón derivatizado, para su uso como agente encapsulante, utilizando preferentemente el secado por aspersión como técnica de encapsulación. Los procesos de esterificación convencional pueden ser realizados mediante cualquiera de los métodos conocidos en el arte, utilizando reactivos como vinilacetato o cloruro de acetilo.  
20
5. Un proceso de preparación de adipato di-almidón que comprende (a) hidrólisis del almidón y (b) esterificación del almidón con una mezcla de ácido adípico y anhídrido acético mediante extrusión para obtener un adipato di-almidón hidrolizado, para su uso en encapsulación, preferentemente utilizando el secado por aspersión como técnica de encapsulación.  
25
6. Una composición comprendiendo: Un encapsulado (A) en un agente encapsulante (B): una matriz de encapsulación que consiste esencialmente de: (a) 20 a 95% en peso, basado en el peso total de sólidos de dicha matriz (B), de un almidón fosfatado o acetilado y de 5 a 80%, preferentemente de 10 a 50% en peso, basado en el peso  
30

- total de sólidos de dicha matriz (B), de un éster del almidón preparado con anhídrido n-octenil succínico o una goma natural, o (b) 50 a 80%, preferentemente 50 a 75% en peso, basado en el peso total de sólidos de dicha matriz (B), de un almidón fosfatado, acetilado o adipato di-almidón y de 0 a 30%, preferentemente de 0 a 20%
- 5 de una proteína derivada de la leche, o de un derivado de almidón que pueden ser sólidos de jarabe de maíz o maltodextrinas, o gomas naturales, y de 5 a 50%, preferentemente de 10 a 40% en peso del almidón preparado con anhídrido octenil succínico, en donde dicha composición es preparada por: (i) formación de una emulsión conteniendo de 10 a 40%, preferentemente de 20 a 30% en peso de
- 10 sólidos, mezclando las composiciones (a) o (b), con 10 a 35% en peso basado en el peso total de sólidos, preferentemente 10 a 25% de un encapsulado (A) y de 50 a 75%, preferentemente de 55 a 65 en peso, basado en el peso total de agua, en un homogeneizador y (ii) posterior secado, preferentemente secado por aspersion de dicha composición.
- 15 7. El proceso de las reivindicaciones 1 a 5 en donde dicho almidón es hidrolizado (a) en una suspensión con una solución acuosa ácida conteniendo de 1 a 8%, preferentemente de 1.5 a 5.5% en peso de dicho ácido, basado en los sólidos del almidón, por períodos de 3 a 20 horas, preferentemente de 6 a 12 horas en un rango de temperaturas de 20 a 90 grados centígrados, preferentemente de 40 a 67 grados
- 20 centígrados o (b) un almidón convertido siendo hidrolizado mediante extrusión (1) usando o no un ácido o (2) usando o no una enzima termoestable desramificante que puede ser alfa-amilasa u otra enzima termoestable.
8. El almidón hidrolizado de las reivindicaciones 1 a 5, es preferentemente almidón ceroso (alto en amilopectina) de maíz, o proveniente de cereales, raíces, tubérculos,
- 25 frutas o leguminosas u otros almidones cerosos o no cerosos, es decir con un contenido normal de amilosa (23-27). Ejemplos de los tipos de almidones o productos amiláceos derivados que pueden ser empleados son, yuca, trigo, sorgo, cebada, centeno, avena, plátano, frijol, mango, jícama, malanga y otros.
9. El proceso de la reivindicación 7 (b1) comprendiendo las etapas de: (1)
- 30 acondicionamiento de dicho almidón con una solución acuosa con un ácido como clorhídrico, sulfúrico, oxálico y otros, o ácidos orgánicos como acético, láctico, cítrico

y otros en concentraciones que pueden variar de. 0.1 a 5.0 (%) y (2) extrusión del almidón acondicionado con una solución acuosa ácida

