



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 175**

51 Int. Cl.:

C13K 11/00 (2006.01)

C12N 9/92 (2006.01)

C12P 19/24 (2006.01)

C13D 3/12 (2006.01)

C13D 3/14 (2006.01)

C13D 3/16 (2006.01)

A23L 1/09 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08761800 .5**

96 Fecha de presentación : **24.01.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2126142**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.12.2009**

54

Título: **Procedimiento e instalación para la preparación de jarabes de azúcares frutales con alto contenido de fructosa.**

30

Prioridad: **01.02.2007 FR 07 00712**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.04.2011

73

Titular/es: **NUTRITIS**
20 place Prax Paris
82000 Montauban, FR
Institut National des Sciences Appliquées
Toulouse

72

Inventor/es: **Lapoujade, Pierre;**
Guibert, Alain y
Ouarne, Françoise

74

Agente: **Mir Playa, Mireia**

ES 2 356 175 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento e instalación para la preparación de jarabes de azúcares frutales con alto contenido de fructosa.

La invención compete al terreno de los jarabes de azúcares con alto contenido de fructosa. Más en particular, se refiere a un procedimiento y una instalación para la preparación de jarabes de azúcares con alto contenido de fructosa a partir de frutas.

Apreciada por sus propiedades organolépticas (sabores afrutados, sensación de frescor en boca) y sus virtudes dietéticas (con un poder edulcorante igual a 1,5 veces el de la sacarosa, una baja velocidad de absorción intestinal, una metabolización independiente de la insulina y un bajo índice glucémico), la fructosa es hoy en día un producto de interés industrial. Su consumo ya no queda reducido a las frutas, sino que va de ahora en adelante asociado en gran medida al de numerosos productos transformados de la industria agroalimentaria (edulcorantes, bebidas azucaradas, confituras, helados, dulces, etc.).

A escala industrial, la preparación de fructosa implica la utilización de una enzima con actividad de glucosa isomerasa (FR 2 073 697), que permite la conversión de glucosa en fructosa. En este contexto y hasta la actualidad, principalmente se han propuesto dos tipos de materias primas vegetales como fuente de glucosa:

- las plantas ricas en almidón (esencialmente el maíz, el trigo, la patata, etc.), de las cuales se extrae el almidón, que se hidroliza para así obtener glucosa; y esta glucosa finalmente se convierte en fructosa;

- las plantas sacaríferas (esencialmente la caña de azúcar y las remolachas azucareras), de las cuales se extrae un zumo que se trata (por ejemplo según el procedimiento descrito en la US 6.406.548) para obtener un zumo azucarado clarificado y desmineralizado de sacarosa. Esta sacarosa es luego hidrolizada para ser así convertida en una composición de azúcares simples, o sea de glucosa y fructosa (por ejemplo según el procedimiento descrito en la US 6.916.381); y la glucosa se purifica y luego se convierte en fructosa y pasa a enriquecer la fracción de fructosa inicial. La GB 949 293 se refiere a un procedimiento de preparación de un jarabe de azúcares con alto contenido de fructosa, en el cual se hidroliza la sacarosa para así convertirla en fructosa y glucosa, se realiza una isomerización de la glucosa en fructosa y finalmente se efectúa una concentración.

Se ha propuesto igualmente preparar composiciones concentradas en fructosa mediante hidrólisis de la inulina (un polisacárido de fructosa) sacada de las raíces de achicoria, los bulbos de dalia y los tubérculos de topinambur.

La invención tiene por objeto proponer un procedimiento de preparación de jarabes de azúcares con alto contenido de fructosa que pueda ponerse en práctica a partir de productos de partida que no sean plantas sacaríferas, plantas ricas en almidón y/o plantas ricas en inulina.

En la totalidad del texto, la expresión "jarabe de azúcares con alto contenido de fructosa" se utiliza para designar una composición concentrada en azúcares que contiene al menos un 95% de fructosa, con respecto al peso total de materia seca, y/o al menos un 98% de fructosa, con respecto al peso total de azúcares. En aras de la simplificación, podrá también utilizarse la expresión "jarabe de fructosa según la invención" para designar a un jarabe de azúcares de este tipo.

La invención pretende proponer un procedimiento que esté destinado a ser puesto en práctica a escala industrial, y que, en particular en virtud de su funcionamiento, de la selección de la materia prima y de la calidad del producto final, permita competir con los tradicionales procedimientos de preparación de "jarabes de fructosa".

La invención pretende además proponer una instalación industrial que permita la puesta en práctica de un procedimiento de este tipo.

A tal efecto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un jarabe de azúcares con alto contenido de fructosa, en el cual:

- se prepara un zumo azucarado clarificado y desmineralizado a partir de al menos una materia prima vegetal de partida,

- se trata dicho zumo azucarado clarificado y desmineralizado para así hidrolizar la sacarosa en fructosa y en glucosa; y se obtiene entonces una composición de azúcares simples que comprende una fracción de fructosa, llamada primera fracción de fructosa, y una fracción de glucosa,

- se separa la fracción de glucosa de la primera fracción de fructosa, y se realiza una isomerización en fructosa de la glucosa contenida en dicha fracción de glucosa, para así formar una nueva fracción de fructosa, llamada segunda fracción de fructosa,

- se combinan las fracciones primera y segunda de fructosa, y se las concentra en un jarabe de azúcares rico en fructosa.

Un procedimiento de preparación según la invención está **caracterizado por el hecho de que:**

- 1) al menos una materia prima vegetal de partida proviene de al menos una fruta que contiene naturalmente sorbitol,
- 2) comprende una etapa de eliminación al menos parcial del sorbitol.

5 Ventajosamente y según la invención, dicha materia vegetal proviene de al menos una fruta seleccionada de entre los miembros del grupo de consta de las manzanas, las peras, las ciruelas, las ciruelas pasas, los melocotones, las nectarinas, los albaricoques y las uvas. Dicho de otro modo, un procedimiento de preparación de un jarabe de azúcar con alto contenido de fructosa según la invención está **caracterizado por el hecho de que** se pone en práctica a partir de al menos una fruta seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de las manzanas, las peras, las ciruelas, las ciruelas pasas, los melocotones, las nectarinas, los albaricoques y las uvas.

10 Ventajosamente y según la invención, a partir de dicha materia vegetal se extrae un primer zumo que se trata para obtener un zumo azucarado clarificado y desmineralizado que tiene un color inferior al 45 ICUMSA y presenta una tasa de cenizas conductimétricas inferior a un 0,4%. Este primer zumo puede obtenerse con cualquier técnica de extracción de zumo de frutas – especialmente por trituración-filtración y/o por prensado – a partir de una fruta o de varias frutas. Del mismo modo, este primer zumo puede estar constituido por una mezcla de varios zumos
15 de frutas obtenidos cada uno mediante extracción de zumo de frutas a partir de una o varias frutas.

Un procedimiento según la invención está también **caracterizado por el hecho de que** comprende igualmente una etapa de eliminación al menos parcial del sorbitol. Este sorbitol está naturalmente presente en al menos una fruta que entra en la composición de la materia prima vegetal de partida.

20 La invención se refiere así a un procedimiento de preparación de jarabes de azúcares con alto contenido de fructosa que está específicamente adaptado a la transformación de frutas en las cuales está naturalmente presente sorbitol, tales como las manzanas, las peras, las ciruelas, las ciruelas pasas, los melocotones, las nectarinas, los albaricoques y las uvas. Además del hecho de que se parte de las frutas más producidas en Europa, y en particular en Francia, las frutas a las que apunta la invención registran cada año una elevada tasa de retirada del mercado. La invención les abre ventajosamente una nueva vía de transformación industrial.

