

441561

PATENTE DE INVENCION
=====

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

MARS LIMITED

entidad británica, domiciliada en 143-149
Fenchurch Street, London EC3M 6EN, Ingla-
terra, relativa a:

**"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUC-
TOS ALIMENTICIOS"**

=====

Inventores: John Richard Mitchell, Keith Buckley
y Ian Edward Burrows

Prioridad: Solicitud de patente en Gran Bretaña
nº 43500/1974 de fecha 8 octubre
1974.

**POOR
QUALITY**

Inventor:
A23C

MEMORIA DESCRIPTIVA

9. La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de productos alimenticios, tanto para el consumo humano como para el consumo animal, que tienen una fase acuosa espesada o gelificada. - - - - -

10. Más particularmente, la invención se refiere a la preparación de productos alimenticios mejorados que tienen una fase acuosa gelificada o espesada con un valor de pH de 2,5 a 5,0 o, en el caso de productos basados en leche, hasta la zona de la neutralidad. - - - - -

15. Los inventores han hallado ahora que si se emplea, como agente de gelificación, un material pectínico bruto que se da en la naturaleza, en el que el grado de esterificación (G.E.) del contenido de pectina es o se ha reducido a menos de 20%, pueden lograrse niveles de espesamiento o resistencias de gel que son substancialmente mayores que los obtenidos por medio del uso de una cantidad equivalente (calculada sobre una base de ácido galacturónico) de pectina extraída o purificada. El G.E. del material bruto empleado es preferentemente del 10% o inferior. - - - - -

Por medio de la expresión "material pectínico

bruto" se designan las fuentes naturales de pectina que no han pasado a través de procesos de purificación para separar la pectina de su matriz celulósica. Por consiguiente, estos materiales, en una base en seco, contienen sólo unos 5-45% de ácido péctico (expresado como ácido galacturónico), típicamente 25-30%, estando compuesto el resto por materiales celulósicos, azúcares solubles y sales minerales. - - -

El comportamiento de gelificación de las sustancias pécticas depende críticamente de la proporción de los residuos de ácido galacturónico que se metoxilan. En un material completamente esterificado con grupos metoxilo, es decir, con un grado de esterificación (G.E.) de 100%, el contenido de metoxilo en peso es de unos 15%. Las pectinas comerciales normalmente disponibles utilizadas en las aplicaciones de gelificación pueden dividirse en dos clases: -

1. Pectinas con alto contenido de metoxilo y con un G.E. superior a 50%, que forman geles del tipo conserva tradicional. Las pectinas de este tipo sólo formaran geles a valores de pH inferiores a 3,5 y en presencia de sustancias que se considera que actúan para deshidratar la molécula de pectina. Generalmente se emplean, para esta función, cantidades o niveles de azúcar superiores a 50% aunque podrían también utilizarse materiales tales como alcohol o glicerol. Las pectinas con alto contenido de metoxilo son empleadas principalmente como agentes gelificantes en conservas y productos de pastelería. - - - - -

2. Las denominadas pectinas con bajo contenido de metoxilo en las que usualmente se esterifican del 20 al 40 por ciento de los residuos de ácido galacturónico. Las pectinas de este tipo pueden formar geles en una gama más amplia de valores de pH en ausencia de azúcar pero requieren la presencia de iones de metales alcalinotérreos bivalentes. Tienen una estabilidad óptima en la zona de pH de 4,0-4,5, especialmente cuando el gel de pectina se somete a tratamiento térmico (véase la patente británica 814.549). Las pectinas con bajo contenido de metoxilo se han empleado como agentes de gelificación en productos alimenticios tales como conservas dietéticas y postres de frutas y leche. Las pectinas comerciales con bajo contenido de metoxilo se preparan en general a partir de pectinas con alto contenido de metoxilo ya sea por tratamiento con ácidos durante un muy largo período de tiempo o por acción de amoníaco en sistemas alcohólicos. En el último caso, el producto resultante de pectina contendrá algunos residuos de ácido galacturónico en el que se han unido los grupos carboxilo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

25. En la naturaleza, la pectina se presenta como un ácido péctico altamente esterificado que se considera asociado, según una configuración "protopectina", con una matriz celulósica a través de uniones de calcio. La pectina en su estado natural puede desesterificarse sin separación de su matriz celulósica por medio de los métodos descritos

posteriormente y los inventores han hallado que en esta forma se comporta sorprendentemente de un modo mucho más eficaz que la pectina purificada separada. - - - - -

- Las razones de este mejor comportamiento pueden relacionarse con el mayor peso molecular de la pectina en su estado nativo o con su interrelación con la matriz de celulosa. Sea la que fuere la razón, se ha hallado que cuando la fuente de protopectina bruta de bajo G.E. se dispersa con sales tales como citrato sódico, carbonato potásico o tripolifosfato sódico, la dispersión resultante presenta mejores propiedades funcionales que las pectinas purificadas.
- 5.
 - 10.

- Los materiales pectínicos brutos útiles para los fines de esta invención incluyen una amplia variedad de materiales abundantes y económicos tales como residuos de manzana, de cítricos o de caña de azúcar, que se han sometido, cuando es necesario, a desesterificación, por ejemplo por medio de alcalíes o enzimas, para reducir su G.E. a menos de 20%. Usualmente, las sustancias pécticas naturales tendrán que desesterificarse deliberadamente, por ejemplo por hidrólisis alcalina o por medio de una enzima tal como pectinesterasa. Sin embargo, puede no ser necesaria la desesterificación deliberada si se utiliza una fuente natural de protopectina que tenga un G.E. inferior a 20%, debido por ejemplo a que la fuente contiene pectinesterasa. Además, si la fuente contiene tal enzima el simple hecho de macerar el material de la fuente o de añadirlo a un medio substancialmente neutro antes de la pasteurización o la esterili-
- 15.
 - 20.
 - 25.

lización puede provocar una reducción suficiente del G.E. para los fines de esta invención. - - - - -

