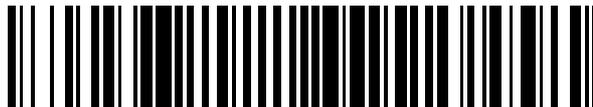


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 890**

51 Int. Cl.:

B27K 7/00 (2006.01)

B67B 1/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2010** **E 10710936 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013** **EP 2396153**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento directo de tapones de corcho, utilizando fluidos supercríticos**

30 Prioridad:

13.02.2009 PT 10438409

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

10.05.2013

73 Titular/es:

CORK SUPPLY PORTUGAL, S.A. (100.0%)
Rua Nova do Fial, No 102
4536-907 S. Paio de Oleiros, PT

72 Inventor/es:

DE MAGALHÃES NUNES DA PONTE, MANUEL LUIS;
DA SILVA LOPES, JOSÉ ANTÓNIO;
VESNA, NAJDANOVIC-VISAK;
MANIC, MARINA;
DE AVELAR LOPES CARDOSO MESQUITA, ANA CRISTINA;
MOREIRA DA SILVA, RUI PEDRO y
DE QUIEROZ MONTENEGRO SOLLARI
ALLEGRO, ISABEL M.

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 402 890 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 para el tratamiento directo de tapones de corcho, utilizando fluidos supercríticos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento que permite la aplicación del tratamiento con fluidos supercríticos directamente a tapones de corcho natural sin perder su forma y manteniendo sus propiedades de sellado, utilizando un dispositivo de separación. Este procedimiento elimina o reduce una cantidad de contaminantes del corcho, concretamente 2,4,6-tricloroanisol que es el principal compuesto responsable de los malos olores que se producen en el vino.

Antecedentes de la invención

15 Tradicionalmente, se ha utilizado corcho como tapones para sellar botellas de vino. La aplicación más importante del corcho es como tapones en la conservación de vinos. El tapón de corcho natural presenta propiedades físicas únicas tales como elasticidad, hidrofobicidad e impermeabilidad a gases y líquidos. Hasta la fecha, no hay otros productos naturales o artificiales que posean tales características deseables. Además de un sellado eficaz, estas propiedades garantizan la maduración o envejecimiento adecuado del vino y, por tanto, se utilizan frecuentemente tapones de corcho natural para el almacenamiento de vinos durante largos periodos de tiempo (Fischer, 1997; Insa, 2006). Sin embargo, esta aplicación se está poniendo en duda debido al denominado problema de la "contaminación por mohos", que conduce al rechazo del producto por los consumidores, provocando por tanto pérdidas considerables en la industria del vino. Soleas *et al.* (2002) demostraron que aproximadamente el 6,1% de las botellas de vino resultaban afectadas por el problema de la "contaminación fúngica". Otro estudio (Quercus (1996)) reveló que entre el 0,1 y el 10% de las botellas de vino europeas están contaminadas.

El problema de las desviaciones sensoriales producidas por los tapones de corcho, que se producen frecuentemente en vinos, se ha relacionado con la presencia de cloroanisolos, especialmente del 2,4,6-tricloroanisol (TCA), pero también con el 2,3,4,6-tetracloroanisol (TeCA) y el pentacloroanisol (PCA) (Insa, 2006). TeCA y PCA están más relacionados con contaminantes procedentes del entorno de la bodega. Por primera vez en 1982, Tanner *et al.* identificaron el TCA como el principal compuesto responsable del problema de la "contaminación fúngica".

Aun cuando se han relacionado otros compuestos aromáticos con el mismo problema (Simpson, 2004; Pena-Neira 2000; Chatonnet, 2004), generalmente se considera que el TCA es el principal indicador (Hervé, 2000). Según el proyecto europeo "Quercus", se detectó la presencia de TCA en al menos el 80% del vino con desviación sensorial no deseable. Además, el TCA es un compuesto con un límite de detección sensorial a concentraciones muy pequeñas, del orden de algunos nanogramos por litro de vino (Amon, 1989; Tanner, 1982).

La presencia de TCA en vinos se asocia con los tapones de corcho y su aparición en tapones ha sido objeto de numerosos estudios (Silva Pereira, 2000). Los precursores directos de los cloroanisolos son los clorofenoles, que se convierten en cloroanisolos a través de una reacción de metilación provocada por microorganismos, especialmente hongos en determinadas condiciones de temperatura y presión (Insa, 2006). De esta forma, los clorofenoles constituyen una fuente potencial de TCA y su aparición en el alcornoque puede producirse a través de la utilización de determinados productos insecticidas y fungicidas, así como a partir de determinados materiales utilizados en el almacenamiento, transporte y envasado (Czaplicka, 2004, Alvarez-Rodríguez, 2002). Aunque la industria del corcho ha desarrollado procedimientos preventivos con el fin de evitar la presencia de estos compuestos, continúan detectándose cloroanisolos residuales en tapones de corcho.

La eliminación de TCA es un procedimiento difícil debido a una combinación de varios factores tales como:

1. características impermeables del corcho;
2. necesidad de alcanzar valores de concentración del orden de ppt, un valor extraordinariamente bajo, debido al bajo umbral de percepción de la concentración;
3. gran estabilidad química del compuesto.

