

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 195**

51 Int. Cl.:

**B01J 39/04** (2006.01)

**B01J 41/04** (2006.01)

**C11B 9/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2006 E 06771136 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 1899062**

54 Título: **Método para eliminar contaminantes de aceites esenciales**

30 Prioridad:

**21.06.2005 US 692695 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.04.2013**

73 Titular/es:

**THE COCA-COLA COMPANY (100.0%)  
PATENT DEPARTMENT, ONE COCA-COLA  
PLAZA, NW  
ATLANTA, GA GEORGIA 30313, US**

72 Inventor/es:

**OLANSKY, AD, S.;  
RADFORD, TERENCE;  
CARLSON, STEPHEN, G. y  
BERTERA, ESTEBAN, A.**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

ES 2 400 195 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**

Método para eliminar contaminantes de aceites esenciales

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a aromatizantes y, más en particular, se refiere a aceites esenciales y a la eliminación de contaminantes de los mismos.

**10 Antecedentes de la invención**

Los aceites esenciales son aceites volátiles derivados de pieles de frutos y hojas, tallos, flores, corteza, raíces o ramitas de plantas y, habitualmente, son portadores del olor o el sabor de la planta o su fruto. Los aceites esenciales son útiles como aromatizantes para alimentos y bebidas, como perfumes y con fines medicinales. Por ejemplo, los aceites esenciales incluyen aceites de piel, tales como aceite de cítricos. Los aceites de cítricos derivan de exprimir o prensar piel de cítricos. Los aceites de cítricos pueden derivar de limones, naranjas, limas, pomelos, clementinas, mandarinas, naranjas amargas y bergamotas. Otros aceites esenciales incluyen, entre otros, aceites de hoja tales como aceites de menta, aceites de especia, tales como aceite de clavo, y aceites de flor, tales como aceite de rosa.

El cultivo de las plantas y frutos de los cuales derivan aceites esenciales está muy extendido, en parte por los aceites esenciales que producen. Durante el cultivo, se aplican con frecuencia productos químicos agrícolas a la planta o el fruto, o ambos, para controlar plagas tales como insectos, hongos y malas hierbas. Aunque muchos de los productos químicos agrícolas aplicados durante el cultivo se eliminan lavando la cosecha, en ocasiones queda algún residuo de productos químicos agrícolas en la planta o el fruto del que derivan los aceites esenciales y se pueden extraer junto con los aceites esenciales. Además, se pueden aplicar productos químicos agrícolas tales como fungicidas a frutos cosechados para evitar que se deterioren y, posteriormente, se pueden procesar estos frutos para producir aceite esencial. Por tanto, los aceites esenciales pueden contener en ocasiones cantidades mínimas de productos químicos agrícolas que, en el presente documento, se denominan residuo agrícola.

Por lo tanto, es deseable eliminar el residuo químico agrícola de los aceites esenciales y sigue existiendo la necesidad de proporcionar un método eficaz y económico para eliminar estos contaminantes de los aceites esenciales.

SANDRA M. GARLAND: "Determination of Pesticide Minimum Residue Limits in Essential Oils" [disponible en Internet] junio de 2004, Australia, en el documento XP002399185 divulga la determinación de los límites de residuo mínimo de pesticida en aceites esenciales.

El documento US 5.558.893 divulga un proceso para la preparación de aceites de cítricos que están esencialmente libres de pesticidas.

**40 Sumario de la invención**

La presente invención proporciona un método para eliminar un contaminante de un aceite de cítricos que comprende poner en contacto el aceite de cítricos que incluye el contaminante con una resina de intercambio catiónico ácida fuerte o con una resina de intercambio aniónico básica fuerte (denominadas conjuntamente en el presente documento "una resina de intercambio iónico fuerte"), según convenga. La resina de intercambio iónico fuerte elimina el contaminante del aceite de cítricos por adsorción o intercambio iónico o ambos. De forma deseable, la resina de intercambio iónico fuerte elimina el contaminante del aceite de cítricos sin reducir significativamente las propiedades organolépticas del aceite de cítricos.

