



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 650**

51 Int. Cl.:

C12H 1/02 (2006.01)

C12H 1/14 (2006.01)

A23L 2/70 (2006.01)

B01J 20/00 (2006.01)

B01D 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07727213 .6**

96 Fecha de presentación : **22.03.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1999245**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2008**

54

Título: **Procedimiento de extracción de compuestos carbonilados de una bebida mediante extracción líquido-sólido con un soporte inerte funcionalizado.**

30

Prioridad: **22.03.2006 FR 06 02486**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.07.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.07.2011

73

Titular/es: **Centre National de la Recherche
Scientifique (CNRS)
3, rue Michel Ange
75016 Paris, FR**

72

Inventor/es: **Deleuze, Hervé;
Blasi, Mélanie;
Barbe, Jean-Christophe;
Dubourdieu, Denis y
Maillard, Bernard, Jean**

74

Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 362 650 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 de extracción de compuestos carbonilados de una bebida mediante extracción líquido-sólido con un soporte inerte funcionalizado.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de extracción de compuestos carbonilados de una bebida mediante extracción líquido-sólido con un soporte inerte funcionalizado que contiene unos grupos funcionales nucleófilos nitrogenados, tales como la fenilsulfonilhidrazina o la O-bencilhidroxilamina. Ventajosamente, según la presente invención, la bebida es vino o zumo de frutas. El procedimiento según la presente invención se aplica ventajosamente a la disminución del poder de combinación del dióxido de azufre de una bebida tal como el vino.

El dióxido de azufre es un aditivo utilizado universalmente en enología, que conjuga al mismo tiempo unas acciones antioxidantes y antimicrobianas.

15 El dióxido de azufre se añade en particular durante la etapa de "mutación" de los vinos, tales como los vinos blancos licorosos. Esta operación está destinada a detener la fermentación. Cuando se añade SO_2 al vino, se establece un equilibrio entre las diferentes formas de este compuesto. Una parte reacciona con los compuestos carbonilados del vino para dar unas combinaciones bisulfíticas, correspondiendo al SO_2 combinado. La otra parte corresponde al SO_2 libre. Los compuestos o derivados carbonilados presentes en los vinos, tales como los vinos blancos licorosos, proceden en particular del metabolismo de las levaduras de fermentación.

Para asegurar una conservación de los vinos en buenas condiciones, es necesario mantener un contenido mínimo en SO_2 libre en el vino para asegurar su estabilidad. Es asimismo indispensable permanecer en los límites legales de los contenidos en SO_2 total que están reglamentadas y de los que higienistas reclaman, y generalmente obtienen, de manera recurrente una disminución argumentando la toxicidad real de este compuesto.

Las constantes de los equilibrios ácido-básicos del ácido sulfuroso son tales que al pH del vino, lo esencial del SO_2 libre está presente en forma de hidrogenosulfito HSO_3^- . La forma SO_2 activa (H_2SO_3) está presente en unos contenidos del orden de 1% del SO_2 libre, mientras que la forma sulfito SO_2^{2-} es despreciable.

En el marco de la elaboración de los vinos que presentan unos azúcares residuales, es necesario tener, para una buena estabilidad del producto, 1 mg/l de SO_2 activo, lo cual corresponde a algunas decenas de mg/l de SO_2 libre y algunas centenas de mg/l de SO_2 total, puesto que una cantidad importante de dióxido de azufre se combina a los derivados carbonilados y se vuelve inactiva frente a las levaduras. En los casos menos favorables, la dosis máxima permitida es de 400 mg/l de dióxido de azufre (Norma CE 1493/99) no permite, por sí sola, evitar cualquier fenómeno de fermentación indeseable, traduciendo por una amplia depreciación del vino. En algunos países, las cantidades mínimas de dióxido de azufre total permitidas son incluso inferiores (350 mg/l en Japón, 300 mg/l en Singapur), y ponen amplias trabas a la comercialización de estos vinos.

40 Diversos procedimientos, tales como unos procedimientos mecánicos o físico-químicos, ya han sido desarrollados con el fin de disminuir la cantidad de dióxido de azufre total añadido al vino. Así, se han utilizado unos procedimientos que utilizan la microfiltración tangencial o unas resinas intercambiadoras de iones aniónicos o catiónicos, han sido realizados. Pero, la mayoría de las técnicas utilizadas hasta ahora han resultado frecuentemente ineficaces para eliminar los sulfitos, o han provocado una alteración del vino.