25 Un procedimiento según la invención es del tipo que comprende una etapa de separación de una fracción de glucosa y una fracción de fructosa tras hidrólisis de la sacarosa, y una etapa de conversión de la glucosa en fructosa; cual es el caso de la preparación de jarabes de fructosa que hasta la actualidad ha venido siendo puesta en práctica a partir de plantas sacaríferas.

30 A este respecto hay que señalar que las propiedades fisicoquímicas y la composición de las frutas a las que apunta la invención (las manzanas, las peras, las ciruelas, las ciruelas pasas, los melocotones, las nectarinas, los albaricoques y las uvas), que son bien distintas de las de las plantas sacaríferas, no permiten aplicar a tales materias primas a las que se apunta en este caso los procedimientos de extracción y transformación que son como los que han venido siendo utilizados hasta la fecha con las plantas sacaríferas, y hacen por consiguiente que estas frutas sean *a priori* impropias para una utilización de este tipo.

35 En particular, en un procedimiento según la invención los parámetros de trabajo de las etapas de extracción del primer zumo y de tratamiento de este primer zumo para transformarlo en un zumo azucarado decolorado y desmineralizado, son determinados con precisión para permitir recuperar de manera sencilla y rápida los azúcares de las frutas: la fructosa, pero también la sacarosa y la glucosa, que igualmente están de manera natural contenidos en estas frutas.

40 Del mismo modo, en un procedimiento según la invención las etapas de clarificación y de desmineralización del primer zumo (zumo en bruto obtenido directamente de la materia de partida) se ejecutan según muy particulares principios de purificación y parámetros de puesta en práctica, determinados específicamente para conducir precisamente a la obtención de un zumo azucarado clarificado y desmineralizado que tiene un color inferior al 45 ICUMSA y presenta una tasa de cenizas conductimétricas inferior a un 0,4%.

45 Los inventores han constatado en efecto que la obtención de un zumo azucarado decolorado y desmineralizado de este tipo condiciona en gran parte el buen desarrollo de las etapas ulteriores, y en particular:

- la preparación de una composición de azúcares simples mediante la hidrólisis de la sacarosa contenida en el zumo azucarado decolorado y desmineralizado,

- la separación de la glucosa y la fructosa, y la eliminación del sorbitol,

50 - la isomerización de la glucosa en fructosa,

y finalmente la obtención de un jarabe de fructosa de calidad.

Ventajosamente y según la invención, con vistas a obtener un zumo azucarado clarificado y desmineralizado se somete al primer zumo a las etapas de tratamiento siguientes:

- una centrifugación del orden de 5000-14000 g,

- una ultrafiltración con una membrana porosa con un umbral de corte comprendido entre 1 kDa y 50 kDa,
- una electrodiálisis; seleccionándose los parámetros de trabajo para permitir una eliminación al menos parcial de las cargas iónicas de dicho primer zumo;
- una cromatografía en una resina de intercambio aniónico y una cromatografía en una resina de intercambio catiónico.

Las etapas para la preparación de dicho zumo azucarado clarificado y desmineralizado se ejecutan en este orden. Esto no excluye el hecho de que pueda haber interrupciones (en el transcurso de estas etapas de preparación y/o entre dos etapas consecutivas) y/o etapas suplementarias que se intercalen entre estas distintas etapas.

Los parámetros de trabajo de las etapas de centrifugación y ultrafiltración de un procedimiento según la invención se seleccionan particularmente para permitir una eliminación al menos parcial de las partículas en suspensión en el primer zumo y para obtener un zumo clarificado con una densidad óptica, medida a 650 nm, inferior a 0,10 U. Para hacer esto, ventajosamente y según la invención la centrifugación se realiza a 5000 g, y la ultrafiltración se realiza con una membrana de ultrafiltración con un umbral de corte del orden de 2,5 kDa y aplicando una presión transmembrana del orden de 7 bares.

Según una particular forma de realización de la invención, para preparar el zumo azucarado decolorado y desmineralizado, antes de someter al primer zumo a una centrifugación, se lo somete a la acción de al menos una enzima con actividad pectolítica. En calidad de tal pueden ventajosamente utilizarse las enzimas desarrolladas en particular para la industria vinícola y/o de los zumos de frutas para las etapas de deslío y/o de clarificación.

Del mismo modo, los parámetros de trabajo de las etapas de ultrafiltración y de cromatografía de un procedimiento según la invención se seleccionan en particular para obtener un zumo desmineralizado que tenga una tasa de cenizas conductimétricas inferior a un 0,4%. A tal efecto, ventajosamente y según la invención la electrodiálisis se realiza con parámetros de trabajo seleccionados para permitir la obtención de una composición líquida con una conductividad a 50°C inferior a 800 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A modo de ejemplo de la puesta en práctica, ventajosamente se utilizan membranas catiónicas CMXsb (MITSUBISHI) y membranas aniónicas AXE01 y/o ASW (MITSUBISHI). La tensión aplicada entre las membranas es del orden de 14 V.

En cuanto a las cromatografías en resinas intercambiadoras de iones, la cromatografía de intercambio catiónico se realiza ventajosamente con una resina catiónica fuerte, y la cromatografía de intercambio aniónico se realiza ventajosamente con una resina aniónica débil – eventualmente acoplada a una resina aniónica fuerte -.

Según la terminología que se ha impuesto, a las resinas catiónicas o aniónicas se las llama fuertes o débiles según su aptitud para la ionización. Las resinas catiónicas fuertes se ionizan muy fuertemente, independientemente del pH; y se trata en particular de resinas con grupos sulfónicos. Por su parte, las resinas catiónicas débiles ya no se ionizan en medio fuertemente ácido; y se trata en particular de resinas con grupos carboxílicos y de resinas con grupos carboximetilo. Las resinas aniónicas fuertes más utilizadas son las resinas con grupos aminados cuaternarios y las resinas con grupos aminados terciarios. Las resinas aniónicas débiles más utilizadas son las resinas con grupos aminados primarios y secundarios.

Según la invención, las cromatografías en resinas intercambiadoras de iones se realizan seleccionando parámetros de trabajo adaptados para permitir la obtención de un zumo azucarado decolorado y desmineralizado que tiene una tasa de cenizas conductimétricas inferior a un 0,4%, y preferiblemente inferior a un 0,2%.

El contenido de cenizas conductimétricas (que va en esencia ligado al contenido de sales materiales, materiales inorgánicos y ácidos orgánicos) se determina tradicionalmente por conductimetría (es decir, mediante la medición de la conductividad eléctrica) en una solución de azúcar(es) de 28°B a 20°C. Una conductividad de 3,13 $\mu\text{S}/\text{cm}$ corresponde a un 0,0018% de cenizas conductimétricas.

Según la invención, el zumo azucarado decolorado y desmineralizado obtenido debe someterse a continuación a una hidrólisis de la sacarosa. Para hacer esto, se realiza una hidrólisis enzimática con una enzima con actividad de α -D-fructofuranosidasa (comúnmente denominada invertasa). Ventajosamente y según la invención, esta enzima se utiliza en forma inmovilizada.

Una vez concluida la hidrólisis de la sacarosa, se recupera una composición de azúcares simples que principalmente se compone de glucosa y fructosa, estando la glucosa destinada a ser convertida en fructosa. Para convertir la glucosa en fructosa, se utiliza ventajosamente una enzima con actividad de glucosa isomerasa en una forma inmovilizada.

Sin embargo, una composición de azúcares simples preparada según la invención contiene también sorbitol en cantidad no despreciable. Este sorbitol, que proviene de al menos una fruta de la materia prima vegetal de partida y se encuentra de nuevo tanto en un zumo azucarado decolorado y desmineralizado como en una composición de azúcares simples preparada según la invención, debe ser eliminado al menos parcialmente durante la puesta en práctica del procedimiento según la invención.

