



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 160 490**

⑫ Número de solicitud: 009900955

⑮ Int. Cl.⁷: A23F 5/50
A23F 5/26

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **07.05.1999**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2001**

Fecha de concesión: **14.01.2003**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.03.2003**

⑯ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.03.2003

⑰ Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Serrano, 117
Madrid, ES**

⑱ Inventor/es: **Santa-María Blanco, Guillermo;
Reglero Rada, Guillermo;
Tabera Galván, Javier;
Blanch Manzano, Gracia Patricia y
Pastor Pastor, Julián**

⑲ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento para extraer, mediante extracción con fluidos supercríticos, aromas de café libre de la fracción lipídica.**

㉑ Resumen:

Procedimiento para extraer, mediante extracción con fluidos supercríticos, aromas de café libre de la fracción lipídica.

El invento describe un método para obtener los aromas naturales del café tostado estable, libre de los componentes lipídicos, de uso en la aromatización de alimentos tales como productos de café y productos con aroma y sabor a café. El proceso se realiza en una sola etapa en la que inicialmente se extrae un aceite de café en el que están presentes los constituyentes del aroma y los compuestos antioxidantes y la fracción lipídica. Posteriormente se fracciona este aceite, obteniéndose una primera fracción conteniendo los componentes lipídicos y una segunda fracción conteniendo los componentes volátiles junto con los antioxidantes. La extracción se realiza en café tostado y molido utilizando como disolvente CO₂ en condiciones supercríticas.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 160 490 B1

DESCRIPCION

Procedimiento para extraer, mediante extracción con fluidos supercríticos, aromas de café libre de la fracción lipídica.

Campo del invento

El presente invento es relativo a un proceso para recuperar aroma de café a partir de café tostado y molido, y el aroma así recuperado está formado por los aromas deseables junto con compuestos antioxidantes y libre de la fracción lipídica y de aromas no deseables. El aroma recuperado es útil para mejorar y enriquecer el aroma del café soluble, de bebidas de café y de otros alimentos y productos con aroma de café, proporcionando un aumento de su valor comercial.

Estado de la técnica

En general los componentes del aroma son constituyentes importantes de los alimentos, y en algunos casos estos componentes son asociados con el propio producto, de forma que si este carece de dichos aromas es valorado negativamente por los consumidores. Este es el caso concreto de los productos derivados de los granos de café tostado.

En los últimos años se ha experimentado un notable aumento en la comercialización de productos derivados del café, fundamentalmente en café soluble y bebidas de café envasadas. Todos estos productos deben presentar un aroma que recuerde al del café recién tostado. La preparación industrial de estos productos requiere la extracción de los sólidos solubles y compuestos del aroma por percolación y concentración del líquido obtenido a partir de café tostado y molido. En el caso del café soluble, este extracto es secado por liofilización o atomización hasta conseguir un producto en polvo. Uno de los mayores problemas en este tipo de procesos reside en que tanto en la extracción como en la etapa de evaporación se producen pérdidas inevitables de aromas. Por tanto, se hace imprescindible la adición de aromas en la fabricación de estos productos del café. Además, hoy día hay una importante demanda de aromatizantes y saborizantes naturales tanto para productos de café tostado como café soluble y bebidas de café, como para productos con aroma y sabor a café, en los que están incluidos alimentos de lujo, lo que consecuentemente ha provocado un incremento en el valor comercial de los concentrados de aromas naturales de café tostado. Para satisfacer estos requerimientos, se han propuesto diversos procedimientos para recuperar y/o extraer los componentes del aroma típicos del café tostado.

Se han descrito métodos para recuperar los aromas de café desprendidos tanto durante el tostado de los granos de café como durante la molienda del café tostado (US 2,087,602; 2,156,212; 3,535,118; 3,021,218; 4,556,575; 5 182 926; 5 332 591 y 5 323 623; GB 1427949; NL 8801777; DE 195 34 658). Los compuestos volátiles suelen ser condensados con nitrógeno líquido, debiendo ser rápidamente absorbidos en un soporte para evitar su degradación, facilitando a la vez su manejo. Los absorbentes más adecuados son los de carácter lipídico, preferentemente aceite de café. Estos procedimientos permiten la recuperación

del aroma con altas concentraciones de sustancias volátiles. Sin embargo, los gases liberados durante estos procesos contienen relativamente gran cantidad de componentes del aroma los cuales presentan olores sensorialmente indeseables, fuertemente irritantes, que difieren del de la fragancia a café tostado. Esto es debido fundamentalmente a la presencia de compuestos que contienen azufre, tales como metilmercaptanos, tioles, y a la presencia de algunos carbonilos. Aunque estos compuestos, con respecto al total de volátiles están en muy baja concentración, su umbral olfativo es menor que el de la mayoría de los volátiles por lo que cuando se encuentran concentrados proporcionan olores fuertemente irritantes. Por ello, los aromas recuperados con estos procedimientos proporcionan aceites esenciales con poca aceptabilidad por el consumidor disminuyendo su valor comercial.