Existía así una necesidad de poner a punto un nuevo procedimiento que permita disminuir el poder de combinación de los vinos u otras bebidas tales como los zumos de frutas, y por lo tanto disminuir la cantidad de SO_2 total necesario conservando al mismo tiempo un porcentaje de SO_2 libre suficiente.

50 La presente invención subsana esta necesidad. El solicitante ha descubierto así un procedimiento de extracción que permite disminuir las cantidades de derivados carbonilados combinando el dióxido de azufre (en particular: etanal, ácido pirúvico, ácido 2-oxoglutarico y 5-oxo-fructosa), sin modificar las cantidades organolépticas de las bebidas tratadas tales como el vino. El procedimiento según la presente invención permite así realizar una extracción selectiva de los compuestos que combinan el SO_2 , basado en la formación de enlaces covalentes.

La extracción de los derivados carbonilados presentes en las bebidas, tales como los vinos o los zumos de frutas, que son susceptibles de combinarse con el dióxido de azufre, se realiza según la presente invención mediante extracción líquido-sólido con la ayuda de un soporte sólido funcionalizado, en el que se injertan unos grupos funcionales nucleófilos extractores, siendo dicho soporte insoluble en dichas bebidas a purificar.

La solución (bebida) se pone en presencia de las funciones extractivas, injertadas en el soporte insoluble, ventajosamente de tamaño milimétrico, de manera que dichas funciones reaccionan específicamente con los constituyentes a extraer.

Después de un cierto tiempo de puesta en presencia, el soporte, que contiene las funciones extractivas injertadas y los constituyentes a extraer unidos químicamente a las funciones extractivas, se retira del medio mediante simple

filtración/decantación. La solución (bebida) está así purificada de los constituyentes a extraer, sin alteración de sus propiedades iniciales y sin adición de otros constituyentes suplementarios que los presentes inicialmente.

5 La eliminación de una parte de los derivados carbonilados conduce así a una disminución significativa del poder de combinación de los vinos, y por lo tanto de la cantidad de SO₂ total necesario, conservando al mismo tiempo un porcentaje de SO₂ libre suficiente. Facilita así la estabilización de los vinos. Esta disminución de la cantidad de SO₂ total permite someterse a las normas actuales y permite asimismo anticipar nuevas normas (anticipación sobre las reducciones de los contenidos máximos permitidos en SO₂ total), y librarse de las trabas de ciertos mercados mencionados anteriormente.

10 Por otra parte, el procedimiento según la presente invención respeta ciertas obligaciones relacionadas con la naturaleza de las bebidas a tratar, y respeta en particular las condiciones de utilización que protegen la calidad de los vinos:

- 15
- extracción a temperatura ambiente,
 - ninguna adición de catalizador, u otra especie soluble no eliminada al final de los procesos,
 - ninguna liberación en el medio de otros productos que los presentes inicialmente en el vino.

20 El solicitante ha descubierto asimismo de manera sorprendente que la extracción líquido-sólido de los derivados carbonilados mayoritariamente responsables de las combinaciones bisulfíticas se podía llevar a cabo en cualquier momento de la vinificación, en particular después del final de la vinificación, lo cual simplifica su aplicación. El procedimiento de extracción según la presente invención se puede llevar a cabo por lo tanto antes o después del sulfitado.

25 Además, el procedimiento según la presente invención permite disminuir las cantidades de 5-oxofruktosa en el vino. Ahora bien, los contenidos en 5-oxofruktosa de las bayas afectadas por la podredumbre noble no son generalmente controlables; en el momento de las vendimias, incluso las selecciones más rigurosas son frecuentemente insuficientes. Hasta ahora, ningún tratamiento permitía disminuir los contenidos en este compuesto que, además, no se encuentra afectado por la fermentación alcohólica. Por lo tanto, no existía en el momento ningún método que permitiera limitar el dióxido de azufre combinado a la 5-oxofruktosa en los vinos u otras bebidas tales como los zumos de frutas.