- Así, si se tritura piel de naranja a un pequeño tamaño de partícula, se neutraliza preferentemente a pH 7-8 con un álcali tal como carbonato sódico, por ejemplo durante un período de 30 minutos, se lava para eliminar los azúcares y los compuestos solubles perjudiciales y se seca, el producto triturado puede emplearse como agente de espesamiento y de gelificación en alimentos enlatados. Dado que la mayoría de los constituyentes aromáticos de la naranja y de su color permanecen en la capa superficial de la piel (el "flavado"), es deseable, cuando se utiliza la piel tratada para espesar o gelificar productos tales como carne o pescado, que se elimine el flavado antes del tratamiento, dejando así el albedo, menos característicamente aromatisado. En la literatura se han indicado técnicas de pelado para eliminar el flavado de las pieles de naranja trituradas. - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Los mecanismos de reacción por medio de los cuales la protopectina de la piel se convierte en agente de gelificación no son bien conocidos. Sin embargo, aunque esta invención no depende de ninguna teoría por lo que se refiere a su realización, una explicación posible es que las enzimas liberadas durante la trituración de la piel de naranja desmetoxilan por lo menos parcialmente la molécula de pectina, que se considera relacionada con las semicelulosas y otros materiales en la configuración de la protopectina y
- 20.
- 25.

que con el subsiguiente tratamiento en el medio substancialmente neutro tiene lugar adicional desmetoxilación y solubilización de la pectina. Los inventores consideran que el pectato resultante reacciona entonces con iones de metales alcalinotérreos del producto alimenticio para formar un sistema espeso o gelificado. - - - - -

5.

Se observará que cualquier hidrólisis u otro tratamiento de la sustancia péctica no debe provocar ninguna reducción excesiva de su peso molecular dado que esto perjudica sus cualidades de gelificación y de espesamiento. Los inventores consideran que si la desesterificación se ha logrado con una enzima pueden obtenerse los resultados característicos de esta invención con un G.E. superior que si la desesterificación se logra por otros medios, presumiblemente como resultado de la naturaleza secuencial de este tipo de hidrólisis en contraposición a la eliminación aleatoria de los grupos metoxilo de a lo largo de la cadena cuando se emplea hidrólisis ácida o alcalina. Esto es especialmente importante con tratamientos térmicos más severos, por ejemplo con el tratamiento en retorta de productos enlatados y puede suponerse que el grado de despolimerización del pectato bajo estas condiciones es inferior en el caso de material desesterificado con enzimas. - - - - -

10.

10.

15.

La determinación del grado de esterificación puede realizarse por medio de la medida del contenido de metoxilo del material y de la medida de su contenido de ácido

20.

galacturónico. Aunque normalmente se emplea una modificación del proceso de saponificación de Hinton para medir el contenido de metoxilo de las pectinas con alto contenido de metoxilo los inventores han hallado que esta técnica puede producir unos resultados poco exactos cuando las muestras bajo examen son fuentes pectínicas brutas, presumiblemente como resultado de la interacción con otros componentes del material de la fuente, tal como las proteínas. - - - - -

Los inventores han utilizado tanto el método modificado de saponificación como un método más específico basado en cromatografía de gas-sólido según las líneas sugeridas por Krop et al (Lebensw. Wiss u. Technol, vol. 7, 1974, no. 1). Ambos métodos han producido resultados similares para fuentes de pectina bruta de bajo contenido de metoxilo. - - - - -

Método modificado de saponificación:

Se agita una muestra suficiente de material seco finamente triturado, usualmente 2 g, para liberar un máximo de 0,02 g de metanol con 250 ml de agua y se calienta en un baño de agua hirviente durante 20 minutos, con agitación ocasional, después de lo cual la mezcla se macera con un agitador a alta velocidad. La dispersión se enfría a 20°C y se neutraliza a pH 8,4 utilizando un electrodo de pH para detectar el punto extremo e hidróxido sódico N/10 para determinar la neutralización. Se añaden entonces 20,00 ml de NaOH N/10 y, después de agitación, se deja reposar durante

20 minutos. Se añaden 20,00 ml de HCl N/10 y se estima el exceso de HCl por titulación con disolución de hidróxido sódico N/10 a un punto extremo de pH 8,4 utilizando un electrodo de pH para detectar el punto extremo. Título = B ml.

$$\% \text{ metoxilo} = \frac{B \times 0,3104}{\text{peso de muestra}}$$

5. Método CBS:

Se agitan 2 g de material seco finamente triturado con 100 ml de agua y se calientan en un baño de agua hirviente durante 20 minutos con agitación ocasional, después de lo cual la mezcla se macera en un agitador a alta velocidad. La dispersión se enfría a 20°C y se añaden 20 ml de una disolución de hidróxido sódico 1N con agitación. Después de 20 minutos a 20°C, se agitan 5 ml de ácido clorhídrico concentrado al 50% y se completan cuantitativamente hasta 200 ml con agua destilada. La dispersión se deja reposar durante 10 minutos para que sedimente el precipitado. -

Se determina entonces el contenido de metanol del líquido sobrenadante por cromatografía de gases, utilizando unas condiciones similares a las descritas por Krop et al (loc. cit.). - - - - -

20. Se mide el contenido de ácido galacturónico de la muestra repitiendo el proceso descrito anteriormente, incluyendo la etapa de dejar reposar durante 20 minutos con hi-

dróxido sódico 1N, y después de la cual se añaden 20 ml de ácido clorhídrico concentrado con agitación. Se añaden 800 ml de propano-2-ol y la dispersión se deja reposar durante 30 minutos. - - - - -

5. El sólido precipitado se separa por filtración en un embudo Buchner y se lava cuidadosamente con 60% en volumen de propano-2-ol en agua. Entonces el sólido se dispersa en agua y se añaden 10,0 ml de hidróxido sódico 0,1N y el sólido se dispersa utilizando un mezclador de alta velocidad. La dispersión se titula a pH 8,4 con hidróxido sódico 0,1N utilizando un medidor de pH (Título = A ml). - - - - -
- 10.

$$\% \text{ ácido galacturónico} = \frac{(A + 10) \times 0,9707}{\text{peso de muestra}}$$

$$\% \text{ grado de esterificación} = \frac{\% \text{ contenido metoxilo}}{\% \text{ contenido ácido galacturónico}} \times 625,5$$

- La fuente de pectina desesterificada bruta puede utilizarse en la forma seca o, cuando por ejemplo la ubicación del usuario sea convenientemente próxima a la estación de tratamiento, puede utilizarse sin secado, cuando las cantidades requeridas dependen del contenido de sólidos del material pectínico bruto. La piel de naranja puede someterse a tratamiento pero los inventores han hallado que ello no es una etapa esencial para los fines de esta invención. - - -
- 15.