Otros objetivos, características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción, el dibujo y las reivindicaciones.

**55 Breve descripción del dibujo**

La figura 1 es una ilustración esquemática de un sistema para la eliminación de un contaminante de un aceite esencial.

**60 Descripción detallada de realizaciones**

Como se resume anteriormente, la presente invención engloba un método para eliminar contaminantes de un aceite de cítricos que comprende poner en contacto el aceite de cítricos que incluye el contaminante con una resina de intercambio iónico fuerte. De forma deseable, la resina de intercambio iónico elimina el contaminante sin reducir las propiedades organolépticas del aceite de cítricos. Por tanto, el aceite de cítricos tratado mantiene su sabor o aroma deseables, o ambos, pero es más puro.

Los aceites de cítricos adecuados para el tratamiento de acuerdo con las realizaciones de la presente invención incluyen aceite de limón, aceite de naranja, aceite de lima, aceite de pomelo, aceite de clementina, aceite de mandarina, aceite de naranja amarga y aceite de bergamota.

5 Las realizaciones de la presente invención son adecuadas para eliminar cualquier contaminante de aceite de cítricos que se elimine mediante resinas de intercambio iónico fuertes. Los ejemplos de contaminantes que, de forma deseable, se eliminan de aceites de cítricos de acuerdo con las realizaciones de la presente invención incluyen, entre otros, pesticidas tales como insecticidas, fungicidas y herbicidas. Algunos contaminantes son de naturaleza  
10 ácida y algunos son básicos. Los ejemplos de pesticidas ácidos que se pueden eliminar de acuerdo con las realizaciones de la presente invención incluyen, entre otros, OPP (orto-fenil fenol) y 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxi acético). Los pesticidas básicos que se pueden eliminar de acuerdo con las realizaciones de la presente invención incluyen, entre otros, imazalilo, procloraz, tiabendazol, carbarilo, carbendazín, diazinón, clorpirifós, metalaxilo y metidatió. Los anteriores son simplemente ejemplos de contaminantes que se pueden eliminar de acuerdo con las realizaciones de la presente invención, pero las realizaciones de la presente invención son adecuadas para eliminar  
15 muchos otros contaminantes también.

Las resinas de intercambio iónico fuertes adecuadas, de acuerdo con las realizaciones de la presente invención, eliminan contaminantes de aceites esenciales al mismo tiempo que dejan intactas las propiedades organolépticas de los aceites esenciales. Las resinas de intercambio iónico fuertes son bien conocidas y se usan comúnmente para  
20 tratar líquidos acuosos. No obstante, los aceites de cítricos no son acuosos y la resina de intercambio iónico fuerte funciona eliminando contaminantes de un sistema no acuoso tal como los aceites de cítricos. Las resinas de intercambio aniónico básicas fuertes son adecuadas para eliminar contaminantes ácidos de aceites esenciales y las resinas de intercambio catiónico ácidas fuertes son adecuadas para eliminar contaminantes básicos de aceites esenciales.

25 Muchas resinas de intercambio aniónico básicas fuertes y resinas de intercambio catiónico ácidas fuertes adecuadas están disponibles comercialmente. Las resinas de intercambio aniónico básicas fuertes disponibles comercialmente adecuadas incluyen las resinas Amberlite® de Rohm & Haas, que son principalmente resinas de poliestireno reticulado macrorreticulares. Una resina de intercambio aniónico básica fuerte de calidad alimentaria disponible  
30 comercialmente especialmente adecuada es la Amberlite® FPA91CL de Rohm & Haas, que es eficaz cuando se convierte en su forma de hidróxido para eliminar OPP y otros pesticidas ácidos de aceites de cítricos. Las resinas de intercambio catiónico ácidas fuertes adecuadas para eliminar contaminantes básicos tales como pesticidas básicos incluyen, entre otras, la resina Amberlite® FPC22H de Rohm & Haas, que es un copolímero de estireno y divinil benceno sulfonado. Otras resinas de intercambio catiónico ácidas fuertes adecuadas para su uso en realizaciones  
35 de la presente invención incluyen las resinas de intercambio iónico Dowex® disponibles de Dow Chemical Company, las resinas de intercambio iónico Serdolit® disponibles de Serva Electrophoresis GmbH, la resina de intercambio catiónico ácida fuerte T42 y la resina de intercambio aniónico básica fuerte A23 disponibles de Qualichem, Inc. y las resinas de intercambio iónico fuertes Lewatit disponibles de Lanxess. Como sabrán los expertos en la técnica, otras resinas de intercambio iónico fuertes adecuadas para su uso con las realizaciones de la presente invención se encuentran disponibles comercialmente.