30 La presente invención tiene así por objeto un procedimiento de extracción de compuestos carbonilados de una bebida mediante extracción líquido-sólido con un soporte inerte funcionalizado que contiene unos grupos funcionales extractores nucleófilos nitrogenados.

35 Ventajosamente, según la presente invención, la bebida es vino o zumo de frutas. De la misma manera que los vinos, los zumos de frutas se conservan asimismo típicamente mediante la adición de dióxido de azufre, y poseen unos derivados carbonilados que lo atrapan inútilmente. El procedimiento según la presente invención permite así extraer eficazmente estos derivados carbonilados sin alterar los zumos de frutas y sin modificar sus calidades organolépticas.

40 Típicamente, los compuestos carbonilados a extraer según la invención son unos compuestos presentes en los vinos o en los zumos de frutas, en particular el etanal, el ácido pirúvico, el ácido 2-oxoglutarico, la 5-oxofruktosa, y sus mezclas.

45 La extracción de los compuestos carbonilados se realiza disponiendo el soporte funcionalizado en la bebida tal como el vino. El medio de reacción (bebida) se puede agitar o dejar inmóvil. Los resultados de estos dos tipos de extracciones (con o sin agitación) son muy parecidos, siendo las extracciones sin agitación ligeramente más lentas. La extracción se realiza ventajosamente a temperatura ambiente. Después de la reacción, el soporte se retira del medio mediante simple filtración o decantación.

50 La reacción química realizada para purificar las bebidas y extraer los compuestos carbonilados es un ataque nucleófilo sobre dichos compuestos carbonilados, siendo las funciones atacadas de tipo aldehído o cetona. Se trata en particular de una reacción de adición o de una reacción de adición seguida de una eliminación de agua. Las funciones extractivas son unos compuestos nitrogenados nucleófilos. Estas funciones extractivas son así susceptibles de reaccionar específicamente con los derivados carbonilados presentes en las bebidas tales como el vino, en las condiciones de utilización específicas precisadas anteriormente para este tipo de bebida. Una parte del dióxido de azufre es asimismo extraída de la bebida con la función extractiva, aparentemente mediante una reacción ácido-base.

55 Según una característica particular de la presente invención, los grupos funcionales extractores nucleófilos nitrogenados injertados sobre el soporte se seleccionan de entre el grupo constituido por las hidroxilaminas de tipo RONH₂ en la que R es un grupo alquilo o arilo, en particular un grupo alquilo en C₁ a C₁₅; los derivados de las hidrazinas, ventajosamente las hidrazinas de fórmula RNHNNH₂ en la que R es un grupo alquilo o arilo, en particular un grupo alquilo en C₁ a C₁₅, las sulfonilhidrazinas de fórmula RSO₂NHNNH₂ en la que R es un grupo alquilo o arilo,

en particular un grupo alquilo en C₁ a C₁₅, las semicarbazidas, y la 2,4-dinitrofenilhidrazina; y las diaminas en las que los átomos de nitrógeno están separados por un grupo etileno y están sustituidos por unos grupos idénticos o diferentes.

5 En un modo de realización particular, según la presente invención, los grupos funcionales nucleófilos nitrogenados injertados en el soporte son unas hidroxilaminas de fórmula RONH₂, en la que R es un grupo bencilo o un grupo alquilo en C₁ a C₁₅. Cuando R es un grupo alquilo, puede contener más de 15 átomos de carbono, volviéndose por ejemplo asimilable a una cadena polimérica, si el grupo funcional se encuentra al final de la cadena sobre el soporte. Por otra parte, cuando R es un grupo alquilo, puede contener en algunos casos un heteroátomo, de tipo oxígeno o nitrógeno, incorporado en el medio de la cadena alquilo.