20. La piel secada y tratada contiene unos 20-45% de

- pectina (expresada como ácido galacturónico), según el tipo de fruta, el grado de madurez, la variedad y otros factores, y los sólidos secos restantes comprenden hemicelulosas, arabinó y otros materiales de carga. Las recientes tendencias en nutrición se inclinan hacia el punto de vista de que tales materiales celulósicos, en las cantidades suministradas en la dieta por tal inclusión, tienen un efecto claramente benéfico sobre la salud. Otra ventaja del uso de materiales brutos, tales como piel tratada según la invención, reside en el bajo valor calorífico de este material lo que, junto con sus propiedades anteriormente descritas, significa su aplicación útil en la preparación de alimentos para adelgazar y para diabéticos, en que pueden emplearse pieles tratadas para obtener las propiedades de fijación de agua requeridas en vez de agentes caloríficos de fijación de agua, tales como almidón. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Los productos pueden contener de 0,1 a 20% de material pectínico bruto, preferentemente de 0,1 a 10%. Cuando debe proveerse un gel rígido substancialmente del todo por el material pectínico bruto, la concentración preferida es de 1 a 10% del peso total del producto. - - - - -
- 20.

- Pueden fabricarse fácilmente estructuras de formas particulares con bajos valores de pH de entre 2,5 y 5,0, que tienen una textura firme y elástica, a concentraciones de las fuentes de pectina bruta que son de un nivel similar a las requeridas cuando se utilizan los materiales purificados. Así, puede obtenerse un efecto funcional similar a in-
- 25.

5. superiores niveles de pectina, sin necesidad de procesos caros de fabricación para la purificación y, por consiguiente, con un coste mucho menor de ingredientes. Impresado como alternativa con niveles similares de pectina, el material pectínico bruto da productos notoriamente superiores que los materiales purificados. - - - - -

10. Las estructuras que pueden formarse incluyen las que se parecen a carnes, tejidos grasos y frutas. La textura resultante depende de la cantidad utilizada de material pectínico, del tipo de extrayente utilizado y de la cantidad de sales disponibles de calcio. - - - - -

15. La formación de fruta simulada a partir de pulpa de fruta y alginato o la convencional "pectina con bajo contenido de metoxi" con una fuente de calcio y un agente de desprendimiento de ácido ha sido descrita recientemente en la memoria británica 1.369.198. Sin embargo, los inventores consideran que han sido los primeros en descubrir que los materiales pectínicos brutos de G.E. inferior a 20% tienen ventajas sobresalientes de coste y de comportamiento respecto a las pectinas extraídas o purificadas, como se demostrará posteriormente. - - - - -

25. Dado que el material pectínico bruto contiene invariablemente iones de calcio no es siempre necesario añadir sales de calcio para lograr el efecto deseado de espesamiento o aglomeración. Los inventores han hallado que un gran número de sales, por ejemplo carbonato potásico o ci-

- trato sódico, son capaces de determinar suficientemente la disociación de la pectina, particularmente cuando se calientan, para desarrollar sus propiedades funcionales. Sin embargo, ciertas sales, tales como el tripolifosfato sódico,
5. son especialmente eficaces tanto para determinar la disociación del pectato respecto a su fuente pectínica bruta como para retardar la interacción del pectato con los iones de calcio a fin de permitir que tengan lugar los procesos de mezclado y de moldeo antes de que se presenten las reacciones de aglomeración. Esto es particularmente importante en
10. sistemas ácidos en los cuales las reacciones iónicas entre los iones de pectato y de calcio tienen generalmente lugar tan rápidamente que es difícil mezclar totalmente antes de que se produzcan los procesos de fraguado. Las fuentes pectínicas brutas demuestran dar una mayor tolerancia de retraso en comparación con las fuentes purificadas, particularmente cuando están calientes. A valores de pH muy bajos, es decir inferiores a 3,5, el proceso de fraguado implica
15. sin duda tanto la formación de pectato cálcico como la precipitación de ácido péctico. - - - - -
- 20.

Los niveles de fuentes pectínicas brutas utilizadas en la formación de estructuras fraguadas de tipo carne serán del orden de 0,1-10%, prefiriéndose del orden de 0,5-4,0%. Las sales preferidas de disociación a utilizar son

25. fosfatos complejos, tales como tripolifosfato sódico o hexa metafosfato sódico, en la relación de 0,2 a 2, especialmente de 0,5 a 1, de sal por una parte de fuente pectínica.

- Pueden añadirse a la formulación sales cálcicas o de otros metales alcalinotérreos aceptables, en el cual case se prefiere una sal escasamente soluble a valores de pH neutros pero, alternativamente, la mezcla puede formarse en una disolución soluble de sal cálcica. Pueden provocarse condiciones ácidas que faciliten la formación de estructuras de enlace calcio-pectato por medio de la adición de ácidos cítrico, tartárico, málico y similares o por medio de la adición de una glucono-delta-lactona que se hidrate lentamente, que reduce gradualmente el valor de pH del producto, aumenta el contenido disponible de calcio y provoca por consiguiente el fraguado gradual de la estructura requerida. - - - - -
- 5.
- 10.