Para solucionar este problema Sakano y Yamamura (1995) (WO 95111595), proponen disminuir los compuestos que contienen azufre y, en general, aquellos que proporcionan olores desagradables y picantes, mediante su adsorción en un aluminosilicato cristalino (zeolita) con un específico tamaño de poro. Sin embargo, este paso de adsorción tiene el inconveniente de no ser totalmente selectivo, por lo que se perderían parte de los componentes volátiles. Además, los aromas obtenidos a partir de los compuestos desprendidos en el tueste y molienda de los granos tostados están descompensados en cuanto a compuestos de volatilidad media y menos volátiles.

Otros procedimientos propuestos recuperan los aromas desprendidos en las etapas implicadas en la fabricación de café instantáneo. Se basan en el arrastre de los componentes volátiles mediante vapor de agua o gases inertes humedecidos a presiones moderadas. Se obtienen los volátiles condensados por criocondensación seguida de la eliminación del gas por sublimación. El aroma condensado es añadido al café líquido antes o después de la atomización o liofilización (US 3,615,665; 5 225 223 4; 379 172; EP 0 227 263 y 0224338). Estos métodos tienen el inconveniente de originar compuestos no deseables para el aroma, debidos a que los compuestos volátiles son sensibles a la humedad, produciéndose reacciones indeseables como hidrólisis y condensaciones. Para solventar este inconveniente se han descrito procesos como el de Sasaki y col. (1996) (WO 9633622), en el que utilizan zeolitas para eliminar el agua en el gas que contiene los componentes volátiles del café tostado, o el de Cormaci (1994) (US5342639), en el que el aroma de café es desecado con sulfato cálcico anhidro. Otro hecho a tener en cuenta, es que el aroma de café así obtenido es poco estable. Se han propuesto distintas soluciones para aumentar la vida útil del aroma, basadas la mayoría de ellas en la recuperación de los componentes del aroma por tratamiento del extracto condensado, previamente sublimado o no, con un absorbente lipídico, generalmente aceite de café (EP 215 164; CH 682 120). Este aceite cargado con los componentes del aroma es el que se incorpora al café en polvo. Estos procesos conllevan pérdidas inevitables de componentes del aroma, las cuales pueden ser mayores conforme más rápidamente se

realice la sublimación. También se obtienen aromas descompensados en la proporción en que se encuentran los compuestos de volatilidad media y menos volátiles.

El aceite de café conteniendo los componentes del aroma ha sido obtenido por prensado mecánico del café tostado y molido, con prensas continuas o semejantes (GB 1 532 662; US 3035 921). Estos métodos proporcionan un concentrado de aroma con una mejor proporción de compuestos poco volátiles y de volatilidad media. Sin embargo, presentan la desventaja de tener olores a quemado más o menos intensos, causado por las presiones y temperaturas utilizadas en la etapa de prensado, siendo obligado un proceso de refinado o desodorización. Además, debido a las condiciones de presión y temperatura los aromas muy volátiles tienden, a pesar de todo, a perderse.

Estos procedimientos generan la formación de un residuo sólido constituido por el café tostado molido de donde se ha extraído el aceite, formado por material muy fino que proporciona una textura muy compacta, por lo que dichos residuos, a pesar de contener altos niveles de sólidos solubles, no pueden ser directamente reutilizados, es necesario triturarlos para hacerlos extraíbles. Se trata pues de una técnica compleja, no totalmente satisfactoria desde el punto de vista de la calidad del aceite obtenido que, si bien presenta una buena resistencia a la oxidación en estado bruto, presenta una menor resistencia a la oxidación una vez desodorizado, operación casi obligatoria a causa del olor a quemado generado por el propio proceso de prensado.