Los aceites de cítricos se tratan con resinas de intercambio iónico fuertes de acuerdo con métodos convencionales tales como hacer fluir el aceite de cítricos a través de un lecho de la resina en una columna de relleno. En general,  
45 de acuerdo con una realización de la presente invención, se carga una columna de adsorción/intercambio iónico adecuada con una resina de intercambio iónico fuerte adecuada. Si la resina de intercambio iónico no está en la forma adecuada, es decir, la forma de hidróxido para una resina de intercambio aniónico o la forma de hidrógeno para una resina de intercambio catiónico, para eliminar el contaminante deseado del aceite de cítricos, se puede convertir la resina de intercambio iónico a la forma de hidróxido o hidrógeno usando una base o ácido adecuado, como saben bien los expertos en la técnica. Después de aclarar exhaustivamente la resina de intercambio iónico de  
50 la columna con agua desionizada, está lista para el tratamiento del aceite de cítricos, que, de forma deseable, se carga en la columna por la parte superior de la columna y se deja fluir hacia abajo a través de la columna hasta que se drena por la parte inferior de la columna y se lleva a un depósito de almacenamiento. Aunque el flujo de agua y aceite de cítricos a través de la resina de intercambio iónico se produce hacia abajo en las realizaciones descritas en el presente documento, se debe entender que el flujo de agua y aceite de cítricos se puede dirigir hacia arriba o en  
55 otras direcciones, pero se prefiere un flujo hacia abajo. De forma deseable, las cantidades relativas de resinas de intercambio iónico y aceite de cítricos y el tiempo de residencia del aceite de cítricos en la resina de intercambio iónico son tales que se consigue la eliminación del contaminante deseado. Preferentemente, el contaminante se elimina sustancialmente completamente del aceite de cítricos.

60 Volviendo a la figura 1, se ilustra un sistema 10 de tratamiento de aceite esencial y, en general, comprende una columna 12 de lecho de relleno cargada con resina 14 de intercambio iónico. Una entrada 16 introduce agua desionizada desde un suministro 18 de agua, un ácido o una base desde un suministro 20 de ácido/base o un aceite esencial desde el depósito 22 de aceite esencial a través de un sistema 24 de válvula en la parte superior 26 de la columna 12 según se desee. Una salida 28 de la columna drena líquido por la parte inferior 30 de la columna 12 a través de otro sistema 32 de válvula. La salida 28 drena agua o la solución de ácido o base a través del sistema 32  
65 de válvula hacia un desagüe (no mostrado) o drena aceite esencial tratado a través del sistema de válvula hasta un

depósito de aceite tratado. Una bomba 36 conectada al suministro 18 de agua introduce agua desionizada en flujo inverso a través del sistema 32 de válvula inferior en el interior de la parte inferior 30 de la columna 12 para realizar un lavado a contracorriente de la columna. Una purga 38 de nitrógeno puede rellenar el espacio de cabeza 40 de la parte superior 26 de la columna 12 con nitrógeno cuando se procesa aceite esencial a través de la columna. La purga 38 de nitrógeno también es útil para rellenar cualquier espacio de cabeza también del depósito 34 de aceite tratado. Un visor 42 situado en o cerca del espacio de cabeza 40 es útil para controlar el nivel de líquido por encima del lecho de resina de intercambio iónico.