Debido a la identificación del TCA como principal compuesto responsable del sabor no deseable del vino, se han desarrollado procedimientos de tratamiento y minimización (Gil, 2006).

En la industria, los tapones de corcho se limpian utilizando peróxido de hidrógeno o ácido peracético. El objetivo de este procedimiento es lavar y desinfectar los tapones. También hay otros procedimientos tales como implementación de microondas (Jager, 1999). El lavado/desinfección va seguido por la estabilización del nivel de humedad, optimizando el rendimiento del corcho como sellador y reduciendo simultáneamente la contaminación microbiológica. Sin embargo, estos procedimientos no son suficientes para los compuestos volátiles (Gil, 2006).

Se han propuesto otros procedimientos para la eliminación de los contaminantes de los tapones de corcho. Los más destacados son la esterilización del corcho utilizando radiación gamma (PT103006), tratamiento con ozono (Vlachos, 2007), un procedimiento con ultrasonidos (Penn, C, 2004), extracción de vapor (documento WO03041927), fotodegradación (Vlachos, 2008) y extracción con CO₂ supercrítico (documento FR19990012003, publicado como US2007/0017550 y WO 01/23155).

El CO₂ supercrítico está reconocido como un disolvente muy eficaz para la extracción de contaminantes del corcho, concretamente de TCA. Este hecho se notificó originalmente en 1997 por Chouchi *et al.* Los autores notificaron que la "extracción supercrítica de contaminantes del corcho que provocan el sabor no deseable del vino es eficaz y mucho más rápida que los procedimientos convencionales".

En 2000, Taylor *et al.* confirmaron que los rendimientos de la extracción supercrítica de TCA presentan valores similares en comparación con la extracción de Soxhlet, siendo sin embargo mucho más eficaz en lo que se refiere al tiempo.

La patente FR19990012003 ilustra un procedimiento para la extracción de contaminantes del corcho utilizando fluidos supercríticos, concretamente CO₂ supercrítico. En los ejemplos presentados en la descripción de la invención, está claro que el corcho tratado mediante extracción supercrítica está siempre en forma granulada o como tablas y no en forma de tapones de corcho. De hecho, no hay ninguna aplicación conocida directamente a los tapones de corcho natural.

La publicación de Eduard Lack en 2006 en el 3rd Chemical Engineering and High Pressure International Meeting (3^{er} encuentro internacional sobre ingeniería química y alta presión) es especialmente relevante. El autor, que representa a NATEX, la empresa austriaca responsable del diseño y la construcción de las instalaciones industriales para el procedimiento patentado de extracción supercrítica, afirma que los tapones de corcho no vuelven a su forma original durante la etapa de despresurización. Por tanto, el autor ha concluido que es imposible implementar la extracción supercrítica en tapones de corcho natural. El autor también declara que el tratamiento con fluidos supercríticos debe aplicarse directamente al corcho granulado y que los tapones de corcho deben producirse después.

Breve descripción de los dibujos

Esta invención puede ilustrarse utilizando los dibujos adjuntos. Estos dibujos muestran los dispositivos y procedimientos utilizados para llevar a cabo esta invención:

Figura 1: muestra un modelo de un dispositivo de separación con anaqueles unidos. La figura 1A es una vista frontal de dicho dispositivo de separación, que está compuesto por una varilla central (1) y tres varillas laterales (2) con una base compuesta por lámina metálica perforada, a la que se unen los anaqueles que soportan los tapones de corcho que van a tratarse. Los anaqueles se organizan uno por encima del otro y se unen a las varillas mencionadas anteriormente hasta un número limitado por la altura de las varillas. La figura 1B es una vista en planta del dispositivo de separación, que presenta una tapa de cubierta con un gancho para permitir levantar toda la estructura.

Figura 2: Se muestra un modelo de anaquel utilizado en el dispositivo de separación. La figura 2A es una vista en perspectiva de dicho anaquel, compuesto por una placa perforada (5), que presenta orificios (4) de unión, un anillo lateral en una placa plana (6) con una varilla unida en la parte superior (7). La figura 2B representa una vista en planta de dicho anaquel.

La figura 3: Muestra un esquema del procedimiento en el que el disolvente almacenado en un cilindro se comprime mediante una bomba (8) de líquido y se introduce en el recipiente (9) presurizado a alta presión que contiene los tapones de corcho que van a tratarse según esta invención. Durante el procedimiento, el disolvente se hace recircular tras la descompresión, la separación (10) de TCA y el paso a través de un filtro (11) de adsorción. Al final del procedimiento, el disolvente se sustituye con nitrógeno almacenado en un cilindro.

Sumario de la invención

Hasta la fecha, aunque el procedimiento conocido de extracción supercrítica es muy eficaz para la eliminación de la contaminación del corcho, sólo ha sido posible aplicarlo a corcho granulado. No es posible tratar directamente tapones de corcho utilizando esta tecnología de extracción. La presente invención permite la aplicación de la extracción supercrítica en el tratamiento de tapones de corcho.

La presente invención se refiere a un procedimiento nuevo, que emplea un dispositivo de separación, permitiendo la extracción con fluido supercrítico directo de tapones de corcho natural sin dañar su forma y manteniendo sus propiedades de sellado.