10. El proceso de la reivindicación 7 (b2) comprendiendo las etapas de: (1) acondicionamiento de dicho almidón con una solución acuosa con una enzima alfa-amilasa termoestable de origen bacteriano como *Bacillus licheniformis* o alfa-amilasa termamyl termoestable de origen bacteriana en concentraciones que pueden variar de 0.1 a 5 g de enzima por kg de almidón procesado, dependiendo de la actividad enzimática, dentro de un rango de pH 5.0 a 8.0, preferentemente un pH de 6.0 a 7.0 y (2) extrusión del almidón acondicionado.
- 10 11. El proceso de la reivindicación 7 (b2) en donde dicho almidón contiene de 14 a 40%, preferentemente de 20 a 30% en peso de agua antes de la extrusión.
12. El proceso de la reivindicación 7 (b) en donde la extrusión se realiza en un rango de temperaturas de 65 a 200 grados centígrados, preferentemente de 65 a 100 grados centígrados.
- 15 13. El proceso de la reivindicación 1 que comprende los pasos de:
  - (a) Acondicionamiento del almidón hidrolizado seco y molido, con una solución acuosa de una sal fosfatante.
  - (b) Esterificación del almidón acondicionado con la sal de fosfato en un extrusor de tornillo simple o de doble tornillo.
- 20 14. El proceso de la reivindicación 1 en donde dicho almidón acondicionado con la sal fosfatante contiene de 5 a 30% de agua preferentemente de 14 a 18% en peso de agua.
15. El proceso de la reivindicación 1 donde dicho almidón es acondicionado con una solución de sal de fosfato obtenida diluyendo con agua un reactivo concentrado que abarca del 2 al 10% preferentemente del 4 al 6% en peso de dicha sal, basada en los sólidos del almidón, y una cantidad de un ácido soluble en agua para obtener una solución con pH de 3 a 6 preferentemente con un pH de 4.0 a 5.2.
- 25 16. El proceso de la reivindicación 1 en donde la sal alcalina de fosfato es una sal de metafosfato, pirofosfato, tripolifosfato, u ortofosfato de sodio, obtenida diluyendo una solución concentrada, preferentemente tripolifosfato de sodio.
- 30

17. El proceso de la reivindicación 1 en donde dicho extrusor es de un solo tornillo o un extrusor de doble tornillo bajo condiciones de compresión del tornillo simple que varían de 1:1 hasta 1: 5 por períodos de tiempo de de residencia en el extrusor que varían de 0.5 a aproximadamente 5 minutos. En el caso de extrusores de doble  
5 tornillo estarán provistos de tornillos o segmentos de estos, con características para proveer mezclado, cizalla y amasado para obtener los grados de hidrólisis deseados.
18. El proceso de la reivindicación 1 en donde la extrusión se realiza en un rango de temperaturas de 65 a 250 grados centígrados, preferentemente de 100 a 200 grados centígrados. El proceso de la reivindicación 2 y 3 en donde los ésteres de almidón  
10 hidrolizado son ésteres de anhídrido n-octenil succínico.
19. El proceso de la reivindicación 2 en donde dicho almidón hidrolizado es esterificado en suspensión por métodos convencionales conocidos en el arte, utilizando 1-4%, preferentemente 2-3% de anhídrido octenil succínico que es adicionado por goteo, en un rango de pH de 8-9, preferentemente 8.5, el cual es lavado, secado y molido.
- 15 20. El proceso de la reivindicación 2 en donde dicho éster de anhídrido n-octenil succínico contiene de 8 a 30% preferentemente de 14 a 18% en peso de humedad antes de la extrusión.
21. El proceso de la reivindicación 2 en donde dicho extrusor es de tornillo simple o un extrusor de doble tornillo bajo condiciones de compresión del tornillo simple que  
20 varían de 1:1 hasta 1: 5 por períodos de tiempo de residencia que varían de 0.5 a aproximadamente 5 minutos. En el caso de extrusores de doble tornillo estarán provistos de tornillos o segmentos de estos, con características para proveer mezclado, cizalla y amasado para obtener los grados de hidrólisis deseados.
22. El proceso de la reivindicación 2 en donde la extrusión se realiza en un rango de  
25 temperaturas de 40 a 250 grados centígrados, preferentemente 100 a 200 grados centígrados.
23. El proceso de la reivindicación 3 que comprende los pasos de:
- (a) Acondicionamiento del almidón hidrolizado seco y molido, con una mezcla de agua/anhídrido n-octenil succínico.
- 30 (b) Esterificación del almidón acondicionado con dicha mezcla en un extrusor de tornillo simple o de doble tornillo.