- Los alimentos a base de proteínas y de un pH de 2,5 a 5 preparados según esta invención pueden contener materiales cárnicos, tales como carne, carne de aves o pescado o sus despojos o subproductos, o proteínas vegetales, por ejemplo proteína de soja. Un grupo de productos interesantes contiene carne o subproductos de carne y humectantes suficientes para estabilizar el producto contra el ataque microbiológico a un nivel intermedio de humedad. Contiene preferentemente de 0,1 a 10% en peso de piel de naranja tratada, de 0 a 5% de secuestrante, de 15 a 45% de humedad y suficiente substancia soluble en agua que confiera al producto una actividad acuosa (A_w) de 0,80 a 0,93, siendo el resto materiales cárnicos u otras substancias o aditivos nutritivos. La provisión de la cantidad necesaria de substancias solubles en agua como humectantes y antimicrobicos es
- 15.
- 20.
- 25.

bien conocida en la técnica. Tales composiciones, con un pH de 2,5 a 5, son especialmente útiles para alimentar animales domésticos, tales como gatos. - - - - -

- Otro tipo de productos que se forma son productos cárnicos, incluyendo embutidos, de pH 2,5 a 5, preparados por mezclado conjunto de carnes o de subproductos cárnicos triturados. Las formulaciones preferidas contienen de 40 a 95% de productos cárnicos, de 0,1 a 10% de piel tratada, de 0 a 5% de sal cálcica, de 0 a 5% de secuestrante y de 20 a 50% de agua añadida, dando un contenido total de humedad de 50 a 95% o, más especialmente, de 60 a 90%. - - - - -
- 5.
- 10.

- Las carnes musculares son otro producto de pH 2,5 a 5. El contenido proteínico total, que puede estar constituido por carne (incluyendo pescado o aves) y por subproductos cárnicos o proteínas vegetales, tales como proteína de soja, es preferentemente de 5 a 30%, el contenido de humedad de 50 a 95% y la fase gel contiene de 0,1 a 10% de piel tratada, basado en el peso total del producto, y secuestrante y sal cálcica como con los productos mencionados anteriormente. - - - - -
- 15.
- 20.

- Los helados del tipo "polo" se benefician de la incorporación de fuentes de pectina de baja pureza, dando una estructura interna que impide el desarrollo de grandes cristales de hielo, que afectan el tacto bucal de los polos, reduce la pérdida de color y de sabor y retarda la fusión. Las formulaciones preferidas contienen de 85 a 95% de agua,
- 25.

de 0,1 a 10% de piel tratada y secuestrante y sal cálcica como anteriormente y tienen un pH del orden de 2,5 a 5. Se utilizan aromas y colorantes en cantidades o niveles convencionales. - - - - -

5. Las estructuras de fruta formadas o los rellenos para pasteles preparados según esta invención, también con un pH de 2,5 a 5, contienen preferentemente de 20 a 80% de puré de frutas (según el grado requerido de parecido con las frutas), de 0,1 a 10% de piel tratada y secuestrante y sal cálcica como anteriormente. - - - - -
- 10.

- Entre los productos lácteos, es decir los productos en los cuales el contenido predominante de sólidos son sólidos de leche, los yogures pueden tener unos valores de pH del orden de 2,5 a 5,0 pero otros productos tales como helado de crema o el manjar blanco tienen valores de pH más próximos a la neutralidad, de por ejemplo pH 7,5. Las formulaciones preferidas de estos productos contienen de 2 a 60% de sólidos de leche, más especialmente unos 10%, de 0,1 a 5% de piel tratada y de 0 a 3% de secuestrante, junto con azúcar, grasa, aditivo colorante u otro aditivo, siendo el resto humedad. Normalmente con los productos lácteos no se necesitan sales de calcio debido al contenido relativamente alto de calcio de la leche pero puede añadirse hasta el 3%, si se desea. - - - - -
- 15.
- 20.

25. Las estructuras formadas han resultado ser sorprendentemente resistentes al tratamiento térmico, tal como

- la cocción o el tratamiento con autoclave, bajo condiciones ácidas y demuestran tener una resistencia térmica mayor que las estructuras formadas con fuentes de pectina purificadas o con otras fuentes de polisacáridos ácidos. Aunque la presencia de humectantes tales como sacarosa, alcoholes polihídricos, etc., reducen las características de aglomeración de las fuentes de protopectina bruta, siguen comportándose mejor que las fuentes purificadas bajo las mismas condiciones. Desde luego, a niveles similares al de amida de pectina con bajo contenido de metoxi (material caro) la fuente protopectínica cruda puede utilizarse para producir conservas dietéticas de mejor rigidez. - - - - -
- 5.
- 10.

- Es perfectamente conocido que los polisacáridos iónicos purificados utilizados hasta ahora, es decir el polipectato sódico purificado, que tiene un contenido de pectina, expresado como ácido galacturónico, de unos 65-70%, son extraordinariamente caros, es decir unas diez veces el coste de las fuentes de protopectina bruta, por ejemplo la piel de naranja tratada, con un contenido de pectina de 25-30% expresado como ácido galacturónico. En los casos en que pueden utilizarse otros polisacáridos ácidos purificados, tales como alginato sódico, su coste es del mismo orden que el polipectato purificado. - - - - -
- 15.
- 20.

- Otra aplicación de estas fuentes de protopectina se basa en la interacción sinérgica entre la leche y otros productos lácteos y las fuentes que llevan protopectina bruta para producir una gama de nuevos postres, flanes, yogures,
- 25.

- quesos y helados de crema en los que, según la concentración de la piel tratada y de secuestrante, puede obtenerse una amplia gama de texturas y de grado de emulsificación y estabilización. Es posible que la pectina desmetoxilada de la piel tratada reaccione con el calcio de la leche y con las proteínas de la leche para producir estos efectos y que las semicelulosas y los materiales distintos de la pectina de la piel tratada actúen como eficaces agente de fijación de la humedad que confiera mayor estabilidad al producto alimenticio. La reacción con la leche puede tener lugar después de la esterilización de una lata de un jarabe de piel tratado neutro para proporcionar nuevos postres a base de leche. - - - - -
- 5.
- 10.

- Siguen a continuación ejemplos de la preparación de piel tratada de cítrico para el uso según esta invención, preparada con y sin el uso de álcali. - - - - -
- 15.