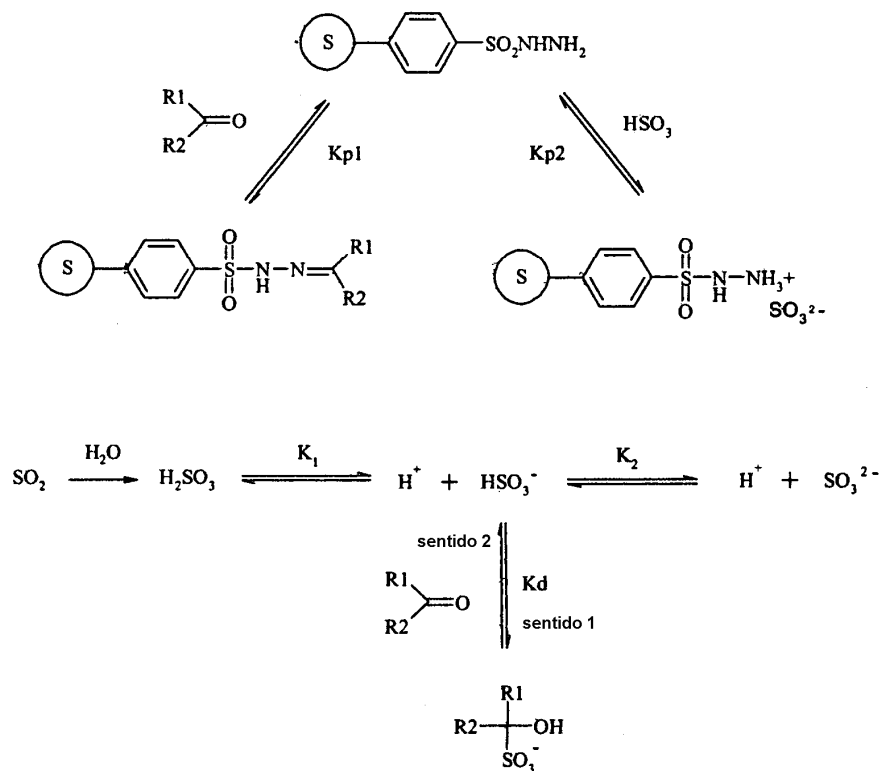
15 En otro modo de realización particular según la presente invención, los grupos funcionales nucleófilos nitrogenados injertados sobre el soporte son unas sulfonilhidrazinas de fórmula RSO₂NHNH₂, en la que R es un grupo fenilo o un grupo alquilo en C₁ a C₁₅. Cuando R es un grupo alquilo, puede contener más de 15 átomos de carbono, volviéndose por ejemplo asimilable a una cadena polimérica, si el grupo funcional se encuentra en el final de la cadena sobre el soporte. Por otra parte, cuando R es un grupo alquilo, puede contener en ciertos casos un heteroátomo, de tipo oxígeno o nitrógeno, incorporado en el medio de la cadena alquilo.

20 De manera particularmente ventajosa según la presente invención, los grupos funcionales extractores nucleófilos nitrogenados se seleccionan de entre la fenilsulfonilhidrazina y la O-bencilhidroxilamina.

25 En un ejemplo de realización particular según la presente invención, el soporte se funcionaliza con la función fenilsulfonilhidrazina, y el radical fenilo de la fenilsulfonilhidrazina está eventualmente sustituido, ventajosamente en orto, meta y/o para, por unos sustituyentes tales como Me, NO₂, OH, Pr, i-Bu, NH₂, COR, y/o un halógeno.

30 En otro modo de realización particular según la presente invención, los grupos funcionales nucleófilos nitrogenados injertados en el soporte son unas diaminas en las que los átomos de nitrógeno están separados por un grupo etileno y están sustituidos por unos grupos idénticos o diferentes de tipo H, OH, Me o grupo carbonado. Por ejemplo, las diaminas pueden ser unas polietilenaminas, una resina amino-epoxi formada a partir de epiclorhidrina, y etilendiamina, o la N,N'-dimetil-1,2-etanodiamina.

35 El principio de la extracción de acuerdo con la invención es el desplazamiento de equilibrios. Los equilibrios considerados se reúnen en el esquema 1 siguiente. En este esquema 1, S representa el soporte, y el grupo funcional utilizado para extraer los derivados carbonilados, que está injertado en dicho soporte, es la fenilsulfonilhidrazina.