24. El proceso de la reivindicación 3 en donde dicho almidón acondicionado con la mezcla de succinatación contiene de 5 a 30% de agua preferentemente de 14 a 18% en peso de agua.
- 5 25. El proceso de la reivindicación 3 donde dicho almidón es acondicionado con una mezcla de anhídrido n-octenil succinato obtenida diluyendo con agua un reactivo concentrado que abarca del 0.5 al 6% preferentemente del 2 al 3% en peso de anhídrido mencionado, basada en los sólidos del almidón, y una cantidad de una base soluble en agua, preferentemente hidróxido de sodio, para obtener una solución con pH de 6 a 10, preferentemente con un pH de 7.5 a 8.5.
- 10 26. El proceso de la reivindicación 3 en donde dicho extrusor es de tornillo simple o un extrusor de doble tornillo bajo condiciones de compresión del tornillo simple que varían de 1:1 hasta 1: 5 por períodos de tiempo de residencia que varían de 0.5 a aproximadamente 5 minutos. En el caso de extrusores de doble tornillo estarán provistos de tornillos o segmentos de estos, con características para proveer  
15 mezclado, cizalla y amasado para obtener los grados de hidrólisis deseados.
27. El proceso de la reivindicación 3 en donde la extrusión se realiza en un rango de temperaturas de 65 a 250 grados centígrados, preferentemente 100 a 200 grados centígrados
28. El proceso de la reivindicación 4 en donde dicho almidón hidrolizado es esterificado  
20 por métodos convencionales conocidos en el arte, en suspensión con anhídrido acético en un rango de pH de 8.0-9.0.
29. El proceso de la reivindicación 4 en donde dicho éster de almidón de anhídrido acético contiene de 5 a 30% preferentemente de 14 a 18% de humedad en peso antes de la extrusión.
- 25 30. El proceso de la reivindicación 4 en donde el proceso de extrusión se realiza en un rango de temperaturas de 65 a 250 grados centígrados, preferentemente de 100 a 200 grados centígrados.
31. El proceso de la reivindicación 4 en donde dicho extrusor es de tornillo simple o un extrusor de doble tornillo bajo condiciones de compresión del tornillo simple que  
30 varían de 1:1 hasta 1: 5 por períodos de tiempo de residencia que varían de 0.5 a aproximadamente 5 minutos. En el caso de extrusores de doble tornillo estarán

provistos de tornillos o segmentos de estos, con características para proveer mezclado, cizalla y amasado para obtener los grados de hidrólisis deseados.

32. El proceso de la reivindicación 5 que comprende los pasos de:

5 (a) Acondicionamiento del almidón hidrolizado seco y molido, con una mezcla de agua/anhídrido acético- ácido adípico.

(b) Esterificación del almidón acondicionado con dicha mezcla en un extrusor de tornillo simple o de doble tornillo.

10 33. El proceso de la reivindicación 5 en donde dicho almidón acondicionado con la mezcla de anhídrido acético-ácido adípico contiene de 5 a 30% de agua preferentemente de 14 a 18% en peso de agua antes de extrusión.

15 34. El proceso de la reivindicación 5 donde dicho almidón es acondicionado con una mezcla de ácido adípico:anhídrido acético en una proporción de 1:30 obtenida diluyendo con agua los reactivos concentrado en proporciones del 0.5 al 6% preferentemente del 2 al 4% en peso de anhídrido mencionado, basada en los sólidos del almidón, y una cantidad de una base soluble en agua, preferentemente hidróxido de sodio, para obtener una solución con pH de 6 a 10, preferentemente con un pH de 8.5-9.0.

20 35. El proceso de la reivindicación 5 en donde dicho extrusor es de tornillo simple o un extrusor de doble tornillo bajo condiciones de compresión del tornillo simple que varían de 1:1 hasta 1: 5 por períodos de tiempo de residencia que varían de 0.5 a aproximadamente 5 minutos. En el caso de extrusores de doble tornillo estarán provistos de tornillos o segmentos de estos, con características para proveer mezclado, cizalla y amasado para obtener los grados de hidrólisis deseados.

25 36. El proceso de la reivindicación 5 en donde la extrusión se realiza en un rango de temperaturas de 65 a 250 grados centígrados, preferentemente 100 a 200 grados centígrados

30 37. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6 en donde dicho encapsulado (A) es una sustancia aromática seleccionada del grupo que consiste en extractos naturales, las oleorresinas, los aceites esenciales, los hidrolizados de la proteína, los sabores artificiales, y las mezclas de estos o de ingredientes activos de por lo menos un componente seleccionado del grupo que consiste de un componente

farmacéutico, un componente nutraceútico un componente alimenticio, un componente de perfumería o un componente biológico activo.