En este contexto, los inventores han determinado que esta eliminación al menos parcial del sorbitol podía realizarse por cromatografía de elución. Y lo que es más, esta eliminación podía ser efectuada de manera sencilla y rápida mediante una cromatografía de elución selectiva entre la fructosa y el sorbitol. Para hacer esto y según una forma preferida de puesta en práctica de un procedimiento según la invención, se trata la composición de azúcares simples mediante etapas de purificación y de isomerización como las que se describen de aquí en adelante.

La composición de azúcares simples se somete a una cromatografía de elución en una columna de resina catiónica Ca^{2+} adaptada para la separación de glucosa-fructosa. Se obtiene entonces una fracción de fructosa y una fracción de glucosa. El sorbitol se encuentra repartido en estas dos fracciones. Esta fracción de fructosa corresponde a la primera fracción de fructosa en el sentido de la invención.

Luego se somete la fracción de glucosa así obtenida a una isomerización de la glucosa en fructosa. Después se realiza una cromatografía de elución en una columna de resina catiónica Ca^{2+} adaptada para la separación de glucosa-fructosa. Se recupera una nueva fracción de fructosa, que corresponde a la segunda fracción de fructosa en el sentido de la invención.

Dichas primera y segunda fracciones de fructosa se combinan para formar una nueva fracción de fructosa. Esta nueva fracción de fructosa se somete a una cromatografía de elución en una columna de resina catiónica Ca^{2+} adaptada para la separación de fructosa-sorbitol. Se seleccionan parámetros de trabajo adaptados para permitir obtener una fracción de fructosa final con un contenido de sorbitol inferior o igual a un 5%, con respecto al peso total de materia seca (de la fracción).

Según la misma forma de realización preferida de la invención, las cromatografías de elución se realizan ventajosamente por medio de una columna de resina catiónica Ca^{2+} que comprende dos válvulas de salida de funcionamiento alternado y está adaptada para poder realizar según maniobra ya sea una separación de glucosa-fructosa o bien una separación de fructosa-sorbitol.

Ventajosamente y según la invención, para la realización de una columna de cromatografía de elución según la invención se utiliza una resina AMBERLITE CR 1320 Ca^{2+} (de la sociedad ROHM ET HASS, de Francia).

Según la invención, para obtener un jarabe de azúcares con alto contenido de fructosa según la invención, dicha fracción de fructosa final se somete a un tratamiento de acabado con vistas a su desmineralización, su desodorización, su decoloración y la eliminación de la patulina potencialmente presente, y para mejorar su estabilidad en el tiempo. Para hacer esto, ventajosamente y según la invención dicha fracción de fructosa final se somete a:

- una desmineralización por cromatografía en resinas intercambiadoras de iones,
- un tratamiento sobre carbón activo,
- una etapa de concentración.

Ventajosamente y según la invención, dicha desmineralización se efectúa sobre un lecho mixto de dos resinas: un intercambiador catiónico fuertemente ácido y un intercambiador aniónico fuertemente básico. Se seleccionan parámetros de trabajo adaptados para permitir la obtención de una composición con una tasa de cenizas conductimétricas inferior a un 0,2%, y preferiblemente inferior a un 0,1%.

Ventajosamente y según la invención, el tratamiento sobre carbón activo se efectúa a una temperatura del orden de 60°C. Este tratamiento sobre carbón activo permite una eliminación de la patulina (una micotoxina) potencialmente presente, así como una eliminación de los colores residuales y de los olores de amina. Estos olores provienen de la utilización de las resinas de cromatografía. Ventajosamente y según la invención, se realiza una filtración a las salidas de este tratamiento sobre carbón activo, para atrapar las partículas de carbón que se separan de la columna. Para hacer esto se utiliza ventajosamente un filtro esterilizante.

Ventajosamente y según la invención, la concentración de la fracción de fructosa final se efectúa según una técnica de evaporación bajo vacío a baja temperatura, hasta obtener un jarabe de azúcares con alto contenido de fructosa, con una concentración de azúcares al menos del orden de un 70%, con respecto al peso total de la composición (composición húmeda).

Según una forma de realización preferida de un procedimiento según la invención, para prevenir los riesgos de contaminación que puedan surgir durante la preparación del jarabe de fructosa, se concentra al menos una composición de azúcares seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de dicho zumo azucarado decolorado y desmineralizado, dicha composición de azúcares simples, una de dichas fracciones de fructosa y dicha fracción de glucosa hasta obtener una concentración de azúcares al menos del orden de un 60%, con respecto al peso total de la composición. Ventajosamente y según la invención, se procede por evaporación bajo vacío a baja temperatura.

El procedimiento según la invención permite obtener un jarabe de azúcares con alto contenido de fructosa, llamado jarabe de fructosa según la invención. En este caso, un jarabe de fructosa según la invención se distingue de los jarabes de fructosa preparados según los anteriores métodos de extracción, a partir de una materia prima

vegetal distinta de las frutas, por la presencia de sorbitol, al menos en forma de trazas. Esta presencia de sorbitol es testigo de la utilización de una fruta como materia prima para la preparación del jarabe, y permite la identificación de un jarabe de fructosa según la invención. Esta identificación puede por ejemplo ser efectuada mediante un análisis por HPLC (HPLC = cromatografía de líquidos de alta resolución).

5 En particular, un jarabe de fructosa según la invención presenta un contenido de fructosa al menos igual a un 95%, con respecto al peso total de materia seca, y/o al menos igual a un 98%, con respecto al peso total de azúcares. Del mismo modo, un jarabe de fructosa según la invención presenta un contenido de sorbitol igual o inferior a un 5%, con respecto al peso total de materia seca.

10 Ventajosamente y según la invención, un jarabe de fructosa según la invención presenta una concentración de azúcares al menos del orden de un 70%, con respecto al peso total de la composición.

La invención se refiere igualmente a una instalación que permite la puesta en práctica de un procedimiento de preparación de un jarabe de fructosa según la invención. Según una forma de realización preferida de una instalación según la invención, ésta comprende:

- 15 • medios de extracción adaptados para permitir extraer un primer zumo de al menos una materia prima vegetal de partida sacada de al menos una fruta que contiene naturalmente sorbitol, siendo dicha fruta en particular seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de las manzanas, las peras, las ciruelas, las ciruelas pasas, los melocotones, las nectarinas, los albaricoques y las uvas;
- 20 • un equipo de refinación para preparar, a partir de dicho primer zumo, un zumo azucarado decolorado y desmineralizado que tiene un color inferior al 45 ICUMSA y una tasa de cenizas conductimétricas inferior a un 0,4%, y preferiblemente inferior a un 0,2%;
- un reactor que comprende una enzima con actividad de α -D-fructofuranosidasa, ventajosamente inmovilizada, que es apta para permitir una hidrólisis de la sacarosa contenida en el zumo azucarado decolorado y desmineralizado, y para permitir la obtención de una composición de azúcares simples,
- 25 • medios que permiten realizar una separación de una fracción de fructosa y de una fracción de glucosa a partir de la composición de azúcares simples,
- un reactor que comprende una enzima con actividad de glucosa-isomerasa, ventajosamente inmovilizada, que es apta para permitir una conversión de glucosa en fructosa,
- medios que permiten una eliminación del sorbitol.

Ventajosamente y según la invención, dicho equipo de refinación comprende

- 30 • un dispositivo de centrifugación,
- una columna de ultrafiltración equipada con una membrana porosa con un umbral de corte comprendido entre 1 kDa y 50 kDa, y por ejemplo de 2,5 kDa,
- un electrodiálizador apto para funcionar con parámetros de trabajo adaptados para permitir la obtención de una composición líquida con una conductividad a 50°C inferior a $800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,
- 35 • una columna de cromatografía de intercambio aniónico (que ventajosamente comprende una resina aniónica débil) y una columna de cromatografía de intercambio catiónico (que ventajosamente comprende una resina catiónica fuerte).