Ejemplo 1

Preparación de piel tratada

- 1) Se corten 10 kg de naranjas Navel de Sudáfrica, se escurran para eliminar el jugo y entonces se hacen pasar a través de una rebanadora provista de una placa de 3/16 pulgadas (aprox., 4,7 mm). La piel triturada se lavó con agua del grifo, se prensó, se suspendió en agua y se añadió suficiente carbonato sódico anhidro, con mezclado, para elevar el pH a 9,0. La suspensión se dejó reposar durante 18 horas y entonces se prensó, se lavó, se prensó y se secó
- 20.
- 25.

con rodillos. Las escamas secadas con rodillos se trituraron para formar un polvo fino. El rendimiento fue de 520 g.

Comparación de las resistencias de gel de piel tratada y de polipectato sódico:

5. Se realizó una comparación de la resistencia de un gel que contenía 1% de piel tratada (30% de ácido galacturónico) con la de un gel que contenía 0,46% de polipectato sódico (65% de ácido galacturónico), es decir geles que tenían el mismo contenido de pectina. Ello se realizó como sigue: - - - - -
- 10.

Preparación del gel de piel tratada

15. Se calentaron 882 g de agua destilada a 90°C. Se añadieron con agitación 3,3 g de tripolifosfato sódico, a lo que siguieron 10 g de piel tratada (preparada como se ha descrito en el Ejemplo 1) y se mezclaron utilizando un mezclador Silverson durante 5 minutos a 90°C. Se añadieron 5 g de fosfato bicálcico y se mezclaron durante un minuto. Se añadieron 8 gotas de agente antiespuma y la disolución se dispuso al vacío en una cámara al vacío para asegurar que no se hallaba presente aire en la disolución. Esta disolución se transfirió a un matraz abierto, con cuellos, de 3 litros, y se agitó una disolución de 15 g de glucono-delta-lactona en 85 g de agua durante 15 segundos. Esta disolución se vertió en cajas cuadradas de jalea perspax y se recubrió con tapas de politeno. - - - - -
- 20.
- 25.

Preparación de gel de polipectato sódico

La preparación de geles de polipectato sódico se realizó de manera idéntica a la descrita anteriormente excepto que la piel tratada fue substituida por 4,6 g de polipectato sódico (Sigma Chemical Co.). - - - - -

5.

Ensayo de los geles

Después de dejarlos reposar durante 5 horas a temperatura ambiente, dos de los geles de piel tratada y dos de los geles de polipectato sódico se ensayaron utilizando el ensayador de jaleas PIRA. Se registró la fuerza en gramos requerida para hacer girar el cucharón del ensayador de geles en 90°, es decir, hasta la ruptura del gel. - - - - -

10.

Resultados

	<u>Polipectato sódico</u>			<u>Piel tratada</u>		
	<u>Gel 1</u>	<u>Gel 2</u>	<u>Media</u>	<u>Gel 1</u>	<u>Gel 2</u>	<u>Media</u>
15.	165 g	178 g	171 g	212 g	215 g	214 g

Así, los geles de piel tratada (que contenían el mismo nivel de pectina) tenían un valor de resistencia a la ruptura 25% superior que los geles de polipectato sódico purificado. Subjetivamente, los geles de piel tratada eran notoriamente más resistentes y más firmes que los geles de polipectato sódico. El pH de ambos juegos de geles era de 4,1. - - - - -

20.

Ejemplo 2

Preparación de piel tratada no sometida a tratamiento con alcalinos

5. Se rasparon 5,0 kg de naranjas Tomango de Sudáfrica utilizando un pelapatatas para eliminar el flavedo. Entonces se cortaron y se prensaron para eliminar el jugo. La piel resultante se rebanó a través de un pelador de placas de 4 mm, se homogenizó a través de un molino coloidal y se secó aplicando un secador de rodillos que trabaja a una presión de vapor de 40 p.s.i. (aprox., 2,8 kg/cm²).
10. Las escamas secadas se trituraron entonces hasta formar un polvo fino que pasaba a través de un tamiz de malla 22 BSS. - - - -

El proceso del Ejemplo 2 no es el preferido debido a que el producto es más difícil de manipular y de secar.

- - -

15. Siguen a continuación ejemplos del uso de fuentes de pectina de baja pureza, según esta invención. Los Ejemplos 3 a 12 ilustran la formación de productos de bajo pH y los Ejemplos 13 a 15 la de productos derivados de leche. Todos los porcentajes lo son en peso a menos que el contexto lo requiera de otra forma. - - - - -
- 20.

Ejemplo 3

Utilización en alimentos semihúmedos de bajo pH para animales domésticos

La piel tratada descrita en el Ejemplo 1 se utilizó

zó en la formulación siguiente: - - - - -

	Pescado oleoso fermentado	37,3%
	Harina inglesa	38,8%
	Hidroxianisol butilado	0,008%
5.	Colorante	0,022%
	Propilenglicol	4,34%
	Cloruro sódico	0,93%
10.	Disolución que contiene 5% de piel tratada + 1% de tripoli-fosfato sódico	18,6%

Los ingredientes, distintos de la disolución de piel tratada, se mezclaron en un mezclador de caso, utilizando un accesorio para pasta. Cuando la mezcla hubo desarrollado una consistencia pegajosa, se mezcló la piel tratada y la mezcla se extruyó a través de una rebanadora provista de una placa de 1 cm. Los "salchichones" resultantes se cocieron a 160°C durante 14 minutos y se dejaron enfriar antes de cortarlos en trozos de 1 cm de longitud. - - - - -

El producto era firme y de naturaleza gomosa, poseyendo una buena textura elástica. Tenía un pH de 4,35 y una actividad acuosa (A_w) de 0,86 y por consiguiente era biológicamente estable. - - - - -

En ausencia de disolución de piel tratada, tuvo que añadirse hasta 10% de gluten de trigo vital para obte-

ner una textura similar. - - - - -

Ejemplo 4

Utilización en polos

Formulación:

5.	Sacarosa	12%
	Acido citrico	0,2%
	Glucosa	3,2%
	Jugo concentrado de naranja	50,0%
	Agua	34,0%
10.	Piel tratada	0,4%
	Hexametáfosfato sódico	0,2%