Teniendo en cuenta todos los hechos y publicaciones conocidos hasta la fecha, el éxito obtenido por el procedimiento utilizando el dispositivo de separación es totalmente inesperado. Este procedimiento resolverá un problema técnico que hasta ahora no se ha resuelto.

Descripción detallada de la invención

5 La novedad de la presente invención consiste en utilizar un dispositivo de separación que permite el tratamiento directo de tapones de corcho natural sin dañar su forma y manteniendo sus propiedades de sellado utilizando fluidos supercríticos.

10 La presente invención es un procedimiento de extracción supercrítica aplicado directamente a tapones de corcho natural con el objetivo de eliminar/reducir compuestos contaminantes, concretamente 2,4,6-tricloroanisol (TCA), utilizando fluidos supercríticos en un recipiente a alta presión que comprende un dispositivo de separación. Permite contraer y expandir los tapones de corcho con contacto mínimo entre ellos, evitando la distorsión significativa de su forma original y manteniendo sus propiedades de sellado.

15 Preferentemente, en el recipiente (9) a alta presión, el fluido supercrítico o mezcla de fluidos supercríticos, con o sin adición de codisolvente, entra en contacto directamente con tapones de corcho natural.

En una forma de realización según la figura 3, el procedimiento puede llevarse a cabo a través de las etapas siguientes:

20 a) Introducir un fluido comprimido o mezcla de fluidos comprimidos a través de una bomba (8) de líquidos o compresor en el interior de un recipiente (9) a alta presión sellado sumergido en un baño de temperatura controlada, que contiene tapones de corcho distribuidos dentro de los anaqueles del dispositivo de separación. El procedimiento puede utilizar opcionalmente un codisolvente inerte y no tóxico que puede introducirse mediante una bomba (8) de líquidos/compresor o situarse en el recipiente (9) a alta presión antes de la extracción;

25 b) hacer circular el fluido comprimido, mezcla de fluidos comprimidos o mezcla de fluidos comprimidos y codisolvente a través del recipiente (9) a alta presión en condiciones predeterminadas de presión, temperatura y tiempo, con velocidad predeterminada, preferentemente baja;

30 c) eliminar el fluido comprimido, mezcla de fluidos comprimidos o mezcla de fluidos comprimidos y codisolvente, mediante descompresión y, opcionalmente, mediante sustitución con un gas permanente, como nitrógeno.

35 Preferentemente, la etapa de extracción supercrítica se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de desde 30°C hasta 120°C y a presiones de entre 6 MPa y 40 MPa. Esta etapa puede durar de 1 a 24 horas, preferentemente entre 4 y 24 horas.

40 Puede utilizarse cualquier fluido o mezcla de fluidos en el estado supercrítico o en el estado líquido subcrítico para llevar a cabo esta invención. Preferentemente, el fluido comprimido o mezcla de estos fluidos debe ser muy volátil o estar en el estado gaseoso en condiciones atmosféricas, con el fin de facilitar su eliminación mediante expansión y/o evaporación tras el tratamiento. Por motivos de seguridad, el fluido comprimido, o una mezcla de estos fluidos, no debe ser tóxico ni inflamable, así como debe ser reciclable. Preferentemente, el fluido utilizado es dióxido de carbono.

45 Pueden añadirse codisolventes, preferentemente compuestos inertes y no tóxicos, con el fin de aumentar la solubilidad de los contaminantes del tampón de corcho en fluidos comprimidos.

Según las figuras 1 y 2, en una realización específica, el dispositivo de separación para llevar a cabo la invención consiste en:

50 - una estructura metálica que comprende cuatro varillas, una central (1) y tres laterales (2) con una base compuesta por lámina metálica perforada, donde se unen los anaqueles (3) que soportan los tapones de corcho que van a tratarse;

55 - anaqueles (3) compuestos por láminas perforadas (5), con cuatro orificios (4) de unión donde se fijan las varillas mencionadas anteriormente, una tapa lateral compuesta por lámina metálica (6) con una varilla soldada en la parte superior (7); estando unidos los anaqueles entre sí hasta un número máximo limitado por la altura de las varillas;

60 - una tapa de cubierta compuesta por lámina metálica, donde se une un gancho para permitir levantar toda la estructura.

Preferentemente, la estructura metálica está compuesta por acero inoxidable.

65 En una realización incluso más específica, dichas cuatro varillas son metálicas y presentan 12 mm de grosor. Los anaqueles presentan 3 cm de altura útil, mientras que la lámina metálica perforada presenta 2 mm de grosor. Los orificios presentan un diámetro de 2 mm y la distancia entre ellos es de 5 mm.

El segundo objetivo del procedimiento de la presente invención es mantener la forma original y las propiedades de sellado de los tapones de corcho tras el tratamiento.