Esquema 1: Desplazamiento de los equilibrios

Quando se añade dióxido de azufre en una disolución hidroalcohólica tal como el vino, reacciona enseguida con una molécula de agua para formar H_2SO_3 . Este ácido débil puede disociarse para dar HSO_3^- y SO_3^{2-} . Al pH de los vinos (pH del orden de 3,5) y de los zumos de frutas, es la forma HSO_3^- la que es mayoritaria. En presencia de derivados carbonilados, reacciona para formar una combinación bisulfítica (sentido 1). El conjunto de las combinaciones bisulfíticas corresponden al dióxido de azufre combinado. Las constantes de disociación de cada combinación bisulfítica traducen la afinidad para el SO_2 de los compuestos carbonilados correspondientes. En el vino o en los zumos de frutas, coexisten unos compuestos carbonilados presentes en forma de combinación bisulfítica y en forma libre. El dióxido de azufre está en forma de combinación bisulfítica y en forma de iones hidrogenosulfito, incluso en forma molecular (porcentaje muy bajo).

Durante el tratamiento (extracción), los derivados carbonilados libres reaccionan con la fenilsulfonilhidrazina injertada sobre el soporte. Para restablecer la relación entre compuestos libres y compuestos combinados, las combinaciones bisulfíticas se rompen (sentido 2) y liberan el HSO_3^- y los derivados carbonilados. Así, los derivados carbonilados son progresivamente atrapados por el soporte. El HSO_3^- liberado en el medio está entonces atrapado por el soporte, y por lo tanto eliminado del medio más o menos parcialmente.

Según una característica particular de la presente invención, el soporte es un soporte insoluble en la bebida, es un soporte orgánico o inorgánico, y es ventajosamente de tamaño milimétrico. Típicamente, el tamaño del soporte está comprendido entre 0,03 y 1,2 mm. El soporte utilizado debe ser inerte químicamente frente al medio de reacción (bebida) en el que se sumerge. Debe asimismo poder ser injertado con la función extractiva elegida.

El soporte puede ser de tipo orgánico, poroso, y formado por una red tridimensional (que lo hace insoluble). Puede ser de tipo gel, macroporoso, microporoso o hiper-reticulado, típicamente obtenido mediante reticulación directa o mediante post-reticulación.

El soporte puede ser asimismo de tipo inorgánico, tridimensional (hidrogel, xerogel o aerogel de sílice, soporte mesoporoso o microporoso, que conducirá a un soporte híbrido de clase I o de clase II).

Ventajosamente, según la presente invención, el soporte es a base de polímero, de sílice, de aluminio o de arcilla. De manera aún más ventajosa según la presente invención, el soporte es un soporte polimérico a base de monómeros vinílicos y/o estirénicos. Se utiliza preferentemente un copolímero a base de monómeros vinílicos y estirénicos.

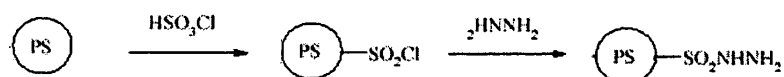
El soporte se elabora así ventajosamente a partir de mezclas de monómeros de tipo vinílicos (divinilbenceno, trivinilbenceno, 1,8-bis(etenilfenil)-2,7-dioxooctano y toda la familia construida a partir de los politetrahidrofuranos, poli(etilenglicol)diviniléter, etilenglicol dimetacrilato, butanodiol-dimetacrilato, bifenol-A-dimetacrilato, hexanodiol-dimetacrilato) y de tipos estirénicos (estireno, metilestireno, clorometilestireno, cloruro de p-sulfonil-estireno, O-(p-vinil-bencil)acetoxima, O-(p-vinil-bencil)oxi)amina, ácido p-sulfónico estireno, p-vinilfenol, ácido p-vinilbenzoico, p-vinilbenzaldehído), en unas proporciones variables según las propiedades del material que se desea obtener.

En un ejemplo de realización particular, el soporte es a base de copolímero estireno-divinilbenceno.

Según una característica particular de la presente invención, el porcentaje de funcionalización del soporte está comprendido entre 0,75 y 4,5 mmol/g, ventajosamente entre 2,5 y 4 mmol/g.

En un modo de realización particular según la presente invención, la cantidad de soporte está comprendida entre 1 y 15 g por litro de bebida, ventajosamente entre 1 y 5 g por litro de bebida.

En un modo de realización particular de la presente invención, el soporte utilizado es un soporte polimérico. En el caso del soporte polimérico, son posibles dos vías de funcionalización. La primera vía se describe en el esquema 2 siguiente. En este esquema 2, PS representa el soporte polimérico, y el grupo funcional extractor que está injertado en dicho soporte es la fenilsulfonilhidrazina.