Cuando se encuentra en funcionamiento, la columna 12 está cargada con una resina 14 de intercambio iónico fuerte adecuada y la columna se rellena con agua desionizada desde el suministro 18 de agua a través del sistema 24 de válvula de entrada al menos hasta la parte superior de la resina. El visor 42 se usa para controlar el nivel del agua desionizada en la columna 12. Se realiza un lavado a contracorriente de la columna 12 según sea necesario con la bomba 36 de lavado a contracorriente para eliminar cualquier burbuja de aire de la resina.

Si la resina 14 de intercambio iónico no está en la forma adecuada, es decir, la forma de hidróxido para una resina de intercambio aniónico o la forma de hidrógeno para una resina de intercambio catiónico, para eliminar el contaminante deseado del aceite esencial, se convierte la resina de intercambio iónico a la forma de hidróxido o hidrógeno usando una base o ácido adecuado, como saben bien los expertos en la técnica. El ácido o la base se introducen en la columna 12 desde el suministro 20 de ácido/base a través del sistema 24 de válvula de entrada al mismo tiempo que se drena agua desionizada desde la parte inferior 30 de la columna a través del sistema 32 de válvula inferior y hacia un desagüe. Cuando el pH indica que se está drenando el ácido o la base, el ácido o la base se drenan a un recipiente apropiado tal como un recipiente de acero inoxidable. Después de que la resina se convierta en la forma ácida o básica apropiada, la resina de intercambio iónico se aclara exhaustivamente con agua desionizada del suministro 18 de agua a medida que se drena el agua a través del sistema 32 de válvula inferior y a un desagüe. Después del aclarado, la columna 12 está lista para tratar el aceite esencial. En caso necesario, se vuelve a realizar un lavado a contracorriente de la columna 12 para eliminar cualquier burbuja de aire de la resina. De forma deseable, el aceite esencial se carga en la parte superior 26 de la columna desde el depósito 22 de aceite esencial y se deja fluir hacia abajo a través de la columna hasta que se drena desde la parte inferior de la columna y hacia el depósito 34 de almacenamiento.

La presente invención se ilustra con más detalle a continuación en un ejemplo que no debe interpretarse en modo alguno como una imposición de limitaciones sobre el alcance de la invención. Al contrario, debe entenderse claramente que se puede recurrir a diversas otras realizaciones, modificaciones y equivalentes de las mismas que, tras leer la descripción del presente documento, se les puedan ocurrir a los expertos en la técnica sin alejarse del alcance de la invención y las reivindicaciones adjuntas.

### Ejemplo 1

Se llena una columna de adsorción de 8 pies (2,4 metros) con un diámetro interno de 6,4 pulgadas (0,16 metros), un área de sección transversal de 0,22 pulgadas cuadradas (1,4 centímetros cuadrados) y un volumen interno total de 1,76 pies cúbicos (0,049 metros cúbicos), con agua desionizada hasta un nivel 6 pulgadas (0,15 metros) por debajo del ajuste inferior del visor de la columna. A continuación, se carga la columna en alícuotas de 15 a 20 libras (6,8 a 9 kilos) con 58,5 libras (26,53 kilos) de resina de intercambio aniónico básica fuerte de calidad alimentaria Amberlite® FPA91CL de Rohm & Haas a una altura de resina de 6 pies (1,83 metros) y un volumen de resina de 1,32 pies cúbicos (0,037 metros cúbicos). Tras la adición de cada alícuota, se reajusta el nivel de agua desionizada de la columna hasta un nivel 6 pulgadas (0,15 metros) por debajo del ajuste inferior del visor. Esto se consigue drenando agua desde la parte inferior de la columna. Después, se añade agua desionizada hasta que el agua sale limpia por la parte inferior de la columna y no tiene partículas de resina flotando. El nivel de agua desionizada en la columna se reajusta entonces hasta 1 pulgada (0,025 metros) por encima de la parte superior del lecho de resina. Para convertir la resina en la forma de hidróxido, se introduce lentamente una solución de hidróxido de sodio al 5 % a través de la parte superior de la columna, a medida que se drena agua a través de la parte inferior de la columna hasta que el pH del líquido que sale por la parte inferior se eleva hasta indicar que la solución de hidróxido de sodio comienza a salir por la parte inferior de la columna. Cuando el pH de la solución se eleva hasta 9, la descarga se recoge en un tambor de acero inoxidable. Se introduce hidróxido de sodio en la columna hasta que se han bombeado 250 libras (113,4 kilos) de solución de hidróxido de sodio en la columna. El final de la solución de hidróxido de sodio se deja fluir a través de la columna hasta un nivel en la parte inferior del visor de la columna. El flujo de hidróxido de sodio detiene entonces para asegurar que el lecho de resina permanece empapado con solución. Después, se añade agua desionizada a través de la parte superior de la columna y se reanuda el flujo a través de la parte inferior de la columna. La solución de hidróxido de sodio se deja drenar completamente a partir de la columna y después se aclara la columna con agua desionizada hasta que el pH del agua que sale de la columna cae hasta 8 o por debajo. La solución de hidróxido de sodio se debería poner en contacto con el lecho de resina durante al menos un periodo de 15 minutos durante el proceso de conversión. Después, la resina se encuentra en la forma de hidróxido y la columna está lista para cargarla con aceite de cítricos tal como aceite de pomelo. El nivel de agua desionizada se baja hasta la parte inferior del visor de la columna, pero sigue cubriendo el lecho de resina. Es importante no dejar que el lecho de resina quede expuesto a los gases de la columna.