Preparación

Se preparó una disolución de piel tratada disolviendo el hexametáfosfato sódico, calentándolo a 80°C-90°C y añadiendo la piel tratada con agitación. Los restantes ingredientes se añadieron a la disolución caliente con agitación y la disolución resultante se dispuso en moldes para polos. Estos moldes se colocaron en un congelador instantáneo a -30°C durante 2 horas y entonces los polos congelados se transfirieron a un congelador a -12°C y se dejaron durante la noche. - - - - -

Las características de fusión de este producto se compararon con una formulación similar que no contenía piel tratada, colocando los polos en un embudo con filtro a tem-

peratura ambiente, que se apoyaba en un cilindro de medida de 10 ml. Se anotó el tiempo necesario para que cayera la primera gota en el cilindro. El tiempo para que cayera la primera gota del polo de control era de 1,5 minutos mientras que para el que contenía piel tratada era de 10,5 minutos hasta el punto de caída de la gota. - - - - -

Los productos se ensayaron también organolépticamente por lo que se refiere a textura y retención del color. Mientras el control tenía un tacto bucal rugoso asociado con la presencia de grandes cristales de hielo, el polo de piel tratada tenía una consistencia suave debido a la presencia de una estructura de cristales finos de hielo. Durante el consumo se halló que el polo de control perdía rápidamente color y sabor mientras que el polo de piel tratada resistía la pérdida del color y del sabor hasta que se hubo consumido totalmente el polo. El pH del polo de piel tratada era de 3,5. - - - - -

Ejemplo 5

Procesos de fruta conformada

20. Formulación

	Albaricoque seco reconstituido	50 g
	Agua	50 g
	Hexametáfosfato sódico	1,0 g
	Piel tratada	2,0 g
25.	Dihidrato de sulfato cálcico	1,0 g

Proceso

5. Se preparó albaricoque reconstituido, empapando, durante la noche, en agua de grifo, albaricoques secados y rebanando los albaricoques rehidratados a través de una placa de 2 mm. El agua se calentó a 80°C y se añadió el hexame tafosfato sódico con agitación. Esto fue seguido por la adición de piel tratada, sulfato cálcico y albaricoque reconstituido mientras se agitaba continuamente. - - - - -

10. La mezcla se vertió en un molde en un período de diez minutos y se dejó enfriar a temperatura ambiente durante un período de 2 horas. La estructura fraguada resultó parecerse mucho a la forma del molde y tener una textura firme y un valor de pH de 4,0. - - - - -

15. Los trozos configurados de albaricoques se cocieron en una caja de pastelería abierta a 375°F (aprox., 191°C) durante 25 minutos con un jarabe comercial y después de enfriar a temperatura ambiente resultó que los trozos no se habían alterado ni en su forma ni en su textura y que al consumirse se parecían mucho, en cuanto a tacto bucal, al fruto natural. - - - - -

20.

Ejemplo 6

Alimento para animales domésticos del tipo carne muscular

Primera etapa:

Se calentaron por medio de vapor indirecto, a

89°C, 550 g de carne muscular grasa cocida y rebanada y se agitaron en una mezcladora Kenwood durante un minuto. - - -

Segunda etapa:

5. Se preparó un jugo disolviendo 1,67 partes de tri-
polifosfato sódico en 93,3 partes de agua y calentando a
90°C. Se añadieron con agitación 5 partes de piel tratada.

Se añadieron 400 g de este jugo a la carne y se mezclaron durante un minuto. - - - - -

Tercera etapa:

10. Se añadió una disolución de 10 g de ácido cítrico
en 40 g de agua a la mezcla de carne y de jugo y se agitó
en una mezcladora Kenwood durante 0,5 minutos. La mezcla se
vertió en cubetas de hoja metálica y se colocó en un refri-
gerador. - - - - -

15. Después de enfriar a 10°C, se halló que el produc-
to tenía una textura firme y rígida y, al sacarlo de la cu-
beta, un aspecto superficial brillante parecido a la carne
muscular natural. El producto tenía un pH de 4,6. - - - - -

Ejemplo 7

20. Como el Ejemplo 1 excepto que se substituyeron
10 g de ácido cítrico por 8 g de ácido tartárico. El produc-
to final era similar al del Ejemplo 5, excepto que tenía

una textura ligeramente menos elástica y un valor de pH de 4,3. -----

Ejemplo 8

Trozos de manzana conformada

5. Formulaciones

Mezcla A - Puré de manzana	99,0%
Acido cítrico	1,0%

Mezcla B - Piel tratada	4,0%
Tripolifosfato sódico	1,0%

10. Agua	94,5%
Fosfato bicálcico	0,5%

Proceso

15. La mezcla B se preparó calentando hasta la ebullición todos los ingredientes excepto el fosfato bicálcico que se añadió en el punto de ebullición. La mezcla B caliente se añadió a una relación de 1:1 a la mezcla A, mezclándose cuidadosamente, se coló en un molde y se dejó fraguar. El fraguado tuvo lugar en aproximadamente 5-15 minutos. -----

20. Después de refrigerar a temperatura ambiente, el producto demostró tener una textura firme y resistente, muy similar en características de ingestión al tejido de manzana natural. -----

Cuando se repitió el proceso, substituyendo la

piel tratada de la mezcla B con 2% de polipectato sódico (Sigma Chemicals) y, correspondientemente, más agua, se halló que al mezclar A y B conjuntamente el fraguado tenía lugar más rápidamente que con la piel tratada y que el producto resultante tenía una textura más blanda y más débil que la obtenida con la piel tratada. Debe observarse que este producto contenía algo más de pectina que el producto de piel tratada pero tenía una textura inferior. - - - - -

El proceso se repitió una tercera vez substituyendo do la piel tratada de la mezcla B con 2% de alginato sódico (Alginat Industries Ltd.) y correspondientemente más agua. El proceso de fraguado tuvo lugar en un período similar de tiempo que con la piel tratada pero el producto tenía una textura más blanda y más elástica, un tacto bucal gomoso y un ligero olor a algas en comparación con el del producto de piel tratada. Los tres productos tenían un pH de 3,7. -

Los tres productos se cortaron a trozos y se trataron térmicamente por enlatado en agua y tratamiento al autoclave durante 46 minutos a 260°F (aprox., 127°C). Después de enfriar hasta temperatura ambiente se halló que el producto con piel tratada tenía una textura más firme que los productos con polipectato sódico y con alginato sódico. - -

Ejemplo 9

Estructuras de carne conformada

25.	Mezcla A - Hígado	99,0%
	Acido cítrico	1,0%

Mezcla B - Piel tratada	4,0%
Tripolifosfato sódico	1,0%
Agua	94,0%
Fosfato bicálcico	1,0%

5. Proceso

La mezcla A se preparó rebanando finamente el hígado y el ácido cítrico conjuntamente en una Wincemaster. La mezcla B se preparó calentando conjuntamente todos los ingredientes hasta el punto de ebullición con agitación vigorosa. -----

10.