40 Ventajosamente y según la invención, dicha instalación comprende una columna de cromatografía de elución que encierra una resina catiónica Ca^{2+} (como por ejemplo una resina AMBERLITE CR 1320 Ca^{2+} de la sociedad ROHM ET HASS, de Francia), está dotada de dos válvulas de salida de funcionamiento alternado y está adaptada para poder realizar según maniobra ya sea una separación de glucosa-fructosa, o bien una separación de fructosa-sorbitol.

45 Ventajosamente y según la invención, dicha instalación comprende un equipo adaptado para realizar un tratamiento de acabado de una composición de fructosa que consiste en una desmineralización, una desodorización, una decoloración, una eliminación de la patulina potencialmente presente, y una concentración. A tal efecto, dicho equipo comprende

- una columna de cromatografía que encierra un lecho mixto de dos resinas: un intercambiador catiónico fuertemente ácido y un intercambiador aniónico fuertemente básico,
- una columna de carbón activo, acoplada a la salida a un dispositivo de filtración,
- 50 - un evaporador que funciona bajo vacío y a baja temperatura.

La invención se refiere igualmente a un procedimiento y una instalación que permiten la preparación de un jarabe de fructosa según la invención y están caracterizados en combinación por la totalidad o parte de las características mencionadas anteriormente o que se mencionana de aquí en adelante.

5 Otros objetos, características y ventajas de la invención quedarán de manifiesto al proceder a la lectura de los ejemplos siguientes y de la descripción que se refiere a las figuras adjuntas, que se dan a título no limitativo. En las figuras:

- la figura 1 ilustra de forma esquemática un ejemplo particular de instalación que permite la preparación de un jarabe de fructosa según una preferida pero no limitativa forma de puesta en práctica de un procedimiento según la invención, y

10 - la figura 2 corresponde a un espectro de HPLC de un jarabe de azúcares con alto contenido de fructosa obtenido a partir de manzanas, sometido a un procedimiento de transformación según la invención.

La descripción que se da de aquí en adelante se refiere a una particularmente preferida forma de puesta en práctica de un procedimiento según la invención.

15 Las frutas, cargadas en un dispositivo de transporte hidráulico 1, son lavadas y transportadas al interior de un dispositivo de extracción por trituración-filtración 2. A la salida se obtiene un primer zumo.

Dicho primer zumo es recogido en una primera cuba de almacenamiento 3, antes de ser transferido al interior de un dispositivo de centrifugación 4, con vistas a obtener un zumo clarificado cuya densidad óptica (DO), medida a 650 nm, es inferior a 0,1 U.

20 Se realizó una instalación piloto con una centrifuga continua de recipiente vertical (tubular) de 6,3 litros de volumen (modelo SHARPLES, tipo AS 16) que funciona con los parámetros siguientes:

- una aceleración de 5000 g,

- un tiempo de permanencia de 10 minutos, para un volumen a tratar del orden de 6 m³ por hora,

- una temperatura de trabajo del orden de 20°C.

25 En estas condiciones pudieron obtenerse caídas de la DO de más de un 90% (valores obtenidos para un ensayo realizado con zumo de manzana):

- 94% para una suspensión con una DO inicial de 1,5 U (DO final de 0,09 U),

- 91% para una suspensión con una DO inicial de 1 U (DO final de 0,09 U),

- 96% para una suspensión con una DO inicial de 1,5 U (DO final de 0,06 U).

30 En la cuba 3, antes de la etapa de centrifugación puede pensarse en efectuar una preclarificación mediante adición de una enzima con actividad pectolítica. Al hacer esto, tras centrifugación en las condiciones de trabajo anteriormente definidas se obtiene un supernatante con una DO cercana a las 0,05 U, medida a 650 nm..

El zumo de fruta centrifugado y clarificado pasa entonces por una serie de columnas de ultrafiltración 5 equipadas con membranas de ultrafiltración de polietersulfona con un umbral de corte 2,5 kDa.

A la salida de esta etapa de ultrafiltración, se recupera en una cuba 6 un filtrado decolorado.

35 Cuando cae el caudal de ultrafiltración, el retenido es lavado a fin de minimizar las pérdidas de azúcares.

En la instalación piloto, la ultrafiltración se realiza por medio de una columna de ultrafiltración de la sociedad TIA (Francia), equipada con membranas de ultrafiltración Thin-Film con una superficie de 1,77 m².

Las presiones de trabajo aplicables a estas membranas varían entre 4,6 y 26 bares para una temperatura máxima de 50°C.

40 Cada ensayo con esta instalación piloto permitió tratar 100 litros de zumo de manzana. Se obtuvo una tasa de decoloración media de un 90% al proceder con los siguientes parámetros de trabajo:

- bomba de recirculación: caudal de 900 l/h,

- PTM (presión transmembrana): 7 bares,

45 - caudal de filtrado: 5,6 l/h por m² de superficie de membrana (este caudal disminuye regularmente durante la manipulación; produciéndose una disminución de caudal de aproximadamente un 3,5% del caudal inicial cada 10 litros).

El zumo de fruta pasa a continuación a través de un electrodializador 7, a fin de disminuir la concentración de las sales y los ácidos orgánicos inicialmente presentes en el zumo de fruta.

La electrodiálisis es un procedimiento de separación que se aplica a soluciones iónicas. En la misma se utiliza por una parte un campo eléctrico que introduce una fuerza motriz de transporte de los iones en solución, y por otra parte membranas permeables a los iones, que aseguran la selectividad del transporte iónico y permiten extraer una parte de la carga iónica de las soluciones.

5 En la instalación piloto se utilizó el electrodiálizador AQUALYSEUR P1, comercializado por la sociedad EIVS (Francia), y se le sometió a ensayo con dos juegos de membranas:

10 - un apilamiento de veinte células de electrodiálisis, estando cada una de las mismas constituida por una membrana catiónica, dos marcos separadores y una membrana aniónica: El conjunto de las células presenta una superficie efectiva total de $0,138 \text{ m}^2$, es decir, $0,276 \text{ m}^2$ de membrana (membranas SELEMION AMV y CMV, de la compañía ASAHI GLASS CORPORATION, de Japón),

- un apilamiento EURB-10 suministrado por la sociedad EURODIA (Francia); las diez células activas están compuestas por veintidós membranas catiónicas CMX sb y diez membranas aniónicas AXE 01 (NEOSEPTA-TOKUYAMA CORPORATION, Japón); la superficie activa total de este apilamiento es de $0,2 \text{ m}^2$; y con respecto a los electrodos, el ánodo está hecho de TiPt, y el cátodo está hecho de acero inoxidable.

15 El electrodiálizador está formado por

- tres cubas: la primera, 7a, contiene el zumo a desalar, la segunda, 7b, el electrólito, y la tercera, 7c, la salmuera recuperada del desalado;

- tres bombas (con cabezas de arrastre magnético de polipropileno) que permiten caudales de recirculación de hasta 400 l.h^{-1} ;

20 - válvulas de bola que permiten recuperar los productos tratados y el ajuste de su caudal.

Para esta etapa se realiza una predesmineralización que permite extraer parcialmente los ácidos orgánicos y los cationes asociados a los mismos. La eliminación de los ácidos orgánicos y los cationes asociados a los mismos trae consigo una disminución de la conductividad del medio. Esta disminución de conductividad fue seguida a lo largo del tiempo. La tasa de desalado varía entre un 50 y un 97%, en función de la carga inicial de sales y del tiempo de tratamiento. Este tiempo de tratamiento es, por ejemplo, del orden de una decena de minutos en el caso del zumo de manzana.

25 La concentración de azúcares de las soluciones a desmineralizar mediante esta electrodiálisis puede variar entre un 12 y un 50%, con respecto al peso total de las soluciones.