5 Parte experimental

En la figura 3 se facilita una de las formas de llevar a cabo la invención. El disolvente se almacena en un cilindro y se introduce en un recipiente (9) a alta presión hasta la presión deseada a través de un compresor (8). El recipiente contiene los tapones de corcho que van a tratarse utilizando el dispositivo de separación según el procedimiento de la presente invención. En la primera fase, el fluido en el recipiente a alta presión se mantiene en condiciones de funcionamiento deseadas de temperatura que oscilan entre 30°C y 120°C y de presión que oscilan entre 6 MPa y 40 MPa durante un periodo de tiempo predefinido que oscila entre 1 y 24 horas, normalmente entre 4 y 8 horas. A continuación, el fluido circula a una velocidad predeterminada, preferentemente baja. El TCA se recoge en el separador (10) mientras que el CO₂ se descomprime y se filtra (11), reutilizándose tras la nueva compresión. Finalmente, se lleva a cabo una sustitución del disolvente con nitrógeno almacenado en un cilindro, con el fin de evitar la disminución de temperatura.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

20 Ejemplos

Ejemplo 1: Ejemplo de eficacia de tratamiento utilizando CO₂ supercrítico aplicado directamente a tapones de corcho natural que contienen diferentes concentraciones iniciales de TCA.

Se utilizó un recipiente a alta presión con una capacidad de 170 cm³ y una bomba de líquidos manual. Se situaron en el recipiente un tapón de corcho y un 10% de masa de agua destilada. Se calentó el sistema hasta 40°C y se presurizó con CO₂ hasta 100 bar. Se dejó el tapón de corcho en contacto con CO₂ durante dos periodos de tiempo, de dos y tres horas, respectivamente. Se llevó a cabo el ciclo de extracción de la siguiente forma:

- Fase 1 - Presurización hasta 100 bar y retención de CO₂ en el recipiente durante 2 horas;
- Fase 2 – Circulación lenta de CO₂ a través del recipiente con flujo de aproximadamente 0,8 g/min.;
- Fase 3 – Nueva retención de fluido supercrítico en el recipiente durante 3 horas;
- Fase 4 – Nueva circulación lenta de CO₂ a través del recipiente con flujo de aproximadamente 0,8 g/min.;
- Fase 5 – Despresurización lenta del sistema.

La masa utilizada total de CO₂ fue de 100 g/g de corcho. Se midió la cantidad de TCA en los tapones de corcho natural antes y después del tratamiento con CO₂ supercrítico y los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Muestra	[TCA] _{inicial} (ng/l)	[TCA] _{final} (ng/l)	% de extracción
S45	5,2	<1,0	>90
S59	17	1,4	92
S55	215	5,4	98

Ejemplo 2: Experimentos que conducen al descubrimiento inesperado de que la utilización de un dispositivo de separación en el tratamiento supercrítico de tapones de corcho natural permite conservar su forma y propiedades mecánicas.

Se llevaron a cabo los experimentos sumergiendo tapones de corcho en CO₂ dentro de un extractor a alta presión. Se alimentó CO₂ al extractor hasta la presión de trabajo deseada, mientras que se mantuvo constante la temperatura mediante un termostato.

Se llevaron a cabo los experimentos en las siguientes condiciones:

- temperatura: 40°C
- presión: 100 bar
- tiempo de inmersión: 1 hora

- tiempo de descompresión: 15 minutos
- tapones de corcho situados aleatoriamente dentro del extractor.

5 Tras la descompresión, se encontró que los tapones de corcho se habían hundido al fondo del extractor, donde se acumularon en formas altamente contorsionadas. Como resultado, los tapones de corcho mostraron deformaciones altamente irreversibles.

10 Se repitió el mismo experimento, en las mismas condiciones de trabajo de presión y temperatura e inmersión/descompresión. Sin embargo, los tapones de corcho se separaron mediante una rejilla metálica con orificios (para permitir el flujo homogéneo de CO₂ a lo largo del extractor).

15 Se observó una deformación muy pequeña de los tapones de corcho, con pequeños aumentos de aproximadamente 2 mm en altura y 1 mm en diámetro. Sólo los tapones de corcho en la base del extractor mostraron una deformación ligeramente mayor, pero mucho menor que en los experimentos iniciales.

20 Estas deformaciones en la base del extractor están producidas por la descompresión debido al peso de los tapones por encima y por las fuerzas conjuntas debidas a la expansión de volumen de los tapones con la descompresión del dióxido de carbono.

Ejemplo 3: Experimentos que conducen a la confirmación del descubrimiento inesperado de que la utilización de un dispositivo de separación en el tratamiento supercrítico de tapones de corcho natural permite conservar su forma y propiedades mecánicas.

25 También se llevaron a cabo experimentos en los que los tapones de corcho se situaron sobre las rejillas, pero con libertad para expandirse en altura (pero no lateralmente). Por tanto, se disminuye el volumen utilizable dentro del extractor.

30 Los aumentos en altura fueron ahora ligeramente más pequeños (máximo de 1,5 mm) que en los ejemplos anteriores. Los aumentos en diámetro fueron ligeramente superiores, debido a un espacio libre más pequeño entre los tapones en el empaquetamiento en comparación con la situación en la que los tapones de corcho simplemente están apilados sobre las rejillas.