Las mezclas A y B se combinaron en una relación de 1:1 por agitación vigorosa durante un período de aproximadamente 1 minuto y entonces se colaron en un molde. La mezcla fraguó en un período de 15-25 minutos y después de cocción resultó tener una textura firme, resistente y similar a la de la carne. -----

15.

Se repitió el proceso substituyendo la piel tratada de la mezcla B con 2% de polipectato sódico y correspondientemente más agua. La mezcla fraguó en un período de 15-25 minutos y después de enfriar a temperatura ambiente resultó tener una textura mucho más blanda, más débil y más pegajosa que el producto con piel tratada. -----

20.

Se repitió el proceso una tercera vez, substituyendo la piel tratada de la mezcla B con 2% de alginato sódico

5. dico y correspondientemente más agua. La mezcla fraguó en un período de 15-25 minutos y después de refrigeración a temperatura ambiente resultó tener una textura mucho más blanda, más elástica y más pegajosa que la del producto con piel tratada. Los tres productos tenían un pH de 4,9. - - -

Los tres productos se cortaron a trozos y se trataron al autoclave en agua en pequeñas latas durante 46 minutos a 260°F (aprox., 127°C). - - - - -

10. Después de refrigerar resultó que si bien los tres productos habían mantenido su forma y su identidad, el producto con piel tratada tenía una textura mucho más firme y más resistente que el producto con polipectato sódico o el producto con alginato sódico, aunque el producto con piel tratada tuviera un nivel inferior de polisacáridos ácidos. - - - - -

15.

Ejemplo 10

Se preparó carne conformada como en el Ejemplo 11 excepto que el tripolifosfato sódico se substituyó por citrato trisódico. - - - - -

20. Se halló que la reacción de fraguado era más rápida que con el tripolifosfato sódico y que el producto no era firme ni antes ni después del tratamiento con autoclave. - - - - -

Ejemplo 11

Uso en la fabricación de conserva dietética

Formulación:

	Fresas	600 g
5.	Azúcar	360 g
	Acido cítrico	7,7 g
	Piel tratada	20 g
	Citrato trisódico	7,2 g

Proceso

10. Las fresas, el azúcar y el ácido cítrico se hirvieron conjuntamente hasta que la pérdida de peso fue de 400 g. Se preparó una disolución de la piel tratada y de citrato en 400 g de agua por calentamiento a la ebullición con agitación y se añadió a la mezcla de fresas en el punto de ebullición.
15. La mezcla se agitó vivamente, se vertió en botes y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El pH era de 4,2. El producto resultó haber fraguado para formar un gel firme con una textura separable uniforme. - - - - -

20. Se repitió el proceso, substituyendo la piel tratada con 12 g de amida de pectina con bajo contenido de metoxi (Bulmer Ltd.) y 6 g de cloruro cálcico (añadiéndose el cloruro cálcico como disolución después de haber mezclado la amida de pectina con bajo contenido de metoxi). - - -

Después de refrigeración a temperatura ambiente,

el producto resultó ser más blando y más pegajoso que el producto con piel tratada aunque contenía más pectina (expresada como ácido galacturónico). - - - - -

Ejemplo 12

5. Utilización como un relleno de pasteles de merengue de limón

Formulación:

	Agua	89,7%
	Azúcar	6,9%
	Goma guar	0,6%
10.	Tripolifosfato sódico	0,6%
	Esencia de limón	0,6%
	Miel tratada	1,0%
	Fosfato bicálcico	0,1%
	Ácido cítrico	0,5%

15. El agua, el tripolifosfato sódico y la piel tratada se calentaron hasta el punto de ebullición con agitación vigorosa y se añadió la goma guar. - - - - -

20. La esencia de limón, el azúcar, el fosfato bicálcico y el ácido cítrico se añadieron entonces con agitación y la mezcla se vertió en moldes de pastelería y se coció durante 30 minutos a 200°F (aprox., 93°C). - - - - -

Después de enfriar se halló que el relleno de pasteles tenía la textura de un gel fraguado. El gel tenía un tacto bucal mejor, era más elástico y más resistente que un

relleno preparado con la misma formulación y proceso pero utilizando 0,46% de polipectato sódico, es decir que contiene el mismo nivel de pectina. El pH de ambos rellenos era de 4,2. - - - - -

9. Ejemplo 13

Yogur

Formulación

	Leche	500 partes en peso			
10.	Polvo de leche descremada secada por atomización	20	"	"	"
	Sacarosa	15	"	"	"
	Cultivo iniciador	10	"	"	"
	Piel tratada	10	"	"	"
	Tripolifosfato sódico	10	"	"	"

15. Proceso

El polvo de leche, la sacarosa, la piel tratada y el tripolifosfato sódico se disolvieron en la leche y se pasteurizaron por calentamiento a 85°C con agitación continua durante 20 minutos. - - - - -

20. La disolución se coció a 41°C y se mezcló un cultivo iniciador que contenía aproximadamente 10^9 células viables/ml de una mezcla de Lactobacillus bulgaricus y Streptococcus thermophilus. La disolución se vertió en pequeños botes de plástico. - - - - -

25. Después de incubación a 37°C durante 5-7 horas se

halló que el pH había bajado a 4,2. El yogur se "mató" por refrigeración rápida durante 1 hora a 4°C. - - - - -

El yogur resultó tener una consistencia rígida de tipo crema similar a la textura de los yogurs comerciales.