## ES 2 400 195 T3

Se carga un depósito portátil de 300 galones (1135,5 litros) se carga con 283 galones (900,83 litros) de aceite de pomelo blanco y el espacio de cabeza del depósito se lava y se mantiene con nitrógeno. Después, el aceite de pomelo blanco se introduce a través de la parte superior de la columna, al mismo tiempo que se drena agua desde la parte inferior de la columna y hacia un desagüe hasta que la descarga de la columna cambia de agua a aceite. El

- 5 aceite de pomelo introducido se drena desde la parte inferior de la columna hacia un recipiente de almacenamiento a un caudal de aproximadamente 5,3 libras (2,4 kilos) de aceite de pomelo por minuto. Una vez que la totalidad de los 283 galones (900,83 litros) de aceite de pomelo se pasan a través de la columna y se cargan en el recipiente de almacenamiento, se llena el espacio de cabeza del recipiente con nitrógeno.
- 10 Se debería entender que lo anterior se refiere a realizaciones concretas de la presente invención y que se pueden realizar numerosos cambios en las mismas sin alejarse del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones siguientes.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método para eliminar un contaminante de un aceite de cítricos, que comprende poner en contacto el aceite de cítricos que incluye el contaminante con una resina de intercambio iónico fuerte.
2. Método de la reivindicación 1, en el que la resina de intercambio iónico fuerte elimina una parte del contaminante.
- 10 3. Método de la reivindicación 2, en el que la resina de intercambio iónico fuerte elimina sustancialmente en su totalidad el contaminante del aceite.
4. Método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el aceite de cítricos se selecciona del grupo que consiste en aceite de limón, aceite de naranja, aceite de lima, aceite de pomelo, aceite de mandarina, aceite de naranja amarga y aceite de bergamota.
- 15 5. Método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el contaminante es ácido y la resina de intercambio iónico fuerte es una resina de intercambio aniónico básica fuerte.
- 20 6. Método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el contaminante es básico y la resina de intercambio iónico fuerte es una resina de intercambio catiónico ácida fuerte.
7. Método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el contaminante es un residuo agrícola.
8. Método de la reivindicación 7, en el que el residuo agrícola es un pesticida.
- 25 9. Método de la reivindicación 5, en el que el contaminante es orto-fenil fenol.
10. Método de la reivindicación 5, en el que el contaminante es ácido 2,4-diclorofenoxi acético.
- 30 11. Método de la reivindicación 6, en el que el contaminante se selecciona del grupo que consiste en imazalilo, procloraz, tiabendazol, carbarilo, carbendazín, diazinón, clorpirifós, metalaxilo y metidatión.
12. Método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la etapa de poner en contacto el aceite de cítricos con la resina de intercambio iónico fuerte comprende hacer pasar el aceite de cítricos a través de un lecho de la resina de intercambio iónico fuerte.