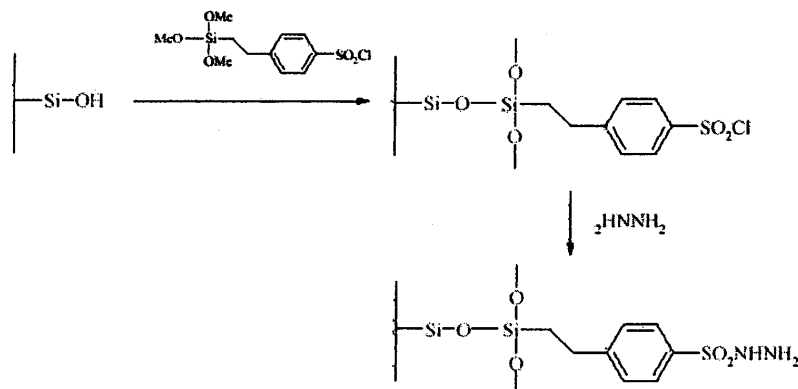
Esquema 2: Funcionalización del soporte polimérico por la vía ácido clorosulfónico

En un ejemplo de realización particular según la presente invención, un soporte de tipo poliestireno reticulado con divinilbenceno puede ser funcionalizado en dos etapas utilizando en primer lugar el ácido clorosulfónico (3 ml por gramo de soporte), y después realizando una hidrazinación (4 equivalentes).

Una segunda vía de funcionalización más suave es posible para los soportes prefuncionalizados con la función ácido sulfónico. El soporte se trata entonces con cloruro de tionilo (de 2 a 5 equivalentes), y después sufre una hidrazinación (4 equivalentes). Es esta segunda vía la que se utiliza preferentemente en el marco de la presente

invención para funcionalizar los soportes poliméricos utilizados durante las extracciones.

En otro modo de realización particular de la presente invención, el soporte utilizado es un soporte de sílice. En el caso del soporte de sílice, este soporte puede ser funcionalizado tal como se ha descrito en el esquema 3 siguiente. En este esquema 3, el grupo funcional extractor injertado sobre dicho soporte es la fenilsulfonilhidrazina.



Esquema 3: Funcionalización del soporte sílice

La presente invención tiene asimismo por objeto un procedimiento de disminución del poder de combinación del dióxido de azufre de una bebida, que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- extraer unos compuestos carbonilados de dicha bebida según el procedimiento de extracción tal como se ha mencionado anteriormente, y
- retirar el soporte mediante filtración o decantación.

Después de la extracción de los compuestos carbonilados de la bebida mediante el soporte funcionalizado, el soporte se retira así del medio mediante simple filtración o decantación.

La extracción de los compuestos carbonilados se realiza típicamente a temperatura ambiente, ventajosamente sin agitación para no agitar las bebidas tales como el vino.

Según una característica particular de la presente invención, la extracción se realiza durante un tiempo comprendido entre 1 día y 52 semanas, ventajosamente entre 1 y 8 semanas.

Ventajosamente, el procedimiento según la presente invención se realiza antes o después del sulfitado. De manera particularmente ventajosa, el procedimiento según la presente invención se puede realizar sin adición de SO_2 , por ejemplo al final del proceso de vinificación.

Los ejemplos siguientes se proporcionan a título no limitativo e ilustran la presente invención.

Ejemplo 1 de realización de la invención

La fenilsulfonilhidrazina se ha utilizado como función extractiva de los derivados carbonilados del vino.

La eficacia de esta función extractiva se ha ensayado sobre unas disoluciones modelos: en primer lugar en medio homogéneo, antes y después de la adición de dióxido de azufre en la disolución.

Después, tras el injerto de las funciones extractivas sobre unos soportes, los ensayos se han llevado a cabo en medio heterogéneo, antes y después de la adición de dióxido de azufre en la disolución. Unos soportes de tipo polímero (copolímero estireno-divinilbenceno) y sílice se han utilizado para este estudio.

La extracción de los compuestos carbonilados de tipo etanal, ácido pirúvico, ácido 2-oxoglutarico y 5-oxofructosa mediante la función extractiva fenilsulfonilhidrazina ha sido particularmente competente, tanto en medio homogéneo como en medio heterogéneo, antes o después de la adición de dióxido de azufre en el medio de reacción.