35 No hubo ninguna indicación de efectos de forma que resulten directamente de la descompresión. Por tanto, se confirmó que el ligero aumento de dimensiones de los tapones de corcho con la descompresión sólo conduce a problemas de deformación irreversible si se sitúan libre y aleatoriamente dentro del recipiente de extracción. Estos problemas pueden solucionarse en un extractor en el que se da a cada tapón de corcho libertad para expandirse con la descompresión sin interferencia de otros tapones.

40 **Ejemplo 4:** Se sometieron cilindros y tapones de corcho natural a ciclos de compresión/descompresión en CO₂ supercrítico y se evaluaron en relación a sus propiedades mecánicas.

Los ciclos de compresión/descompresión consistieron en:

- 45 • presurizar el extractor hasta 100 bar
- permitir que el CO₂ difunda al interior del corcho durante 3 horas
- 50 • despresurizar lentamente tras 3 horas – tiempo de despresurización de 1 hora
- estando los tapones de corcho separados mediante rejillas con el fin de permitir la libertad de expansión.

55 Se llevó a cabo la evaluación del comportamiento de compresión/relajación según la regla portuguesa NP 2803 y de la recuperación dimensional del diámetro 15 minutos tras la compresión (tabla 2).

Tabla 2

Cilindros	Muestras	Compresión (10 mm) (daN)	Relajación (12 mm) tras 1 min. (daN)	Recuperación (%)
Cilindros de corcho natural 45x15 mm	Control	63,7	9,8	93,2
	Tras SCF*	55,5	9,7	92,5
Tapones de corcho	Muestras	Compresión (16 mm) (daN)	Relajación (19 mm) tras 1 min. (daN)	Recuperación (%)
Tapones de corcho natural de calibre 45x24 mm	Máximo valor aceptable	80		
	Mínimo valor aceptable	60	10	95
	Tras SCF	65,2	11,8	92,9

* SCF = ciclo de extracción con fluido supercrítico

Por tanto, se verifica un comportamiento adecuado de los tapones de corcho sometidos a extracción supercrítica, tanto en términos relativos, mediante la comparación con muestras no procesadas en el caso de cilindros con diámetros más pequeños de 24 mm, como en términos absolutos, mediante comparación con valores de referencia para tapones de corcho.

Bibliografía

[1] C. Fischer y U. Fischer, "Analysis of cork taint in wine and cork material at olfactory subthreshold levels by solid phase microextraction," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 45, 1997.

[2] S. Insa, V. Salvado y E. Antico, "Assays on the simultaneous determination and elimination of chloroanisoles and chlorophenols from contaminated cork samples," *Journal of Chromatography A*, vol. 1122, págs. 215-221, 2006.

[3] G. J. Soleas, J. Yan, T. Seaver y D. M. Goldberg, "Method for the gas chromatographic assay with mass selective detection of trichloro compounds in corks and wines applied to elucidate the potential cause of cork taint," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, págs. 1032-1039, 2002

[4] QUERCUS-Qualitative Experiments to Determine the Components Responsible and Eliminate the Causes of Undesirable Sensory Characteristics in Drinks Stopped With Cork, European Union and C.E. Liège, Contract N.º AIR1-CT92-0372, 1996.

[5] R. F. Simpson, D. L. Capone y M. A. Sefton, "Isolation and identification of 2-methoxy-3,5-dimethylpyrazine, a potent musty compound from wine corks," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 52, págs. 5425-5430, 2004.

[6] A. Pena-Neira, B. F. de Simon, M. C. Garcia-Vallejo, T. Hernandez, E. Cadahia y J. A. Suarez, "Presence of cork-taint responsible compounds in wines and their cork stoppers," *European Food Research and Technology*, vol. 211, págs. 257-261, 2000.

[7] P. Chatonnet, S. Bonnet, S. Boutou y M. D. Labadie, "Identification and responsibility of 2,4,6-tribromoanisole in musty, corked odors in wine," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 52, págs. 1255-1262, 2004.

[8] <http://www.corkqc.com/currentresearch/CorkTaint/ETS%20CQC-SPME.pdf>

[9] J. M. Amon, J. M. Vandeeper, R. F. Simpson, "Compounds responsible for cork taint in wine", *Australian & New Zealand Wine Industry Journal*, vol.4, págs 62-69, 1989.

[10] C. S. Pereira, J. J. F. Marques y M. V. San Romao, "Cork taint in wine: Scientific knowledge and public perception - A critical review," *Critical Reviews in Microbiology*, vol. 26, págs. 147-162, 2000.

[11] M. Czaplicka, "Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment," *Science of the Total Environment*, vol. 322, págs. 21-39, 2004.

[12] M. L. Alvarez-Rodriguez, L. Lopez-Ocana, J. M. Lopez-Coronado, E. Rodriguez, M. J. Martinez, G. Larriba y J. J. R. Coque, "Cork taint of wines: Role of the filamentous fungi isolated from cork in the formation of 2,4,6-trichloroanisole by O methylation of 2,4,6-trichlorophenol," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 68, págs. 5860-5869, diciembre de 2002.

[13] J. Jaeger, 1999. Cork Sterilization and decontamination process employing microwaves. Documento W09937334.

[14] C. Pereira, L. Gil, O Problema do Odor a Mofo nas Rolhas de Cortiça e Processos para a sua Redução/Eliminação, *Silva Lusitana* 14(1): 101 - 111, 2006.