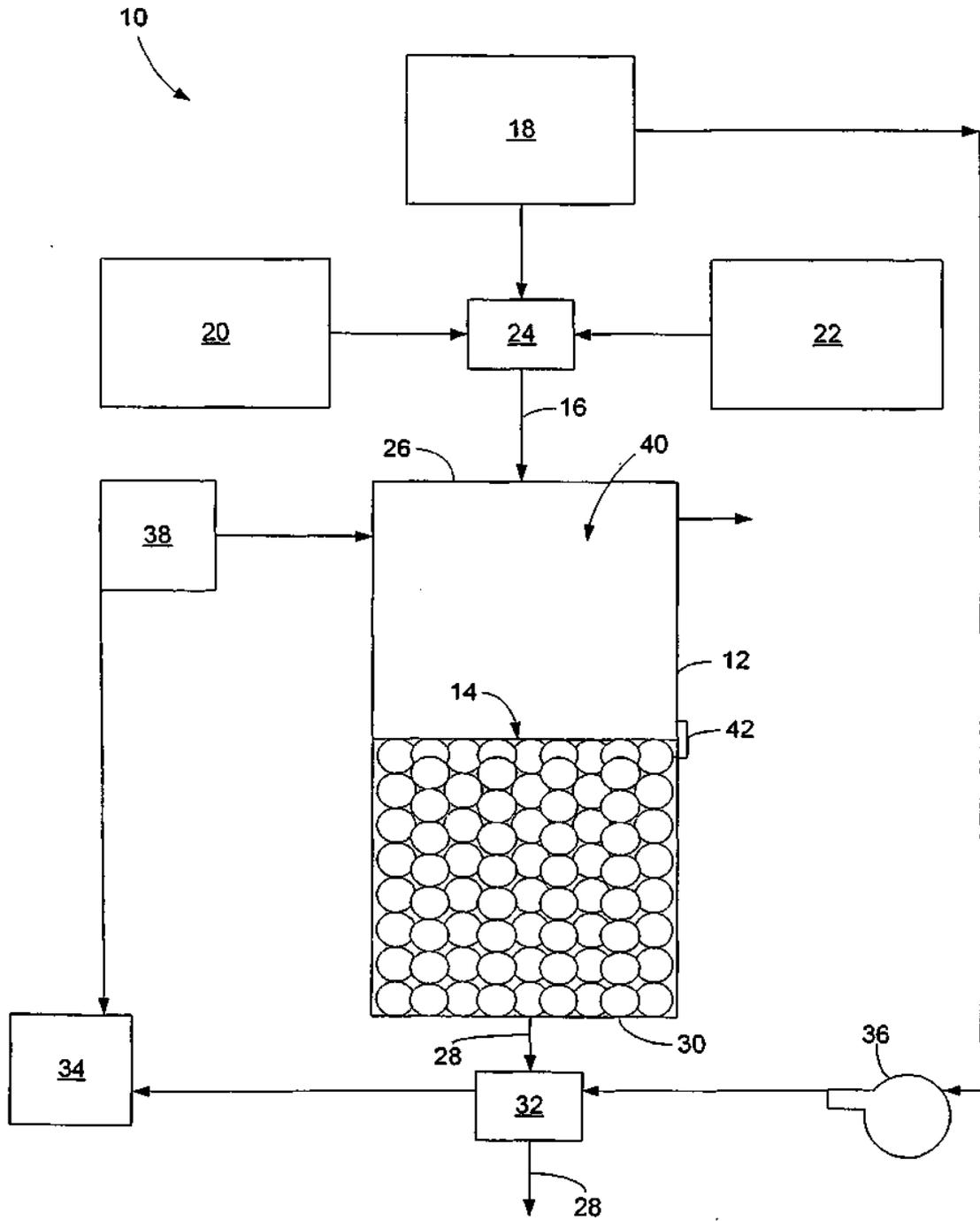


FIG. 1