- 5
38. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6 en donde dicha matriz de encapsulación (B) contiene los ésteres de almidón modificados por los procesos como se especifican en las reivindicaciones 1 a 5.
39. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6 en donde dicha goma natural de la matriz de encapsulación (B) se selecciona de un grupo que consiste de gomas naturales: goma arábica, goma de mezquite o goma de nopal.
- 10
40. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6 en donde dicha proteína derivada de la leche de la matriz de encapsulación (B) es concentrado de proteína de suero de leche o de aislado de proteína de suero de leche.
41. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6 en donde dicha proteína derivada de la leche de la matriz de encapsulación (B) es un derivado de almidón que pueden ser sólidos de jarabe de maíz o maltodextrinas.
- 15

20

25

30

---

**Resumen**

La presente invención describe un proceso para preparar derivados de almidón (ésteres), comprendiendo la fosfatación y succinatación de almidón mediante extrusión; la conversión de almidones acetilados y succinatados usando el proceso de extrusión.

- 5 Posteriormente la invención describe el empleo individual o en mezclas de los almidones derivatizados por extrusión, con otros derivados de almidón, gomas naturales o proteínas derivadas de la leche para la microencapsulación de ingredientes de base activos o de un componente seleccionado del grupo que consiste de por lo menos un componente de
- 10 saborizantes alimenticios, farmacéuticos, nutracéuticos, perfumes, insecticidas o un componente biológico activo. Los nuevos agentes encapsulantes de la invención reducen olor, sabores y colores indeseables y mejoran perceptiblemente la estabilidad contra la oxidación del producto encapsulado. También esta invención describe la preparación de almidones modificados los cuales exhiben características de emulsificación estables,
- 15 como también una buena estabilidad de los materiales encapsulados durante su vida de anaquel particularmente en bebidas conteniendo saborizantes y emulsiones de aceite, sin modificar los atributos de viscosidad propios del alimento.