Al salir del electrodiálizador 7, el zumo azucarado presenta una concentración de azúcares que generalmente está comprendida entre un 12 y un 50%, con respecto al peso total del zumo, y una temperatura del orden de 40°C . Para evitar los riesgos de contaminación de los jarabes diluidos, se prevé una preconcentración en este estadio. La misma se realiza bajo vacío a baja temperatura, hasta obtener una concentración de azúcares del orden de un 60%, con respecto al peso total de la composición.

30 A tal efecto, el zumo azucarado que sale del electrodiálizador 7 se recoge en una cuba 8 y luego se envía a un evaporador bajo vacío 9. El producto concentrado se envía a la cuba de almacenamiento 10.

35 La decoloración y la desmineralización son finalizadas por medio de una cromatografía de intercambio iónico, realizada sobre dos lechos de resinas separados. Para hacer esto, el zumo predecolorado y predesmineralizado pasa a una primera columna 11a de resina catiónica fuerte, y luego a una segunda columna 11b de resina aniónica débil.

40 Se realizaron instalaciones piloto con columnas de vidrio con doble envoltura de la sociedad NORMARVER (Francia), alimentadas mediante bombas peristálticas tipo Masterflex®. La primera columna contiene 80 ml de Amberlite™ (TM = marca de fábrica) FPC22H, que es una resina catiónica fuerte. La segunda columna contiene 80 ml de Amberlite™ FPA51, que es una resina aniónica débil.

45 Antes de la primera utilización, estas resinas fueron pasivadas mediante tres saturaciones con MgSO_4 , y fueron luego regeneradas.

Para facilitar la circulación en cabeza de columna, se añadió una capa de resina inerte (Amberlite™ RF14) encima de las resinas intercambiadoras de iones.

La concentración de azúcares de las soluciones a desmineralizar puede variar entre un 12 y un 50%, con respecto al peso total de la composición.

50 La duración de la fase de producción en un ciclo es función de la tasa de predesmineralización. El caudal de alimentación aplicado es de $5,5 \text{ BV.h}^{-1}$ (volumen de producto que pasa a la columna por volumen de lecho de sustrato, por hora); es decir, un caudal de 440 ml.h^{-1} .

La fase de decoloración-desmineralización puede considerarse como acabada cuando la tasa de cenizas conductimétricas a la salida de la columna aniónica es inferior a un 0,4%, y preferiblemente inferior a un 0,1%.

5 La resina catiónica y la resina aniónica son regeneradas, respectivamente, con unas cantidades de HCl y NaOH puros de 0,1 kg por litro de resina. La cantidad de agua necesaria para la regeneración es de 20 litros para una instalación piloto de 2 litros.

El zumo azucarado decolorado y desmineralizado obtenido al final de esta primera fase se recupera en una cuba 12, antes de ser sometido a la hidrólisis de la sacarosa. Este zumo azucarado concentrado contiene principalmente una mezcla de sacarosa, fructosa y glucosa, así como sorbitol.

10 La hidrólisis de la sacarosa se realiza en el reactor continuo de lecho fijo 13, en el cual se halla inmovilizada la α -D fructofuranosidasa. El reactor 13 es alimentado en flujo descendente.

Antes de ser enviado al reactor 13, el zumo azucarado decolorado y desmineralizado pasa a una cuba tampón, en cuyo interior el pH se ajusta al pH óptimo de catálisis de la enzima utilizada, y en este caso, a un pH de 4,5, para una temperatura del orden de 30°C.

15 El caudal de alimentación inicial del reactor 13 puede variar entre 0,3 y 1 BV.h⁻¹, en función del contenido inicial de sacarosa del zumo azucarado decolorado y desmineralizado. Durante el transcurso de la reacción, la pérdida de actividad de la enzima es compensada por un aumento de la temperatura, para así mantener una tasa de hidrólisis de la sacarosa superior o igual a un 99%. El paso de variación de la temperatura es de 1°C hasta los 60°C. La composición de azúcares simples obtenida en este estadio se denomina "invertido de fruta" en los ejemplos siguientes.

20 La composición de azúcares simples producida por esta hidrólisis contiene esencialmente glucosa y fructosa (y eventualmente trazas de sacarosa) y una cantidad no despreciable de sorbitol (muy variable de una fruta a otra y de una variedad de fruta a otra). La misma es encaminada a una cuba 13a.

Según la variedad de fruta, pueden obtenerse composiciones de azúcares simples con contenidos de sorbitol bastante superiores al 6%, con respecto al peso total de materia seca.

25 La composición de azúcares simples es recogida en una cuba 14, y se la hace a continuación pasar por un conjunto de columnas de cromatografía de elución 15, ajustado para permitir una separación de glucosa-fructosa. La resina utilizada es una resina catiónica Ca²⁺. La separación se efectúa utilizando agua osmotizada. A fin de evitar la oxidación de las resinas, el agua de elución y la solución de alimentación deben ser desgasificadas en un depósito de desgasificación rápida 15a.

30 A la salida de las columnas de cromatografía se obtiene una fracción de fructosa y una fracción rica en glucosa. El sorbitol previamente presente en la composición de azúcares simples está repartido en las dos fracciones de fructosa y glucosa.

35 En cuanto a la fracción de glucosa que sale de las columnas de cromatografía 15 (salida de la cromatografía de separación de fructosa-glucosa), la misma es recogida en un primer tiempo en una cuba 16. Para limitar el riesgo de contaminación, esta fracción es rápidamente concentrada hasta una concentración de azúcares del orden de un 60%, con respecto al peso total de la composición, por medio de un evaporador bajo vacío 17, que funciona a baja temperatura. La fracción de glucosa concentrada es recuperada en una cuba 18.

La etapa de isomerización de la glucosa en fructosa se realiza en continuo en un reactor de lecho fijo 19, que contiene una glucosa-isomerasa en forma inmovilizada. El reactor 19 es alimentado en flujo descendente.

40 Antes de la isomerización, la fracción de glucosa concentrada pasa a una cuba tampón (no representada en la figura), donde su pH se ajusta a 7 por medio de una solución de (K⁺, OH⁻).

45 La fracción de glucosa concentrada, tamponada y con la adición de una solución de MgCl₂ (para una concentración final 3 mM) se envía al reactor 19, con un caudal constante. A la salida del reactor 19, en una cuba 20 se recupera un jarabe que contiene del orden de un 48% de fructosa y un 52% de glucosa, con respecto al peso total de materia seca.

La pérdida de actividad de la enzima es compensada mediante un aumento progresivo de la temperatura del reactor 19. El paso de variación de la temperatura en el reactor 19 es de 1°C. La gama de temperaturas del reactor 19 se fija entre 35°C y 60°C.

50 Para separar la glucosa y la fructosa del jarabe recogido en la cuba 20, este jarabe se reenvía hacia las columnas de cromatografía 15, a través de la cuba 14, en cuyo interior se le mezcla con la composición de azúcares simples salida de la etapa de hidrólisis de la sacarosa del zumo azucarado decolorado y desmineralizado.

En cuanto a las fracciones de fructosa que salen de las columnas de cromatografía 15, se las hace recircular en estas mismas columnas de cromatografía 15. Al tener lugar este nuevo paso por las columnas, las columnas de cromatografía están ajustadas para poder realizar una separación de fructosa-sorbitol.

En particular, los parámetros de funcionamiento de las columnas 15 están adaptados para permitir la obtención de una fracción de fructosa final con un contenido de sorbitol inferior o igual a un 5%, con respecto al peso total de materia seca de la composición.

5 Esta fracción de fructosa final, de la cual se eliminó en gran parte el sorbitol, se concentra primero para obtener una concentración de azúcares del orden de un 60%, con respecto al peso total de la fracción (fracción húmeda), por medio de un evaporador bajo vacío 21 que funciona a baja temperatura, y luego se la recoge en la cuba 22.