5. No tuvo lugar separación de suero con el almacenaje en frío hasta 2 semanas. - - - - -

Ejemplo 14

Utilización en helado de crema

Formulación

10.	Grasa (aceite de palma D.R.)	60 g
	Azúcar	140 g
	Polvo de leche neceada por atomización	110 g
	Monosteato de glicerol	5 g
15.	Tripolifosfato sódico	5 g
	Agua	675 g
	Piel tratada	2 g
	Esencia	1 g

La mezcla se preparó disolviendo el tripolifosfato sódico en el agua con agitación y calentando a unos 70°C. El polvo de leche y el azúcar se mezclaron y se añadieron utilizando un emulsionador Silversea. El monosteato de glicerol y la grasa se emulsionaron entonces en la mezcla con vigorosa agitación y finalmente se añadió la piel tratada. - - - - -

25.

La mezcla se emulso, con emulsificación vigorosa, a una temperatura de 73°C durante 10 minutos para efectuar la pasteurización. Después de una rápida refrigeración la mezcla se envejeció durante 16 horas a 3°C. Entonces se determinó la viscosidad con un "Vincotester" a 20°C.

El experimento se repitió con una mezcla que no contenía piel y 5 g de piel y se obtuvieron los resultados siguientes: - - - - -

	Contenido de piel tratada	0 g	2 g	5 g
10.	Viscosidad (poises)	1,1	11,0	30,0

Se observó que las mezclas que contenían la piel eran muy tixotrópicas. Al agitar vigorosamente, la viscosidad bajó rápidamente a la del control. Esto permite la fácil manipulación de la mezcla durante las operaciones de tratamiento. - - - - -

Se preparó otra mezcla como se ha descrito en la formulación excepto que no se envejeció sino que se enfrió a 25°C inmediatamente después de la preparación. Se preparó helado blando de crema utilizando una máquina General Cold. El producto tenía aproximadamente un 80% de exceso ("over-run") y se extruyó a -4,5°C en pequeños recipientes de plástico de aproximadamente 100 ml de capacidad. - - - - -

El helado de crema se endureció en un congelador rápido a -26°C. Al sacarlo después de una semana, el produg

to se colocó en un tamiz metálico a temperatura ambiente, se midió su régimen de fusión y se comparó con un control que no contenía piel tratada. - - - - -

5.	<u>Fusión</u>	<u>Producto que contenía 2 g de piel</u>	<u>Producto de control</u>
		<u>Tiempo (minutos)</u>	<u>Tiempo (minutos)</u>
	1 ml	20	9
	2 ml	22	13
	3 ml	24	14
	5 ml	26	17

10. El producto que contenía la piel tratada tenía una textura más firme a la temperatura de ingestión que el control y su superficie tenía una textura cremosa y suave mientras que la superficie del control era rugosa y acuosa.

15. El producto con piel, al fundirse, tenía una espuma extremadamente estable en comparación con el control. -

Ejemplo 15

Utilización en postres del tipo merjar blanco

Formulación

20.	Leche	93,5%
	Piel tratada	1,9%
	Goma guar	0,5%
	Tripolifosfato sódico	0,4%
	Asúcar	3,7%
	Aroma de café	para dar el sabor deseado

Se añadieron todos los ingredientes, excepto la piel tratada, a la leche con agitación. La mezcla se calentó entonces inmediatamente por debajo del punto de ebullición y se añadió lentamente piel tratada como se ha descrito en el Ejemplo 1 con agitación vigorosa. Después de que la piel se hubo dispersado la mezcla se vertió en moldes y se dejó enfriar. - - - - -

5.

Después de enfriar a temperatura ambiente el producto resultó desmoldearse fácilmente del recipiente y estar compuesto por un gel firme de leche con un tacto de paladar y un gusto agradables. - - - - -

10.

Alterando el contenido de tripolifosfato sódico se obtuvieron gales de leche con una amplia gama de características de textura. - - - - -

El proceso se repitió substituyendo al 1,9% de piel tratada con 0,87% de polipectato sódico, completándose la diferencia con leche. El producto con polipectato sódico resultó ser, después del enfriamiento a temperatura ambiente, más blando y más débil que el preparado a partir de la piel tratada aunque ambos contenían cantidades similares de pectina. - - - - -

15.

20.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento de preparación de productos ali-
menticios, que tienen una fase acuosa gelificada o espesa-
da, caracterizado por gelificar o espesar una fase acuosa
que tiene un valor de pH de 2,5 hasta 5,0 o, en el caso de
productos lácteos, hasta la gama de neutralidad, por medio
de la adición de un material pectínáceo bruto que tiene un
grado de esterificación inferior a 20%. - - - - -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el producto contiene de 0,1 a 20% de di-
cho material pectínáceo, de 0 a 5% de sal cálcica aceptable
y de 0 a 5% de secuestrante, en peso. - - - - -

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-
racterizado porque se aglomera una proteína cárnica o vege-
tal triturada en un gel acuoso que tiene un pH de entre 2,5
y 5 y se conforma por medio de dicho material pectínáceo
bruto en una cantidad de 0,1 a 10% del peso total del pro-
ducto. - - - - -

20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-
racterizado porque se actúa de forma que el producto contenga
de 2 a 60% de sólidos de leche y de 0,1 a 5% de material
pectínáceo bruto y tenga un pH del orden de 2,5 a 7,5. - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-
racterizado porque se actúa de forma que el producto contenga

ga de 20 a 80% de puré de frutas y de 0,1 a 10% de material pectínico bruto, en peso del producto, y tenga un valor de pH de 2,5 a 5. - - - - -

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el contenido de humedad del producto es de entre 15 y 45% y el producto contiene materiales solubles en agua que le dan una actividad acuosa de 0,80 a 0,93. - - - - -

10. 7.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUCTOS ALIMENTICIOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y nueve hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, - 7 OCT. 1975

P. A. M. CURELL SUÑOL

maf.