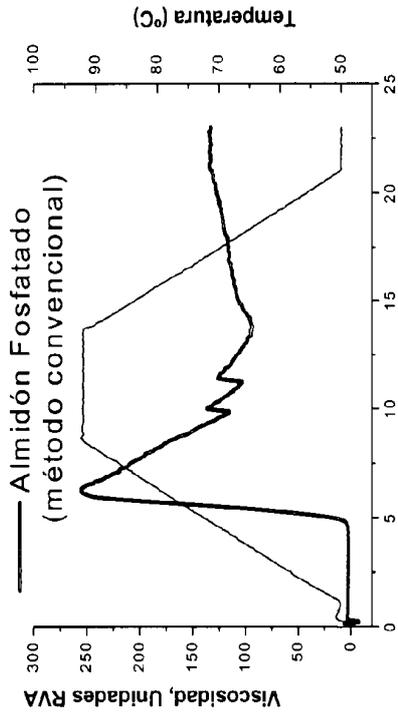
20

25

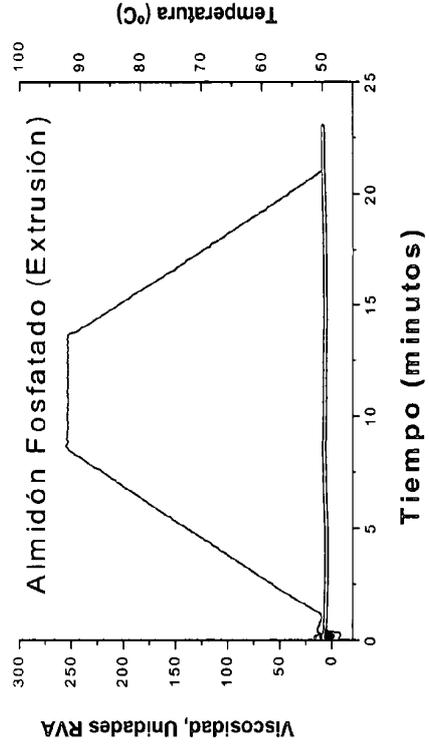
30

---

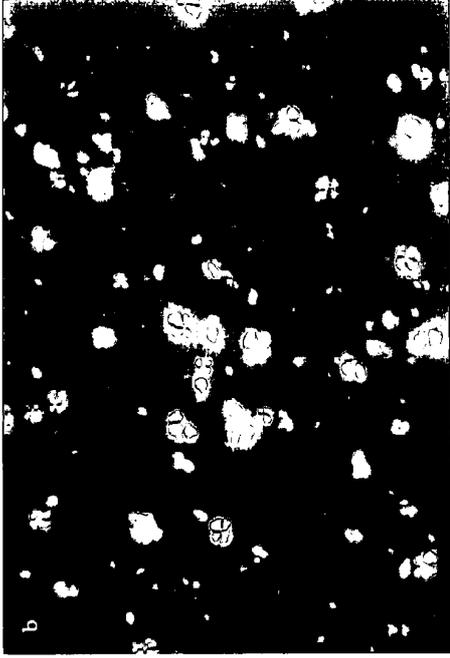
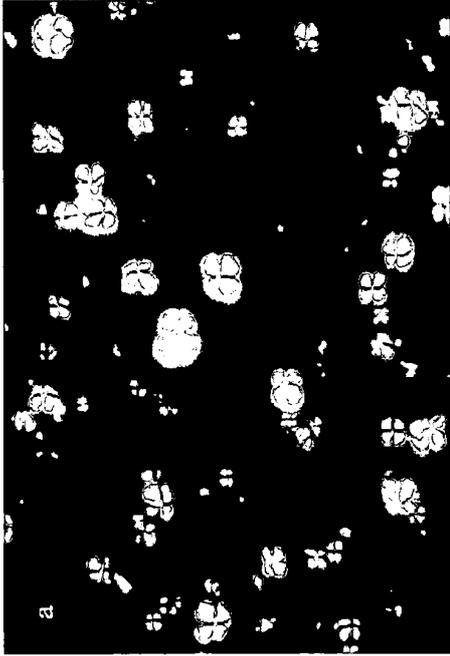
**Figura 1**  
**A**