[15] L. Gil, C. Pereira, 2003. Processo para a eliminação/redução de compostos com gosto/odor a mofo em materiais para contacto com alimentos e bebidas, e em alimentos e bebidas. Documento PT103006.

[16] P. Vlachos, A. Kampioti, M. Kornaros y G. Lyberatos, "Development and evaluation of alternative processes for sterilization and deodorization of cork barks and natural cork stoppers," *European Food Research and Technology*, vol. 225, págs. 653-663, 2007.

[17] Penn, C., Newest cork-cleaning treatment comes to market. *Wine Business Monthly*. Septiembre de 2004: 25 - 26

- [18] J. Bordado, J. Marques, M. Gonçalves, I. Allegro, A. Mesquita, R. Filipe, 2003. New process for treating cork stoppers or planks for the reduction of strange aromas, namely 2,4,6-trichloroanisole. Documento WO03041927.
- 5 [19] P. Vlachos, E. Stathatos, G. Lyberatos y P. Lianos, "Gas-phase photocatalytic degradation of 2,4,6-trichloroanisole in the presence of a nanocrystalline Titania film. Applications to the treatment of cork stoppers," *Catálisis Communications*, vol. 9, págs. 1987-1990, junio de 2008.
- 10 [20] G. Lumia, C. Perre, J. Aracil, 1999. Method for treating and extracting cork organic compounds, with a dense fluid under pressure. Documento FR19990012003.
- [21] D.Chouchi, C. Maricato, M. Nunes da Ponte, A. Pires, V. San Romão, "SFE of trichloroanisole from cork", *Proceedings of the 4th International Symposium on Supercritical Fluids*, 11-14 de mayo, Sendai, Japón, vol A, págs. 379-382, 1997.
- 15 [22] M. K. Taylor, T. M. Young, C. E. Butzke y S. E. Ebeler, "Supercritical fluid extraction of 2,4,6-trichloroanisole from cork stoppers," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 48, págs. 2208-2211, junio de 2000.
- 20 [23] E. Lack, "Industrial cleaning of cork with supercritical CO₂", *3rd Chemical Engineering and High Pressure International Meeting (3^{er} encuentro internacional sobre ingeniería química y alta presión)*, 10-12 de mayo, Earlangen, Alemania, 2006.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento de tapones de corcho natural, con el objetivo de eliminar/reducir compuestos que contaminan el corcho, concretamente 2,4,6-tricloroanisol (TCA), caracterizado porque comprende la utilización de fluidos supercríticos en un recipiente a alta presión que comprende un dispositivo de separación que permite, durante ciclos de compresión/descompresión, la contracción y la expansión de los tapones de corcho con contacto mínimo entre ellos, sin distorsión significativa de su forma original y manteniendo intactas sus propiedades de sellado.
- 10 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que, en el recipiente (9) a alta presión, el fluido supercrítico o mezcla de fluidos supercríticos, con o sin codisolvente, entra en contacto directamente con los tapones de corcho natural.
- 15 3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, que se lleva a cabo según las etapas siguientes:
 - a) suministrar un fluido comprimido, o una mezcla de fluidos comprimidos, a través de una bomba (8) de líquidos/compresor, al interior de un recipiente (9) a alta presión sellado, situado en un horno o baño de temperatura controlada, que contiene los tapones de corcho situados en el dispositivo de separación mencionado anteriormente, utilizando opcionalmente un codisolvente inerte, preferentemente no tóxico, que puede añadirse a través de una bomba (8) de líquidos/compresor o introducirse previamente dentro del recipiente (9) a alta presión;
 - b) hacer circular el fluido comprimido, la mezcla de fluidos comprimidos o la mezcla de fluidos comprimidos y codisolvente, a través del recipiente a alta presión;
 - 25 c) retirar el fluido comprimido, la mezcla de fluidos comprimidos o la mezcla de fluidos comprimidos y codisolvente, mediante descompresión y, opcionalmente, mediante sustitución con un gas permanente, tal como nitrógeno.
- 30 4. Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que la etapa de extracción supercrítica se lleva a cabo en el intervalo de temperatura comprendido entre 30°C y 120°C.
5. Procedimiento, según las reivindicaciones 3 ó 4, en el que la etapa de extracción supercrítica se lleva a cabo en el intervalo de presión comprendido entre 6 MPa y 40 MPa.
- 35 6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que la etapa de extracción supercrítica se lleva a cabo en el intervalo de tiempo comprendido entre 1 y 24 horas.
7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que la etapa de extracción supercrítica se lleva a cabo en el intervalo de tiempo comprendido entre 4 y 8 horas.
- 40 8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el fluido utilizado es dióxido de carbono.
9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que el dispositivo de separación consiste en:
 - 45 - una estructura metálica, que comprende cuatro varillas, una central (1) y tres laterales (2), con una base compuesta realizada a partir de una lámina metálica perforada, en la que se fijan los anaqueles (3) que soportan los tapones de corcho que van a tratarse;
 - unos anaqueles (3) realizados con unas láminas perforadas (5), con cuatro orificios (4) de unión, en los que se fijan las varillas mencionadas anteriormente, una tapa lateral realizada a partir de una lámina metálica (6) con una varilla soldada en la parte superior (7); estando fijados estos anaqueles entre sí hasta un número máximo limitado por la altura de las varillas;
 - 50 - una tapa de cubierta realizada a partir de una lámina metálica, en la que se fija un gancho para permitir levantar toda la estructura.
- 55 10. Procedimiento, según la reivindicación 9, en el que la estructura metálica está realizada en acero inoxidable.