Las extracciones se han realizado después sumergiendo el soporte funcionalizado en vino. La mezcla se puede agitar o dejar inmóvil. Los resultados de los dos tipos de extracciones son muy parecidos, siendo las extracciones sin agitación ligeramente más lentas. Las extracciones se han realizado a temperatura ambiente. Después de la reacción, el soporte se retira del medio mediante filtración.

Los porcentajes de funcionalización de los soportes se determinan mediante unos métodos de análisis clásicos apropiados. Las cantidades de derivados carbonilados presentes en el vino y los contenidos en dióxido de azufre se miden mediante unos métodos de dosificación clásicos.

5

Balance de las extracciones:

Las extracciones se han realizado sobre unos vinos de Sauternes de 1999 y de 2000 que presentan un porcentaje de SO₂ libre conocido precisamente y del orden de 50 mg/l para un total en SO₂ del orden de 400 mg/l. Las extracciones han sido llevadas a cabo utilizando unas fracciones de aproximadamente 100 ml de vino que han recibido la adición de varias cantidades de soportes funcionalizados (2, 6 y 10 equivalentes de funciones con respecto a los derivados carbonilados presentes). Los frascos son agitados con la ayuda de un agitador rotativo por volteo que gira a 9 rpm o dejados sin agitación. Un frasco control permite tener en cuenta la evolución natural del vino durante la extracción.

15

Los resultados han mostrado que la agitación no tenía ninguna influencia sobre la calidad de las extracciones. Las mediciones se han realizado cada semana durante cuatro semanas. Éstas muestran una baja evolución de las extracciones en función del tiempo. La cantidad de funciones soportadas presentes en el medio tiene una influencia sobre el nivel de extracción. Una puesta en contacto del vino y de los soportes funcionalizados durante cuatro semanas se traduce por una disminución de los contenidos en compuestos carbonilados: el etanal disminuye de 145 a 60 mg/l, el ácido pirúvico de 125 a 23 mg/l, el ácido 2-oxoglutárico de 90 a 5 mg/l y la 5-oxofructosa de 126 a 52 mg/l. Al mismo tiempo, lógicamente, el poder de combinación del vino disminuye claramente puesto que los contenidos en SO₂ libre aumentan (de 25 a 56 mg/l), y los contenidos en SO₂ combinado disminuyen (de 296 a 192 mg/l).

25

Análisis de los contaminantes:

La utilización de métodos analíticos sensibles (CPG/SM) no ha permitido demostrar la aparición de nuevos compuestos en el medio después de la extracción y de la filtración de los soportes.

30

Ejemplo 2 de realización de la invención

Utilización de un soporte polimérico:

Las extracciones se han realizado utilizando un soporte polimérico funcionalizado a 2,6 mmol/g por la fenilsulfonilhidrazina. Este soporte ha sido obtenido mediante el tratamiento de una resina DOWEX[®] 50WX2-100 por 3 equivalentes cloruro de tionilo, seguido de una hidrazinación. La fracción de 80 ml de un vino de Sauternes 2000 se trata con 0,354 g de soporte. La extracción se desarrolla en cuatro semanas sin ninguna agitación. Después de la filtración, se han realizado las mediciones mediante dosificaciones enzimáticas (para los derivados carbonilados), y utilizando el método de Ripper (para el dióxido de azufre). El frasco control ha sido sometido a las mismas condiciones de temperatura. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1 siguiente:

40

Tabla 1: Resultados de las extracciones después de cuatro semanas sin agitación utilizando un soporte polimérico

Compuesto analizado	Concentración del compuesto en el control (mg/l)	Concentración del compuesto en la muestra después del tratamiento (mg/l)
Etanal	149	60
Ácido pirúvico	125	23
Ácido 2-oxoglutárico	93	0
5-oxofructosa	126	52
SO ₂ libre	24	56
SO ₂ combinado	296	192

45

Los resultados muestran que cada derivado carbonilado es extraído del vino al 60% como mínimo. Esto conduce a una disminución del poder de combinación del vino. Los resultados muestran que el SO₂ combinado ha disminuido 100 mg/l, y que el SO₂ libre ha aumentado 32 mg/l al mismo tiempo.