**B**

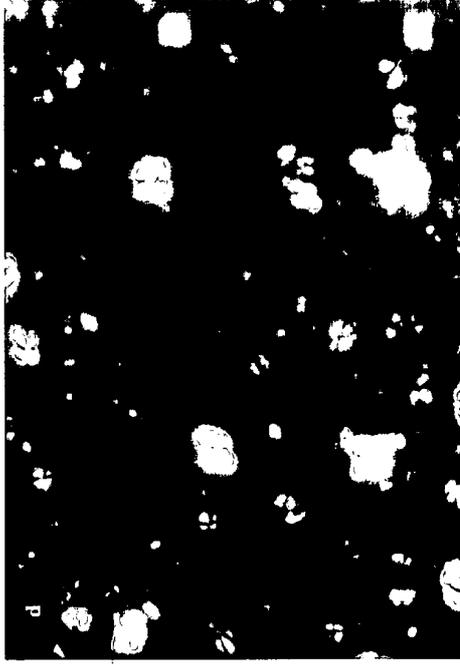


**Figura 2**



**A**

**B**



**C**

**D**

Figura 3



A



B

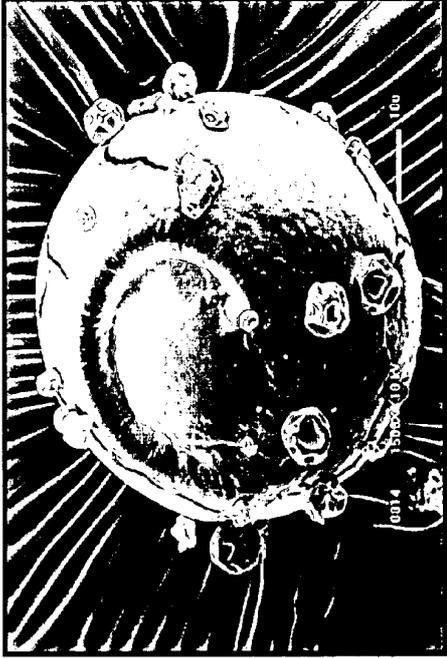


C

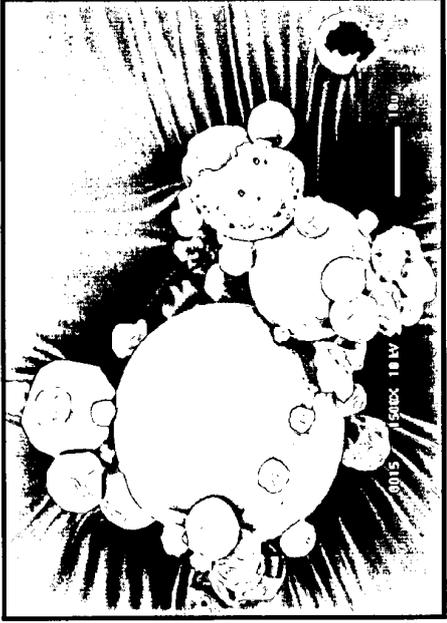


D

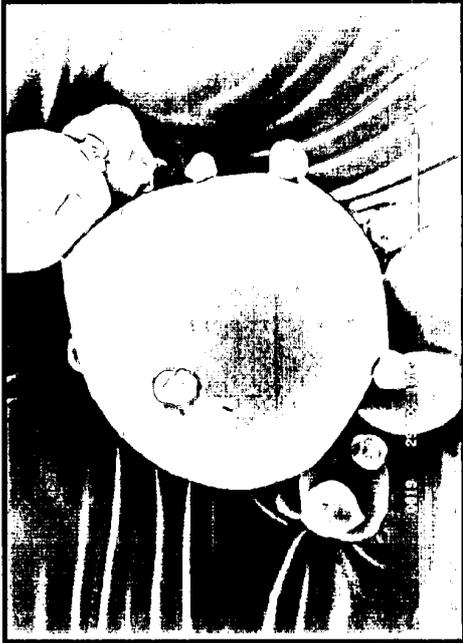
Figura 3



E



F



G



H

Figura 4

A

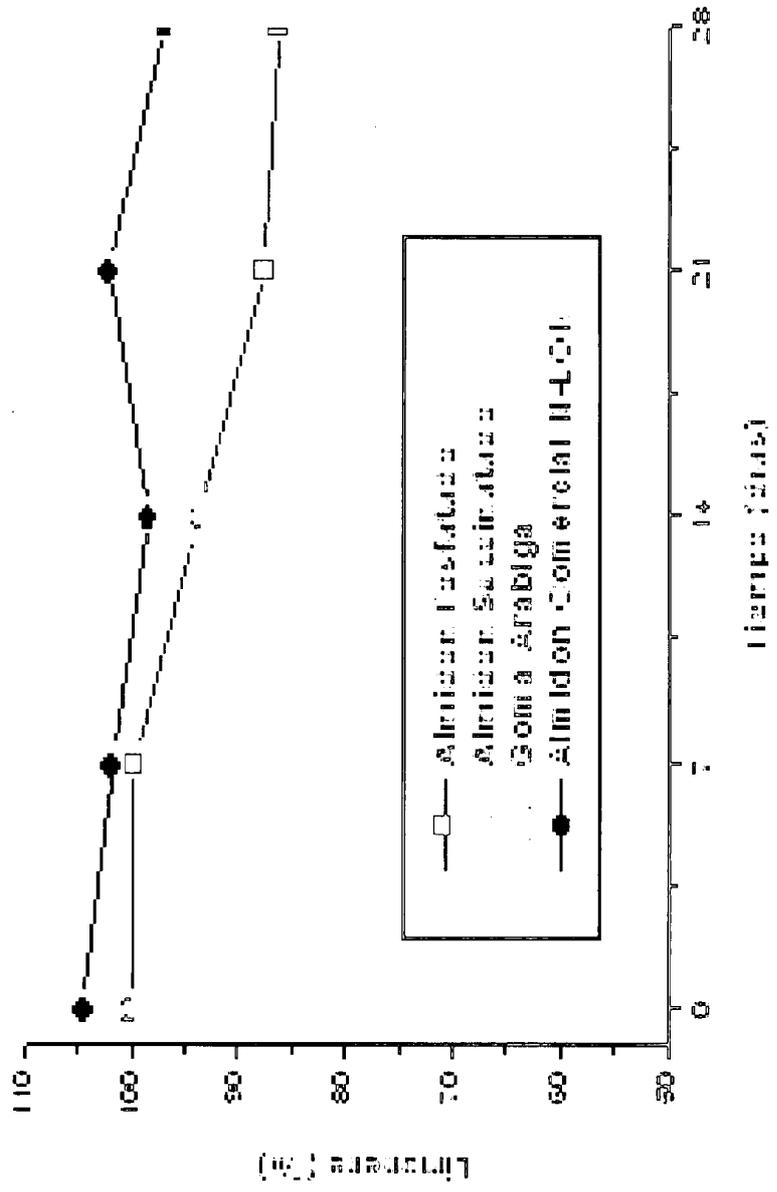


Figura 4

**B**