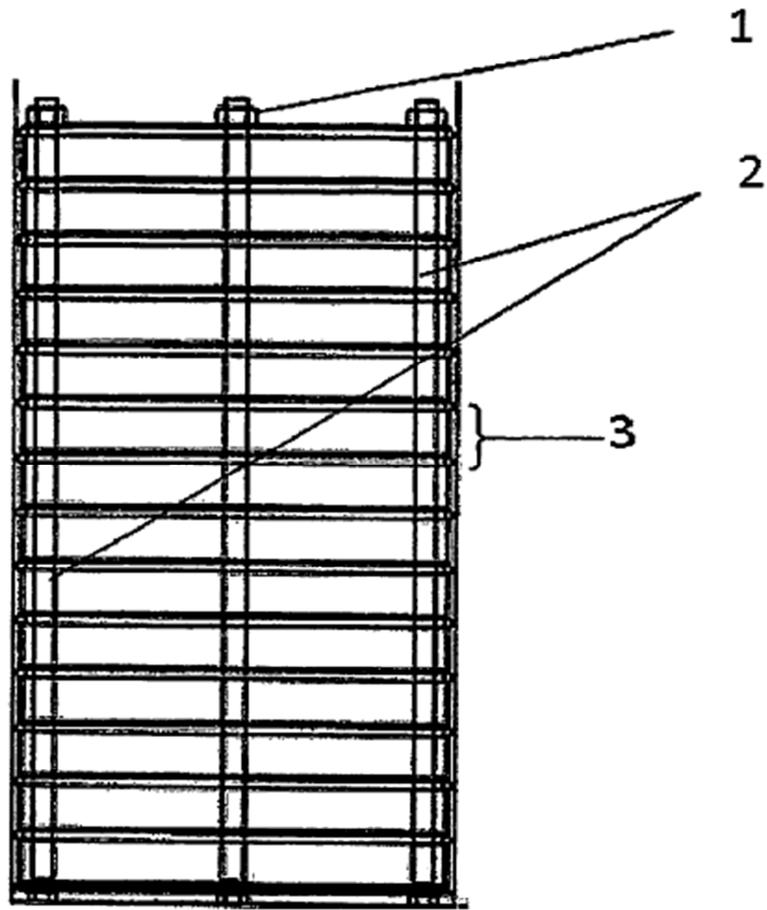


Fig. 1A

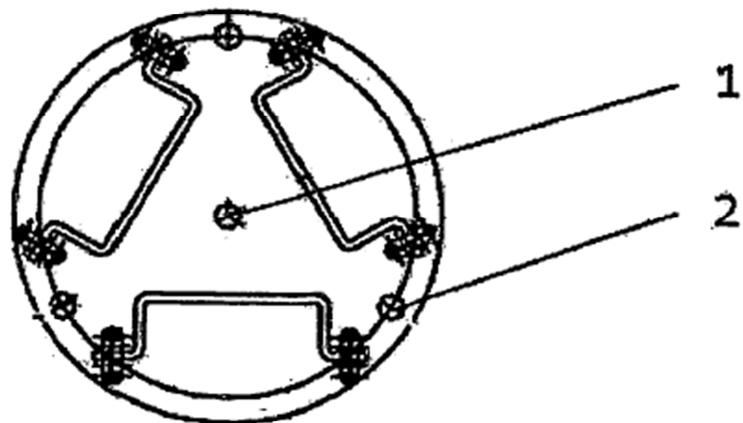


Fig. 1B

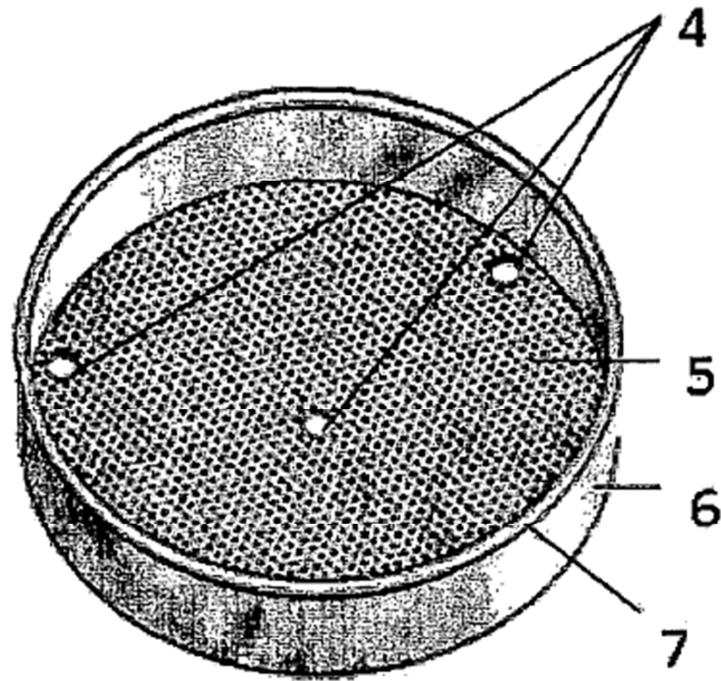