10 Antes de poder ser comercializado, este jarabe de fructosa es sometido a un conjunto de tratamientos de acabado, con vistas a su desmineralización, su desodorización, su decoloración y la eliminación de la patulina potencialmente presente, y para mejorar su estabilidad en el tiempo.

En un primer tiempo, el jarabe de fructosa es decolorado y desmineralizado por cromatografía en un lecho mixto de resinas, que se realiza mediante una mezcla de dos resinas: un intercambiador catiónico fuertemente ácido y un intercambiador aniónico fuertemente básico.

15 A tal efecto, se utilizan en serie dos columnas de cromatografía 23a y 23b. Después de la saturación obtenida en la primera columna 23a, la misma es regenerada. La totalidad del flujo pasa entonces a la segunda columna 23b. Después de la regeneración, la primera columna 23a es utilizada en segunda posición, y el flujo pasa de nuevo por dos columnas en serie.

A la salida de este lecho mixto de resinas, la tasa de cenizas conductimétricas de la composición ya no es más que del orden de un 0,2%, e incluso puede ser bastante inferior.

20 El jarabe de fructosa decolorado y desmineralizado es recogido en una cuba 24.

En un segundo tiempo, el jarabe de fructosa es tratado sobre carbón activo para dejarlo exento de olores de amina, de la eventual presencia de patulina y de coloración residual. El tratamiento se realiza al nivel de la columna 25. La temperatura de tratamiento es de 60°C.

Se prevé una trampa de carbón 26 a la salida de la columna 25.

25 El jarabe de fructosa así tratado es finalmente concentrado hasta una concentración de azúcares del orden de un 70%, con respecto al peso total de la composición, por medio de un evaporador bajo vacío 27 que funciona a baja temperatura.

30 El jarabe de fructosa final, con un concentración de azúcares del orden de un 70%, con respecto al peso total de la composición, es almacenado en los depósitos 28 a la espera de ser acondicionado como producto final listo para ser consumido tal cual, y/o a la espera de ser enviado a otras industrias agroalimentarias de transformación.

El procedimiento según la invención anteriormente descrito ha permitido en particular, poniendo en práctica la totalidad o parte de las etapas, obtener jarabes de azúcares a partir de zumo de manzanas (ejemplo 1), zumo de melocotón (ejemplo 2) o una mezcla de zumo de melón y melocotón (ejemplo 3).

35 **Ejemplo 1:**

El procedimiento de preparación según la invención de un jarabe de fructosa según la invención fue ejecutado a partir de un zumo de manzanas previamente concentrado. Se indican en la siguiente tabla 1 las características fisicoquímicas del zumo inicial y del jarabe obtenido:

| | |
|----------------------------------|--------------------|
| Características fisicoquímicas | Jarabe de fructosa |
| ° Brix refractométrico a 20°C | 70 |
| pH (± 1) a 30° Brix | 4,68 |
| Cenizas conductimétricas en g%g | 0,002 |
| Conductividad µS/cm a 28°B | 4 |
| Color (en ICUMSA) a 50° Brix | <2 |
| Fructosa (% de azúcares totales) | 98,9% |
| Glucosa (% de azúcares totales) | 0,9% |
| Sacarosa (% de azúcares totales) | 0,2% |
| Sorbitol/azúcares totales en % | <4,5% |

Tabla 1

La figura 2 presenta el espectro de HPLC del jarabe de azúcar de manzanas obtenido.

El análisis de este jarabe se realizó bajo las siguientes condiciones operativas:

- 5 columna: BIORAD HPX87 K
- eluyente: Agua ultrapura
- caudal: 0,6 ml.min⁻¹
- temperatura: 65°C.

En la siguiente tabla 2 se indican los resultados de dosificación obtenidos.

10 Tabla 2

| PICO | retención (min) | compuesto | tasa de superficie (%) | concentración (g.l) |
|---------|-----------------|-----------|------------------------|----------------------|
| 1 | 9,05 | sacarosa | 0,23 | 0,018 |
| 2 | 11,49 | sorbitol | 3,33 | 0,254 |
| 3 | 12,06 | glucosa | 0,93 | 0,072 |
| 4 | 13,44 | fructosa | 95,51 | 7,448 |
| Total : | | | 100,00 | 7,791 |

15

Ejemplo 2:

- 20 El procedimiento de preparación según la invención de un jarabe de fructosa según la invención se ejecutó a partir de un zumo de melocotones. Las características fisicoquímicas del zumo inicial y del jarabe obtenido se indican en la siguiente tabla 3.

| Características fisicoquímicas | Jarabe de fructosa |
|----------------------------------|--------------------|
| ° Brix refractométrico a 20°C | 70- |
| pH (± 1) a 30° Brix | 4,5 \pm 0,5 |
| Color (en ICUMSA) a 50° Brix | <45 |
| Fructosa (% de azúcares totales) | 98,8 |
| Glucosa (% de azúcares totales) | 1,2 |
| Sacarosa (% de azúcares totales) | 0,01 |
| Sorbitol/azúcares totales en % | <4,5% |

Tabla 3

Ejemplo 3:

5 Teniendo en cuenta los ejemplos 1 y 2, una composición de jarabe de fructosa que presenta un contenido de fructosa al menos igual a un 95% con respecto al peso total de materia seca y que puede ser obtenida según la invención, puede determinarse gracias a un procedimiento de cálculo que tiene en cuenta los distintos parámetros de la cromatografía.

La materia prima vegetal de partida puede provenir por una parte de frutas que contengan sorbitol, y por otra parte de frutas que no contengan sorbitol, que se mezclan con las anteriores.

10 La siguiente tabla 4 presenta una lista no exhaustiva de frutas que contienen sistemáticamente sorbitol, pero también de frutas que pueden contener sorbitol, según su origen y/o su variedad. También se indican las concentraciones de azúcares totales (valor alto y valor bajo) en estas frutas, así como las concentraciones de sorbitol (valor alto y valor bajo).

| | Azúcares totales g%g de frutas | Sorbitol g%g de fruta | Porcentaje medio de sorbitol/azúcares totales+sorbitol |
|-------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Ciruela (2) | 8-18,6 | 7,4-8,6 | 37,4% |
| Pera (1) | 7,9-13,3 | 1,21-2,8 | 17,6% |
| Cereza (2) | 14,4 | 2,9 | 16,9% |
| Ciruela (1) | 5,2-13,2 | 2,0-0,6 | 16,0% |
| Cereza (1) | 11,9-24,8 | 1,4 | 7,7% |
| Nectarina | 7,3-8,6 | 0,6-0,7 | 7,6% |
| Albaricoque | 3,1-12,4 | 0,12-1,2 | 4,9% |
| Manzana (1) | 9-14 | 0,2-1,0 | 4,7% |
| Melocotón | 8,9 | 0,4 | 4,5% |

15 Tabla 4

Los valores mencionados en la tabla 5 provienen de análisis realizados por los inventores por HPLC, y de las publicaciones siguientes:

(1) Free sugars sorbitol fruits compilation from literature (1981). R.E. Wrolstad, R.S. Shallenberger, JAOAC, 64, 91-103.

20 (2) Compositional Characterization of prune juice (1992). H. van Gorsel y col., J. Agric. Food Chem., 40, 784-789.

Otros zumos provenientes de materia prima vegetal que no contiene sorbitol pueden ser utilizados en mezcla con los zumos o concentrados de frutas anteriormente descritos, como por ejemplo al menos un zumo seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de los zumos de agrios, los zumos de melaza de agrio, los zumos de kiwi y los zumos de melón; no siendo exhaustiva esta lista.