Otros métodos para extraer el aceite de café conteniendo los constituyentes del aroma se han basado en la extracción con solventes del café tostado y molido (CH 590 616; JP 5 611 424). Los solventes utilizados tienen que garantizar la extracción de la mayoría de las fracciones del aroma. En la patente EP 779088 se describe un método para recuperar el aroma de café en medios acuosos usando un disolvente orgánico a presiones moderadas. La principal desventaja de estos métodos consiste en la dificultad de separar los solventes de los constituyentes del aroma; esto no es posible sin que existan pérdidas de los componentes más volátiles. Además, el disolvente residual debe ser severamente reducido para cumplir las normas de salubridad de los alimentos.

A partir de café tostado y molido también se han descrito procedimientos que utilizan gases inertes secos o humedecidos con vapores de agua y/o alcohol (US 5 417 993, 5 323 623, 5 182 926, 5 087 469; 4 379 172 y 3 554 761; WO 9710721 y 9511595; EP 0 497 547). En este tipo de procesos no se eliminan totalmente los inconvenientes debidos a la oxidación y deterioro del aroma debidos a la presencia de agua y/o oxígeno. Además, como el aroma es separado del vapor o gas por condensación y purificación del aroma condensado, es difícil evitar pérdidas de los componentes más volátiles.

Finalmente, es conocido que las sustancias aromáticas del café tostado pueden ser extraídas con dióxido de carbono a presiones medias comprendidas entre 5 y 40 atmósferas, seguido del condensado y posterior sublimación del CO₂ gas

conteniendo los volátiles (CH 682 120; EP 0 561 009). Las sustancias volátiles del aroma también pueden ser extraídas con CO₂ líquido, en cuyo caso también son extraídos algunos componentes lipídicos pero en muy baja proporción. Estos solventes producen extractos en los cuales son mayoritarios los componentes más volátiles del aroma, los cuales son fácilmente oxidables por lo que deben ser añadidos inmediatamente al extracto de café o a la matriz a aromatizar.

Estos inconvenientes pueden ser evitados utilizando CO₂ supercrítico, el cual extrae los componentes del aroma junto con ciertos antioxidantes del café, lo que proporciona al extracto una mayor estabilidad frente a la oxidación y por lo tanto un manejo más sencillo del extracto. También se consiguen extractos con una composición en volátiles más compensada. Las aplicaciones han demostrado que aunque en principio se pueden utilizar distintos disolventes en condiciones supercríticas, el más correcto es el CO₂ puesto que es neutro desde el punto de vista sensorial, fácilmente eliminable, abundante, manejable y con valores de la presión y temperatura crítica relativamente bajos (DE 43 35 321 y 2 106 133; GB 1 336 276; EP 0 065 106 y 0 151 202; US 4,328,255; JP 09 143 489). El CO₂ supercrítico conteniendo los volátiles y los componentes lipídicos es transformado en gas y condensado para precipitar el aceite, y a continuación el CO₂ es eliminado por evaporación. El aceite obtenido tiene una coloración amarillenta, con un contenido en antioxidantes superior al del aceite obtenido por prensado. El contenido y calidad del aroma en el aceite varía con la temperatura de extracción. Un factor decisivo en estos procesos es que las sustancias aromáticas son obtenidas junto con los antioxidantes y en consecuencia, los productos resultantes son estables, susceptibles de almacenamiento, pero tienen el inconveniente de ser extraídos juntos con la fracción lipídica y aunque, en principio, una cierta proporción de aceite podría ser adecuada porque el aceite es el vehículo o soporte donde están absorbidos los componentes volátiles del aroma, una gran cantidad de lípidos favorece la autooxidación, aumentando el riesgo del enranciamiento. Por ello, Gehrig (1985) (EP 0 151 202) recomiendan emplear CO₂ saturado con agua para evitar la presencia de aceites pesados en el extracto. Sin embargo, en este caso se tendría el inconveniente debido al efecto negativo que tiene el agua en los componentes del aroma comentado anteriormente.

En todos los procesos anteriores es prácticamente imposible separar la fracción lipídica de la del aroma. Para solventar dicha dificultad Heidlas y col. (1995) (EP 0711508) proponen extraer el aroma de café en dos etapas. En la primera etapa, el uso de propano o butano líquido, permite extraer de forma selectiva la fracción lipídica dejando intactos la mayoría de los componentes del aroma. En la segunda etapa el aroma se extrae con CO₂.