Fig. 2A

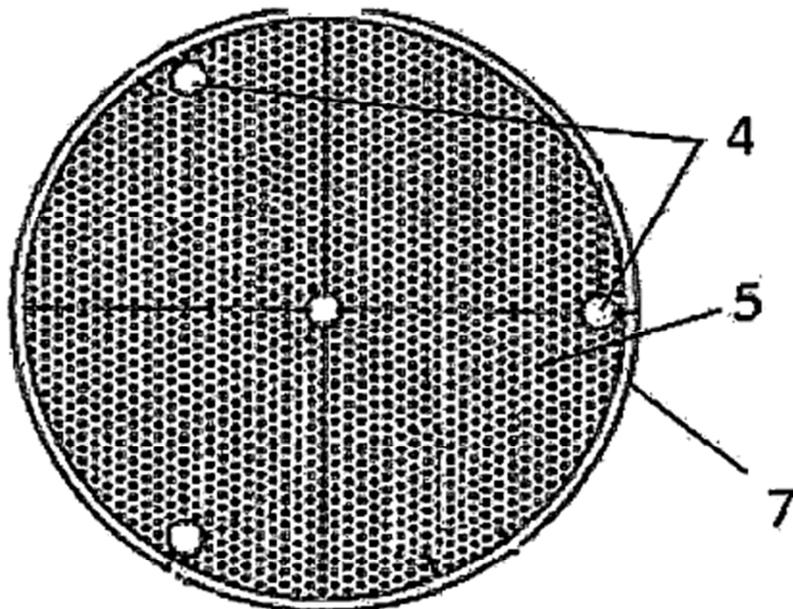


Fig. 2B

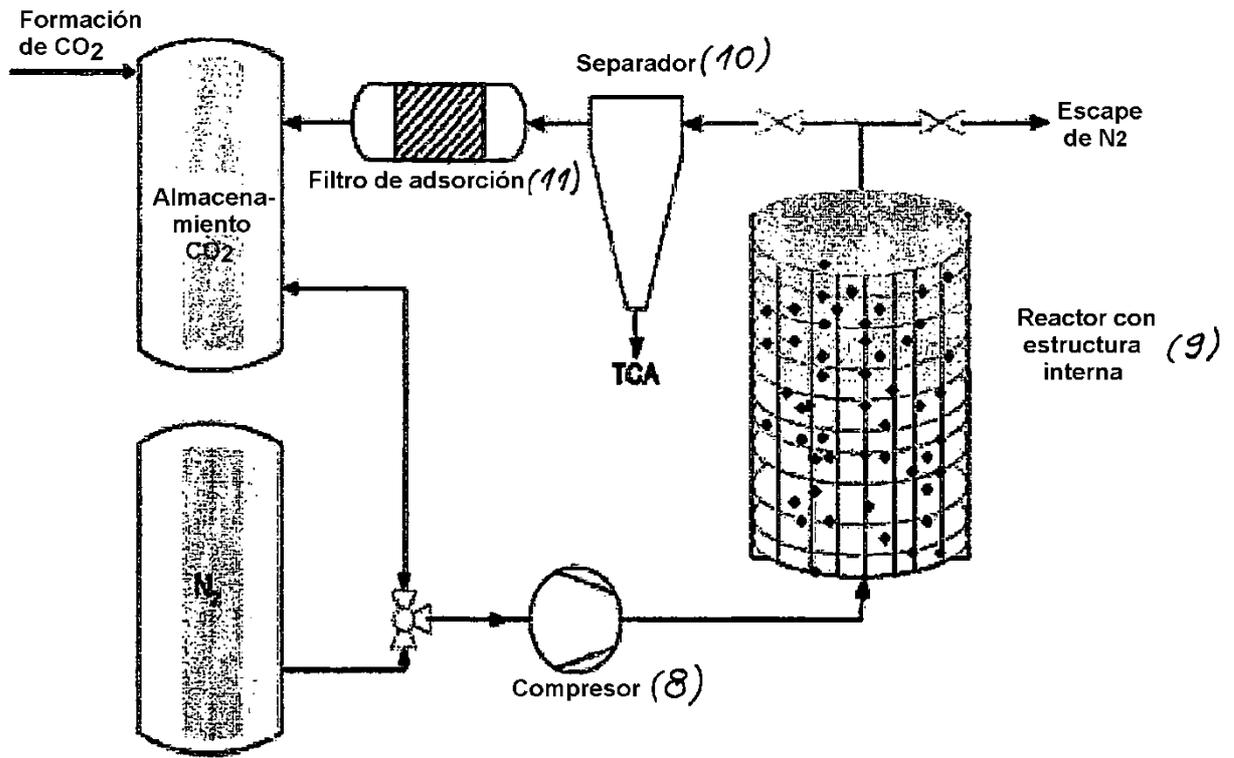


Fig. 3