- 5 A partir de análisis realizados sobre zumos de fruta del comercio, se ha simulado la composición de jarabes de fructosa que pueden ser obtenidos según la invención. Se dan tres ejemplos en las siguientes tablas 5 a 7: zumo de naranja/ciruela (tabla 5), zumo de kiwi/pera (tabla 6) y zumo de nectarina/uva (tabla 7). Las proporciones elegidas corresponden aquí a un 50% de zumo A por un 50% de zumo B, pero pueden variar de un 1 a un 99%, y las combinaciones descritas no son restrictivas.

| Características fisicoquímicas | Jarabe de fructosa |
|----------------------------------|--------------------|
| ° Brix refractométrico a 20°C | 70 ± 2 |
| pH (± 1) a 30° Brix | 4,5 ± 0,5 |
| Cenizas conductimétricas en g%g | <0,1 g%g |
| Color (en ICUMSA) a 50° Brix | <45 |
| Fructosa (% de azúcares totales) | 98,3 |
| Glucosa (% de azúcares totales) | 1,7 |
| Sacarosa (% de azúcares totales) | 0 |
| Sorbitol/azúcares totales | <4,5% |

10

Tabla 5

| Características fisicoquímicas | Jarabe de fructosa |
|----------------------------------|--------------------|
| ° Brix refractométrico a 20°C | 70 ± 2 |
| pH (± 1) a 30° Brix | 4,5 ± 0,5 |
| Cenizas conductimétricas en g%g | <0,1 g%g |
| Color (en ICUMSA) a 50° Brix | <45 |
| Fructosa (% de azúcares totales) | 97,9 |
| Glucosa (% de azúcares totales) | 2,1 |
| Sacarosa (% de azúcares totales) | 0 |
| Sorbitol/azúcares totales | <4,5% |

Tabla 6

| Características fisicoquímicas | Jarabe de fructosa |
|----------------------------------|--------------------|
| ° Brix refractométrico a 20°C | 70 ± 2 |
| pH (± 1) a 30° Brix | 4,5 ± 0,5 |
| Cenizas conductimétricas en g%g | <0,1 g%g |
| Color (en ICUMSA) a 50° Brix | <45 |
| Fructosa (% de azúcares totales) | 98,3 |
| Glucosa (% de azúcares totales) | 1,7 |
| Sacarosa (% de azúcares totales) | 0 |
| Sorbitol/azúcares totales (%) | <4,5% |

Tabla 7

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un jarabe de azúcares con alto contenido de fructosa, en el cual:
- se prepara un zumo azucarado clarificado y desmineralizado a partir de al menos una materia prima vegetal de partida,
- 5
- se trata dicho zumo azucarado clarificado y desmineralizado para así hidrolizar la sacarosa en fructosa y en glucosa; y se obtiene entonces una composición de azúcares simples que comprende una fracción de fructosa, llamada primera fracción de fructosa, y una fracción de glucosa,
 - se separa la fracción de glucosa de la primera fracción de fructosa, y se realiza una isomerización en fructosa de la glucosa contenida en esta fracción de glucosa, para así formar una nueva fracción de fructosa, llamada segunda fracción de fructosa,
- 10
- se combinan las fracciones primera y segunda de fructosa, y se las concentra en un jarabe de azúcares rico en fructosa, estando dicho procedimiento **caracterizado por el hecho de que:**
- 1) al menos una materia prima vegetal de partida proviene de al menos una fruta que contiene naturalmente sorbitol,
 - 2) comprende una etapa de eliminación al menos parcial del sorbitol.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** dicha materia vegetal proviene de al menos una fruta seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de las manzanas, las peras, las ciruelas, las ciruelas pasas, los melocotones, las nectarinas, los albaricoques y las uvas.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por el hecho de que** a partir de dicha materia vegetal se extrae un primer zumo que se trata para obtener un zumo azucarado clarificado y desmineralizado que tiene un color inferior al 45 ICUMSA y presenta una tasa de cenizas conductimétricas inferior a un 0,4%.
- 20
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado por el hecho de que** para obtener dicho zumo azucarado clarificado y desmineralizado, se somete al primer zumo a las etapas de tratamiento siguientes:
- una centrifugación del orden de 5000-14000 g,
- 25
- una ultrafiltración con una membrana porosa con un umbral de corte comprendido entre 1 kDa y 50 kDa,
 - una electrodiálisis; seleccionándose parámetros de trabajo adaptados para permitir una eliminación al menos parcial de las cargas iónicas de dicho primer zumo;
 - una cromatografía en una resina de intercambio aniónico y una cromatografía en una resina de intercambio catiónico.
- 30
5. Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, **caracterizado por el hecho de que** la electrodiálisis se realiza con parámetros de trabajo seleccionados para permitir la obtención de una composición líquida con una conductividad a 50°C inferior a 800 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.
- 35
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 y 5, **caracterizado por el hecho de que** dichas cromatografías se realizan en resinas intercambiadoras de iones con una resina catiónica fuerte y una resina aniónica débil, con parámetros de trabajo adaptados para permitir la obtención de un zumo azucarado decolorado y desmineralizado que tiene una tasa de cenizas conductimétricas inferior a un 0,4%.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por el hecho de que** se utiliza una enzima con actividad de α -D-fructofuranosidasa en forma inmovilizada para realizar la hidrólisis de la sacarosa contenida en el zumo azucarado decolorado y desmineralizado.
- 40
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por el hecho de que** para convertir la glucosa en fructosa se utiliza una enzima con actividad de glucosa-isomerasa en forma inmovilizada.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por el hecho de que** a partir de la composición de azúcares simples se realizan las siguientes etapas de purificación e isomerización:
- 45
- se somete a dicha composición de azúcares simples a una cromatografía de elución en una columna de resina catiónica Ca^{2+} adaptada para una separación de glucosa-fructosa; y se obtiene así dicha primera fracción de fructosa y dicha fracción de glucosa,
 - luego se somete a la fracción de glucosa a una isomerización de la glucosa en fructosa, luego se realiza una cromatografía de elución en una columna de resina catiónica Ca^{2+} adaptada para la separación de glucosa-fructosa; y se recupera dicha segunda fracción de fructosa,

- 5 - se combinan dichas fracciones primera y segunda de fructosa para así formar una nueva fracción de fructosa, que se somete a una cromatografía de elución en una columna de resina catiónica Ca^{2+} adaptada para una separación de fructosa-sorbitol; seleccionándose parámetros de trabajo adaptados para permitir obtener una fracción de fructosa final con un contenido de sorbitol inferior o igual a un 5%, con respecto al peso total de materia seca de la fracción.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por el hecho de que** la fracción de fructosa final se somete a:
- una desmineralización por cromatografía en resinas intercambiadoras de iones,
 - un tratamiento sobre carbón activo,
- 10 - una etapa de concentración.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por el hecho de que** dicha desmineralización se realiza con parámetros de trabajo adaptados para permitir la obtención de una composición con una tasa de cenizas conductimétricas inferior a un 0,2%.
- 15 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por el hecho de que**, para evitar los riesgos de contaminación, se concentra al menos una composición de azúcares seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de dicho zumo azucarado decolorado y desmineralizado, dicha composición de azúcares simples, una de dichas fracciones de fructosa y dicha fracción de glucosa hasta obtener una concentración de azúcares al menos del orden de un 60%, con respecto al peso total de la composición.
- 20 13. Instalación que es para la preparación de un jarabe de azúcares con alto contenido de fructosa y comprende:
- medios de extracción adaptados para permitir extraer un primer zumo de al menos una materia prima vegetal de partida sacada de al menos una fruta que contiene naturalmente sorbitol;
 - un equipo de refinación para preparar, a partir de dicho primer zumo, un zumo azucarado decolorado y desmineralizado que tiene un color inferior al 45 ICUMSA y una tasa de cenizas conductimétricas inferior a un 0,4%,
 - un reactor (13) que comprende una enzima con actividad de α -D-fructofuranosidasa,
 - medios (15) que permiten realizar una separación de una fracción de fructosa y de una fracción de glucosa a partir dicha composición de azúcares simples,
 - un reactor (19) que comprende una enzima con actividad de glucosa-isomerasa,
- 25
- medios que permiten una eliminación del sorbitol.
- 30
14. Instalación según la reivindicación 13, **caracterizada por el hecho de que** comprende una columna (15) de cromatografía de elución que encierra una resina catiónica Ca^{2+} , está dotada de dos válvulas de salida de funcionamiento alternado y está adaptada para poder realizar según maniobra ya sea una separación de glucosa-fructosa, o bien una separación de fructosa-sorbitol.
- 35 15. Instalación según una de las reivindicaciones 13 o 14, **caracterizada por el hecho de que** comprende un equipo adaptado para realizar un tratamiento de acabado de una composición de fructosa que consiste en una desmineralización, una desodorización, una decoloración, una eliminación de la patulina potencialmente presente, y una concentración; donde dicho equipo comprende:
- una columna de cromatografía (23a; 23b) que encierra un lecho mixto de dos resinas: un intercambiador catiónico fuertemente ácido y un intercambiador aniónico fuertemente básico,
 - una columna (25) de carbón activo, acoplada a la salida a un dispositivo de filtración,
 - un evaporador que funciona bajo vacío y a baja temperatura.
- 40