Este procedimiento es complicado porque supone el uso de dos disolventes supercríticos aumentando las dificultades del proceso y la complejidad de la planta extractora. Además, el uso de hidrocarburos como el propano o butano pre-

senta una dificultad añadida debido a su complicado manejo puesto que son inflamables.

De todo lo anteriormente expuesto se puede deducir que la extracción con fluidos es la técnica más adecuada para conseguir un concentrado de aromas de café estable y de calidad, libre de la fracción lipídica. Sin embargo, es necesario tener un procedimiento de extracción que no utilice como disolvente productos inflamables de difícil manejo y que la extracción y separación de la fracción lipídica se realice en una sola etapa.

El presente invento implica un proceso de extracción y fraccionamiento del extracto en una sola etapa utilizando como disolvente el CO₂ en condiciones supercríticas, consiguiendo una primera fracción en la que están los componentes lipídicos y una segunda fracción en la que están presentes los componentes del aroma junto con los compuestos antioxidantes.

Descripción de la invención

Breve descripción de la invención

El presente invento implica un proceso para la extracción y purificación de componentes del aroma conteniendo compuestos responsables del aroma a café tostado junto con compuestos antioxidantes que proporcionan al extracto estabilidad, estando éste libre de los componentes lipídicos. El proceso comprende el paso de dióxido de carbono en condiciones supercríticas a través de un recipiente que contiene café tostado y molido. El efluente, constituido por dióxido de carbono en condiciones supercríticas, conteniendo un aceite formado por compuestos lípidos, componentes volátiles y antioxidantes, es conducido a una primera celda de separación donde se precipitan los compuestos lipídicos menos solubles, es decir de mayor peso molecular. El CO₂ conteniendo los solutos no precipitados, es decir los componentes aromáticos y antioxidantes, es introducido en una segunda celda de separación en la que el dióxido de carbono es transformado en gas, favoreciéndose la precipitación de los componentes responsables del aroma típico a café tostado junto con las sustancias con marcado efecto antioxidante. Las dos fracciones obtenidas son recogidas al final del proceso.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento relativo a este invento consiste en llenar una celda de extracción del equipo supercrítico con café tostado molido con un tamaño de partícula comprendido entre 0,02 y 0,1 mm, preferentemente un valor medio de 0,06. Posteriormente se hacen pasar a través del café tostado y molido CO₂ supercrítico a presión superior a 7,5 MPa, preferentemente entre 25 y 40 MPa y temperatura superior a 35°C preferentemente entre 40 y 60°C, en una cantidad (medida en condiciones atmosféricas) comprendida entre 3 y 10 L/g, preferentemente 6 L/g. Se extrae un 9 % en peso del café tostado y molido.

El dióxido de carbono supercrítico conteniendo los componentes lipídicos, constituyentes aromáticos y las sustancias antioxidantes es pasado a

una primera celda separadora en la que mediante variaciones en la presión y la temperatura se disminuye el poder solvente del CO₂ de forma que se precipiten los componentes lipídicos, obteniéndose un precipitado aceitoso de color amarillento pálido, con olor picante no muy agradable, diferente del típico aroma a café recién tostado. En esta primera celda separadora la presión del CO₂ está comprendida entre 10 y 20 MPa y la temperatura entre 40 y 60°C. Se obtiene un rendimiento en peso del orden del 7,5 % respecto a la cantidad de café tratada.

A continuación el CO₂ conteniendo los componentes del aroma y las sustancias antioxidantes, es conducido a una segunda celda separadora en la que el CO₂ es transformado en gas disminuyendo la presión y la temperatura hasta valores próximos a los atmosféricos. Se obtiene un líquido de aspecto aceitoso de color amarillo oscuro con aroma típico a café recién tostado y una prolongada estabilidad. Se obtiene un rendimiento del 1,5 % en peso respecto a la cantidad de café tratada.

Los residuos de las celdas separadoras son recuperados al final del proceso, después de haber despresurizado el sistema.