50

Utilización de un soporte de sílice:

Las extracciones han sido realizadas utilizando un soporte de sílice funcionalizado a 0,8 mmol/g por la fenilsulfonilhidrazina. La extracción ha sido realizada en una fracción de 100 ml de un vino de Sauternes 1999 utilizando 3,3 g de soporte. Las mediciones han sido realizadas después de cuatro semanas de puesta en contacto. Después de la filtración, las mediciones han sido realizadas mediante dosificaciones enzimáticas (para los derivados carbonilados) y utilizando el método de Ripper (para el dióxido de azufre). El frasco de control ha sido sometido a las mismas condiciones de temperatura. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2 siguiente.

55

Tabla 2: Resultados de las extracciones después de cuatro semanas sin agitación utilizando un soporte de sílice

Compuesto analizado	Concentración del compuesto en el control (mg/l)	Concentración del compuesto en la muestra después del tratamiento (mg/l)
Etanal	118	67
Ácido pirúvico	90	16
Ácido 2-oxoglutarico	38	0
5-oxofrucosa	108	15
SO ₂ libre	20	26
SO ₂ combinado	294	140

- 5 Los resultados muestran que los derivados carbonilados son extraídos del vino a más del 50%. El poder de combinación del vino ha disminuido asimismo en este caso. El SO₂ combinado ha disminuido 150 mg/l, y el SO₂ libre ha aumentado (de 20 a 26 mg/l).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de extracción de compuestos carbonilados de una bebida mediante extracción líquido-sólido con un soporte inerte funcionalizado que contiene unos grupos funcionales nucleófilos nitrogenados.
2. Procedimiento de extracción según la reivindicación 1, caracterizado porque la bebida es vino o zumo de frutas.
- 10 3. Procedimiento de extracción según la reivindicación 2, caracterizado porque los compuestos carbonilados son unos compuestos presentes en los vinos o en los zumos de frutas, en particular el etanal, el ácido pirúvico, el ácido 2-oxoglutárico, la 5-oxofructosa, y sus mezclas.
- 15 4. Procedimiento de extracción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los grupos funcionales nucleófilos nitrogenados se seleccionan de entre el grupo constituido por las hidroxilaminas de tipo RONH_2 , en la que R es un grupo alquilo o arilo; los derivados de las hidrazinas, ventajosamente las hidrazinas de fórmula RNHNH_2 , en la que R es un grupo alquilo o arilo, las sulfonilhidrazinas de fórmula $\text{RSO}_2\text{NHNH}_2$ en la que R es un grupo alquilo o arilo, las semicarbazidas, y la 2,4-dinitrofenilhidrazina; y las diaminas en las que los átomos de nitrógeno están separados por un grupo etileno y están sustituidos por unos grupos idénticos o diferentes.
- 20 5. Procedimiento de extracción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los grupos funcionales nucleófilos nitrogenados se seleccionan de entre la fenilsulfonilhidrazina o la O-bencilhidroxilamina.
6. Procedimiento de extracción según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el soporte es un soporte insoluble en la bebida, y es orgánico o inorgánico, ventajosamente de tamaño milimétrico.
- 25 7. Procedimiento de extracción según la reivindicación 6, caracterizado porque el soporte es a base de polímero, de sílice, de alúmina o de arcilla.
8. Procedimiento de extracción según la reivindicación 7, caracterizado porque el soporte es un soporte polimérico a base de monómeros vinílicos y/o estirénicos, ventajosamente un soporte a base de copolímero estireno-divinilbenceno.
- 30 9. Procedimiento de extracción según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el porcentaje de funcionalización del soporte está comprendido entre 0,75 y 4,5 mmol/g.
- 35 10. Procedimiento de extracción según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de soporte está comprendida entre 1 y 15 g por litro de bebida.
- 40 11. Procedimiento de disminución del poder de combinación del dióxido de azufre de una bebida, que comprende las etapas sucesivas siguientes:
- extraer el compuesto carbonilado de dicha bebida según el procedimiento tal como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, y
 - retirar el soporte mediante filtración o decantación.
- 45 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la extracción de los compuestos carbonilados se realiza a temperatura ambiente, ventajosamente sin agitación.
- 50 13. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque la extracción se realiza durante un tiempo comprendido entre 1 día y 52 semanas.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque el procedimiento se realiza antes o después del sulfitado.