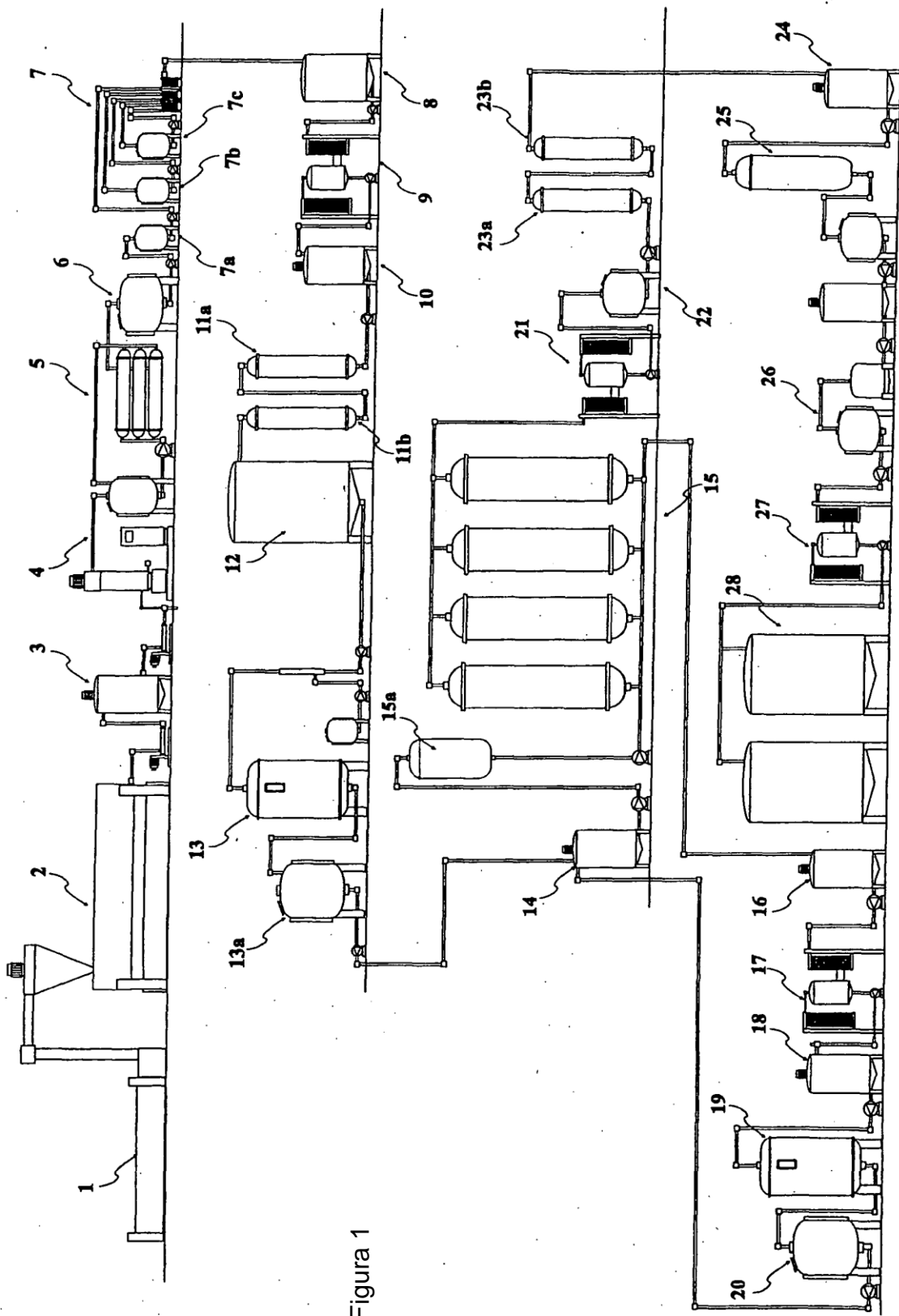


Figura 1

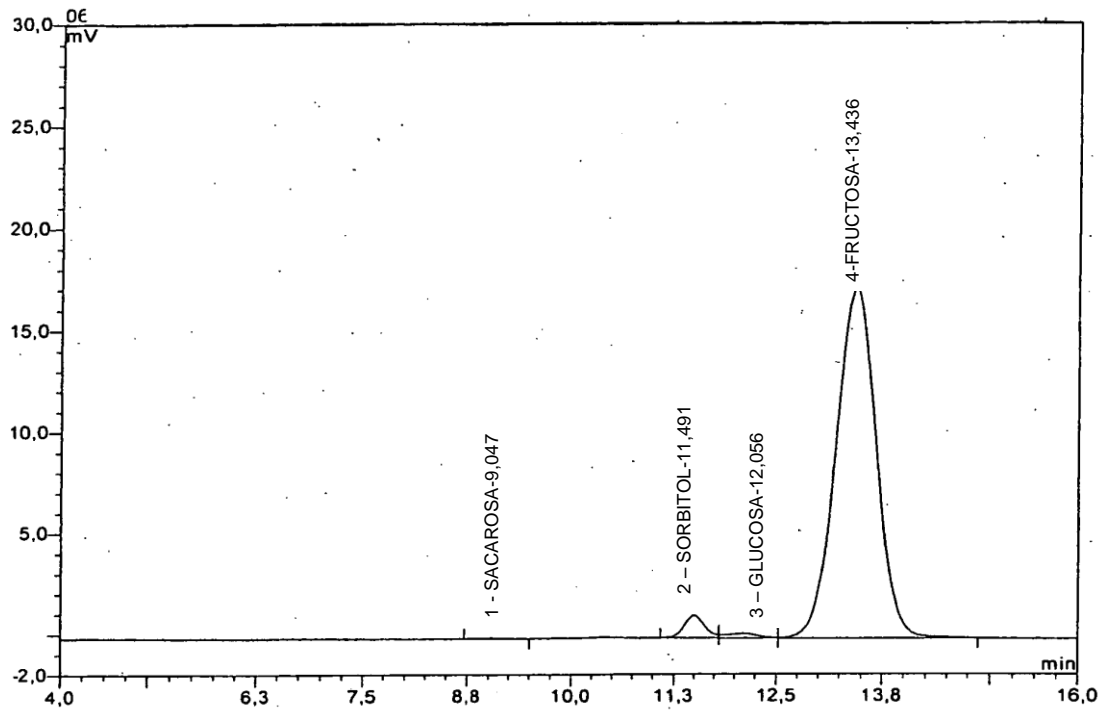


FIGURA 2