Ejemplo de realización de la invención

Se ha partido de 90 g de café de variedad Arábica tostado y molido con un tamaño medio de partícula de 0,06 g. Se extraen con 540 litros de CO₂ (medidos en condiciones atmosféricas) supercrítico, a 30 MPa y 40°C. El extracto obtenido se separa parcialmente en la primera celda separadora, reduciendo la presión a 15 MPa y aumentando la temperatura hasta los 50°C. Se obtienen 7,5 g de un sólido de aspecto graso de color amarillo pálido, soluble en hexano, con aroma poco intenso y ligeramente picante. El análisis de los compuestos extraídos, se realiza mediante cromatografía de gases empleando una columna capilar de sílice fundida: 25 m x 0,25 mm d.i. y 0,25 µm de espesor de película de fase (SE-54). El extracto obtenido, en la primera fracción, presenta una mayor concentración de compuestos y de un modo relativo está enriquecido los solutos de volatilidad media.

El efluente de la primera celda separadora es conducido a la segunda celda separadora en la que se reduce la presión hasta los 6 MPa y la temperatura hasta los 25°C. Se obtienen 1,5 g de un precipitado oscuro de aspecto aceitoso, con aroma típico a café recién tostado, soluble en etanol. Esta fracción, obtenida en el segundo separador, se ha mantenido estable, sin presentar olores rancios por mas de 2 meses conservada a temperatura de refrigeración. El análisis de los compuestos se realiza como se ha comentado anteriormente. El extracto obtenido presenta una menor concentración de compuestos en relación al extracto de la fracción 1 y de un modo relativo está enriquecido de compuestos de volatilidad alta.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para extraer, mediante extracción con fluidos supercríticos, aromas de café libre de la fracción lipídica, **caracterizado** porque comprende: el paso de dióxido de carbono, en condiciones supercríticas, a través de un recipiente que contiene café tostado y molido, donde el efluente formado, constituido por el dióxido de carbono, un aceite formado por compuestos lípidos y componentes volátiles y antioxidantes, es conducido a una primera celda de separación, donde se precipitan los compuestos lipídicos menos solubles; el CO₂, conteniendo los componentes aromáticos y antioxidantes, es introducido en una segunda celda de separación en la que el dióxido de carbono es transformado en gas, favoreciéndose la precipitación de los componentes responsables del aroma del café, junto con las sustancias con marcado efecto antioxidante. Finalmente, las dos fracciones obtenidas son recogidas al final del proceso.

2. Procedimiento según reiv. 1 **caracterizado** porque se utilizan granos de café tostado y molido con un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,02 y 0,1 mm preferentemente 0,06 mm.

3. Procedimiento según reiv. 1 **caracterizado** porque la operación de extracción es realizada en el intervalo de temperaturas comprendido entre 40 a 60°C.

4. Procedimiento según reiv. 1 **caracterizado** porque la operación de extracción es realizada en el intervalo de presiones comprendido entre 25 a 40 MPa.

5. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** porque el material extraído es fraccionado por variación del poder solvente de CO₂.

6. Procedimiento según reiv. 5 **caracterizado** porque la operación de fraccionamiento en la primera celda separadora de los componentes lipídicos de la corriente del CO₂ se realiza por disminución de la presión a valores inferiores a 25 MPa, preferentemente comprendida entre 10 y 20 MPa, y aumento de la temperatura preferentemente comprendida entre 45 y 60°C.

7. Procedimiento según reivindicaciones 5 y 6, **caracterizado** la operación de fraccionamiento en la segunda celda separadora de los componentes volátiles y antioxidantes de la corriente del CO₂ se realiza por disminución de la presión y de la temperatura a valores inferiores a 7,3 Mpa y 31°C, respectivamente.

8. Aceite de café obtenido en la primera celda separadora, conteniendo los constituyentes lipídicos y el aroma de café obtenido en la segunda celda separadora, constituido por los componentes volátiles y antioxidantes, siempre que se extraigan a partir de café tostado por el método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 160 490
⑫ N.º solicitud: 009900955
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 07.05.1999
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: A23F 5/50, 5/26

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	RAMOS, E. et al.: "Obtention of a brewed coffee aroma extract by an optimized supercritical CO ₂ -based process", (1998) J. Agric. Food Chem., Vol. 46 (10), páginas 4011-4016, ISSN: 0021-8561, todo el documento.	1-8
A	DE 4335321 A1 (JOACHIM BRIMMER INGENIEURBÜRO ANLAGENBAU GmbH) 20.04.1995, todo el documento.	1-8
A	GB 1336276 A (HAG AG) 07.11.1973, todo el documento.	1-8
A	US 4328255 A (ROSELIUS, W. et al.) 04.05.1982, todo el documento.	1-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

28.09.2001

Examinador

A. Maquedano Herrero

Página

1/1